



HAL
open science

Intensification par pervaporation de la synthèse de carbonates organiques à partir d'alcools et de CO

Marie Décultot

► **To cite this version:**

Marie Décultot. Intensification par pervaporation de la synthèse de carbonates organiques à partir d'alcools et de CO . Génie des procédés. Normandie Université, 2019. Français. NNT : 2019NORMIR08 . tel-03510232

HAL Id: tel-03510232

<https://theses.hal.science/tel-03510232v1>

Submitted on 4 Jan 2022

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

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Génie des Procédés

Préparée au sein de l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen

Intensification par pervaporation de la synthèse de carbonates organiques à partir d'alcools et de CO₂

**Présentée et soutenue par
Marie DÉCULTOT**

**Thèse soutenue publiquement le 14/11/2019
devant le jury composé de**

Eric FAVRE	Professeur, Université de Lorraine - Nancy	Rapporteur
Catherine XUEREB	Directrice de recherche, CNRS, INP -Toulouse	Rapporteuse
Annabelle COUVERT	Professeure, ENSCR - Rennes	Examinatrice
Lionel ESTEL	Professeur, INSA Rouen Normandie	Directeur de thèse
Alain LEDOUX	MCF HDR, INSA Rouen Normandie	Co-encadrant de thèse
Marie-Christine FOURNIER-SALAÛN	MCF, Université de Rouen Normandie	Co-encadrante de thèse

Thèse dirigée par Lionel ESTEL, Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques - LSPC

Liste des travaux

Publications :

1. Décultot, M., Ledoux, A., Fournier-Salaün, M.-C., and Estel, L. (2019). Solubility of CO₂ in methanol, ethanol, 1,2-propanediol and glycerol from 283.15 K to 373.15 K and up to 6.0 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 138, 67–77.
2. Décultot, M., Ledoux, A., Fournier-Salaün, M.-C., and Estel, L. (2019). Organic carbonates synthesis improved by pervaporation for CO₂ utilisation. *Green Processing and Synthesis* 8, 496–506

Conférences :

1. Communication orale : Décultot, M., Fournier-Salaün, M.-C., Ledoux, A., and Estel, L. Synthèse de carbonates organiques à partir d'alcools et de CO₂ et déshydratation par pervaporation en continu. 17^{ème} congrès de la Société Française du Génie des Procédés (SFGP 2019), 15-17 Octobre 2019, Nantes (France)
2. Communication orale : Décultot, M., Ledoux, A., Fournier-Salaün, M.-C., and Estel, L. Catalytic carbonation coupled with pervaporation for the production of diethyl carbonate from ethanol and CO₂. 12th European Congress of Chemical Engineering (ECCE 12), 16-19 Septembre 2019, Florence (Italie)
3. Communication orale : Décultot, M., Ledoux, A., Fournier-Salaün, M.-C., and Estel, L. Intensification of bio-based organic carbonates synthesis from CO₂. 6th International Congress on Green Process Engineering (GPE), 3-6 Juin 2018, Toulouse (France)
4. Communication par affiche : Décultot, M., Ledoux, A., Fournier-Salaün, M.-C., and Estel, L. Carboxylation des alcools/diols avec le CO₂ en présence d'un agent déshydratant : détermination des paramètres thermodynamiques. 16^{ème} congrès de la Société Française du Génie des Procédés (SFGP 2017), 11-13 Juillet 2017, Nancy (France)

Remerciements

Ce travail de trois ans n'aurait pas été possible sans l'aide et le soutien de toute une armée d'acteurs.

Je tiens premièrement à remercier Lionel, mon directeur de thèse, pour m'avoir fait confiance tout au long de ces trois années. Ta grande expérience, tes qualités d'orateur et ta bonne humeur au quotidien m'ont donné la motivation nécessaire pour progresser continuellement. Grâce à toi, j'ai appris à garder confiance en moi et à valoriser mon travail de la meilleure manière.

Je remercie ensuite chaleureusement mes deux encadrants de thèse, Alain et Marie-Christine. Votre complémentarité a certainement été décisive pour le bon déroulement de ma thèse. Alain, merci pour nos nombreux échanges techniques et creusages de crâne autour de ma manip. J'ai particulièrement apprécié ta décontraction et ton enthousiasme, qui m'ont permis de prendre du recul sur les problèmes rencontrés. Marie-Christine, merci pour tes conseils et tes pistes de solutions parfois toutes simples, mais auxquelles personne n'avait pensé. Merci également pour ton écoute et ton sérieux au cours de nos réunions, où l'ambiance était parfois plus à la franche rigolade qu'au travail appliqué.

Mes remerciements s'adressent également à la région Normandie et à l'ADEME, qui ont co-financé ce projet. Je remercie plus particulièrement Aïcha, ingénieure ADEME, qui a suivi de très près mon travail de thèse. Grâce à toi, j'ai beaucoup appris sur le monde du CO₂ et ses multiples facettes. Je remercie également Valérie et Maguy pour la partie administrative. Vous avez toujours été très à l'écoute et prévenantes. Merci également pour l'organisation des Journées des Doctorants de l'ADEME, qui ont été d'excellentes opportunités d'échanger sur les nombreuses thématiques de recherche de l'ADEME.

Je voudrais adresser ma sincère reconnaissance à M. Eric Favre, professeur à l'ENSIC de Nancy, et à Mme Catherine Xuereb, directrice de recherche CNRS à l'INP de Toulouse, pour avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse. Merci également à Mme Annabelle Couvert, professeure à l'ENSCR de Rennes, à Mme Aïcha El Khamlichi, toujours ingénieure ADEME, et à Mme Valérie Czap, cheffe de projet chez EDF, pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je souhaite aussi remercier le laboratoire LSPC pour m'avoir accueillie au cours de ces trois ans, et plus particulièrement toutes les personnes de l'ombre qui ont œuvré pour ce projet. Je pense notamment à Bruno, avec qui j'ai passé des centaines d'heures à monter mes différents procédés. Merci pour ta patience, ta minutie, et ton savoir-faire mécanicien que tu as tenté de me transmettre. Merci également à Raphaël et à Sylvie pour les commandes, les conseils et les coups de main au quotidien. Je remercie également les secrétaires de Darwin, et plus particulièrement Maria qui m'a suivie jusqu'à la fin de ma thèse. Merci pour votre travail, indispensable au fonctionnement du laboratoire, mais aussi pour votre bonne humeur et votre écoute. Merci aussi aux doctorants et aux techniciens de PBS pour avoir supporté ma machine infernale au sein de leur laboratoire. Merci également à Christine, Emmanuelle et toute l'équipe d'analytique pour leur patience et leur bonne humeur communicative. Mes remerciements vont aussi aux sept stagiaires qui se sont succédés sur différents sujets en lien avec ma thèse : Karina, Bertille, Arielle, Chloé, Dayana, Victor et Sergio. Merci pour votre implication, votre sérieux et votre enthousiasme à travailler sur des sujets parfois complexes.

Je remercie également toutes les personnes qui ont égayé ma vie pendant ces trois années de thèse. Merci aux joggeurs de la forêt de Saint-Etienne du Rouvray, et plus particulièrement merci à Isabelle, ma coach et partenaire de running pendant ces trois ans. J'adresse également un grand merci à tous les doctorants et stagiaires du LSPC avec qui j'ai passé d'excellents moments, tant au sein du laboratoire qu'à l'extérieur. Merci de m'avoir fait voyager par votre incroyable mélange de cultures.

Je remercie enfin chaleureusement mes parents qui m'ont toujours soutenue, mon frère et mes sœurs à Rouen, pour avoir animé mes soirées de semaines, et mes sœurs au Havre, toujours partantes pour une baignade dans la Manche. Je remercie particulièrement mon père, Dr Dominique Décultot, pour tous les conseils qu'il m'a prodigués au cours de ces trois ans. Cette thèse m'a (enfin) permis de comprendre ton travail et ta passion pour la recherche. Enfin, je remercie du fond du cœur mon fiancé Nicolas qui a toujours été présent, dans les bons moments mais surtout dans les moments difficiles. Tu as su rester patient face à mon caractère parfois désagréable, et tu as toujours trouvé les mots justes pour me remotiver. Merci pour cette belle preuve d'amour.

Résumé

Résumé

La valorisation du CO₂ permet d'utiliser le gaz à effet de serre le plus émis dans l'atmosphère afin de produire des molécules habituellement synthétisées à partir de pétrole. La réaction entre le CO₂ et les alcools permet de produire des carbonates organiques dont les applications sont nombreuses. Les constantes d'équilibre des réactions de synthèse de DEC (carbonate de diéthyle) et de PC (carbonate de propylène) ont été définies expérimentalement pour différentes conditions opératoires. Une modélisation cinétique a été réalisée en se basant sur des mécanismes développés dans la littérature. La pervaporation de mélanges réactionnels modèles de synthèse de DEC et de PC permet une déshydratation efficace qui déplace l'équilibre de la réaction. L'étude expérimentale du couplage réaction/pervaporation a permis de multiplier par 8 les rendements obtenus sans déshydratation. D'après la modélisation, il est possible d'augmenter significativement les rendements en améliorant la cinétique de la réaction et les conditions de pervaporation.

Abstract

CO₂ valorisation consists of using this greenhouse gas that is the most emitted into the atmosphere to produce molecules that are usually synthesized from oil. The combination of CO₂ and alcohols produces organic carbonates with many applications. The equilibrium constants of the DEC (diethyl carbonate) and PC (propylene carbonate) synthesis reactions were experimentally evaluated for different operating conditions. A kinetic modelling was carried out based on mechanisms developed in the literature. The pervaporation of reaction mixtures models of DEC and PC allows effective dehydration that displaces the balance of the reaction. The experimental study of the reaction/pervaporation coupling made it possible to multiply by 8 the yields obtained without dehydration. According to the modelling, it is possible to significantly increase yields by improving reaction kinetics and pervaporation conditions.

Table des matières

Liste des travaux.....	i
Remerciements	ii
Résumé.....	iv
Liste des figures.....	ix
Liste des tableaux.....	xviii
Nomenclature.....	xxii
Introduction générale.....	1
Chapitre I. Etat de l'Art.....	5
I.1. Contexte de l'étude	6
I.1.1. Le CO ₂ : le gaz à effet de serre le plus émis dans l'atmosphère.....	6
I.1.2. Les solutions pour réduire les émissions de CO ₂	9
I.1.3. Les ressources fossiles.....	12
I.2. Valorisation du CO ₂	15
I.2.1. Les voies de valorisation du CO ₂	15
I.2.2. Les valorisations chimiques.....	16
I.2.3. Les synthèses organiques à partir de réactifs biosourcés	31
I.3. Synthèse de carbonates organiques	36
I.3.1. Pourquoi les carbonates ?	36
I.3.2. Les voies de synthèses.....	38
I.3.3. La synthèse d'alcools et de diols biosourcés.....	40
I.3.4. La problématique de la synthèse par carbonatation des alcools.....	42
I.4. Conclusion	43
Chapitre II. Réaction de carbonatation des alcools.....	45
II.1. Connaissances sur la réaction	46
II.1.1. Thermodynamique de la réaction	46

II.1.2.	Catalyseurs utilisés	47
II.1.3.	Mécanismes.....	53
II.1.4.	Cinétique réactionnelle	55
II.1.5.	Conclusion	57
II.2.	Solubilité du CO ₂ dans les alcools.....	58
II.2.1.	Matériels et méthodes	58
II.2.2.	Mode de calcul de la solubilité.....	61
II.2.3.	Résultats	63
II.2.4.	Conclusion	70
II.3.	Etude paramétrique de la réaction en réacteur fermé	71
II.3.1.	Matériels et méthodes	71
II.3.2.	Expériences préliminaires	73
II.3.3.	Etude paramétrique	76
II.3.4.	Détermination des constantes d'équilibre.....	77
II.3.5.	Cinétique initiale.....	87
II.4.	Mécanismes étudiés.....	88
II.4.1.	Mécanismes classiques en catalyse hétérogène.....	88
II.4.2.	Mécanismes développés à partir des données de la littérature	89
II.4.3.	Développement des modèles cinétiques	90
II.5.	Modélisation cinétique.....	93
II.5.1.	Méthode	93
II.5.2.	Comparaison des modèles	94
II.5.3.	Modélisation cinétique à partir des données expérimentales de la littérature	99
II.6.	Etude de la synthèse de carbonate de propylène.....	105
II.6.1.	Etude paramétrique de la réaction de synthèse de PC.....	105
II.6.2.	Détermination des constantes d'équilibre.....	106
II.6.3.	Cinétique initiale.....	112
II.6.4.	Mécanismes.....	113

II.6.5.	Modélisation cinétique.....	114
II.6.6.	Conclusion sur la synthèse de PC	116
II.7.	Conclusion	117
Chapitre III.	Etude de la pervaporation.....	119
III.1.	Déplacement d'équilibre par déshydratation	120
III.1.1.	Les déshydratations réactives	120
III.1.2.	Les déshydratations non réactives	130
III.1.3.	Le choix de la pervaporation	132
III.2.	Pervaporation.....	133
III.2.1.	Généralités sur la pervaporation.....	133
III.2.2.	Les utilisations des membranes	137
III.2.3.	La déshydratation du milieu réactionnel.....	144
III.3.	Matériels et méthodes	147
III.3.1.	Choix des conditions opératoires	147
III.3.2.	Dispositifs expérimentaux.....	147
III.3.3.	Calculs des flux, sélectivités et perméances d'un mélange.....	151
III.4.	Déshydratation éthanol-eau	155
III.4.1.	Influence de la température.....	155
III.4.2.	Influence de la concentration en eau.....	159
III.4.3.	Influence de la pression amont de la membrane.....	161
III.5.	Déshydratation d'un milieu réactionnel modèle	163
III.5.1.	Ternaires alcool-carbonate-eau	163
III.5.2.	Influence de la présence de CO ₂	174
III.6.	Conclusion	176
Chapitre IV.	Couplage de la réaction et de la pervaporation.....	177
IV.1.	Etat de l'art sur le couplage réaction-pervaporation.....	178
IV.1.1.	Les résultats expérimentaux	178
IV.1.2.	Les résultats obtenus par simulation	181

IV.2. Expériences de réactions couplées avec la pervaporation	183
IV.2.1. Matériels et méthodes	183
IV.2.2. Résultats des expériences	185
IV.3. Modélisation du couplage réaction/pervaporation.....	188
IV.3.1. Méthodes	188
IV.3.2. Modélisation basée sur les expériences.....	194
IV.3.3. Influence des paramètres de réaction et de pervaporation	198
IV.3.4. Modélisation du couplage pour la synthèse du carbonate de propylène.....	205
IV.4. Simulation du procédé complet	210
IV.4.1. Objectif de la simulation.....	210
IV.4.2. Les données thermodynamiques	211
IV.4.3. Les étapes du procédé.....	214
IV.4.4. Résultats	216
IV.5. Pistes d'amélioration.....	223
IV.5.1. Au niveau réactionnel.....	224
IV.5.2. Au niveau de l'étape de pervaporation.....	227
IV.5.3. Au niveau du couplage réaction/pervaporation	228
IV.6. Conclusion	231
Conclusion générale.....	233
Références.....	239
Annexes.....	257
ANNEXE A : Calcul de l'incertitude standard de la solubilité	257
ANNEXE B : Tableaux de données des pressions partielles de CO ₂ et de la solubilité du CO ₂	258
ANNEXE C: Equations différentielles utilisées pour la modélisation du couplage réaction/pervaporation.....	262

Liste des figures

Figure 0-1. Schéma des synthèses de carbonates organiques linéaires et cycliques	3
Figure I-1. Evolution de la température moyenne à la surface de la Terre. Données de la NASA's Goddard Institute for Space Studies (GISS).....	6
Figure I-2. Impact de l'élévation de la température sur l'élévation du niveau de la mer et sur la diminution des ressources en eau potable (World Bank).....	7
Figure I-3. Impact de la limitation du réchauffement global à + 1,5 °C (GIEC, 2018).....	7
Figure I-4. Sources d'émissions du CO ₂ (IEA, 2015).....	8
Figure I-5. Solutions à mettre en place pour diminuer les émissions de CO ₂	9
Figure I-6. Schéma explicatif de la différence entre le captage-stockage (CCS) et le captage-valorisation du CO ₂ (CCU).....	9
Figure I-7. Les procédés de captage (INERIS, 2010)	10
Figure I-8. Répartition de l'utilisation du pétrole et du gaz naturel (IEA, 2018)	12
Figure I-9. Les diverses utilisations des produits chimiques dans la société moderne (IEA, 2018)	13
Figure I-10. Comparaison du budget carbone d'ici 2050 et des émissions potentielles de CO ₂ dues aux réserves d'énergies fossiles.....	14
Figure I-11. Les trois voies de valorisation du dioxyde de carbone (ADEME, 2010)	15
Figure I-12. Energie libre de Gibbs en condition standard des espèces contenant un atome de carbone en fonction de l'état d'oxydation (Aresta et al., 2016)	16
Figure I-13. Principe chimique et énergétique des différentes filières de valorisation chimiques du CO ₂ (ADEME, 2014a).....	17
Figure I-14 : Maturités des voies et projections commerciales (IFPEN, 2016).....	18
Figure I-15 : Synthèse des réactions de valorisation du CO ₂ (Dumergues, 2016).....	19
Figure I-16 : Cellule d'électrolyse haute température (Dumergues, L., 2016).....	20
Figure I-17. Différence entre minéralisation in-situ et ex-situ (Dumergues et al., 2014)	22
Figure I-18 : Les différents produits obtenus par hydrogénation du CO ₂	22
Figure I-19 : Les modes de synthèse de l'hydrogène à partir d'énergies renouvelables (Abbasi and Abbasi, 2011).....	23
Figure I-20. Schéma de production de méthane par hydrogénation du CO ₂ dans le cadre du projet MéthyCentre	24
Figure I-21 : Schéma de la production de méthanol par Carbon Recycling International	24
Figure I-22 : Cycle de stockage du dihydrogène (Enthaler et al. 2010).....	25

Figure I-23 : Réaction de Kolbe-Schmidt (Kosugi et al., 2003)	28
Figure I-24 : Réactions de synthèse des polycarbonates et des carbonates cycliques (Olajire, 2013) .	28
Figure I-25 : Objectif de NOVOMER : produire un Poly(propylene carbonate) qui pourrait être 100% biosourcé (NOVOMER)	29
Figure I-26. Voies de synthèse du polyurethane. A gauche : synthèse classique, à droite : synthèse sans isocyanate (Blattmann et al., 2014)	31
Figure I-27 : Synthèse d'un bio-NIPU à partir d'un acide gras époxydé (Bähr and Mülhaupt, 2012) ...	32
Figure I-28 : Limonène.....	33
Figure I-29 : Synthèse de polycarbonate à partir d'oxyde de limonène et de CO ₂ (Hauenstein et al., 2016).....	34
Figure I-30 : Possibilités de fonctionnalisation des polycarbonates synthétisés à partir d'oxyde de limonène (Hauenstein et al., 2016b).....	34
Figure I-31 : Transformation du cyclohexadiène en époxydes (Winkler et al., 2015).....	35
Figure I-32. Marché et valeur ajoutée des produits potentiels de la valorisation du CO ₂ (ADEME, 2014a)	36
Figure I-33 : Voies de synthèses des carbonates (Huang et al., 2015)	38
Figure I-34. Indice de profit (à gauche) et indice de toxicité (à droite) calculés pour les différentes voies de synthèse du DMC (Monteiro et al., 2009)	39
Figure I-35 : Synthèse de méthanol à partir de biomasse (Galindo Cifre and Badr, 2007).....	41
Figure I-36 : Comparaison des voies de synthèses de 1,2-propanediol à partir de pétrole et à partir de biomasse.....	41
Figure I-37. Réactions de synthèse de DEC, DMC et PC à partir d'éthanol, de méthanol et de 1,2-propanediol	42
Figure II-1 : Performances catalytiques obtenues sur la synthèse de DMC en fonction du nombre de sites acides et basiques présents sur 4 catalyseurs (Wang et al. 2013).....	49
Figure II-2. Quantité de DMC produit en fonction de la température avec ZrO ₂ (■) et H ₃ PO ₄ /ZrO ₂ [P/Zr=0,025 (o), 0,05 (Δ), 0,1 (◇)] (Ikeda et al., 2001)	50
Figure II-3. Quantité de DMC produit en fonction de la température avec ZrO ₂ et avec H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /ZrO ₂ (composite 5) (Jiang et al., 2003)	50
Figure II-4. Production de DMC au cours de différents cycles de réutilisation du catalyseur (Aresta et al., 2010b).....	51
Figure II-5. Mécanismes proposés par :	53
Figure II-6. Schéma du mécanisme de synthèse de DMC sur le catalyseur H ₃ PO ₄ /ZrO ₂ (Ikeda et al., 2001)	54

Figure II-7. Mécanisme avec ZrO_2 étudié avec la méthode de spectrométrie Raman (Xie and Bell, 2000)	54
Figure II-8. Mécanisme proposé par Chen et al. avec CeO_2 par une étude par spectrométrie Raman.	54
Figure II-9. Comparaison entre le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood et celui d'Eley-Rideal (Marin et al. 2016)	56
Figure II-10. Lois de vitesses obtenues en se basant sur le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (en haut) et celui d'Eley-Rideal (en bas) (Santos et al., 2013a)	57
Figure II-11. Résultats de la simulation obtenus avec le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (Santos et al., 2013a)	57
Figure II-12. Schéma du dispositif expérimental : 1 : cellule, 2 : double-enveloppe, 3 : connexion au vide, 4 : vanne d'évent, 5 : module d'agitation, 6 : entrée liquide, 7 : sortie liquide, 8 : réservoir tampon, 9 : bouteille de CO_2	59
Figure II-13. Evolution temporelle de la température (—) et de la pression (—) dans la cellule pendant l'expérience avec le 1,2-propanediol	60
Figure II-14. Pression partielle de CO_2 dans la cellule en fonction de la solubilité x du CO_2 dans le méthanol liquide à différentes températures	64
Figure II-15. Pression partielle de CO_2 dans la cellule en fonction de la solubilité x du CO_2 dans l'éthanol liquide à différentes températures	64
Figure II-16. Pression partielle de CO_2 dans la cellule en fonction de la solubilité x du CO_2 dans le 1,2-propanediol liquide à différentes températures	65
Figure II-17. Pression partielle de CO_2 dans la cellule en fonction de la solubilité x du CO_2 dans le glycérol liquide à différentes températures.	65
Figure II-18. Constantes de Henry du CO_2 dans le méthanol liquide en fonction de la température	67
Figure II-19. Constantes de Henry du CO_2 dans l'éthanol liquide en fonction de la température	68
Figure II-20. Constantes de Henry du CO_2 dans le 1,2-propanediol liquide en fonction de la température	68
Figure II-21. Constantes de Henry du CO_2 dans le glycérol liquide en fonction de la température	69
Figure II-22. Constantes de Henry dans le méthanol liquide (▲), dans l'éthanol liquide (●), dans le 1,2-propanediol liquide (■) et dans le glycérol liquide (◆) en fonction de la température	70
Figure II-23. Schéma du réacteur utilisé pour l'étude paramétrique de la réaction de carbonatation	71
Figure II-24. Droites d'étalonnage de la chromatographie gazeuse pour le DEC à gauche et pour l'éthanol à droite	73
Figure II-25. Réaction de carbonatation de l'éthanol	73
Figure II-26. Conversion obtenue pour quatre réactions réalisées avec différentes quantités de CeO_2 . Ethanol : 50 mL ; Température : 398 K ; Pression : 58 bar	74

Figure II-27. Comparaison des conversions obtenues entre une réaction réalisée avec un catalyseur neuf et une réaction réalisée avec un catalyseur déjà utilisé. Ethanol : 50 mL ; Température : 398 K ; Pression : 58 bar	75
Figure II-28. Conversions obtenues avec 40 mL, 45 mL et 50 mL d'éthanol. CeO ₂ : 2 g ; Température : 398 K ; Pression : 58 bar	75
Figure II-29. Concentration de DEC en fonction du temps pour quatre expériences atteignant l'équilibre et réalisées à différentes températures.....	82
Figure II-30. Comparaison des constantes d'équilibre obtenues expérimentalement avec celles de Shulka et al. et de Leino et al.	83
Figure II-31. Comparaison des constantes d'équilibre calculées avec différentes données thermodynamiques.....	84
Figure II-32. Concentration en DEC en fonction du temps pour quatre réactions réalisées à différentes pressions. Ethanol : 50 mL ; CeO ₂ : 2 g ; Température : 398 K.	85
Figure II-33. Concentration en DEC en fonction du temps pour les six réactions faisant varier les concentrations initiales en eau et en DEC. Ethanol : 50 mL ; CeO ₂ : 2 g ; Pression : 58 bar ; Température : 398 K.....	86
Figure II-34. Détermination des vitesses initiales pour plusieurs réactions à différentes températures	87
Figure II-35. Logarithme de la vitesse initiale en fonction de l'inverse de la température pour différentes expériences : détermination de l'énergie d'activation	88
Figure II-36. Mécanismes réactionnels de Langmuir-Hinshelwood et Eley-Rideal	88
Figure II-37. Mécanismes réactionnels C et D basés sur les mécanismes de Langmuir-Hinshelwood et Eley-Rideal.	89
Figure II-38. Déviations moyennes calculées pour chaque expérience avec les 6 modélisations	96
Figure II-39. Résultats de la modélisation avec le mécanisme A pour les réactions avec variation de la température (R1 à R8). Les traits pleins correspondent à la modélisation et les points aux expériences.	97
Figure II-40. Résultats de la modélisation avec le mécanisme A pour les réactions avec variation de la pression (R1, R9 à R11). Les traits pleins correspondent à la modélisation et les points aux expériences	98
Figure II-41. Résultats de la modélisation avec le mécanisme A pour les réactions avec variation de la concentration initiale (R1, R12 à R16). Les traits pleins correspondent à la modélisation et les points aux expériences	98
Figure II-42. Résultats de la modélisation réalisée avec les expériences RS1 à RS3	102
Figure II-43. Résultats de la modélisation réalisées sur les expériences RS4 à RS7	102

Figure II-44. Quantité de DMC produite au cours du temps pour deux réactions réalisées par Jiang et al.	103
Figure II-45. Résultats de la modélisation des résultats expérimentaux de Jiang et al.	104
Figure II-46. Synthèse de carbonate de propylène	105
Figure II-47. Droites d'étalonnage de la chromatographie gazeuse pour le 1,2-propanediol à gauche et pour le PC à droite.....	106
Figure II-48. Conversions obtenues au cours du temps pour 5 réactions atteignant l'équilibre.....	107
Figure II-49. Logarithme de la constante d'équilibre en fonction de l'inverse de la température pour les deux cas théoriques et les valeurs expérimentales	110
Figure II-50. Comparaison des constantes d'équilibre obtenues avec les valeurs expérimentales et avec les valeurs théoriques du cas 2	111
Figure II-51. Détermination des cinétiques initiales pour les réactions RP1 à RP6.....	112
Figure II-52. Logarithme de la vitesse initiale en fonction de l'inverse de la température	113
Figure II-53. Mécanismes de synthèse du PC proposé par Honda et al. (Honda et al., 2014b).....	113
Figure II-54. Mécanismes réactionnels de Langmuir-Hinshelwood et Eley-Rideal	114
Figure II-55. Déviations moyennes obtenues pour chaque expérience pour les mécanismes A et B	115
Figure II-56. Résultats de la modélisation avec le mécanisme A pour les réactions RP1 à RP7	116
Figure III-1. Déplacement de l'équilibre par déshydratation du milieu réactionnel.....	120
Figure III-2 : Déplacement d'équilibre en utilisant un nitrile comme agent déshydratant avec l'oxyde de cérium (Honda et al. 2014a).....	121
Figure III-3. Réaction d'hydratation du benzonitrile	122
Figure III-4. Réaction d'hydratation de la 2-cyanopyridine en 2-picolinamide (Honda et al., 2013) ..	123
Figure III-5 : Réactions secondaires en présence de 2-cyanopyridine (Honda et al., 2013) (A) formation de méthylpicolinate, (B) formation de méthyl carbamate.....	123
Figure III-6 : Adsorption du benzamide et de la 2-picolinamide sur l'oxyde de cérium (Honda et al. 2014a).....	123
Figure III-7 : Carbonates cycliques à 5 et 6 chaînons obtenus à partir de diols et de CO ₂ en présence de 2-cyanopyridine (Honda et al., 2014c)	125
Figure III-8 : Méthode permettant la récupération de la 2-picolinamide (Honda et al., 2014a)	126
Figure III-9. Conversion de la réaction de régénération de la 2-cyanopyridine à partir de la 2-picolinamide récupérée en fin de réaction (Honda et al., 2013)	127
Figure III-10 : Schéma du procédé continu de synthèse du carbonate de diméthyle avec lit fixe (Bansode and Urakawa, 2014)	128
Figure III-11 : Couleur du catalyseur en fonction du temps de réaction (Stoian et al., 2017)	128

Figure III-12. Schéma d'une boucle de circulation entre un réacteur fermé et un tamis moléculaire permettant la déshydratation du milieu réactionnel (Honda et al., 2014a).....	130
Figure III-13. Schéma de principe de fonctionnement de la pervaporation	134
Figure III-14. Schéma de principe du contrôle du transfert de matière en pervaporation (modèle de solution-diffusion) (Clément et al. 1999)	135
Figure III-15. Schéma des différentes couches constituant une membrane de pervaporation industrielle	137
Figure III-16 : Couplage de la distillation simple avec le procédé de pervaporation (Clément and Jonquières, 2001)	138
Figure III-17 : Les différentes configurations de réacteurs membranaires : A) réacteur fermé parfaitement agité avec une unité de séparation extérieure, B) réacteur fermé parfaitement agité avec une unité de séparation plate interne (B.I) ou avec une unité tubulaire (B.II), C) réacteur à écoulement piston avec une unité de séparation extérieure, D) réacteur à écoulement piston avec une unité de séparation interne. (Diban et al., 2013a)	141
Figure III-18 : Les configurations possibles du catalyseur dans un réacteur membranaire. A) catalyseur en suspension dans le cas de la pervaporation (A.I) ou de la perméation de vapeur (A.II), B) lit catalytique, C) membrane catalytique (Diban et al., 2013)	142
Figure III-19 : Conversions obtenues dans la synthèse d'acétate de butyle sous différentes conditions de réaction (Uragami et al., 2012).....	143
Figure III-20. Schéma du procédé utilisé pour combiner le réacteur et la pervaporation. (Dibenedetto et al., 2012).....	146
Figure III-21. Schéma du dispositif 1	148
Figure III-22. Schéma du dispositif 2	149
Figure III-23. Droites d'étalonnage de la chromatographie gazeuse pour le méthanol à gauche et pour le DMC à droite.....	151
Figure III-24. Influence de la température sur le flux total et sur les flux d'eau et d'éthanol pour les expériences PV1 à PV5	157
Figure III-25. Logarithme des flux d'eau et d'éthanol en fonction de l'inverse de la température	157
Figure III-26. Perméances et différences de pressions entre l'alimentation et le perméat pour l'eau (en haut) et l'éthanol (en bas) pour les expériences PV1 à PV5	158
Figure III-27. Evolution temporelle du flux total, du flux d'eau et du flux d'éthanol obtenus au cours des déshydratations PV6 et PV7	160
Figure III-28. Gradients de pression et perméances de l'eau (à gauche) et de l'éthanol (à droite) pour les expériences PV6 et PV7	160

Figure III-29. Evolution du titre massique en eau dans l'alimentation en fonction de la pression au-dessus de la membrane.....	162
Figure III-30. Comparaison des flux d'eau obtenus en fonction du titre massique en eau dans l'alimentation pour les expériences PV6 à PV10.....	162
Figure III-31. Flux partiels d'eau, d'éthanol et de DEC obtenus pour 0,20 % et 0,33 % d'eau initialement et des titres massiques en DEC entre 0 et 30 %.....	164
Figure III-32. Evolution des flux d'eau, d'éthanol et de DEC en fonction de la teneur en DEC initiale pour le cas à 0,33 % d'eau initiale.....	165
Figure III-33. Perméances et gradients de pression de l'eau (A), du DEC (B) et de l'éthanol (C) en fonction du titre massique initial de DEC pour les déshydratations du ternaire éthanol-DEC-eau avec 0,33 % d'eau initialement	167
Figure III-34. Flux de DMC, méthanol et eau obtenus pour les expériences de déshydratation PV25 à PV28.....	169
Figure III-35. Flux de 1,2-propanediol, de PC et d'eau obtenus sur les expériences de déshydratations du ternaire 1,2-propanediol-PC-eau (PV24 à PV27).....	170
Figure III-36. Comparaison des flux obtenus pour les trois ternaires PV12-14-16-18-20, PV25 à PV28, PV29 à PV32	172
Figure III-37. Comparaison des gradients de pression et des perméances pour le cas des trois ternaires avec un titre massique de 10 % en carbonate initiale (PV20 PV28 et PV32) pour le cas de l'eau (A), pour le cas des alcools (B) et pour le cas des carbonates (C)	173
Figure III-38. Evolution du titre massique en eau dans l'alimentation au cours du temps pour les déshydratations PV10, PV33 et PV34.....	175
Figure III-39. Flux d'eau obtenus en fonction de la pression dans le réacteur et du titre massique en eau.....	175
Figure IV-1. Réacteur membranaire utilisé par Li et al., 2003.....	178
Figure IV-2. Schéma du dispositif expérimental utilisé par Dibenedetto et al. pour tester la membrane PERVAP 1211 associée à la réaction de carbonatation de l'éthanol.....	180
Figure IV-3. Schéma du procédé simulé par Kuenen et al. (Kuenen et al., 2016).....	181
Figure IV-4. Comparaison des conversions obtenues entre le cas de la réaction seule sans pervaporation (R9) et les expériences de couplage réaction + pervaporation (RPV1 et RPV2)	185
Figure IV-5. Titre massique en eau dans la boucle de circulation au cours des expériences RPV1 et RPV2	186
Figure IV-6. Flux d'eau (à gauche) et d'éthanol (à droite) obtenus pour RPV1 et RPV2 en fonction du titre massique en eau dans le réacteur.....	187

Figure IV-7. Flux de DEC obtenus pour RPV1 et RPV2 en fonction de la concentration en DEC dans le réacteur	188
Figure IV-8. Débit d'eau à travers la membrane en fonction de la concentration en eau dans le réacteur pour les expériences RPV1 et RPV2	191
Figure IV-9. Débit de DEC à travers la membrane en fonction de la concentration en DEC dans le réacteur pour les expériences RPV1 et RPV2	192
Figure IV-10. Débit d'éthanol en fonction de la concentration d'eau dans le réacteur pour les expériences RPV1 et RPV2	192
Figure IV-11. Comparaison entre les concentrations de DEC (à gauche) et d'eau (à droite) obtenues expérimentalement pour RPV1 et celles obtenues par modélisation	194
Figure IV-12. Comparaison entre les concentrations de DEC (à gauche) et d'eau (à droite) obtenues expérimentalement et celles obtenues avec la modélisation 1 pour RPV2.....	195
Figure IV-13. Comparaison entre les concentrations de DEC (à gauche) et d'eau (à droite) obtenues expérimentalement et celles obtenues avec la modélisation 2 pour RPV2.....	195
Figure IV-14. Quantité de moles de DEC produites, dans le réacteur et dans le perméat avec la modélisation basée sur RPV1	196
Figure IV-15. Quantité de moles d'éthanol consommées, dans le réacteur et dans le perméat avec la modélisation basée sur RPV1	197
Figure IV-16. Comparaison de la modélisation de RPV1 et de la modélisation 1 de RPV2.....	197
Figure IV-17. Evolution du titre massique en eau dans le réacteur (%) au cours du temps lors de la modélisation basée sur RPV1	199
Figure IV-18. Comparaison des résultats des modélisations du couplage réaction/pervaporation réalisées en prenant en compte la réaction R1 à 58 bar (pointillés) et la réaction R9 à 24 bar (traits pleins).....	200
Figure IV-19. Comparaison des résultats des modélisations réaction/pervaporation basées sur la réaction R9 à 24 bar en prenant en compte deux surfaces membranaires différentes : 0,016 m ² (en traits pleins) et 0,16 m ² (en pointillés)	201
Figure IV-20. Comparaison des résultats des modélisations réaction/pervaporation basées sur la réaction R9 à 24 bar en prenant en compte deux surfaces membranaires différentes : 0,016 m ² (en traits pleins) et 0,0016 m ² (en pointillés).....	202
Figure IV-21. Comparaison des conversions obtenues avec R9 avec deux réactions réalisées par Jiang et al. et Santos et al. avec du méthanol	203
Figure IV-22. Simulations de la production de DEC avec le couplage réaction/pervaporation basées sur trois cas de réaction : la réaction à 40 bar de Jiang et al., RS1 de Santos et al. et R9	203

Figure IV-23. Résultats de la modélisation basée sur la réaction de Jiang et al. avec une aire membranaire de 0,16 m ²	204
Figure IV-24. Pourcentage massique d'eau dans le réacteur pour la modélisation réaction/pervaporation basée sur la réaction de Jiang et al. avec une aire membranaire de 0,16 m ²	205
Figure IV-25. Titre massique en eau dans le réacteur en fonction du temps pour les cinq expériences de déshydratation du 1,2-propanediol	206
Figure IV-26. Débits d'eau obtenus à travers la membrane pour les cinq déshydratations d'une solution 1,2-propanediol-eau.....	207
Figure IV-27. Résultats obtenus pour les quantités de PC produit, dans le réacteur et dans le perméat pour la modélisation du couplage réaction/pervaporation	209
Figure IV-28. Equilibre liquide-vapeur (VLE) pour les binaires éthanol-DEC à 1 atm (A), éthanol-eau à 1atm (B) et DEC-eau à 353 K (C). Comparaison avec les données simulées sur Aspen Plus et les données de la littérature.	212
Figure IV-29. Logarithme du coefficient de Henry du CO ₂ dans l'éthanol en fonction de l'inverse de la température	213
Figure IV-30. Schéma du procédé utilisé pour la simulation de la synthèse de DEC à partir de CO ₂ et d'éthanol en utilisant la pervaporation pour déshydrater le milieu réactionnel.....	214
Figure IV-31. Séparation d'un mélange eau-éthanol par un procédé hybride distillation/pervaporation (Kunnakorn et al., 2013).....	215
Figure IV-32. Flux des différents composés obtenus dans le rétentat et dans le perméat pour les différents cas d'étude.....	220
Figure IV-33. Energies nécessaires pour la distillation 1, la distillation 2 et la pervaporation en MJ/kg de DEC pour les 5 cas d'étude	221
Figure IV-34. Schéma du procédé avec recirculation des flux d'éthanol et de CO ₂	222
Figure IV-35. Applications directes et indirectes du carbonate de glycérol (Sonnati et al., 2013)	226
Figure IV-36. Synthèse de carbamate à partir d'aminoalcools et de CO ₂ (en haut) et synthèse d'urée cyclique à partir de diamine et de CO ₂ (en bas).....	226
Figure IV-37. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour tester la séparation du CO ₂	229

Liste des tableaux

Tableau I-1. Maturité des réactions de valorisation du CO ₂ par synthèse organique (ADEME, 2014a)	27
Tableau I-2. Avantages et inconvénients des réactions de valorisation du dioxyde de carbone	30
Tableau I-3. Fiche d'identité des carbonates étudiés dans ce travail	37
Tableau II-1. Données thermodynamiques des réactifs et produits de la réaction de synthèse du DMC à 298 K (Leino et al., 2010)	46
Tableau II-2. Rendements et sélectivités obtenus pour la réaction de carbonatation du méthanol avec différents catalyseurs et différentes conditions opératoires (Honda et al., 2014a).....	48
Tableau II-3. Liste des catalyseurs principaux utilisés dans la littérature	52
Tableau II-4. Energies d'activation obtenues par différents auteurs.....	55
Tableau II-5. Liste des produits utilisés	58
Tableau II-6. Pressions de vapeur saturante calculées du méthanol, de l'éthanol et du 1,2-propanediol pour des températures comprises entre 283,15 K et 373,15 K	62
Tableau II-7. Coefficients d'Antoine (NIST) utilisés pour calculer les pressions de vapeur saturante du méthanol, éthanol et 1,2-propanediol avec l'équation suivante, avec P_{liq}^{sat} en bar et T en K :	63
Tableau II-8. Constantes de Henry pour le méthanol, l'éthanol, le 1,2-propanediol et le glycérol de 283,15 K à 373,15 K en bar.....	66
Tableau II-9. Conditions expérimentales des expériences avec variation de la température	76
Tableau II-10. Conditions expérimentales des expériences avec variation de la pression	77
Tableau II-11. Conditions expérimentales des expériences avec variation des concentrations initiales de l'eau et du DEC	77
Tableau II-12. Comparaison des données thermodynamiques obtenues dans deux articles : (Leino et al., 2011; Shukla and Srivastava, 2018)	78
Tableau II-13. Comparaison des constantes d'équilibre obtenues dans deux articles (Leino et al., 2011; Shukla and Srivastava, 2018).....	79
Tableau II-14. Comparaison entre les capacités calorifiques données par Leino et al. et celles trouvées dans la littérature (NIST)	80
Tableau II-15. Comparaison des constantes d'équilibre calculées avec l'Eq II-18 à Eq II-21 à partir des données de Leino et al. et de Shulka et al.....	80
Tableau II-16. Constantes d'équilibre obtenues pour R4, R5, R1 et R8.	82

Tableau II-17. Comparaison des enthalpies standard et entropies standard de réaction obtenues entre 363 K et 403 K par Leino et al., Shulka et al. et par ce travail expérimental.	83
Tableau II-18. Constantes d'équilibre calculées pour toutes les réactions réalisées à différentes températures.....	84
Tableau II-19. Constantes d'équilibre calculées pour les quatre expériences réalisées à différentes pressions.....	85
Tableau II-20. Constantes d'équilibre calculées pour chaque réaction avec différentes concentrations initiales en eau et en DEC.....	86
Tableau II-21. Résultats obtenus pour les simulations réalisées avec les mécanismes A et C. K_{aCO_2} et K_{aEtOH} : constante d'adsorption du CO_2 et de l'éthanol sur le catalyseur; K_{dDEC} et K_{dH_2O} : constante de désorption du DEC et de l'eau du catalyseur ; DM : déviation moyenne	94
Tableau II-22. Résultats obtenus pour les simulations réalisées avec les mécanismes $B\alpha$, $B\beta$, $D\alpha$ et $D\beta$. K_{aCO_2} et K_{aEtOH} : constante d'adsorption du CO_2 et de l'éthanol sur le catalyseur; $K_{f_{int}}$ et $K_{f_{DEC}}$: constante d'équilibre des étapes de formation de l'intermédiaire et de formation du DEC ; DM : déviation moyenne.	95
Tableau II-23. Conditions des expériences réalisées par Santos et al. et comparaison des constantes d'équilibre. Keq estimé est calculé à l'aide de l'Eq II-43. Keq gaz idéal et Keq gaz réel sont calculés à partir des enthalpies de réaction et des énergies de Gibbs données dans l'article.	100
Tableau II-24. Comparaison des constantes obtenues par Santos et al. avec celles obtenues par la modélisation réalisée dans ce travail.....	101
Tableau II-25. Conditions expérimentales des expériences de synthèse de carbonate de propylène	106
Tableau II-26. Constantes d'équilibre calculées pour RP1, RP2, RP3, RP4 et RP7	107
Tableau II-27. Données thermodynamiques du carbonate de propylène et du 1,2-propanediol.....	108
Tableau II-28. Capacités calorifiques du 1,2-propanediol et du carbonate de propylène.....	109
Tableau II-29. Enthalpies, entropies, énergies libres de Gibbs et constantes d'équilibre calculées pour quatre températures.....	109
Tableau II-30. Constantes d'équilibre utilisées pour la modélisation cinétique des réactions RP1 à RP7	111
Tableau II-31. Résultats obtenus pour les simulations A et B. K_{aCO_2} et $K_{a_{1,2PPD}}$: constante d'adsorption du CO_2 et du 1,2-propanediol sur le catalyseur; $K_{d_{PC}}$ et $K_{d_{H_2O}}$: constante de désorption du PC et de l'eau du catalyseur ; $K_{f_{PC}}$: constante de formation du PC ; DM : déviation moyenne	115
Tableau III-1. Rendements en carbonates obtenus avec différents alcools en utilisant la 2-cyanopyridine en excès. (Honda et al., 2014b).....	124

Tableau III-2. Avantages et inconvénients de l'utilisation de la 2-cyanopyridine comme agent déshydratant	129
Tableau III-3. Tableau récapitulatif des conclusions des cinq articles ayant utilisé une membrane pour déshydrater le milieu réactionnel	132
Tableau III-4. Résultats obtenus dans la littérature pour la séparation du méthanol et du DMC.....	145
Tableau III-5. Sources et puretés des carbonates utilisés	150
Tableau III-6. Coefficients NRTL modifiés utilisés pour le ternaire Ethanol (1), DEC (2), Eau (3).....	153
Tableau III-7. Coefficients NRTL modifiés utilisés pour le ternaire Méthanol (1), DMC (2), Eau (3)...	153
Tableau III-8. Coefficients NRTL modifiés utilisés pour le ternaire 1,2-propanediol (1), PC (2), Eau (3)	154
Tableau III-9. Coefficients d'Antoine utilisés pour calculer les pressions de vapeur saturante de l'eau, du DEC, du DMC et du PC.....	154
Tableau III-10. Conditions expérimentales des déshydratations de solutions eau-éthanol réalisées en faisant varier la température	155
Tableau III-11. Vérification du bilan massique en eau des expériences PV1 à PV5	156
Tableau III-12. Flux et sélectivités obtenus pour les expériences PV1 à PV5.....	156
Tableau III-13. Titres massiques en eau dans l'alimentation et dans le perméat pour les déshydratations PV6 et PV7 réalisées à 360 K	159
Tableau III-14. Conditions des expériences PV8, PV9 et PV10 réalisées à 353 K.....	161
Tableau III-15. Conditions opératoires des déshydratations réalisées sur le ternaire éthanol-DEC-eau (PV11-PV24).....	164
Tableau III-16. Sélectivités obtenues pour les expériences PV11 à PV24	166
Tableau III-17. Gradients de pression et perméances pour les expériences PV11 à PV24	166
Tableau III-18. Conditions opératoires des expériences de déshydratation du ternaire méthanol-DMC-eau (PV25-PV28).....	168
Tableau III-19. Sélectivités obtenues pour les expériences de déshydratation du ternaire méthanol-DMC-eau (PV25 à PV28).....	169
Tableau III-20. Conditions initiales des déshydratations réalisées sur les solutions ternaires 1,2-propanediol-PC-eau (PV29 à PV32).....	170
Tableau III-21. Gradient de pression et perméance des trois composés 1,2-propanediol, PC et eau pour les expériences PV29 à PV32.....	171
Tableau III-22. Conditions expérimentales des déshydratations de solutions avec présence de CO ₂ (PV10, PV33 et PV34)	174
Tableau IV-1. Comparaison des conversions et sélectivités obtenues par Li et al. avec les différents réacteurs et membranes	179

Tableau IV-2. Consommation énergétique des quatre colonnes de distillation du procédé simulé par Kuenen et al. (Kuenen et al., 2016)	182
Tableau IV-3. Conditions des expériences de couplage réaction/pervaporation avec l'éthanol	184
Tableau IV-4. Liste des variables utilisées pour effectuer le bilan matière du couplage réaction/pervaporation.....	189
Tableau IV-5. Conditions initiales utilisées pour la modélisation du couplage.....	190
Tableau IV-6. Loi de vitesse et paramètres utilisés pour modéliser la cinétique de la réaction de synthèse de DEC	190
Tableau IV-7. Calculs des débits d'eau, de DEC et d'éthanol à travers la membrane pour les cas RPV1 et RPV2 (modélisation 1 et 2).....	193
Tableau IV-8. Formules permettant le calcul des débits d'eau, de 1,2-propanediol et de carbonate de propylène à travers la membrane	208
Tableau IV-9. Loi de vitesse et paramètres utilisés pour modéliser la cinétique de la réaction de synthèse de carbonate de propylène.....	208
Tableau IV-10. Coefficients NRTL modifiés utilisés pour modéliser les binaires du mélange éthanol-DEC-eau	211
Tableau IV-11. Coefficients permettant de calculer les coefficients de Henry du CO ₂ avec l'éthanol, le DEC et l'eau	213
Tableau IV-12. Temps de réaction et conversions de l'éthanol en DEC pour les cinq cas d'étude utilisés pour la simulation.....	216
Tableau IV-13. Paramètres obtenus par simulation sous Aspen pour le cas d'une réaction à 29 % de conversion	217
Tableau IV-14. Paramètres utilisés pour les deux distillations.....	218
Tableau IV-15. Conditions des 5 cas d'étude	220
Tableau IV-16. Energie nécessaire pour les étapes de séparations pour les différents cas d'études	221

Nomenclature

a_i	Activité chimique du composé i
A	Aire de la membrane (m^2)
A_i	Facteur pré-exponentiel pour le composé i
C_0	Concentration standard (mol/L)
C_p^i	Capacité calorifique du composé i (J/mol/K)
$\Delta_r C_p$	Différence des capacités calorifiques des produits et des réactifs intervenant dans la réaction r (J/mol/K)
D_i	Coefficient de diffusion du composé i dans la membrane (m^2/s)
E_a	Energie d'activation (kJ/mol)
F_{obj}	Fonction objectif
$\Delta_r G$	Energie libre de Gibbs de réaction (kJ/mol)
$\Delta_r G^0$	Energie libre de Gibbs aux conditions standards (kJ/mol)
$\Delta_r G_T^0$	Energie libre de Gibbs dépendant de la température (kJ/mol)
$\Delta_f H_i^0$	Enthalpie de formation du composé i (kJ/mol)
$\Delta_r H^0$	Enthalpie de réaction aux conditions standards (kJ/mol)
$\Delta_r H_T^0$	Enthalpie de réaction dépendant de la température (kJ/mol)
He	Constante de Henry (-)
J_i	Flux massique du composé i à travers la membrane (g/h/m ²)
k	Constante cinétique
k_0	Facteur pré-exponentiel
K_{eq}	Constante d'équilibre thermodynamique de la réaction
K_i	Constante de sorption du composé i (mol/m ³ /Pa)
l	Epaisseur de la membrane (m)
m_i	Masse du composé i (g)
M_i	Masse molaire du composé i (g/mol)
n_i	Quantité de moles du composé i (mol)
P	Pression totale (bar)
P^{sat}	Pression de vapeur saturante (bar)
P_0	Pression standard (1 bar)
P_c	Pression critique (bar)

P_{cell}	Pression dans la cellule (bar)
P_i, p_i	Pression partielle du composé i (bar)
Pe_i	Perméabilité de la membrane pour le composé i (barrer)
Pe_i/l	Perméance de la membrane pour le composé i (gpu)
Q_r	Coefficient de réaction
Q_i^{pm}	Débit du composé i à travers la membrane (mol/h)
r	Vitesse de la réaction (mol/L/h)
R	Constante des gaz parfaits (8,314 J/mol/K)
S_i^0	Entropie du composé i (J/mol/K)
$\Delta_r S^0$	Entropie de la réaction aux conditions standards (J/mol/K)
$\Delta_r S_T^0$	Entropie de la réaction dépendant de la température (J/mol/K)
t	Durée de l'expérience (h)
T	Température (K)
T_c	Température critique (K)
T_r	Température dans la cellule (K)
v	Volume molaire (m ³ /mol)
x	Solubilité du CO ₂ (-)
x_i	Titre molaire du composé i dans le liquide (-)
y_i	Titre molaire du composé i dans le gaz (-)

Lettres grecques

$\alpha_{A/B}$	Sélectivité de la pervaporation du composé A par rapport à B
β	Sélectivité simple de la pervaporation
γ_i	Coefficient d'activité du composé i
δ	Incertitude
θ_i	Fraction de sites actifs occupés par le composé i
ν_i	Coefficient stœchiométrique du composé i
ω	Facteur acentrique
ω_i	Titre massique du composé i

Exposants pour le nombre de moles

c	consommées
-----	------------

<i>Eq</i>	à l'équilibre
<i>f</i>	finale
<i>i</i>	initiale
<i>inj</i>	injectées
<i>pm</i>	dans le perméat
<i>p</i>	produites
<i>r</i>	dans le réacteur
<i>sol</i>	solubilisées

Molécules

1,2-PPD	1,2-propanediol
CO ₂	Dioxyde de carbone
DEC	Carbonate de diéthyle
DMC	Carbonate de diméthyle
EtOH	Ethanol
H ₂ O	Eau
MeOH	Méthanol
NIPU	Non-isocyanate-polyuréthane
PC	Carbonate de propylène

Introduction générale

L'humanité doit aujourd'hui faire face à trois défis majeurs : la croissance démographique, l'atténuation des ressources et le dérèglement climatique. Ces problématiques, au cœur de tous les débats depuis quelques années, amènent les chercheurs du monde entier à travailler sur des thématiques environnementales. Certains essaient de comprendre les causes, d'autres travaillent sur des projections futures avec différents scénarios plus ou moins optimistes, et les derniers tentent de trouver des solutions pour limiter la catastrophe climatique qui s'annonce. Il n'y a malheureusement pas de solutions miracles, c'est la mutualisation de toutes ces recherches qui permettra de mettre en place des solutions efficaces.

Au sein du laboratoire LSPC (Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques) dans lequel s'est déroulée cette thèse, les sujets portant sur des thématiques environnementales sont nombreux et variés : utilisation du chauffage sous micro-onde (Polaert et al., 2018), gazéification et pyrolyse de la biomasse (Mohabeer, 2018), synthèse de bio polyuréthane (Cai et al., 2017), additifs verts du diesel (Diop et al., 2019). Le génie des procédés est une discipline clé qui doit permettre d'éclairer les entreprises sur leur choix en matière d'environnement.

Une des thématiques qui prend de plus en plus d'ampleur au vu de la situation actuelle est la réduction des émissions de CO₂. En effet, avec 34 Gt émises chaque année, le CO₂ est le gaz à effet de serre le plus émis dans l'atmosphère. Son impact sur le réchauffement climatique est donc très important et ses émissions ne font qu'augmenter depuis l'ère industrielle. Face à l'accélération de cette prise de conscience, les recherches se multiplient afin de trouver des solutions pour réduire ces émissions. Dans un premier temps, un travail en amont des émissions est nécessaire en diminuant la consommation d'énergie, en améliorant l'efficacité énergétique des équipements ou en utilisant plus d'énergies renouvelables. Cependant, la plupart des émissions ne seront pas éliminées par ces méthodes. Le CO₂ présent dans les fumées industrielles peut alors être capté et purifié afin d'être stocké. De nombreuses solutions viables permettant le captage du CO₂ ont été développées. Au sein du laboratoire, un pilote a été étudié et testé pour la captage de CO₂ en postcombustion (Aouini, 2012). L'objectif était le traitement de fumées issues de l'incinérateur de déchets dangereux de Sandouville (SEDIBEX). Le stockage de ce CO₂ dans des aquifères marins ou des puits d'hydrocarbures asséchés permettrait alors de stocker des quantités de CO₂ estimées à plus de 10 000 Gt (IEA, 2014). Le stockage

du CO₂, bien qu'étant une méthode indispensable pour réduire les émissions, n'est pas la seule voie d'étude.

Au lieu de voir le CO₂ comme un déchet à enfouir, certains chercheurs ont commencé à explorer les possibilités d'utilisation du CO₂. Dans ce cas, le CO₂ est vu comme une matière première, une ressource abondante permettant la synthèse de nombreuses molécules. Cependant, comme nous le verrons dans le chapitre I de ce travail, le potentiel d'utilisation du CO₂ dans ces réactions représente une portion négligeable par rapport aux capacités de stockage. L'objectif de la valorisation du CO₂ est donc différent de celui du stockage. Il s'agit de travailler sur une chimie de substitution en utilisant une molécule très abondante et dont l'utilisation n'aura pas d'effet néfaste sur l'environnement. L'idée est alors de trouver des voies de synthèse utilisant du CO₂ et permettant le remplacement des synthèses réalisées à partir de dérivés du pétrole. En effet, l'utilisation du pétrole cause de plus en plus de problèmes sur les plans environnemental, géopolitique et économique. La valorisation du CO₂ se place ainsi dans une logique d'économie circulaire. Les exemples de réactions de valorisation du CO₂ sont nombreux, et certains ont été étudiés au sein du laboratoire LSPC. Par exemple, un partenariat avec Veolia a permis l'étude de la synthèse de carbonates organiques à partir d'époxydes (Contreras Moreno, 2016). Le projet européen GENCOMM s'intéresse aux réactions associant le CO₂ et l'hydrogène synthétisé à partir de ressources renouvelables (GENCOMM). Une équipe du laboratoire faisant partie de ce projet s'intéresse à la synthèse de méthane et de méthanol par cette voie (Alrafeï et al., 2019). Les différentes voies possibles de valorisation seront détaillées dans le Chapitre I.

C'est dans ce contexte de réduction des émissions de CO₂ et de limitation de l'utilisation de produits issus du pétrole que s'inscrit ce travail de thèse cofinancé par l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et la région Normandie. L'objectif est de travailler sur une réaction de valorisation du CO₂ utilisant des réactifs issus de la biomasse. Après un travail bibliographique sur les réactions de valorisation du CO₂, la synthèse des carbonates organiques à partir d'alcools et de CO₂ a été choisie. Les carbonates produits peuvent être linéaires ou cycliques comme montrés sur la Figure 0-1. De par leur faible toxicité et leurs bonnes propriétés physico-chimiques, les utilisations potentielles des carbonates organiques sont nombreuses (solvants organiques, monomères pour la synthèse de polycarbonates, additifs pour les carburants). Cette synthèse à partir de CO₂ et d'alcools permettrait de remplacer la synthèse classique basée sur l'utilisation du phosgène, toxique et dangereux.

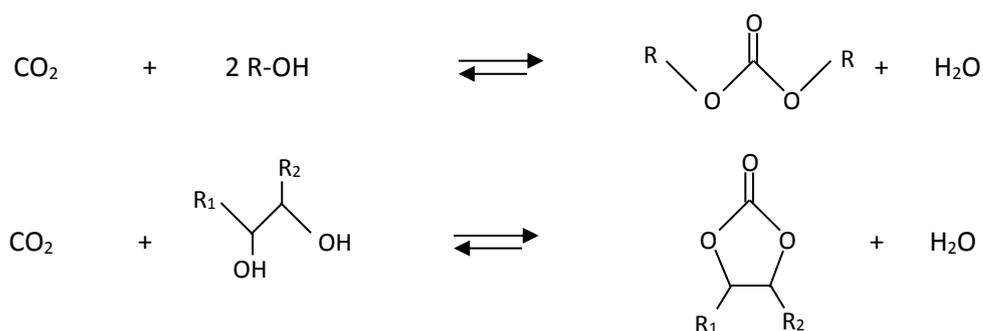


Figure 0-1. Schéma des synthèses de carbonates organiques linéaires et cycliques

De nombreux catalyseurs ont été testés sur cette réaction (Kindermann et al., 2017). Cependant, les rendements obtenus sont très faibles car cette réaction est limitée par un équilibre thermodynamique. Les informations sur la thermodynamique et la cinétique de cette réaction sont quasiment inexistantes dans la littérature. Pourtant, ces données sont essentielles pour comprendre les limites de la réaction et pouvoir les contourner. Les objectifs de cette thèse sont donc dans un premier temps de travailler sur les aspects thermodynamique et cinétique de la réaction puis de développer un procédé permettant l'amélioration des rendements. La technique de pervaporation a été choisie pour déplacer l'équilibre thermodynamique. Ce procédé utilise une membrane dense hydrophile qui permet de séparer les molécules d'eau produites au cours de la réaction afin de déplacer l'équilibre et ainsi améliorer les rendements en carbonates. Très peu de recherches ont été effectuées sur l'association de cette réaction avec la pervaporation. De nombreuses expériences ont donc dû être réalisées au laboratoire pour vérifier la viabilité de ce couplage.

Ce travail se décompose en quatre chapitres :

- Le premier chapitre détaille le travail bibliographique réalisé sur les réactions de valorisation du CO_2 ayant permis le choix de la réaction d'étude. Les réactions de valorisation chimiques du CO_2 sont décrites en mettant en avant celles qui utilisent le plus de composés biosourcés et le moins de produits toxiques. L'intérêt de la réaction de carbonatation des alcools y est également démontré.
- Le chapitre II est consacré à l'étude de la réaction. Deux exemples sont étudiés : la synthèse de carbonate de diéthyle et celle de carbonate de propylène. Les équilibres thermodynamiques des réactions sont étudiés expérimentalement pour la première fois et comparés aux données théoriques de la littérature. Une modélisation cinétique est réalisée en se basant sur différents mécanismes proposés dans la littérature.

- Dans le chapitre III, le choix de l'utilisation de la pervaporation pour déplacer l'équilibre réactionnel est expliqué. La pervaporation est alors définie et les résultats de l'étude de la déshydratation de différentes solutions modèles sont détaillés. L'influence de différents paramètres comme la concentration de l'eau, celle du carbonate, la température ou la pression au-dessus de la membrane est étudiée afin de conclure sur la viabilité de l'utilisation de cette technique dans notre cas d'étude.
- Le couplage de la réaction et de la pervaporation est étudié dans le dernier chapitre sous différentes formes. Les résultats expérimentaux permettant l'amélioration effective des rendements sont présentés dans une première partie. Une modélisation est ensuite réalisée pour montrer l'influence de différents paramètres sur les conversions. Enfin, une simulation du procédé sous le logiciel Aspen Plus® est réalisée afin de faire une première estimation de la consommation énergétique des étapes de séparation.

Chapitre I. Etat de l'Art

L'objectif principal de cette thèse est de travailler sur une réaction de synthèse utilisant le CO₂ et le maximum de produits biosourcés. Dans ce premier chapitre, le choix de la réaction est expliqué. Dans un premier temps, le contexte de l'étude sera détaillé en explicitant l'impact du CO₂ sur le réchauffement climatique et en rappelant les enjeux de l'utilisation du pétrole. La différence entre les solutions de stockage et les solutions de valorisation du CO₂ sera également précisée. Ensuite, les différentes voies de valorisation chimiques du CO₂ seront détaillées en mettant en avant celles qui utilisent le plus de produits biosourcés et le moins de produits toxiques ou dangereux. Le choix de la synthèse de carbonates organiques à partir d'alcools et de CO₂ sera alors expliqué dans une dernière partie.

I.1. Contexte de l'étude

I.1.1. Le CO₂ : le gaz à effet de serre le plus émis dans l'atmosphère

Depuis l'ère préindustrielle en 1880, la température moyenne à la surface de la Terre a déjà augmenté de 1 °C. Comme on peut le voir sur la Figure I-1 (NASA's Goddard Institute for Space Studies (GISS)), cette croissance est exponentielle. Si nous ne changeons rien à nos modes de vie, cette augmentation de température pourrait atteindre + 5,5 °C d'ici 2100 (GIEC, 2014).

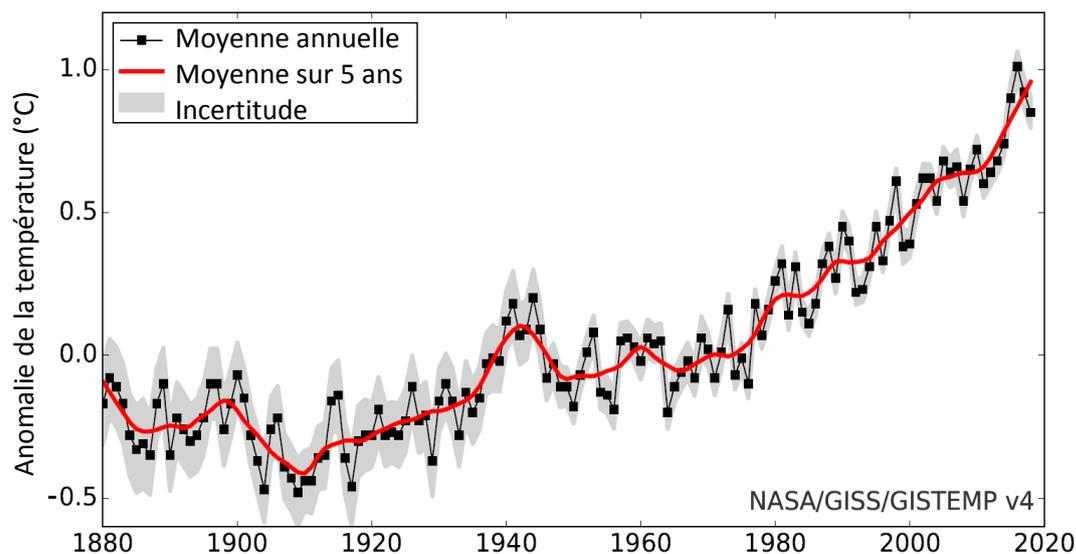


Figure I-1. Evolution de la température moyenne à la surface de la Terre. Données de la NASA's Goddard Institute for Space Studies (GISS)

A chaque élévation de la température de 1 °C, les conséquences sur l'environnement sont catastrophiques. Ainsi, une élévation de + 4 °C conduirait à une augmentation du niveau de la mer de 100 cm, et une diminution de moitié de la quantité d'eau potable disponible (Figure I-2) (World Bank). D'autres bouleversements climatiques mondiaux seraient à prévoir comme la fonte totale de l'arctique, des vagues de chaleur, des sécheresses, des pluies diluviennes... Les impacts sur la biodiversité, sur les ressources en eau potable, ou encore sur la production alimentaire seront nombreux et renforceront les inégalités sociales et économiques au niveau de la planète.

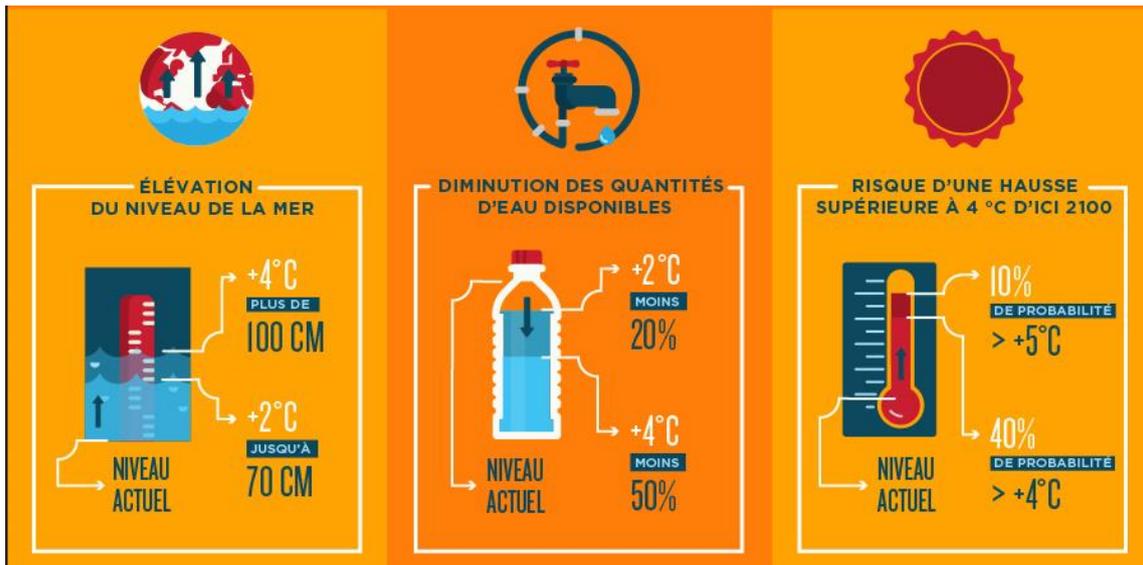


Figure I-2. Impact de l'élévation de la température sur l'élévation du niveau de la mer et sur la diminution des ressources en eau potable (World Bank)

Pour limiter ces impacts, l'augmentation de la température mondiale ne doit pas excéder les + 2 °C. Un récent rapport du GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) suggère qu'il serait même préférable qu'elle ne dépasse pas + 1,5 °C comme le montre la Figure I-3 qui compare les conséquences d'une limitation d'une élévation à +1,5 °C par rapport à + 2 °C ou + 3 °C (GIEC, 2018).

Limiten le réchauffement global à +1,5 °C, c'est :



Figure I-3. Impact de la limitation du réchauffement global à + 1,5 °C (GIEC, 2018)

L'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère, due à une croissance économique et démographique forte, est la cause principale de cette hausse de température. 78 % de cette hausse est due à l'usage de combustibles fossiles et à l'industrie. Pour rester sous la barre des + 2 °C, il faudrait au moins réduire de 40 à 70 % nos émissions de gaz à effet de serre d'ici 2050, et atteindre des niveaux d'émissions proches de 0 en 2100 (GIEC, 2014). Le CO₂ est

le gaz à effet de serre le plus émis dans l'atmosphère, puisqu'il représente 76 % des émissions avec 34 Gt émises chaque année (IFPEN, 2016). Depuis les années 1990, les émissions de CO₂ ont augmenté de plus de 50 %, comme le montre la Figure I-4 (IEA, 2015). Les principaux secteurs émetteurs sont la production d'énergie, l'industrie et le transport.

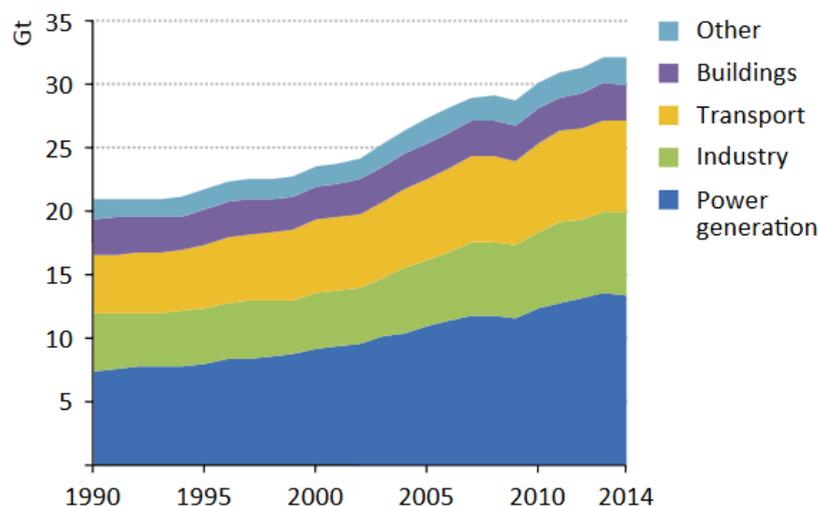


Figure I-4. Sources d'émissions du CO₂ (IEA, 2015)

Pour limiter le réchauffement climatique, des accords doivent être pris au niveau mondial. En effet, même si tous les pays n'émettent pas autant de gaz à effet de serre, les conséquences sont visibles sur toute la planète. Lors du sommet de Rio en 1992, la convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques (CCNUCC) est créée, regroupant 197 pays. Depuis, la COP (Conférence des Parties) réunit chaque année l'ensemble des représentants des pays signataires de la CCNUCC. Lors de la COP21 de Paris en 2015, un accord universel sur le climat fixe des objectifs de limitation de l'élévation de la température terrestre bien en-dessous des + 2 °C. Pour rester en-dessous de cette limite, un objectif de neutralité carbone d'ici 2050 est fixé. Cet accord est alors ratifié par 195 pays (ADEME, 2019).

I.1.2. Les solutions pour réduire les émissions de CO₂

L'Agence Internationale de l'Energie admet que plusieurs solutions de réduction des émissions devront être mises en place pour réduire significativement les émissions de CO₂ (IEA, 2015) (Figure I-5). Il est nécessaire de travailler en amont des émissions pour limiter leur production en réalisant des économies d'énergie, en utilisant les énergies renouvelables ou encore en améliorant l'efficacité énergétique des équipements. Ces solutions permettront de réduire les émissions mais pas de les supprimer complètement.

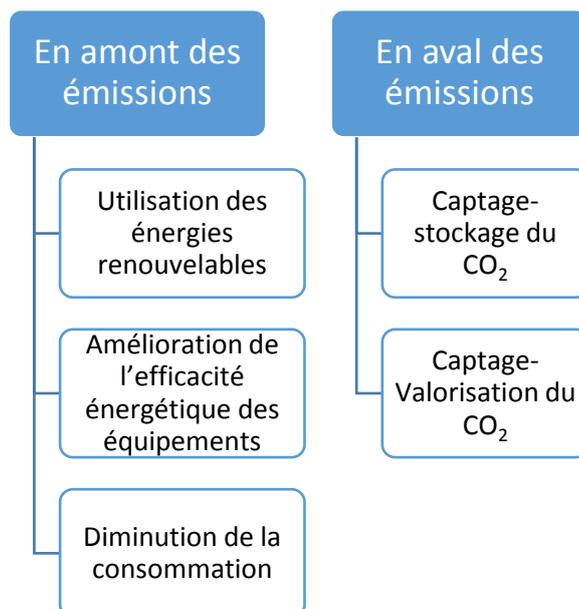


Figure I-5. Solutions à mettre en place pour diminuer les émissions de CO₂

Une solution principale existe pour éviter d'émettre dans l'atmosphère le CO₂ produit : le captage-stockage, CCS (*Carbon Capture and Storage*). En parallèle, le captage-valorisation du CO₂, CCU (*Carbon Capture and Utilisation*), s'est développé. L'objectif est alors de transformer le CO₂ en un produit d'intérêt. Ces deux voies sont à différencier car elles n'ont pas la même finalité. La Figure I-6 représente un schéma explicatif montrant la différence entre les deux voies.

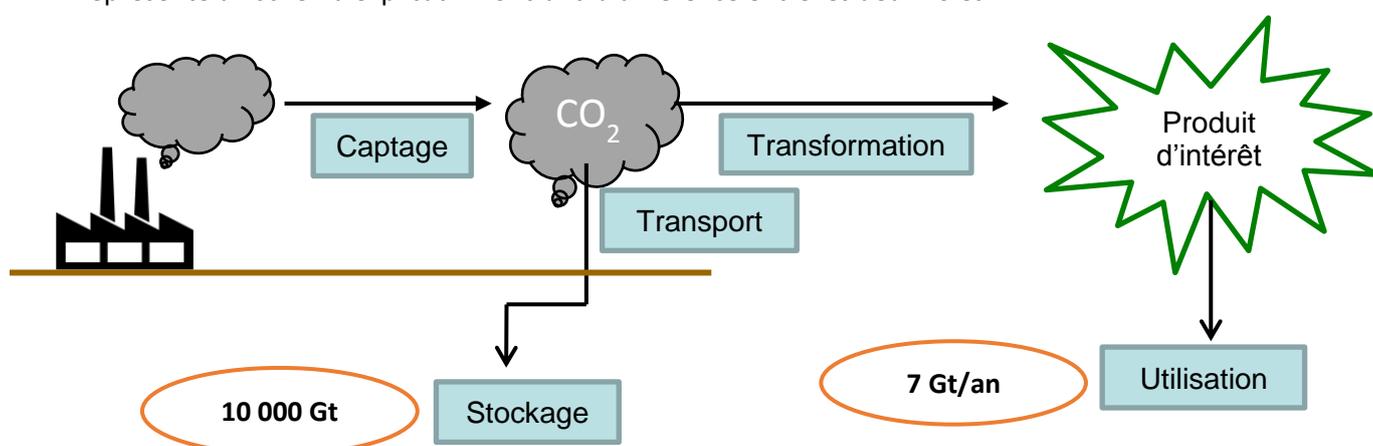


Figure I-6. Schéma explicatif de la différence entre le captage-stockage (CCS) et le captage-valorisation du CO₂ (CCU)

Le captage du CO₂ est la première étape commune pour ces deux procédés, elle permet la purification du CO₂ des fumées industrielles. Les trois principales techniques de captage sont représentées sur la Figure I-7 : la postcombustion, la précombustion et enfin l'oxycombustion. La postcombustion est la plus développée, elle permet d'extraire le CO₂ en utilisant des colonnes de lavage avec des amines. Le principal frein au développement de cette technique est l'utilisation de solvants pouvant corroder les unités, et dont la régénération est très énergivore. Une autre solution est de réaliser cette séparation à l'aide d'une membrane. Une analyse récente du cycle de vie de ce procédé met en avant les avantages de cette technique au niveau environnemental (Giordano et al., 2018). L'objectif de l'oxycombustion est d'augmenter la teneur en CO₂ dans les fumées de combustion, en brûlant le carburant non pas avec de l'air, mais avec de l'oxygène. La précombustion permet de convertir le combustible fossile en gaz de synthèse (CO + H₂). Cette technique semble très intéressante puisqu'elle produit également de l'hydrogène, hautement valorisable. Cependant, son coût reste un frein à son développement. (IEA, 2014; INERIS, 2010).

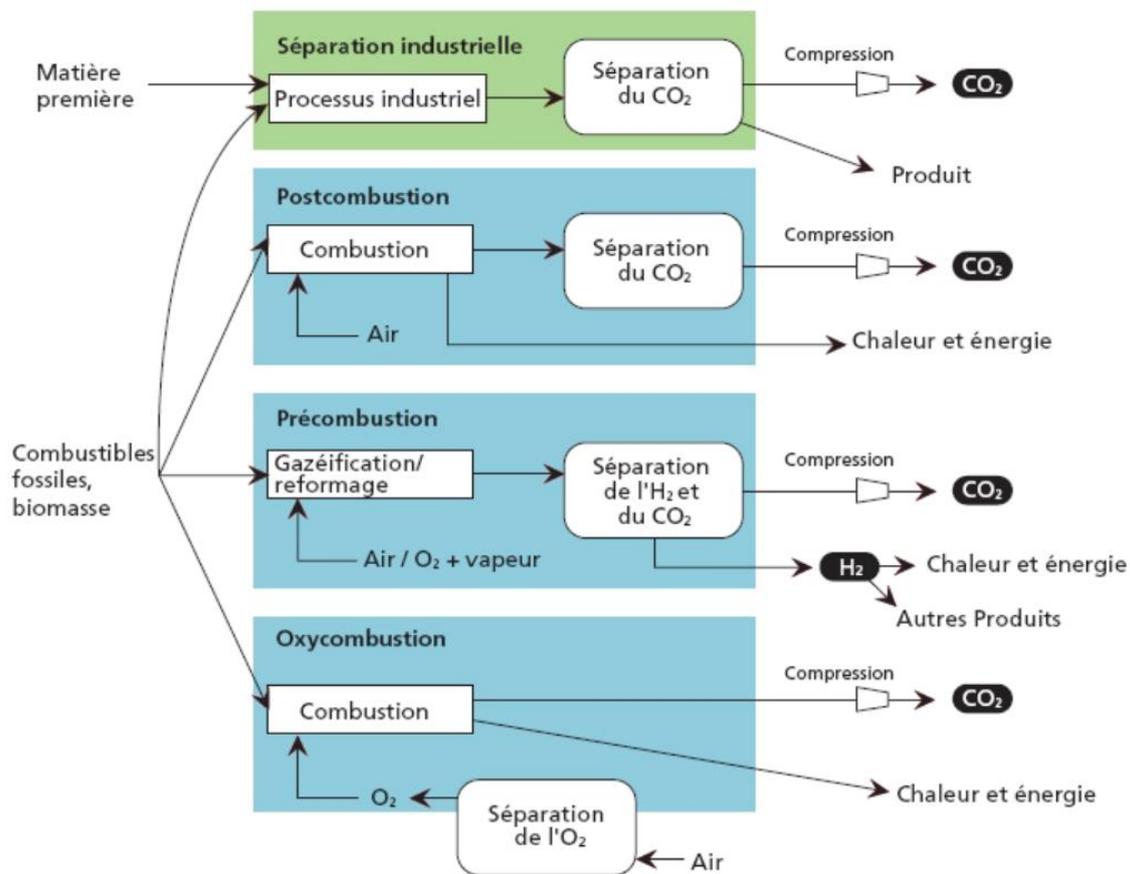


Figure I-7. Les procédés de captage (INERIS, 2010)

Lors du captage-stockage, le CO₂ doit ensuite être transporté et stocké. De nombreux sites géologiques de stockage de CO₂ potentiels ont été recensés dans le monde comme les aquifères salins profonds, les gisements d'hydrocarbures épuisés ou les veines de charbons inexploitées. La quantité

de CO₂ potentiellement stockable dans ces lieux est supérieure à 10 000 Gt ce qui pourrait permettre de stocker une quantité de CO₂ supérieure à celle qui doit disparaître au 21^{ème} siècle (IEA, 2014). Le stockage géologique du CO₂ est donc une méthode indispensable pour réduire de manière significative les émissions de CO₂. L'IEA estime qu'en 2050, 8 Gt de CO₂ par an pourront être stockées grâce à cette technique, ce qui correspond au sixième de la quantité de CO₂ qui doit être réduit d'ici 2050 (IEA, 2013).

La valorisation du CO₂ consiste soit à utiliser le CO₂ directement, soit à le transformer par des moyens chimiques ou biologiques pour former un produit d'intérêt. Dans ce cas, le CO₂ n'est plus vu comme un déchet qu'il faut enfouir mais comme une source de carbone. La quantité de CO₂ réellement utilisable est bien plus faible que celle stockée dans le cas du stockage. Dans les estimations les plus optimistes, 7 Gt/an pourraient être utilisées d'ici 2030 soit environ 15 % du CO₂ émis (Global CO₂ Initiative, 2016).

Les objectifs du stockage géologique du CO₂ et de la valorisation du CO₂ sont différents et il est important de ne pas les confondre comme le rappellent Bruhn et al. (Bruhn et al., 2016). En effet, la quantité de CO₂ susceptible d'être stockée étant très élevée, il s'agit d'une technique reconnue comme pouvant réduire une large part des quantités de CO₂ présentes dans l'atmosphère. Au contraire, l'utilisation du CO₂ concerne une quantité de CO₂ bien plus faible. L'objectif de cette voie est d'utiliser le CO₂ comme une source de carbone en remplacement des sources de carbone fossile conventionnelles. De plus, dans le cas de la valorisation du CO₂, celui-ci n'est stocké que temporairement et réémis dans l'atmosphère à la fin de vie du produit synthétisé. La durée de ce stockage sera donc de l'ordre de la semaine pour les carburants, de l'ordre de l'année pour les polymères et de plusieurs décennies pour les ciments. Une analyse de cycle de vie est indispensable pour vérifier que la voie de synthèse améliore effectivement l'empreinte environnementale du produit (ADEME, 2014a). La valorisation du CO₂ se différencie également du stockage par la valeur ajoutée positive qu'elle apporte. En effet, la valeur ajoutée du captage-stockage est négative en raison du coût important de cette étape. Dans le cas de la valorisation, il peut être positif en prenant en compte le coût économisé comparé à l'utilisation de matière première fossile.

Le stockage et la valorisation du CO₂ n'ont donc pas la même visée et ne sont pas concurrents mais complémentaires. Le premier est indispensable pour diminuer la présence de CO₂ dans l'atmosphère, le second permettra de trouver une alternative à l'utilisation de carbone fossile.

I.1.3. Les ressources fossiles

La Figure I-8 représente la répartition de l'utilisation du pétrole et du gaz naturel dans différents secteurs (IEA, 2018). Le pétrole est principalement utilisé dans le transport alors que le gaz naturel est plus utilisé dans le secteur énergétique. La pétrochimie est dépendante des énergies fossiles, elles représentent 14 % de l'utilisation du pétrole et 8 % de l'utilisation du gaz naturel. Les produits chimiques synthétisés sont omniprésents dans nos objets du quotidien comme le montre la Figure I-9 (IEA, 2018).

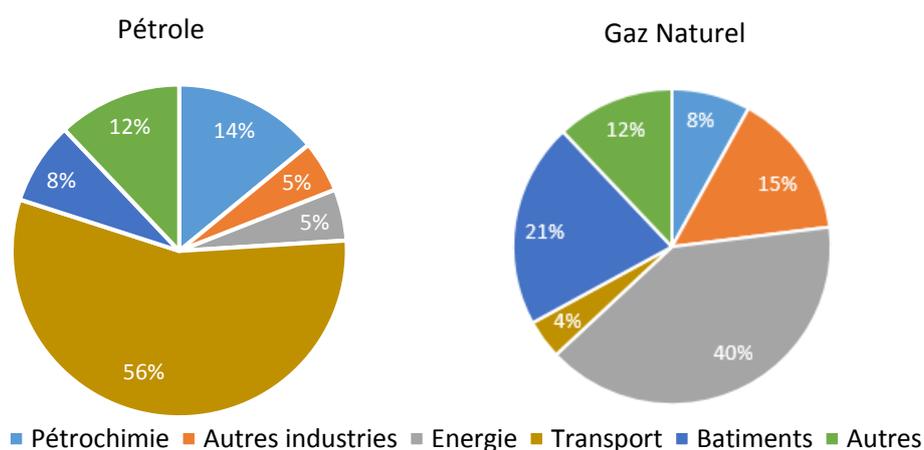


Figure I-8. Répartition de l'utilisation du pétrole et du gaz naturel (IEA, 2018)

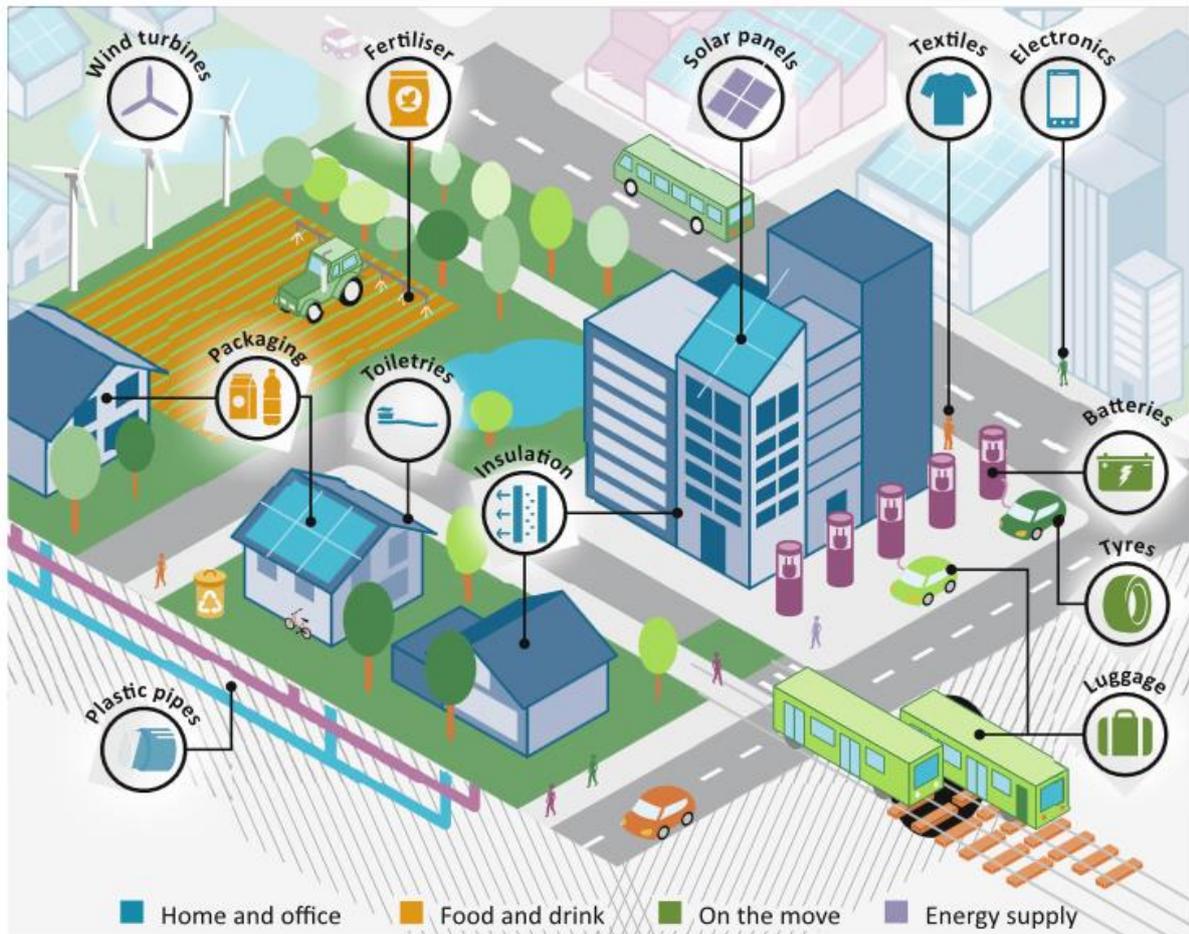


Figure I-9. Les diverses utilisations des produits chimiques dans la société moderne (IEA, 2018)

Le pétrole utilisé massivement depuis les années 1950 présente cependant de nombreux inconvénients. Il s'agit d'une ressource fossile épuisable et non renouvelable, cette énergie n'est donc pas infinie et s'épuisera si nous continuons à l'exploiter. Cet épuisement des ressources oblige les grands groupes pétroliers à chercher les gisements d'hydrocarbures toujours plus loin et toujours plus profond. Ces recherches et ces forages ne sont pas sans conséquence sur l'environnement et sur le prix du pétrole qui ne cesse de fluctuer (Baffes et al., 2015). De plus, le pétrole n'est pas réparti de manière équitable sur toute la planète, les pays les plus producteurs sont le Venezuela, l'Arabie Saoudite, le Canada, l'Irak et l'Irak. Cette répartition inégale des ressources provoque une dépendance des pays utilisateurs et est source de nombreux conflits (Lujala, 2010; Singh et al., 2014). L'extraction, le transport et l'utilisation du pétrole ont également des effets néfastes sur l'environnement. Si on prend l'exemple du CO₂, une étude de 2011 estime la quantité maximum d'énergie fossile utilisable pour rester sous la barre des + 2 °C (Carbon Tracker, 2011). Entre 2000 et 2050, le budget carbone est alors de 886 Gt de CO₂. En prenant en compte les émissions faites entre 2000 et 2011, il ne reste plus que 565 Gt de CO₂. Les réserves d'énergies fossiles connues représentent à elles seules 2795 Gt de

CO₂. La comparaison entre les deux est schématisée sur la Figure I-10. Si on veut rester sous la barre des + 2 °C, nous ne devons donc pas utiliser tout le pétrole restant sur Terre (Carbon Tracker, 2011).

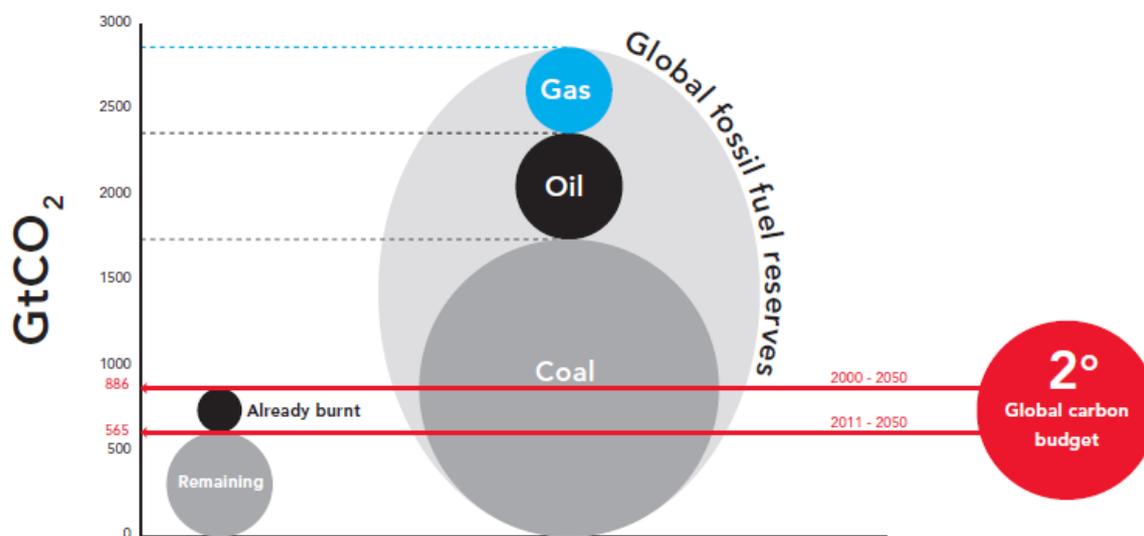


Figure I-10. Comparaison du budget carbone d'ici 2050 et des émissions potentielles de CO₂ dues aux réserves d'énergies fossiles

Pour toutes ces raisons, il est primordial de trouver des alternatives à l'utilisation des énergies fossiles. L'ADEME met en avant les enjeux et les impacts d'un passage à une énergie 100 % basée sur les énergies renouvelables d'ici 2050 (ADEME, 2016). Des solutions doivent également être trouvées pour synthétiser les produits chimiques à partir de biomasse. En 2011, l'ADEME estime que 8 % des produits chimiques sont synthétisés à partir de biomasse (ADEME, 2011). Cette proportion doit croître pour synthétiser plus de molécules plateformes d'ici 2050 afin de pouvoir s'affranchir de l'utilisation de pétrole.

C'est dans ce contexte de réduction des émissions de CO₂ et de limitation de l'utilisation de produits issus du pétrole que s'inscrit cette thèse. Nous avons souhaité travailler sur une réaction de valorisation du CO₂ qui utilise un maximum de produits biosourcés. L'objectif est alors de synthétiser des molécules à partir de CO₂ et de produits biosourcés afin de remplacer la synthèse classique réalisée à partir de produits pétrosourcés. Dans la prochaine partie, les différentes voies de valorisation du CO₂ seront détaillées et le choix d'étude de la réaction sera expliqué en prenant en compte ce contexte.

I.2. Valorisation du CO₂

I.2.1. Les voies de valorisation du CO₂

Aujourd'hui, 207 Mt/an de CO₂ sont utilisées dans la synthèse de produits chimiques et environ 40 Mt/an dans l'industrie pétrolière, ce qui représente seulement 0,6 % du CO₂ émis annuellement (ADEME, 2010; Aresta et al., 2016). Une grande partie du CO₂ est utilisée pour la synthèse d'urée et de carbonates inorganiques. Les différentes voies de valorisation du CO₂ peuvent être classées en trois catégories représentées sur la Figure I-11 : les valorisations non réactionnelles, biologiques ou chimiques (ADEME, 2010).

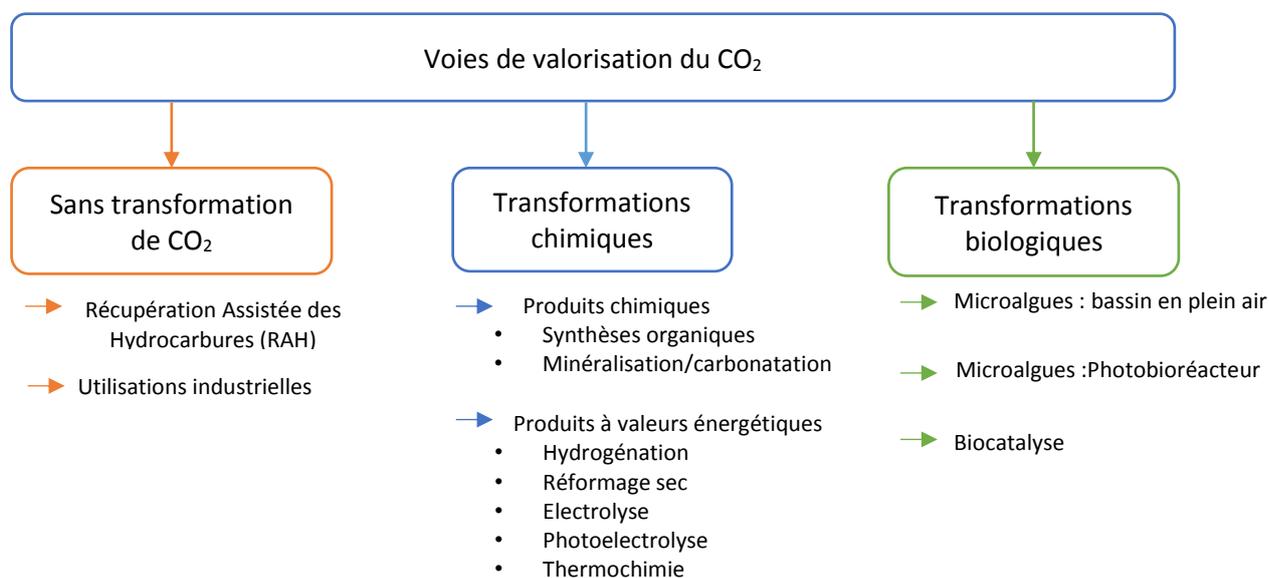


Figure I-11. Les trois voies de valorisation du dioxyde de carbone (ADEME, 2010)

La valorisation sans transformation : Aujourd'hui, 50 Mt de CO₂ sont utilisées annuellement sans transformation. En effet, le dioxyde de carbone peut être utilisé dans l'industrie sans transformation comme gaz inerte, gaz réfrigérant ou agent neutralisant mais également dans l'industrie pétrolière pour la récupération assistée des Hydrocarbures. Dans ce cas, le CO₂ est injecté dans les réservoirs de pétrole pour améliorer la récupération des hydrocarbures de 10 à 30 %. Pour l'instant la plupart des projets utilisent du CO₂ d'origine naturelle (gisements de CO₂), mais l'utilisation de CO₂ issu de fumées industrielles se développe notamment aux Etats-Unis et en Chine (ADEME, 2010).

Les transformations biologiques : Ces méthodes visent à transformer le CO₂ en biomasse grâce à des algues ou des microalgues. Cette biomasse est ensuite utilisée pour synthétiser des produits à haute valeur ajoutée (polyols, polymères, iso cyanates, plastiques) ou des biocarburants. L'avantage principal de cette technique est l'utilisation de l'énergie solaire : la consommation

énergétique est donc très faible et les bilans environnementaux sont bons. La technique la plus avancée est celle des bassins en plein air, elle est économiquement viable mais elle doit faire face à des problématiques sur l'acceptabilité du public. En effet, cette technique nécessite la conversion d'espaces naturels en bassins.

Les transformations chimiques : Comme le montre la Figure I-11, il existe de nombreuses voies de transformations chimiques du CO₂. Elles permettent de synthétiser des produits chimiques ou des produits à fortes valeurs énergétiques. La durée de séquestration du CO₂ dépend des produits synthétisés. Cette durée sera ainsi plus faible pour les produits à des fins énergétiques que pour les produits chimiques.

Dans la suite de cette partie, les voies de valorisation chimiques du CO₂ seront détaillées.

1.2.2. Les valorisations chimiques

La valorisation chimique du CO₂ représente un véritable défi. D'un côté, les bénéfices pourraient être considérables car il s'agit de synthétiser une molécule à fort intérêt à partir d'un déchet. De l'autre côté, le CO₂ est inerte et ses transformations chimiques ne sont pas favorables thermodynamiquement. En effet, il s'agit de la molécule la plus stable thermodynamiquement par rapport aux espèces neutres possédant des atomes de carbone. Son énergie libre de Gibbs est une des plus élevées ($\Delta G_f^0 = -394,4$ kJ/mol), comme montré sur la Figure I-12 (Aresta et al., 2016).

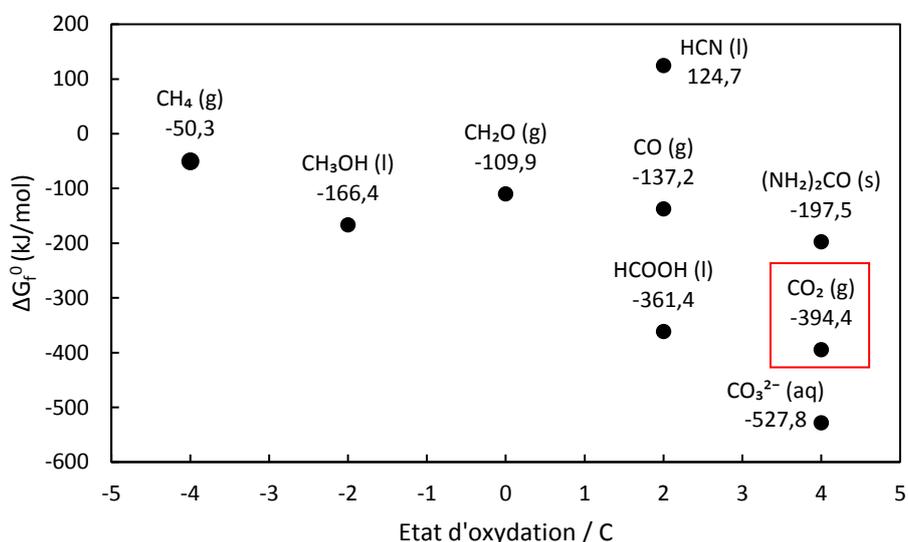


Figure I-12. Energie libre de Gibbs en condition standard des espèces contenant un atome de carbone en fonction de l'état d'oxydation (Aresta et al., 2016)

Plusieurs stratégies sont donc mises en place pour augmenter les rendements (Olajire, 2013) :

- Utiliser des matières premières avec une forte énergie comme l'hydrogène.
- Choisir une molécule cible avec une faible énergie comme les carbonates organiques.

- Déplacer l'équilibre vers la formation du produit en soutirant un composé.
- Utiliser une énergie renouvelable.

Cette problématique est mise en avant dans la Figure I-13 (ADEME, 2014a). Les différentes voies de synthèses sont représentées en fonction du degré d'oxydation du produit. Deux types de réactions sont visibles : les fonctionnalisations du CO_2 où l'état d'oxydation du carbone reste le même, et la réduction du CO_2 , qui amène à des molécules avec un état plus riche en énergie. Certaines réactions permettent de combiner les deux techniques.

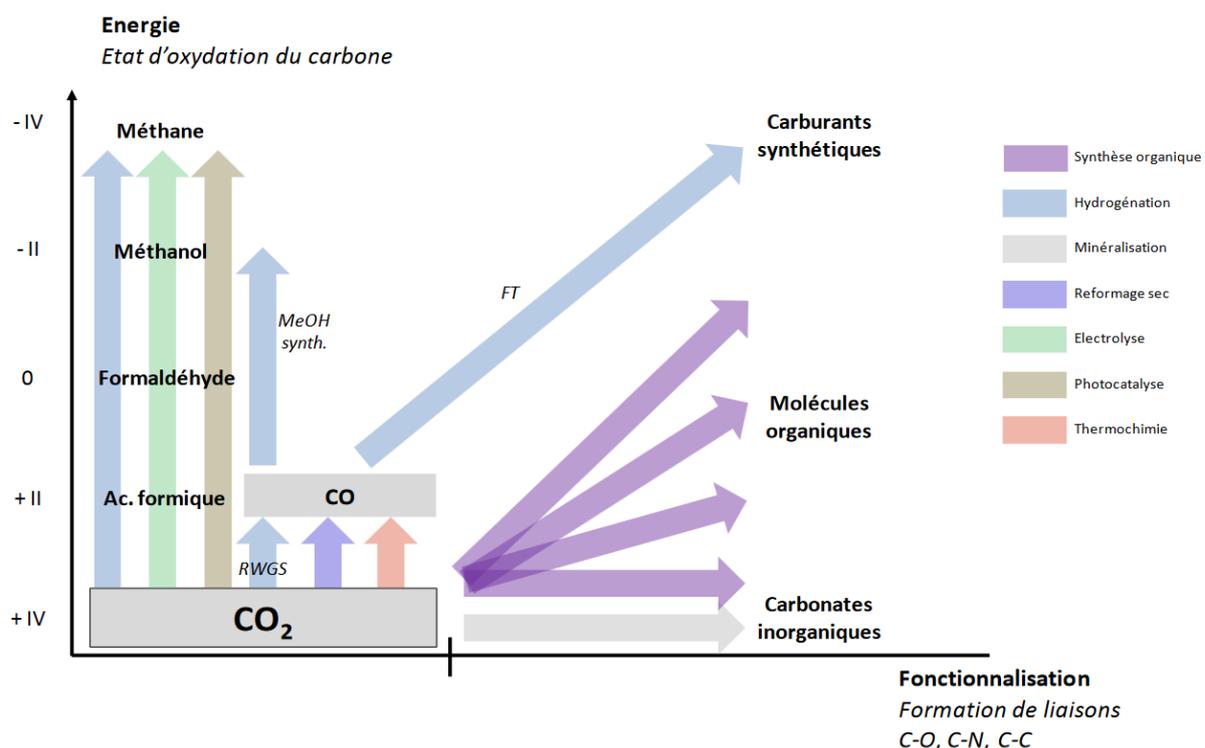


Figure I-13. Principe chimique et énergétique des différentes filières de valorisation chimiques du CO_2 (ADEME, 2014a)

De nombreuses recherches ont déjà été effectuées pour améliorer les rendements et trouver les conditions optimales pour les différentes réactions. Cependant, peu de synthèses ont été mises en place au niveau industriel comme le montre la Figure I-14. Une étude approfondie est donc nécessaire pour de nombreuses réactions afin de préparer l'extrapolation à grande échelle.

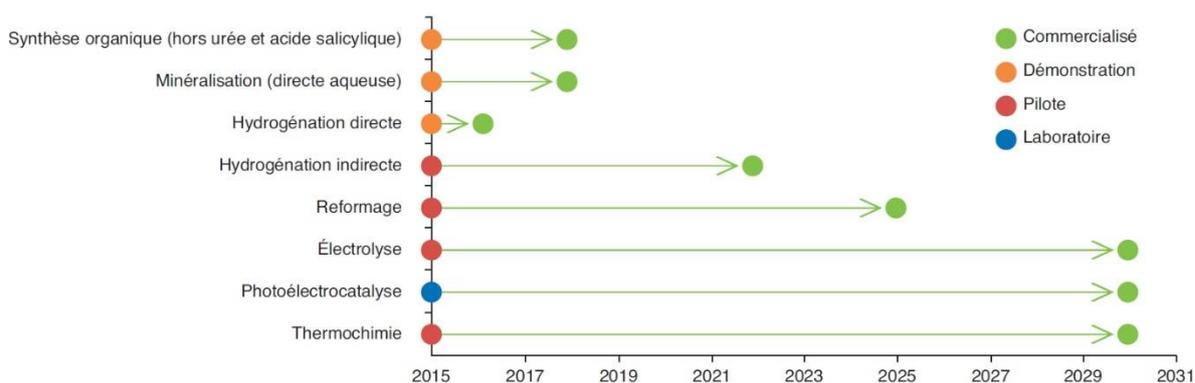


Figure I-14 : Maturités des voies et projections commerciales (IFPEN, 2016)

Un travail bibliographique a dû être réalisé afin de trouver une réaction cible correspondant au sujet. Plusieurs critères ont été pris en considération pour faire ce choix :

- La partie **chimie organique** de la réaction doit être connue et des conditions douces de **température et pression** doivent pouvoir être utilisées.
- Cette réaction doit être **réalisable au laboratoire LSPC**. En effet, certaines réactions demandent des équipements spécifiques difficilement applicables au laboratoire.
- La réaction doit se faire, si possible, **sans catalyseur ou avec un catalyseur simple**. En effet, en vue d'une industrialisation, le catalyseur doit être simple d'utilisation et facilement synthétisable.
- Les réactifs utilisés avec le CO₂ doivent être **issus de la biomasse**. Beaucoup de réactions de valorisation du dioxyde de carbone se font avec des molécules pétrosourcées, parfois toxiques. Cependant, les prix fluctuants du pétrole ainsi que sa disparition progressive nous poussent à concevoir un procédé durable en utilisant des produits qui peuvent être synthétisés à partir de biomasse et qui soient les moins toxiques possibles.

La Figure I-15 résume toutes les voies de valorisation chimiques du CO₂ qui seront détaillées dans la suite de cette partie. Au regard des critères énumérés ci-dessus, nous pourrons alors sélectionner au fur et à mesure les réactions les plus intéressantes par rapport au sujet.

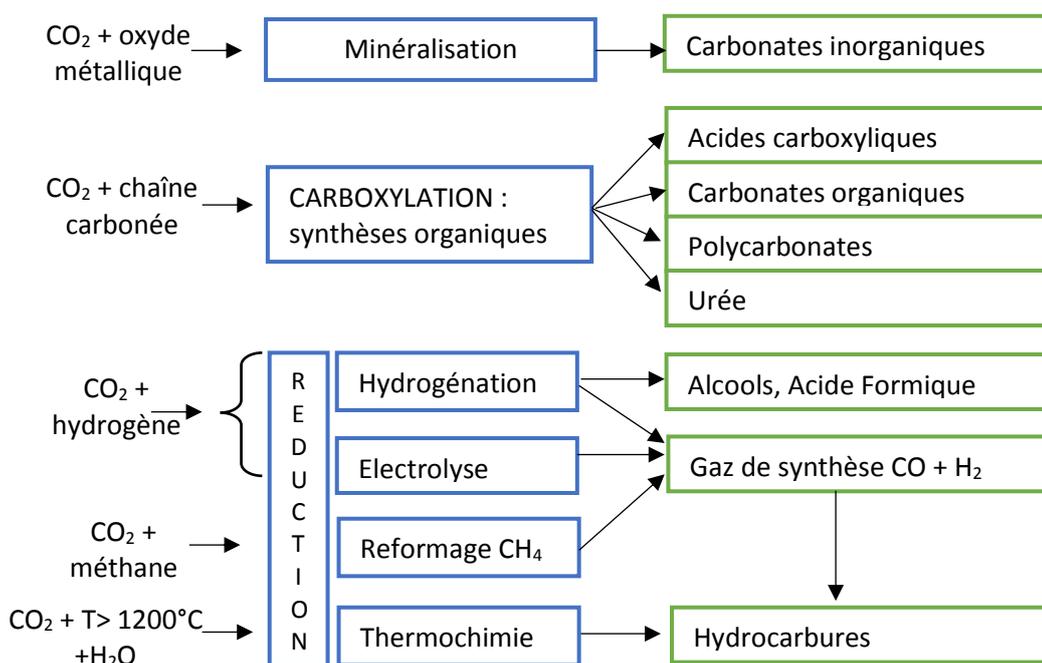


Figure I-15 : Synthèse des réactions de valorisation du CO₂ (Dumergues, 2016)

1.2.2.a. La valorisation par thermo chimie

Le but de ce procédé est de casser la molécule de CO₂ pour obtenir du monoxyde de carbone et de l'oxygène. Cette thermolyse est associée à celle de l'eau qui forme de l'hydrogène. L'hydrogène et le monoxyde de carbone ainsi formés réagiront pour former du méthanol ou des hydrocarbures par la réaction de Fischer Tropsch. Pour effectuer ces thermolyses, une température de 1200 à 1400 °C est nécessaire, un four solaire peut alors être utilisé. Il est composé de miroirs réfléchissant la lumière du soleil pour la concentrer en un point, ce qui permet d'atteindre une température de 3000 °C. Le principal avantage de cette technique est l'utilisation de l'énergie solaire qui n'émet pas de CO₂. Certains pilotes sont déjà en cours d'étude, notamment avec le four solaire d'Odeillo en France (Koepf et al., 2016) mais la technologie n'est pas suffisamment développée pour penser à un passage industriel (ADEME, 2010). Nous ne sélectionnerons pas cette voie de valorisation car elle demande une installation spécifique irréalisable au laboratoire LSPC.

1.2.2.b. La valorisation par électrolyse

Comme pour la thermochimie, le but de l'électrolyse est de produire des composés comme le méthane, le méthanol ou des hydrocarbures en passant par la production de gaz de synthèse (monoxyde de carbone et hydrogène). Pour cela, des cellules SOEC (Solid Oxid Electrolysis Cell) qui permettent de réaliser les deux électrolyses, celle de l'eau et celle du CO₂ en même temps, peuvent être utilisées (Figure I-16). Ce type d'électrolyse est appelé électrolyse à haute température (500-800 °C). Une électrolyse à température ambiante est également possible mais dans ce cas, un apport d'hydrogène doit être réalisé (Dumergues, 2016).

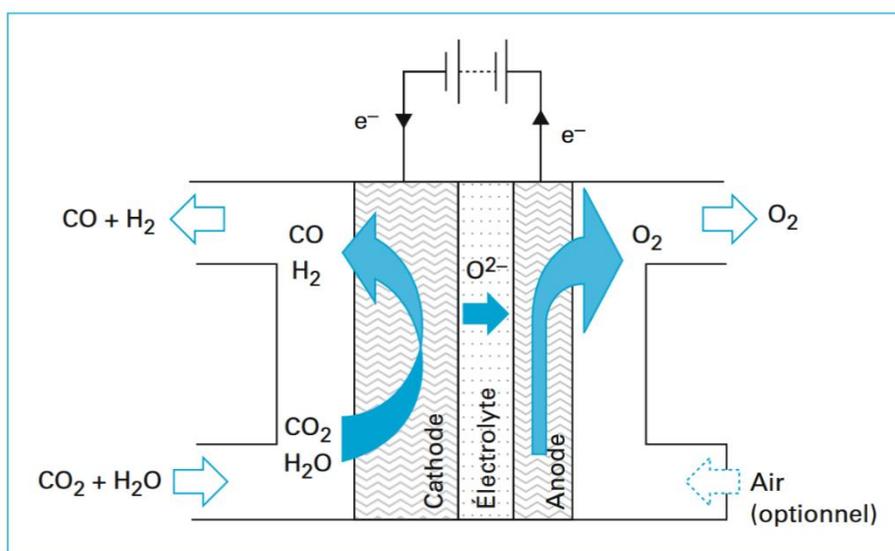
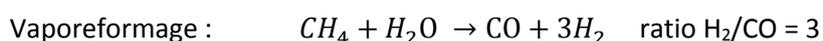


Figure I-16 : Cellule d'électrolyse haute température (Dumergues, L., 2016)

La simulation sous Aspen d'un procédé de synthèse d'éthanol par co-électrolyse du CO₂ et de l'eau (Fouih and Bouallou, 2013), conclut à un coût de production d'éthanol de 1,1 \$/kg contre 0,4 à 0,6 par voie classique. Une autre étude économique de l'électrolyse menée plus récemment par Jouny et al. montre que seule la production de CO et d'acide formique pourrait être rentable avec les technologies actuelles. Cependant, la synthèse d'alcools tels que le méthanol, l'éthanol ou le n-propanol pourrait devenir rentable avec un marché potentiel plus large et de meilleures conditions économiques (Jouny et al., 2018). L'électrolyse est donc en bonne voie de développement mais nous l'écartérons car elle demande des équipements adaptés et une expertise spécifique, non disponibles au laboratoire.

1.2.2.c. La valorisation par reformage sec

Les reformages permettent de produire du gaz de synthèse : CO et H₂ dont le ratio dépend des réactifs :



Oxydation Partielle : $CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2$ ratio $H_2/CO = 2$

Reformage sec : $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$ ratio $H_2/CO = 1$

Selon les produits que l'on souhaite obtenir par la suite, les ratios H_2/CO optimums sont différents. Pour faire baisser ce ratio, il est donc possible d'ajouter du CO_2 au vaporeformage afin de synthétiser du méthanol par exemple. Le tri-reforming permet de faire les trois synthèses en même temps. Dans ce cas, les fumées industrielles avec de l'eau et de l'oxygène peuvent être utilisées directement pour faire du gaz de synthèse. L'étape de captage du CO_2 , qui est très coûteuse, n'est donc pas nécessaire. La simulation d'un procédé permettant de produire du méthanol à partir de fumées industrielles (10 % CO_2 , 20 % H_2O , 3 % O_2 et 67 % de N_2) et du méthane donne des résultats encourageants (Dwivedi et al., 2016). Cependant, les fumées industrielles doivent être traitées au préalable pour enlever les SO_x et les NO_x qui peuvent désactiver le catalyseur. Cette réaction possède un avantage certain car elle peut utiliser directement les fumées industrielles sans étape de captage. Cependant, nous ne retiendrons pas cette réaction car elle se déroule à très haute température (800-900°C) et demande un grand apport d'énergie.

1.2.2.d. La valorisation par minéralisation ex-situ

La minéralisation in-situ correspond à la réaction qui se déroule dans les zones de stockage du CO_2 . L'objectif de la minéralisation ex-situ est de reproduire dans une usine de transformation la minéralisation in-situ (Figure I-17) (Dumergues et al., 2014).

Aucun catalyseur n'est nécessaire pour cette réaction. Les carbonates formés peuvent alors être utilisés dans le bâtiment comme ciment par exemple. Cependant, ces produits ont un très faible coût de production : 4-5 €/t pour le calcaire, la synthèse doit donc être peu coûteuse. Le broyage des minerais consomme beaucoup d'énergie ce qui rend le procédé difficilement rentable. Quelques démonstrateurs préindustriels sont présents notamment aux Etats-Unis et en Australie. Nous n'avons pas sélectionné cette réaction qui est compliquée à mettre en œuvre au laboratoire.

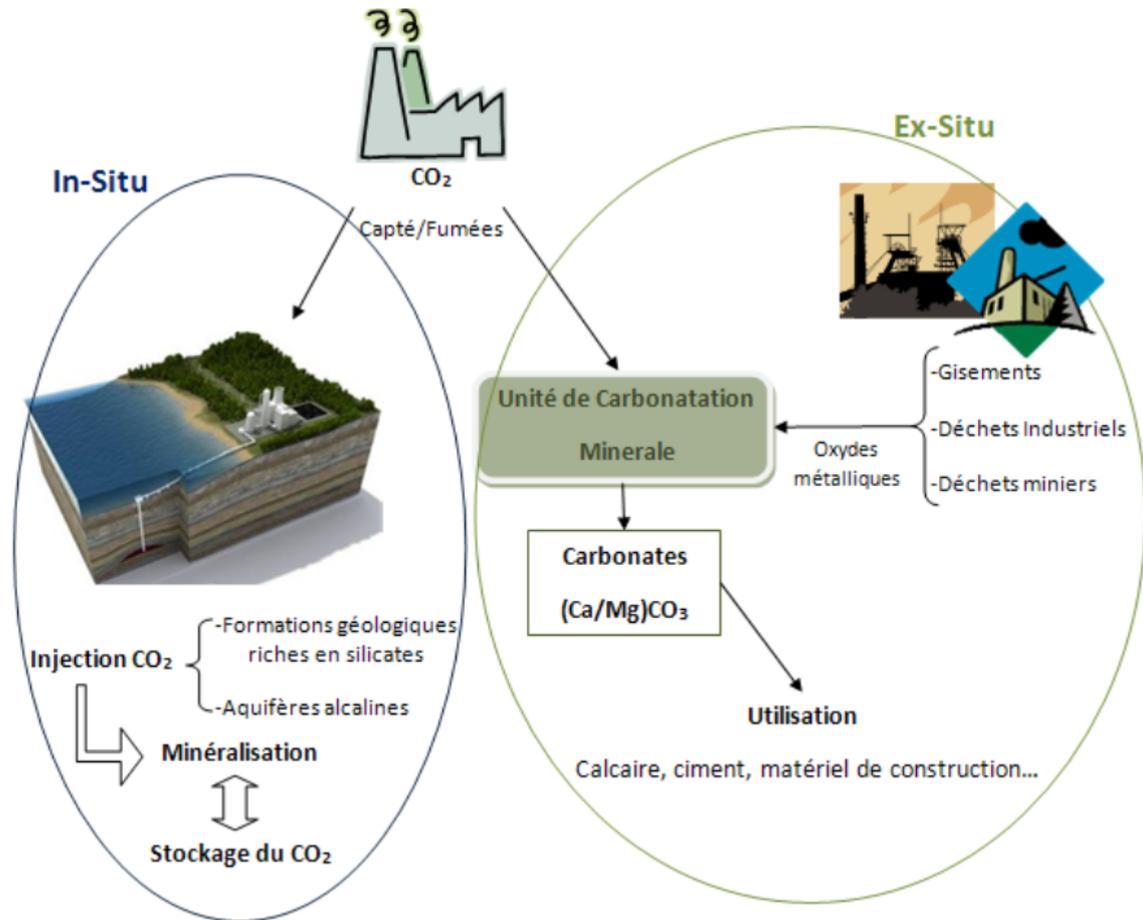


Figure I-17. Différence entre minéralisation in-situ et ex-situ (Dumergues et al., 2014)

1.2.2.e. La valorisation par hydrogénation

L'hydrogénation du CO₂, c'est-à-dire la réaction de l'hydrogène avec le CO₂, permet la synthèse de nombreux produits. Comme le montre la Figure I-18, il est possible de produire des alcools, des hydrocarbures ou encore du diméthyléther avec des conditions de pression et de température assez élevées, tandis que l'acide formique ou des formamides peuvent être synthétisés avec des conditions plus douces (Wang et al., 2011b).

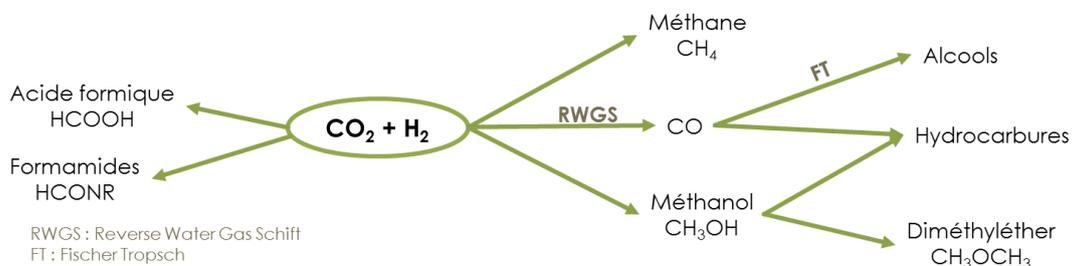


Figure I-18 : Les différents produits obtenus par hydrogénation du CO₂

Même si les produits potentiels sont nombreux, le principal problème de cette réaction est l'apport d'hydrogène. En effet, pour produire une mole d'hydrogène à partir d'hydrocarbures, 2,5 moles de CO_2 sont émises (Abbasi and Abbasi, 2011). De plus, pour réaliser ces réactions, un apport en hydrogène supérieur à celui du CO_2 est nécessaire, le bilan global d'émission de CO_2 est donc négatif.

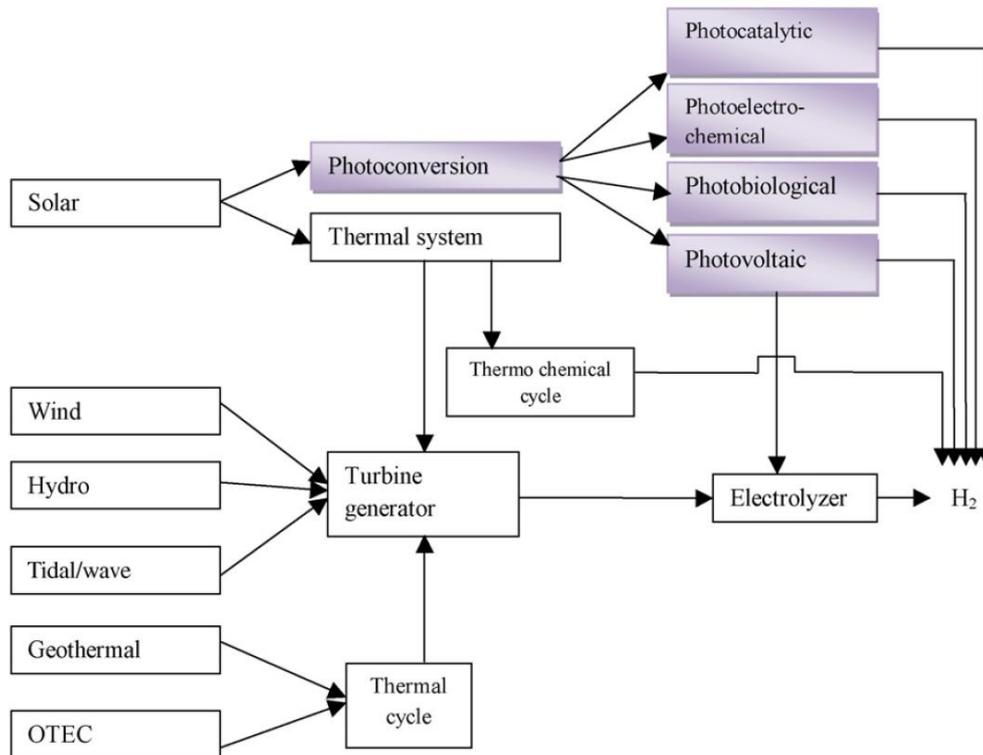


Figure I-19 : Les modes de synthèse de l'hydrogène à partir d'énergies renouvelables (Abbasi and Abbasi, 2011)

Cependant, de nouvelles méthodes de synthèse de l'hydrogène tendent à se développer. Par exemple, le vaporeformage (décrit dans la section I.2.2.c) ou la gazéification de la biomasse permettent de produire de l'hydrogène en limitant les émissions de CO_2 (Figure I-19). La solution la plus prometteuse est la synthèse par électrolyse de l'eau en utilisant des énergies renouvelables. En effet, de nombreux pilotes de synthèse d'hydrogène voient le jour actuellement car cette molécule est décrite comme un vecteur énergétique (ADEME, 2018). Par exemple, le projet MéthyCentre vise l'installation d'un démonstrateur près d'Angers permettant la synthèse de méthane par hydrogénation (MéthyCentre) (Figure I-20). Au niveau européen, le projet Gencomm, dont fait partie le laboratoire LSPC, étudie trois pilotes de synthèse d'hydrogène à partir de différentes énergies renouvelables (GENCOMM). Une autre voie intéressante de synthèse d'hydrogène est l'électrolyse de l'urée étudiée actuellement au laboratoire.

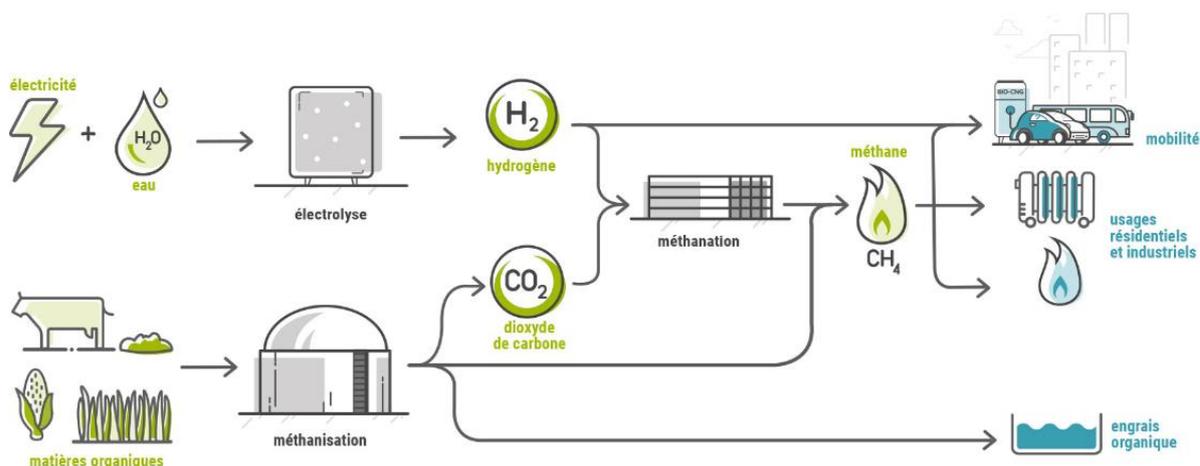


Figure I-20. Schéma de production de méthane par hydrogénation du CO₂ dans le cadre du projet MéthyCentre

L'usine productrice de méthanol implantée en Islande par l'entreprise Carbon Recycling International montre que l'hydrogénation du CO₂ peut être une méthode de valorisation du CO₂ tout à fait viable (Figure I-21) (Carbon Recycling International). En effet, cette usine produit 4 000 t/an de méthanol qui sont ensuite mélangées au carburant. L'hydrogène est produit par électrolyse grâce à l'énergie thermique et le CO₂ est directement capté des fumées industrielles. Toutes ces étapes se déroulent sur le même site, ce qui évite des émissions supplémentaires de CO₂ dues au transport (Gale, 2016; Stefansson, 2015).

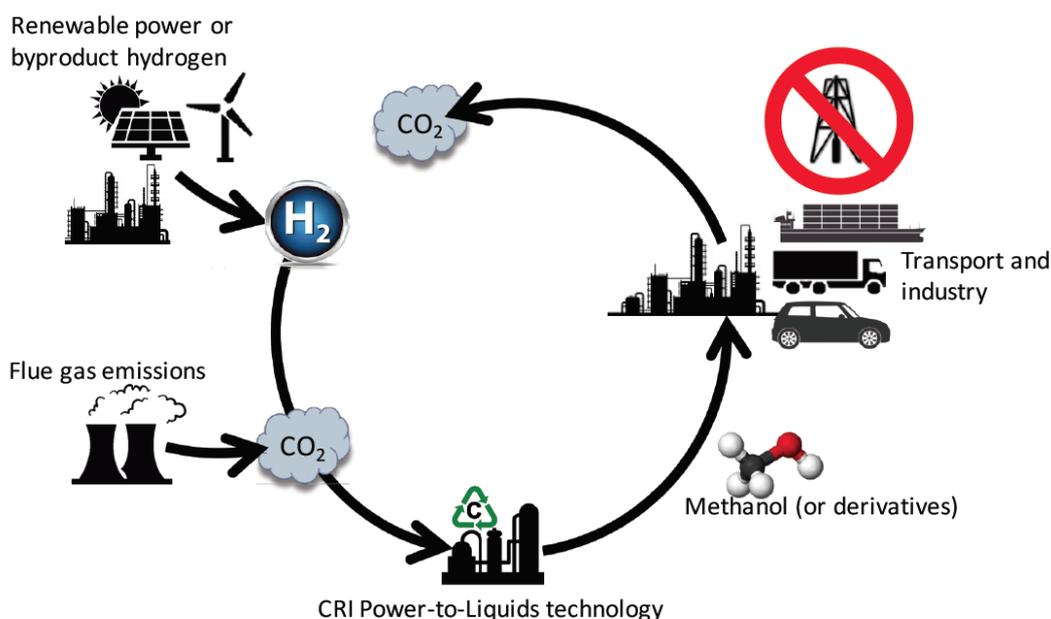


Figure I-21 : Schéma de la production de méthanol par Carbon Recycling International

La synthèse de méthanol ou de diméthyléther à partir de CO₂ et d'H₂ issu d'énergie renouvelable permettrait de réduire de 82 à 86 % les émissions de CO₂ habituellement rejetées lors de leur synthèse à partir de pétrole (Matzen and Demirel, 2016). Les axes de recherche sur cette synthèse

se concentrent sur l'utilisation des énergies renouvelables et sur l'amélioration des rendements en soutirant les molécules d'eau par exemple. L'utilisation de ces produits comme substituts du pétrole reste également à améliorer (De Falco et al., 2016).

La réaction de *Reverse Water Gas Shift* (RWGS) est également très étudiée puisqu'elle permet de produire du gaz de synthèse que l'on peut facilement transformer en hydrocarbures grâce à la réaction de Fisher-Tropsch. De nombreuses recherches sont en cours sur cette réaction, notamment sur le catalyseur qui permettrait d'obtenir les meilleurs rendements (Choi et al., 2017). La synthèse de méthanol ou de méthane par cette technique est actuellement étudiée au sein du laboratoire LSPC (Alrafei et al., 2019).



Certaines synthèses se font dans des conditions plus douces de température et de pression comme la synthèse d'acide formique ou de formamides. La synthèse d'acide formique est très étudiée pour résoudre un problème de stockage et de transport de l'hydrogène. En effet, le développement de l'électrolyse de l'eau à partir d'énergie renouvelable se développe, mais le stockage et le transport de l'hydrogène formé demandent beaucoup d'énergie et sont souvent très onéreux. Une solution peut être de transformer l'hydrogène en une molécule plus facilement transportable : l'acide formique. Le cycle de stockage de l'hydrogène est représenté sur la Figure I-22 : l'hydrogène produit par électrolyse réagira avec le CO₂, issu de fumées industrielles, pour former l'acide formique. Cet acide pourra être stocké et/ou transporté facilement puis retransformé en dihydrogène sur le lieu d'utilisation de celui-ci (Enthaler et al., 2010).

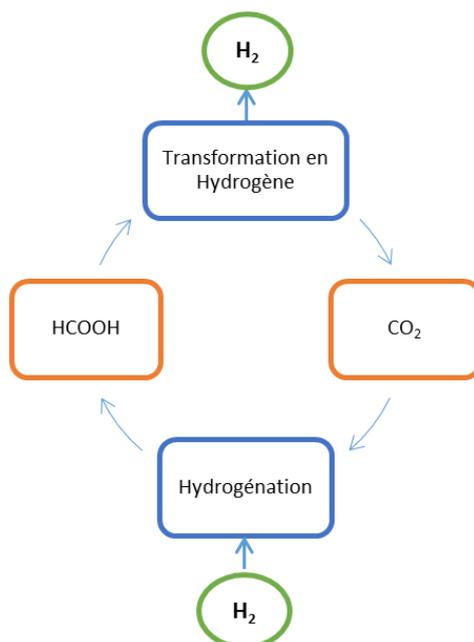


Figure I-22 : Cycle de stockage du dihydrogène (Enthaler et al. 2010)

Les principales recherches sont basées sur les catalyseurs pour rendre la réaction sélective. Une étude technico-économique et environnementale de la synthèse de l'acide formique avec un catalyseur homogène montre que, pour être rentable, le prix de l'acide formique doit être de 1700 €/t alors que le cours du marché est de 650 €/t (2016). Par contre cette méthode donne de très bons résultats au niveau du bilan environnemental, avec 4 à 21 Mt/an de CO₂ non émises par rapport à la voie classique (Pérez-Fortes et al., 2016). De nombreuses recherches tentent donc de trouver un catalyseur permettant d'augmenter les rendements et de rendre les conditions de réaction plus douces (Federsel et al., 2010) en utilisant des catalyseurs homogènes (Moret et al., 2014), des catalyseurs hétérogènes (Ge et al., 2016), des liquides ioniques (Zhang et al., 2009a), ou encore du CO₂ supercritique (Wesselbaum et al., 2012).

Les réactions d'hydrogénation du CO₂ sont très intéressantes car elles permettent l'utilisation de l'hydrogène que l'on peut produire à partir d'énergies renouvelables. Ces réactions font l'objet de nombreuses recherches au niveau laboratoire. De plus, des pilotes et même des installations au niveau industriel se développent. De nombreux sujets au LSPC sont en rapport avec cette thématique, principalement grâce au projet GENCOMM. Ainsi, la synthèse d'hydrogène à partir d'urée, la simulation de la production d'hydrogène par différentes énergies renouvelables et la production de méthanol et de méthane à partir de CO₂ et d'hydrogène sont des sujets actuellement étudiés au sein du laboratoire.

1.2.2.f. La valorisation par synthèses organiques

Les différentes voies de valorisation par synthèses organiques ainsi que leurs stades de maturité sont détaillés dans le Tableau I-1.

Tableau I-1. Maturité des réactions de valorisation du CO₂ par synthèse organique (ADEME, 2014a)

Produits obtenus	Réaction	Maturité du procédé
Urée	<u>Bosch-Meiser</u> $2 NH_3 + CO_2 \rightarrow CH_4N_2O + H_2O$	Commercial
Carbonates organiques linéaires	<u>Carboxylation d'alcool</u> $2 CH_3OH + CO_2 \rightarrow C_3H_6O_3 (DMC) + H_2O$ <u>Alcoolyse d'urée</u> $2 CH_3OH + CH_4N_2O \rightarrow C_3H_6O_3 + 2NH_3$	Exploratoire
Carbonates organiques cycliques	<u>Carboxylation oxydative d'époxydes</u> $C_nH_{2n}O + CO_2 \rightarrow C_{n+1}H_{2n}O_3$	Pilote Commercial
Polyol de polycarbonate	<u>Copolymérisation de CO₂ et d'époxyde</u> $C_nH_{2n}O + CO_2 \rightarrow polyol$	Pilote
Carbamates	$R_2NH (amines) + CO_2 \rightarrow R_2NCO_2^- + H^+$	Exploratoire
Acide carboxylique	<u>Carboxylation</u> $CH_4 + CO_2 \rightarrow C_2H_4O_2$	Exploratoire
Acide salicylique	<u>Kolbe-Schmitt</u> $C_6H_5OH + CO_2 \rightarrow C_7H_6O_3$	Commercial

Certaines synthèses de produits organiques existent déjà au niveau industriel comme les synthèses d'urée, d'acide salicylique et de quelques polycarbonates. Elles permettent d'utiliser environ 200 millions de tonnes de CO₂ par an, ce qui est déjà conséquent mais ne représente que 0,5 % de la totalité des émissions de CO₂. De nombreuses synthèses tendent à se développer afin d'utiliser plus de CO₂.

L'apport d'énergie nécessaire pour les synthèses organiques est souvent plus faible que pour les synthèses de produits à valeurs énergétiques présentées précédemment. Les principaux produits que l'on peut former sont les acides carboxyliques, les carbonates et les polycarbonates (Olajire, 2013). Les acides carboxyliques peuvent être synthétisés sur le même modèle que l'acide salicylique avec la réaction de Kolbe-Schmidt (Figure I-23) (Kosugi et al., 2003). Des dérivés peuvent également être obtenus comme les acides arylcarboxyliques (Olah et al., 2002). De nombreux catalyseurs ont été

testés également sur la synthèse d'acide acrylique par carboxylation des oléfines ou des alcynes avec le CO_2 (Yu et al., 2013).

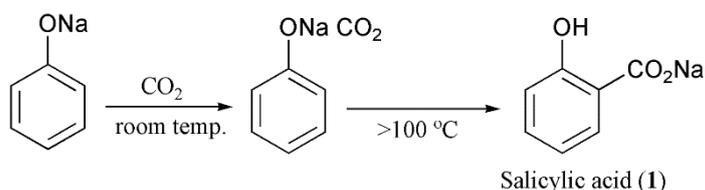


Figure I-23 : Réaction de Kolbe-Schmidt (Kosugi et al., 2003)

Les carbonates organiques cycliques et les polycarbonates sont très étudiés parce qu'ils sont très utilisés aujourd'hui surtout comme solvants, cependant, leurs productions actuelles nécessitent l'utilisation de produits toxiques comme le phosgène. Les recherches sur la synthèse de ces produits à partir de CO_2 permettraient alors de développer un procédé moins dangereux. La voie la plus développée est l'utilisation d'époxydes qui peuvent former avec le CO_2 des polycarbonates ou des carbonates cycliques, selon les conditions et le catalyseur utilisé comme le montre la Figure I-24.

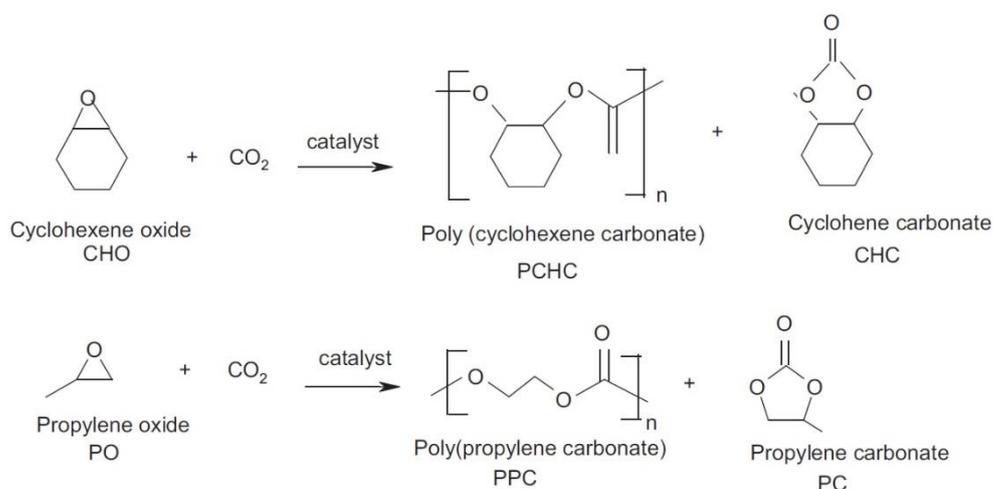


Figure I-24 : Réactions de synthèse des polycarbonates et des carbonates cycliques (Olajire, 2013)

Les principaux réactifs utilisés sont l'oxyde de propylène et l'oxyde de cyclohexène qui sont pétrosourcés. L'entreprise américaine Novomer a développé un catalyseur pour la production de poly(propylène carbonate), son objectif serait de le produire à partir de biomasse comme le montre la Figure I-25 (NOVOMER).

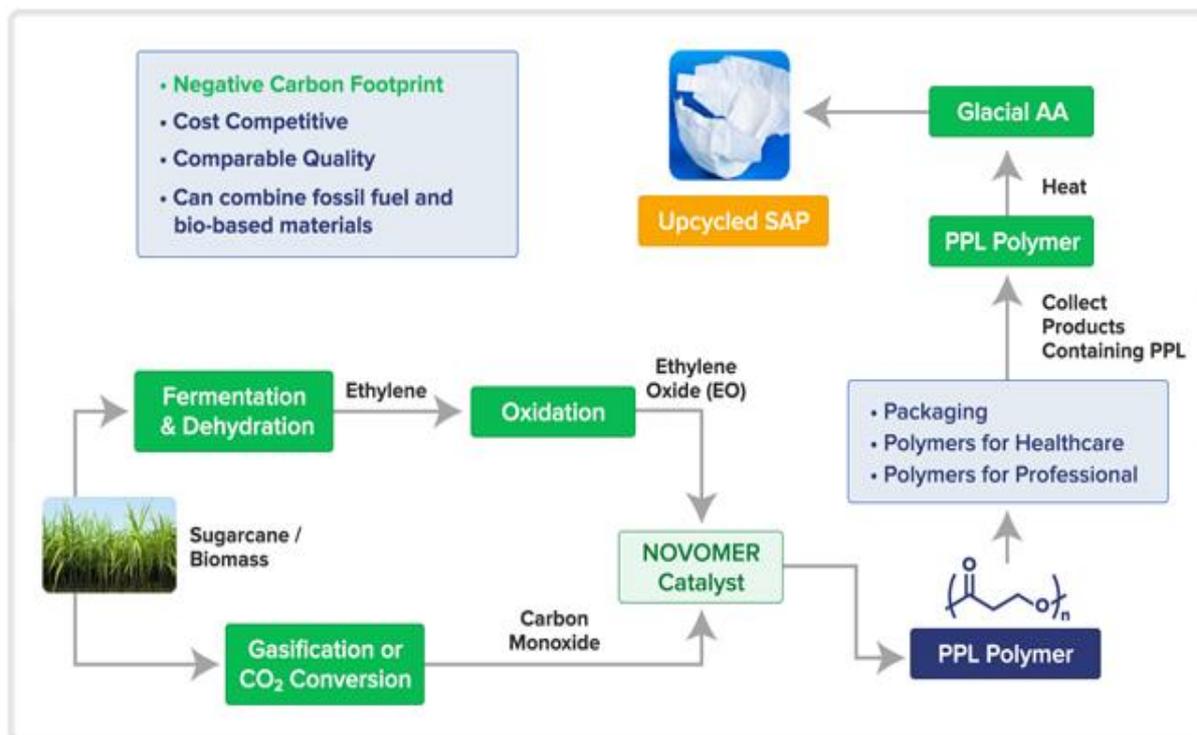


Figure I-25 : Objectif de NOVOMER : produire un Poly(propylène carbonate) qui pourrait être 100% biosourcé (NOVOMER)

Les synthèses organiques présentées dans cette partie sont les plus développées, cependant, elles n'utilisent pas de produits biosourcés. Pourtant, certaines synthèses moins connues utilisent des produits issus de la biomasse, et c'est dans cette direction que nous avons choisi de continuer les recherches.

1.2.2.g. Bilan des réactions de valorisation du dioxyde de carbone

Même si peu de voies de valorisation du CO₂ sont développées au niveau industriel, à l'échelle du laboratoire de nombreuses recherches sont en cours. Le Tableau I-2 présente un récapitulatif des avantages et des inconvénients des voies de valorisation au regard du sujet de thèse, c'est-à-dire en prenant en compte les contraintes imposées par le sujet.

Tableau I-2. Avantages et inconvénients des réactions de valorisation du dioxyde de carbone

	Avantages	Inconvénients
Thermochimie	<ul style="list-style-type: none"> Utilisation de l'énergie solaire 	<ul style="list-style-type: none"> Nécessité d'utiliser un four solaire
Minéralisation	<ul style="list-style-type: none"> Pas de catalyseurs donc possibilité d'utiliser directement les fumées industrielles 	<ul style="list-style-type: none"> Produits difficilement valorisables Coûts trop élevés Dépenses énergétiques pour le broyage élevées
Reformage	<ul style="list-style-type: none"> Utilisation de deux gaz à effet de serre : CO₂ et CH₄ Possibilité d'utiliser directement les fumées industrielles pour le tri-reformage 	<ul style="list-style-type: none"> Procédé très haute température
Electrolyse	<ul style="list-style-type: none"> Production de gaz de synthèse Possibilité d'utiliser des énergies renouvelables et de les stocker 	<ul style="list-style-type: none"> Difficilement réalisable au laboratoire
Hydrogénation	<ul style="list-style-type: none"> Possibilité de former l'acide formique : moyen de stockage de l'hydrogène Production de gaz de synthèse 	<ul style="list-style-type: none"> Utilisation de l'Hydrogène Réactions à très haute température pour le gaz de synthèse Recherche sur le catalyseur pour l'acide formique
Synthèses organiques	<ul style="list-style-type: none"> Beaucoup de produits valorisables Utilisation de produits issus de la biomasse possible Conditions souvent douces 	<ul style="list-style-type: none"> Faibles rendements obtenus pour la plupart des synthèses

Les synthèses organiques sont la voie de valorisation qui semble la plus adaptée à notre sujet car les réactifs peuvent être biosourcés, et les réactions peuvent facilement être étudiées au laboratoire. Dans la suite de ce rapport, les synthèses organiques utilisant des réactifs biosourcés seront développées.

1.2.3. Les synthèses organiques à partir de réactifs biosourcés

Trois principales synthèses organiques à partir de produits biosourcés ont été trouvées dans la littérature : la synthèse de Bio-Non Isocyanate Polyuréthane, la synthèse de bio-polycarbonates et la synthèse de bio-carbonates organiques. Dans cette partie, les deux premières synthèses seront détaillées et dans la partie I.3, le choix de la troisième synthèse sera expliqué.

1.2.3.a. *Bio-Non Isocyanate Polyuréthane (bio-NIPU)*

- Le marché et les applications du polyuréthane

La production mondiale de polyuréthane est de 17 600 kt/an, ce qui le classe à la 6^{ème} place des polymères les plus utilisés au monde. Les domaines d'applications de ce produit sont nombreux : la construction, le transport, les chaussures ou l'électroménager (ADEME, 2014b). Le marché du polyuréthane est donc important et sa production va continuer d'augmenter dans les prochaines années.

- Les voies de synthèses

La synthèse classique du polyuréthane est réalisée à partir d'isocyanates et de polyols. L'isocyanate est une substance toxique, il est produit à partir de phosgène qui est un gaz incolore, très réactif mais aussi très toxique. La demande pour développer une autre voie de synthèse est donc de plus en plus forte (Rokicki et al., 2015). La Figure I-26 représente la différence entre la synthèse classique à gauche, et des exemples de synthèses à partir de CO₂ et sans isocyanate à droite (Blattmann

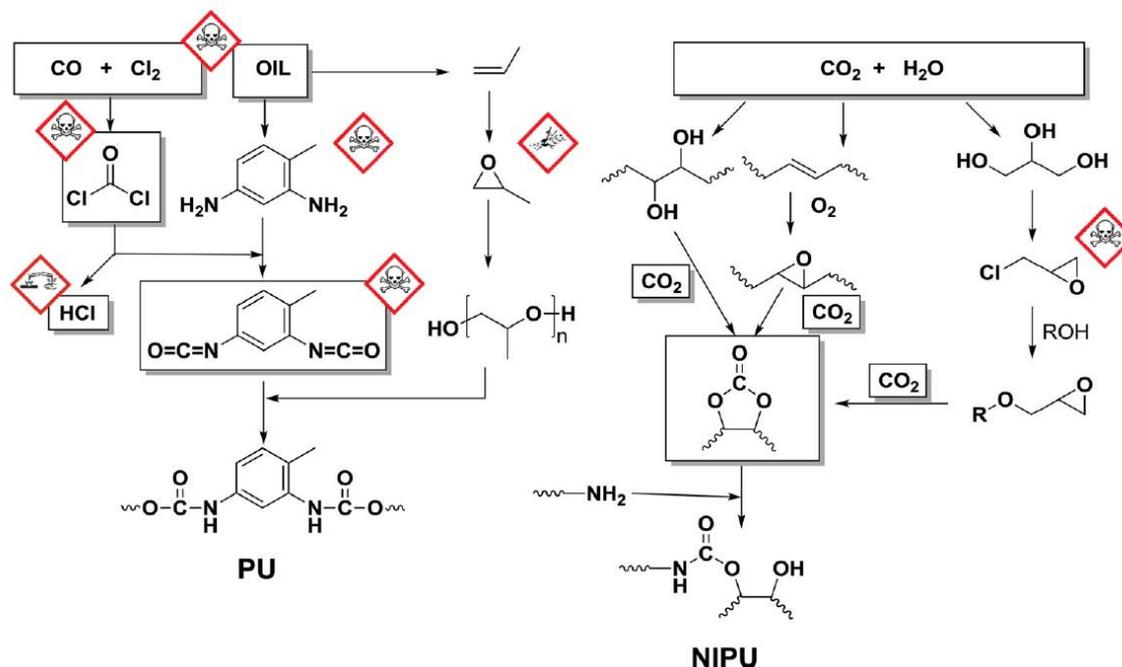


Figure I-26. Voies de synthèse du polyuréthane. A gauche : synthèse classique, à droite : synthèse sans isocyanate (Blattmann et al., 2014)

et al., 2014). Il est alors visible que les synthèses à partir de CO₂ utilisent beaucoup moins de produits toxiques ou dangereux.

- Bio NIPU

Une des voies de synthèses à partir de CO₂ utilise également de la biomasse, ce qui permet de synthétiser un bio NIPU (Non Isocyanate PolyUrethane). Les réactifs utilisés sont alors des acides gras, issus d'huiles végétales ou de graisses animales. Ces acides gras insaturés sont transformés en époxydes, puis réagissent avec le CO₂ pour former des carbonates cycliques. Une dernière étape consiste à faire réagir ces polymères avec une amine (Bähr and Mülhaupt, 2012) (Figure I-27). La transformation des époxydes en carbonates cycliques est déjà connue, et de nombreux catalyseurs efficaces ont été développés. Cependant, dans le cas des acides gras époxydés, les époxydes sont internes : ils ne se situent pas au bord de la chaîne carbonée mais au milieu. C'est ce qui constitue un des défis majeurs de cette synthèse.

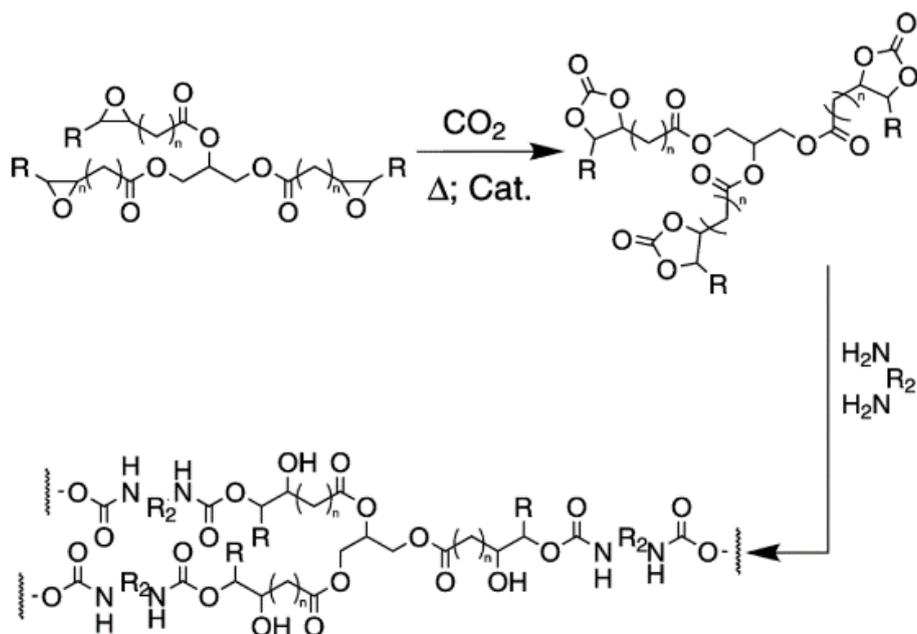


Figure I-27 : Synthèse d'un bio-NIPU à partir d'un acide gras époxydé (Bähr and Mülhaupt, 2012)

Des conversions supérieures à 99% ont été obtenues avec des catalyseurs bifonctionnels. Les conditions de réaction restent correctes avec 100 °C et 50 bar de CO₂. Les polyuréthanes synthétisés par cette méthode ont de meilleures propriétés que le polyuréthane classique (Büttner et al., 2016).

Cette synthèse semble donc correspondre à notre cahier des charges. Cependant, le travail au niveau procédé est déjà bien avancé, notamment par une autre équipe du LSPC (Cai et al., 2017) qui étudie la réaction entre le CO₂ et l'huile de coton avec pour catalyseur le TBABr (Tetra-n-ButylAmmonium Bromide).

1.2.3.b. Bio polycarbonates

Le marché et les applications des polycarbonates

Les polycarbonates sont des polymères utilisés dans de nombreux domaines grâce à leurs propriétés particulières : transparence, excellente résistance aux chocs, et résistance thermique jusqu'à 120 °C. La consommation mondiale annuelle est de 1,2 Mt et leurs domaines d'applications sont très variés : vitrage et sécurité, éclairage, télécommunications, industrie optique, industrie automobile, industrie électronique (Dumont, 2007).

Les voies de synthèses

La principale voie de synthèse des polycarbonates utilise du bisphénol A et du phosgène. Le phosgène est très toxique et le bisphénol A a soulevé certaines polémiques à cause de ses effets négatifs sur la santé. Une alternative à cette voie toxique et dangereuse est la réaction des époxydes avec le CO₂. Cette voie permet donc de s'affranchir de l'utilisation des deux produits toxiques, mais également de valoriser le CO₂ (Hauenstein et al., 2016a). La plupart des époxydes utilisés, comme l'oxyde de propylène ou l'oxyde de cyclohexène, sont pétrosourcés. Néanmoins, il reste possible d'utiliser des époxydes biosourcés.

Les biopolycarbonates

L'exemple le plus développé d'époxydes biosourcés est le limonène (Figure I-28), qui se trouve dans la peau de nombreux agrumes. Il s'agit donc d'un composé biosourcé qui n'entre pas en concurrence avec l'alimentation. La production de cette molécule pourrait atteindre 520 000 t/an. Le limonène peut être transformé en oxyde de limonène par différentes synthèses, pour réagir ensuite avec le CO₂ afin de former le polycarbonate (Figure I-29). Les catalyseurs utilisés pour cette synthèse sont principalement des complexes métalliques (Byrne et al., 2004). Des polymères avec de bonnes propriétés ont alors été synthétisés (Hauenstein et al., 2016a). L'un des problèmes rencontrés est la sélectivité du catalyseur pour les oxydes de limonène *trans*, alors que l'oxyde de limonène commercial possède 45 % de *cis*, ce qui diminue fortement les rendements. Des méthodes pour synthétiser uniquement l'oxyde *trans* ou pour séparer le *cis* et le *trans* ont donc été développées (Steiner et al., 2002), (Hauenstein et al., 2016a).

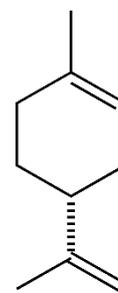


Figure I-28 :
Limonène

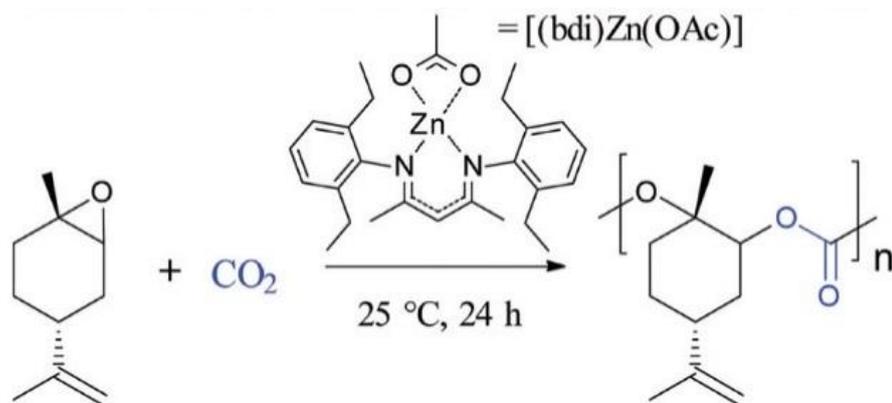


Figure I-29 : Synthèse de polycarbonate à partir d'oxyde de limonène et de CO_2
(Hauenstein et al., 2016)

L'avantage de ces polycarbonates est qu'ils possèdent une double liaison vacante, il est donc possible de les modifier pour obtenir différentes propriétés (Hauenstein et al., 2016b), (Li et al., 2016). La Figure I-30 recense les possibilités de fonctionnalisation, on peut ainsi obtenir un polymère biodégradable ou antibactérien, ou encore le rendre caoutchouteux.

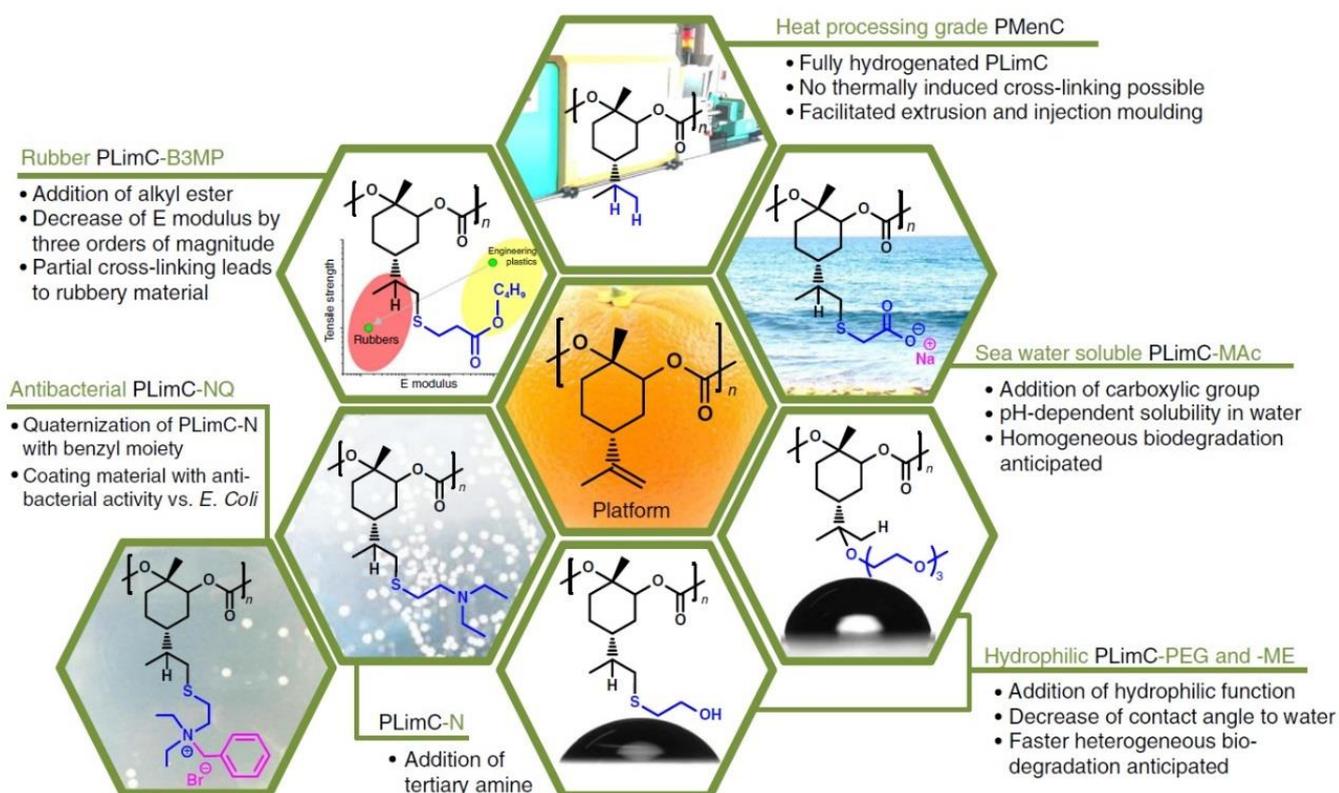


Figure I-30 : Possibilités de fonctionnalisation des polycarbonates synthétisés à partir d'oxyde de limonène
(Hauenstein et al., 2016b)

Le cyclohexadiène, qui est un sous-produit de certaines réactions de métathèse d'oléfines (Mmongoyo et al., 2012; Mutlu et al., 2013), peut également être transformé en époxydes pour synthétiser des biopolycarbonates (Figure I-31). Les propriétés des polycarbonates obtenus par cette méthode sont bonnes (Winkler et al., 2015), (Darensbourg et al., 2014). Cependant, plusieurs facteurs nous ont poussés à mettre cette réaction de côté. En effet, la formation de l'époxyde nécessite l'utilisation d'oxone ou de CPBA (Acide Métachloroperbenzoïque) qui sont des réactifs très explosifs. De plus les catalyseurs utilisés sont des complexes salen qui sont difficiles à synthétiser.

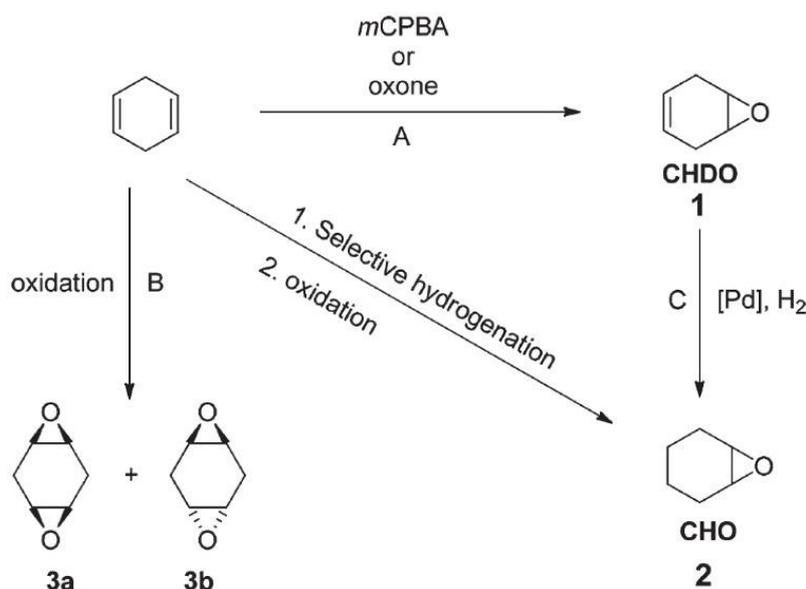


Figure I-31 : Transformation du cyclohexadiène en époxydes (Winkler et al., 2015)

Les biopolycarbonates peuvent également être synthétisés directement à partir de sucre (Gregory et al., 2016) ou d'acides gras (Zhang et al., 2014). Les exemples de polycarbonates biosourcés commencent donc à se multiplier. Cette synthèse se rapproche de notre sujet car il s'agit de l'utilisation de CO₂ et de biomasse. Cependant, certaines étapes de la synthèse utilisent des produits toxiques ou dangereux et les catalyseurs doivent être améliorés.

En conclusion, les deux synthèses mentionnées sont très intéressantes et correspondent au sujet. Nous avons cependant trouvé une troisième synthèse plus simple à mettre en œuvre au laboratoire, et pour laquelle il y a une réelle demande d'étude en génie des procédés : la synthèse de carbonates organiques.

I.3. Synthèse de carbonates organiques

I.3.1. Pourquoi les carbonates ?

La Figure I-32 représente la taille du marché ainsi que la valeur ajoutée de certains produits issus de la valorisation du CO₂. Les étoiles vertes représentent le caractère vert et décarboné de la synthèse du produit considéré. Ainsi, les carbonates cycliques et linéaires sont considérés « verts » par cette étude de l'ADEME (ADEME, 2014a). Le marché mondial des carbonates linéaires se situe dans la moyenne (de l'ordre de la Mt) et il est un peu plus faible pour les carbonates cycliques (de l'ordre de 10 kt). Cependant, la valeur ajoutée de ces produits est très élevée, notamment pour les carbonates linéaires. La production de carbonates à partir de CO₂ présente donc un fort intérêt économique et environnemental.

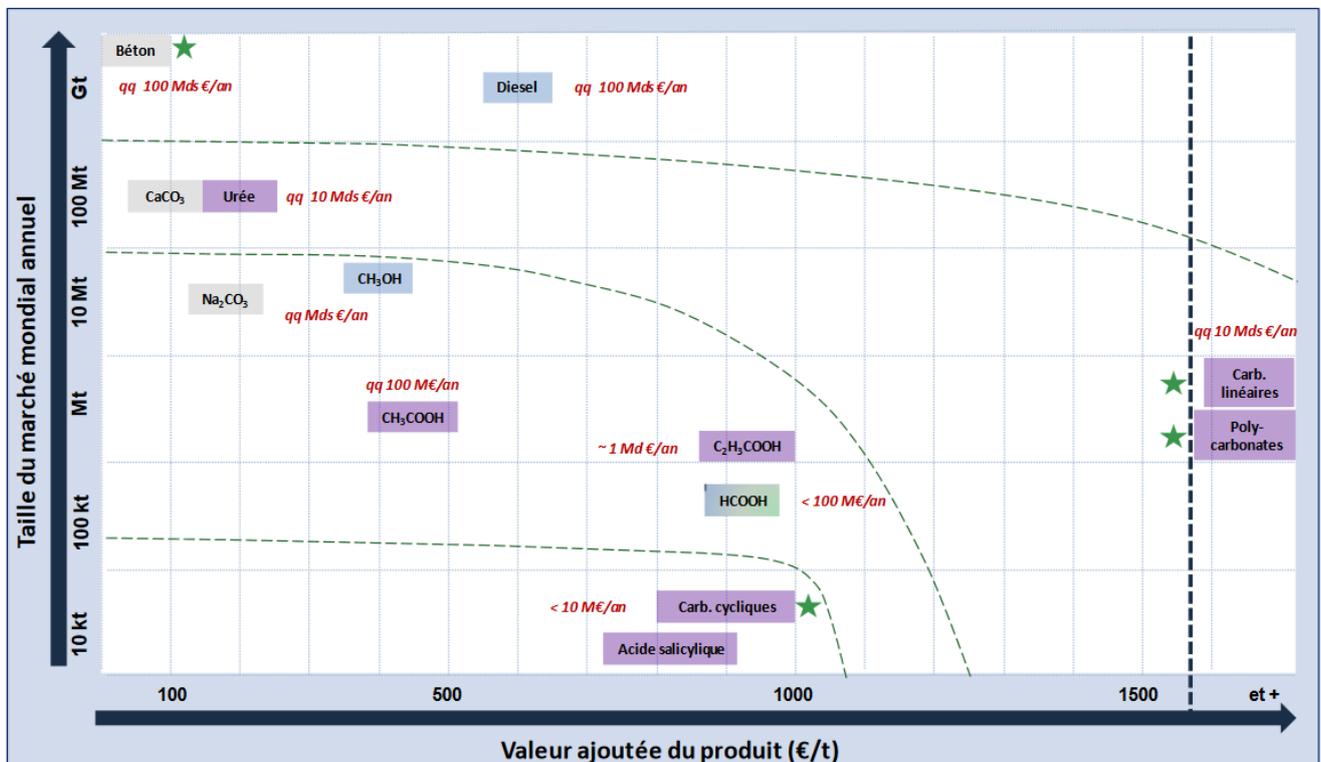
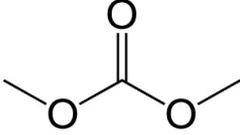
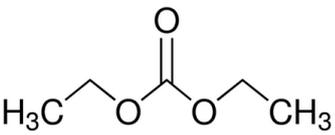
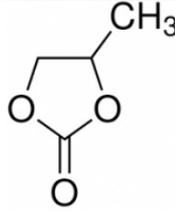


Figure I-32. Marché et valeur ajoutée des produits potentiels de la valorisation du CO₂ (ADEME, 2014a)

Le Tableau I-3 représente les principales caractéristiques des trois carbonates étudiés durant ce travail : le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC) et le carbonate de propylène (PC).

Tableau I-3. Fiche d'identité des carbonates étudiés dans ce travail

	Carbonate de diméthyle	Carbonate de Diéthyle	Carbonate de propylène
Abréviation	DMC	DEC	PC
Formule			
Formule moléculaire	$C_3H_6O_3$	$C_5H_{10}O_3$	$C_4H_6O_3$
CAS	616-38-6	105-58-8	108-32-7
Masse molaire	90,08 g/mol	118,13 g/mol	102,09 g/mol
Masse volumique	1,06 g/mL à 25 °C	0,98 g/mL à 20 °C	1,02 g/mL à 20 °C
Température de fusion	0 °C	-43 °C	-55 °C
Température d'ébullition	90 °C	126 °C	240 °C
Danger	 Liquides et vapeurs inflammable	 Liquides et vapeurs inflammables	 Provoque une sévère irritation des yeux

Les utilisations des carbonates sont nombreuses et variées du fait de leur faible toxicité et leur faible impact sur l'environnement (Huang et al., 2015; Sakakura and Kohno, 2009). Les principales applications sont décrites ci-dessous :

- Matière première pour la synthèse de polycarbonate ou polyuréthane. Grâce à sa très grande résistance aux impacts et à sa couleur transparente, le polycarbonate possède de nombreuses applications. Sa consommation mondiale est estimée à 1,2Mt/an (Dumont, 2007). De plus, le DMC est également un substitut prometteur pour remplacer le phosgène lors de la synthèse de polycarbonates aromatiques et de polyuréthane (Fukuoka et al., 2003).

- Solvants électrolytiques dans les batteries au Lithium. Le DMC et le DEC sont souvent utilisés comme co-solvants pour améliorer la conductivité des électrolytes grâce à leur faible viscosité et leur bonne propriété de solvants (Takeuchi et al., 2013).

- Solvants organiques. De par leur faible toxicité et leur bonne propriété de solvants, les

carbonates peuvent également remplacer des solvants toxiques, comme le dichlorométhane ou le toluène, dans certaines synthèses (Miao et al., 2008).

- Additifs dans les carburants. Utilisés comme additifs du diesel, le DMC pourrait permettre de diminuer les émissions de SOx et NOx (Pandian et al., 2010).
- Réactifs verts. Les carbonates peuvent être utilisés comme réactifs dans de nombreuses synthèses. Par exemple, ils peuvent être utilisés comme agent de carbonatation pour la synthèse de carbonates plus complexes ou comme agent d'alkylation.

Avec une capacité de production de carbonates de 27 Mt/an, la société Huntsman basée aux Etats-Unis peut produire environ 50 % de la demande mondiale en carbonates (Huntsman). D'autres entreprises comme BASF aux Etats-Unis ou Lyondell Chemical au Canada produisent également des carbonates et plus spécifiquement du carbonate de propylène. En 2014, Dibenedetto et al. estiment la production mondiale de DMC à 200 kt/an (Dibenedetto and Angelini, 2014). Au vu des nombreuses applications de ces produits, la demande mondiale sera amenée à augmenter dans les prochaines années. Il est donc primordial de développer une voie de synthèse évitant l'utilisation de produits toxiques.

1.3.2. Les voies de synthèses

De nombreuses voies de synthèses des carbonates sont possibles, comme le montre la Figure I-33 (Huang et al., 2015). Depuis 1883, la principale voie utilisée au niveau industrielle est la synthèse utilisant le phosgène, qui donne de très bons rendements (Burk and Roof, 1993). Cependant, ce

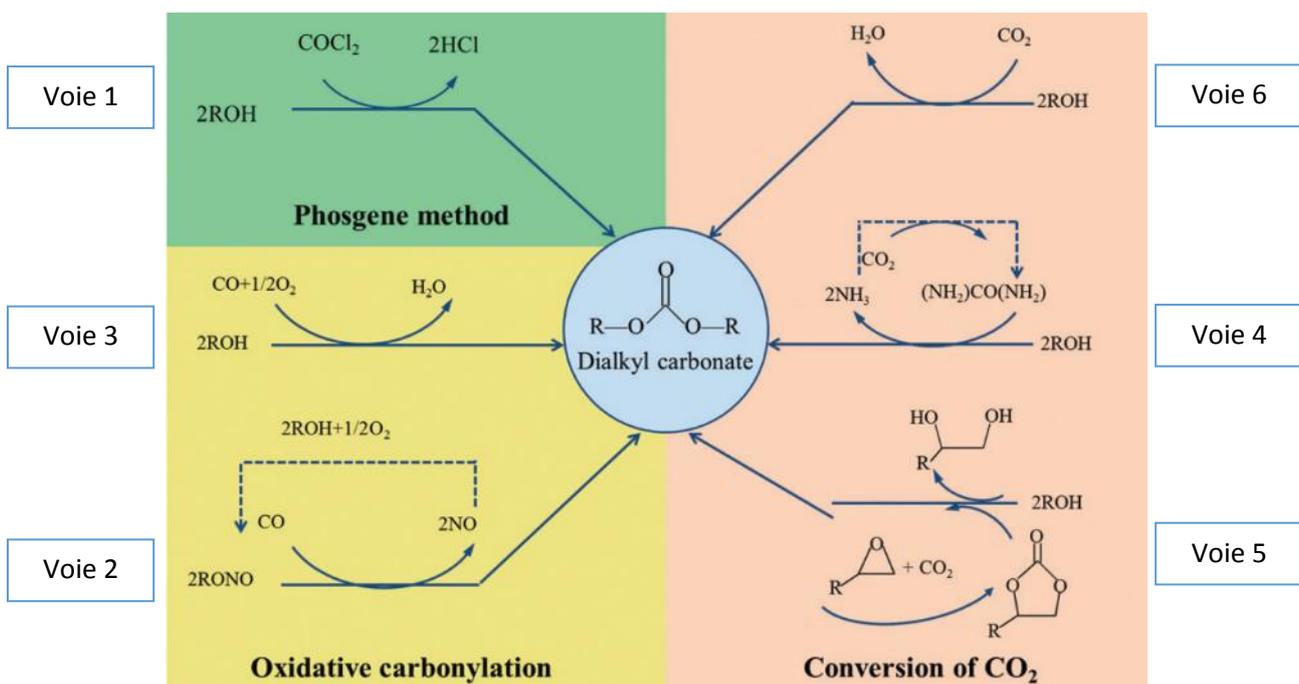


Figure I-33 : Voies de synthèses des carbonates (Huang et al., 2015)

procédé utilise des composés dangereux et très toxiques comme le phosgène, le chloroforme et la pyridine. De nombreuses étapes de séparation et purification sont également nécessaires pour récupérer les produits. D'autres voies de synthèse sont en développement pour éviter ce problème. La synthèse de carbonates cycliques peut également être réalisée au niveau industriel à partir d'époxydes et de CO₂. Cette voie de synthèse se développe actuellement, bien que limitée par des coûts de production trop élevés du fait des hautes températures et pressions employées (North et al., 2010). Les recherches pour améliorer les rendements dans des conditions plus douces sont donc nombreuses (Contreras Moreno, 2016).

Les autres voies sont au stade de recherche. Une étude économique et environnementale a été réalisée par Monteiro et al. pour comparer ces différentes voies de synthèse du DMC (Monteiro et al., 2009). Ces voies sont numérotées sur la Figure I-33 de la même manière que dans l'article de Monteiro et al. La première correspond à la synthèse industrielle. Les voies 2 et 3 correspondent à l'utilisation de CO alors que les voies 4 à 6 utilisent le CO₂. La voie 4 correspond à l'utilisation d'urée synthétisée à partir d'ammoniac et de CO₂. Pour la voie 5, un carbonate cyclique est synthétisé comme intermédiaire à partir d'époxyde et de CO₂. La dernière voie correspond à l'association directe de l'alcool et du CO₂. Dans notre cas d'étude de valorisation du CO₂, seules les réactions 4 à 6 nous intéressent. Pour comparer les synthèses au niveau économique, Monteiro et al. se placent dans un cas hypothétique idéal où les réactifs sont totalement convertis en produits. Les résultats obtenus sous forme d'indices de profit et d'indices de toxicité sont montrés sur la Figure I-34. La voie 1 utilisant le phosgène est ainsi classée dernière en terme de bénéfique et de toxicité. En ce qui concerne les voies utilisant le CO₂, la voie 4, qui utilise l'urée, est classée avant-dernière dans les deux cas. En terme de rentabilité, la voie 5, passant par le carbonate cyclique, est première mais quatrième du point de vue de la toxicité. La voie 6, qui est la synthèse directe à partir de méthanol et de CO₂, se classe deuxième

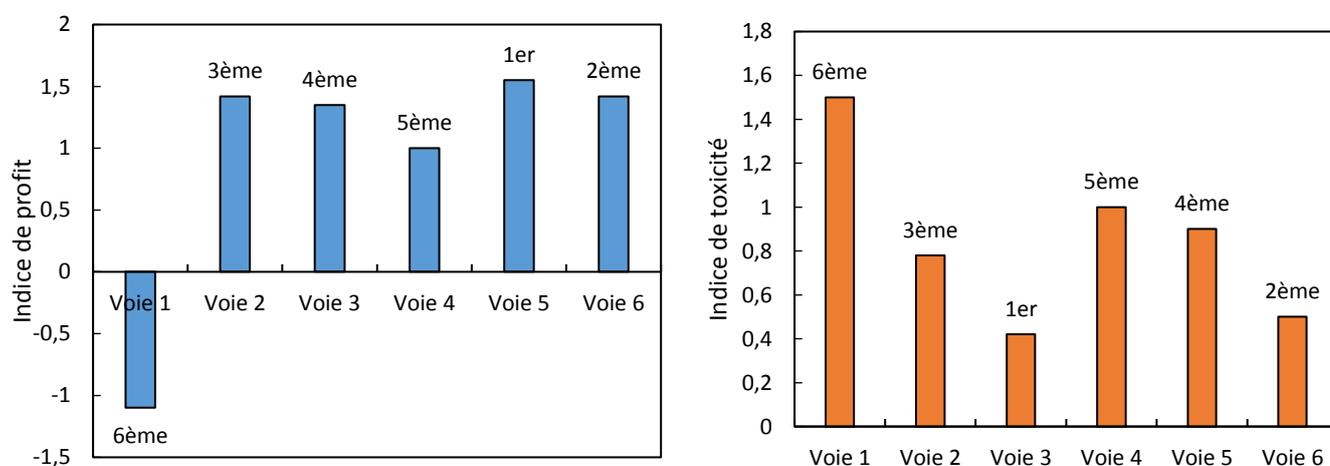


Figure I-34. Indice de profit (à gauche) et indice de toxicité (à droite) calculés pour les différentes voies de synthèse du DMC (Monteiro et al., 2009)

dans les deux cas. Les auteurs concluent en expliquant que la voie 6 semble être la plus intéressante mais que les rendements obtenus actuellement sont très faibles.

La synthèse actuelle utilisant du phosgène n'est donc pas viable du point de vue économique comme du point de vue toxicologique. Une nouvelle voie de synthèse de ces produits doit être trouvée. La voie directe d'association du CO₂ avec les alcools semble très intéressante en regard du sujet de thèse. En effet, il s'agit d'une voie qui est mise en avant par Monteiro et al. comme étant rentable et peu toxique. De plus, la plupart des alcools peuvent aujourd'hui être synthétisés à partir de biomasse, comme nous le verrons dans la partie suivante. Enfin, cette synthèse n'est pas très développée car les rendements sont pour l'instant très faibles et les connaissances ne sont pas suffisantes. Il y a donc une réelle demande d'approfondissement dans ce domaine (Shukla and Srivastava, 2016).

1.3.3. La synthèse d'alcools et de diols biosourcés

Les réactifs utilisés sont des alcools pour faire des carbonates linéaires et des diols pour faire des carbonates cycliques. Ces alcools peuvent être synthétisés à partir de biomasse. L'exemple le plus développé est le bio-éthanol, il est produit par fermentation de sucre provenant de la canne à sucre, du maïs ou de la betterave et peut être utilisé comme bio carburant. La production mondiale en 2014, principalement aux Etats-Unis et au Brésil, était de 90 milliards de litres. De nombreuses recherches sont en cours pour produire ce bio-éthanol avec de la biomasse de deuxième génération, c'est-à-dire à partir de déchets agricoles ou de troisième génération, à partir d'algues (Gupta and Verma, 2015; Sirajunnisa and Surendhiran, 2016).

La production de biométhanol est moins développée, mais certaines synthèses sont en bonne voie de développement :

- La synthèse à partir d'hydrogène (Galindo Cifre and Badr, 2007) peut se faire par gazéification de la biomasse ou par hydrogénation du CO₂, comme le montre la Figure I-35. Nous avons effectivement évoqué, au paragraphe 1.2.2.e sur l'hydrogénation, la production de biométhanol par l'entreprise Carbon Recycling International en Islande.
- La synthèse à partir de glycérol, qui est un sous-produit de la production de biodiesel, est également réalisée au niveau industriel (van Bennekom et al., 2013). Une unité au Pays-Bas, installée par l'un des plus gros producteurs de méthanol, BioMCN, produit aujourd'hui 200 000 t/an de biométhanol à partir de glycérol (BioMCN).

La production de biométhanol est en plein développement et pourrait croître très rapidement dans les prochaines années. Il est donc intéressant de l'utiliser comme matière première.

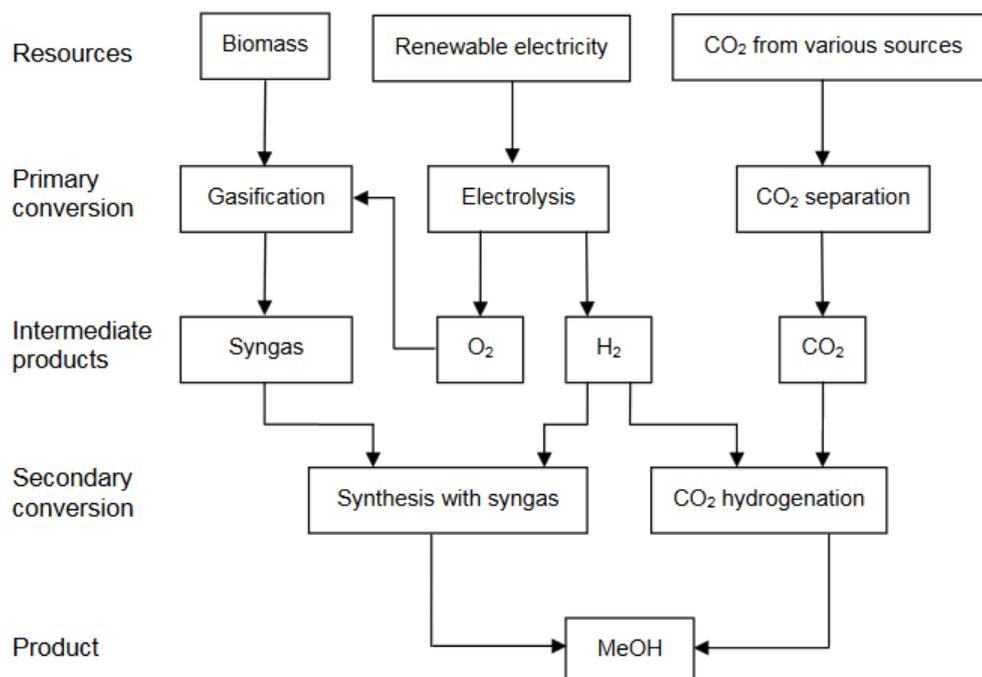


Figure I-35 : Synthèse de méthanol à partir de biomasse (Galindo Cifre and Badr, 2007)

Comme le montre la Figure I-36, les diols comme le 1,2-propanediol peuvent également être synthétisés à partir de biomasse (Marinas et al., 2015). BASF produit en Belgique 20 kt/an de 1,2-propanediol à partir de glycérol depuis 2012. D'autres voies de synthèses à partir d'autres biomasses tels que l'hydrogénolyse de la cellulose ou de l'hémicellulose sont à l'état de recherche. Le glycérol lui-même, qui est un sous-produit de la production du biodiesel, peut également être utilisé pour produire un autre carbonate : le carbonate de glycérol.

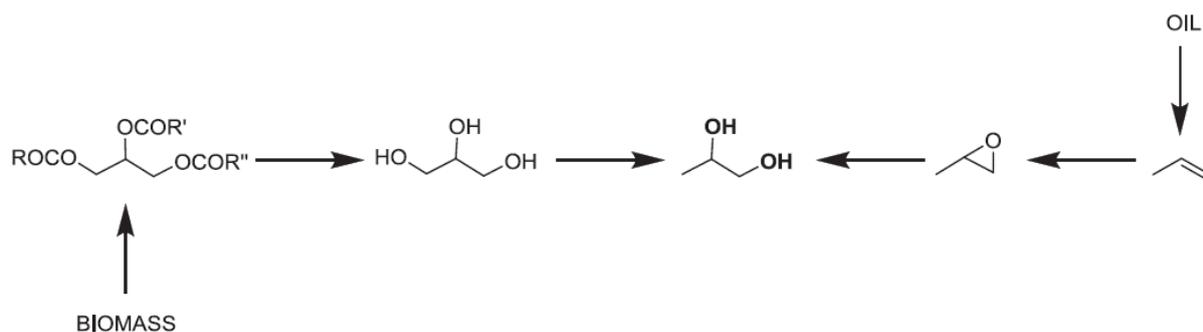


Figure I-36 : Comparaison des voies de synthèses de 1,2-propanediol à partir de pétrole et à partir de biomasse

L'éthanol, le méthanol, le 1,2-propanediol et le glycérol peuvent tous être synthétisés à partir de biomasse et quelques exemples de production industrielle existent aujourd'hui. Il est également possible de synthétiser des alcools avec une plus grande chaîne carbonée même si la production n'est pas encore développée au niveau industriel.

1.3.4. La problématique de la synthèse par carbonatation des alcools

Comme nous l'avons vu, la synthèse de carbonates organiques à partir d'alcools et de CO₂ semble très intéressante, cependant les rendements obtenus dans la littérature sont pour l'instant très faibles (de l'ordre de 1 %). De nombreux catalyseurs ont été testés, mais les rendements sont limités par l'équilibre thermodynamique de la réaction (Kindermann et al., 2017; Tamboli et al., 2017). Une des solutions pour améliorer les rendements est alors de déplacer l'équilibre de la réaction. Pour ce faire, il est possible de soutirer, au cours de la réaction, l'un des produits formés. Les réactions de synthèses de DEC, DMC et PC sont décrites dans la Figure I-37. Deux produits sont formés : le carbonate et l'eau. Dans la littérature, de nombreux auteurs ont cherché à séparer l'eau par différents moyens physiques ou chimiques afin de déplacer les équilibres (Honda et al., 2014a). Ces études ont parfois donné des résultats concluants mais aucune solution n'a permis le passage de cette réaction au niveau industriel. Dans cette étude, nous avons choisi de travailler sur un moyen de déshydratation très peu étudié : la pervaporation.

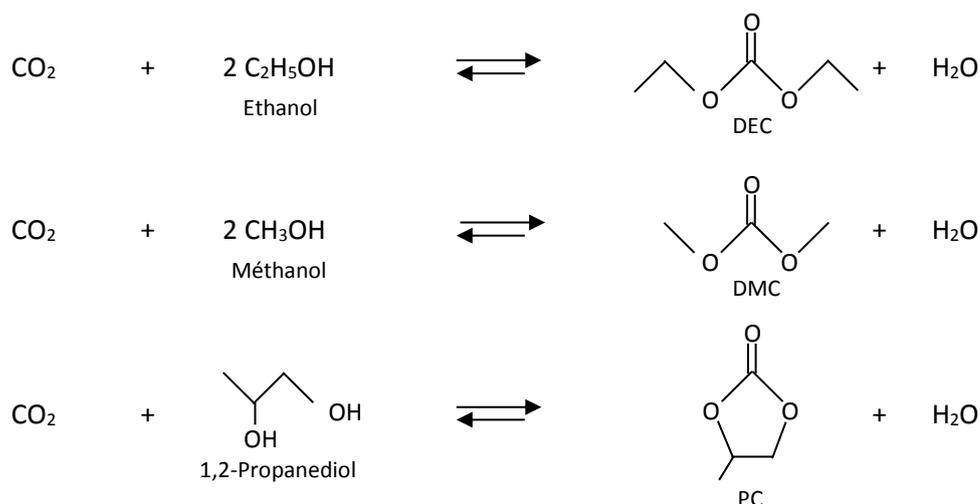


Figure I-37. Réactions de synthèse de DEC, DMC et PC à partir d'éthanol, de méthanol et de 1,2-propanediol

Le choix de la réaction d'étude a donc été réalisé au début de cette thèse en tenant compte des critères imposés par le sujet. La suite de l'étude bibliographique sera détaillée au début de chaque chapitre. Dans le chapitre II, la partie réactionnelle sera développée en détaillant les résultats obtenus dans la littérature avec différentes conditions et différents catalyseurs. La partie bibliographique du chapitre III sera dédiée aux moyens de déshydratation utilisés dans la littérature et à la description de la pervaporation. Enfin, dans le chapitre IV, les résultats obtenus avec le couplage de la réaction et de la pervaporation seront développés.

I.4. Conclusion

La réduction des émissions de CO₂ est primordiale pour rester sous la barre d'une élévation de température de + 2 °C d'ici 2050. Les premières solutions à mettre en place sont celles qui se basent en amont des émissions : amélioration des efficacités énergétiques, utilisation d'énergies renouvelables, diminution de la consommation. Pour les émissions qui n'ont pas pu être supprimées, le captage-stockage du CO₂ apparaît comme une solution intéressante. En effet, les capacités de stockage sont très importantes. La valorisation du CO₂ vient en complément de ce stockage pour essayer d'utiliser le CO₂ comme matière première. L'objectif est alors de remplacer des synthèses réalisées à partir de pétrole par des synthèses utilisant un déchet : le CO₂. Dans la littérature, de nombreux exemples d'utilisation du CO₂ ont été développés. Les utilisations peuvent alors être réalisées sans réaction, avec réaction biologique ou avec réaction chimique. Les réactions de valorisations chimiques ont alors été détaillées dans ce chapitre. L'accent a été mis sur les réactions utilisant les produits biosourcés comme la synthèse de bio-NIPU ou de bio-polycarbonates. La synthèse de carbonates organiques à partir d'alcools et de CO₂ a été choisie pour différentes raisons. Tout d'abord, les carbonates sont des molécules très recherchées à cause de leurs nombreuses utilisations potentielles. Parmi les voies de synthèses existantes cette voie semble la plus intéressante au niveau économique et environnemental. Enfin, les alcools utilisés comme réactifs peuvent être, pour la plupart, synthétisés à partir de biomasse. Les rendements obtenus pour cette réaction sont limités par la thermodynamique de la réaction, un travail de déplacement d'équilibre est alors nécessaire. Il sera réalisé dans notre étude par pervaporation. Dans le prochain chapitre, la thermodynamique et la cinétique de la réaction seront étudiées.

Chapitre II. Réaction de carbonatation des alcools

Trouver une alternative à la synthèse classique des carbonates organiques est primordial aujourd'hui. La production de carbonates à partir de CO_2 et d'alcools biosourcés est une solution prometteuse puisqu'elle permet la valorisation du CO_2 et l'utilisation de produits biosourcés. Dans ce chapitre, deux exemples de cette synthèse seront étudiés en détail : la synthèse de DEC (carbonate de diéthyle) et la synthèse de PC (carbonate de propylène). Dans une première partie, les données issues de la littérature à propos de ces réactions seront synthétisées, notamment en ce qui concerne les catalyseurs, les mécanismes et la cinétique de la réaction. Puis, les expériences réalisées afin de déterminer la solubilité du CO_2 dans différents solvants seront décrites avant de passer à l'étude paramétrique de la synthèse de DEC. Nous discuterons ensuite des mécanismes utilisés pour développer les lois de vitesse de cette réaction. Enfin, la modélisation cinétique de la réaction de synthèse du DEC sera explicitée. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée au développement de la cinétique de la synthèse de PC en suivant un cheminement similaire à celui utilisé pour le DEC.

II.1. Connaissances sur la réaction

II.1.1. Thermodynamique de la réaction

La réaction de carbonatation des alcools et des diols avec du CO_2 produisant des carbonates est une réaction équilibrée (Figure I-37). Les données thermodynamiques de la réaction de synthèse du carbonate de diméthyle (DMC) sont présentées dans le Tableau II-1. A partir de ces données, l'enthalpie standard et l'énergie libre de Gibbs standard de la réaction à 298 K sont calculées et sont respectivement $\Delta_r H^0_{298\text{ K}} = -7,90 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta_r G^0_{298\text{ K}} = 26,21 \text{ kJ/mol}$ (Cai et al., 2009; Leino et al., 2010). La réaction est exothermique, elle est alors favorisée à basse température.

Tableau II-1. Données thermodynamiques des réactifs et produits de la réaction de synthèse du DMC à 298 K (Leino et al., 2010)

Substance	$\Delta_f H^0$ (kJ/mol)	$\Delta_f G^0$ (kJ/mol)	Cp (273-400 K, J/mol/K)
DMC (l)	-613,78	-464,23	109,50
H_2O (l)	-285,83	-237,14	75,30
CO_2 (g)	-393,51	-394,38	37,10
CH_3OH (l)	-239,10	-166,60	91,59

L'enthalpie libre de la réaction $\Delta_r G$ dépend de l'avancement de la réaction et est définie dans l'Eq II-1. Q_r est le quotient de réaction qui peut être calculé à différents avancements de la réaction. Il correspond au produit des activités chimiques a_i des réactifs et des produits chacun à la puissance du coefficient stœchiométrique lui correspondant ν_i (Eq II-2).

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_r \quad \text{Eq II-1}$$

$$Q_r = \prod a_i^{\nu_i} \quad \text{Eq II-2}$$

L'équilibre thermodynamique de la réaction est défini lorsque l'énergie libre de Gibbs associée à la réaction s'annule. $\Delta_r G^0$ est alors définie par l'Eq II-3. K_{eq} est la constante d'équilibre de la réaction qui correspond au quotient de réaction calculé avec les activités chimiques des composés pris à l'équilibre. A 298 K, la constante d'équilibre est alors estimée à $2,54 \cdot 10^{-5}$. $\Delta_r G^0$ étant positif, cette constante est inférieure à 1 ce qui indique que la conversion en carbonate sera faible.

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_{eq} \quad \text{Eq II-3}$$

De même, l'enthalpie standard de la réaction de synthèse de carbonate de diéthyle est égale à - 6,60 kJ/mol et l'énergie de Gibbs standard est égale à 35,84 kJ/mol (Leino et al., 2011). Ces réactions de carbonatation atteignent un équilibre thermodynamique, le déplacement de cet équilibre est donc nécessaire pour améliorer les rendements.

II.1.2. Catalyseurs utilisés

II.1.2.a. Les catalyseurs homogènes et hétérogènes

Trois revues publiées récemment font l'inventaire des catalyseurs utilisés pour la synthèse de carbonates à partir d'alcools et de CO₂ (Honda et al., 2014a; Kindermann et al., 2017; Tamboli et al., 2017). En effet, de nombreux auteurs se sont intéressés au développement de catalyseurs sélectifs et capables d'améliorer les rendements malgré les limitations thermodynamiques. Le Tableau II-2 indique les principaux résultats obtenus avec les catalyseurs étudiés dans la littérature (Honda et al., 2014a). Les sélectivités obtenues en utilisant ces catalyseurs sont souvent très élevées, cependant les conversions sont encore faibles même si certains catalyseurs en permettent une nette augmentation. Les recherches ont d'abord commencé avec l'utilisation de catalyseurs homogènes principalement basés sur des métaux tels que le titane, le zirconium ou le niobium. Les catalyseurs organostanniques, possédant une liaison covalente entre un composé organique et un atome d'étain, sont vite apparus comme prometteurs. Par la suite, la recherche s'est tournée vers les catalyseurs hétérogènes pour leurs nombreux avantages dans l'application industrielle, telle que la simplicité de séparation et de recyclage. Nous avons donc choisi de nous intéresser aux catalyseurs hétérogènes.

Tableau II-2. Rendements et sélectivités obtenus pour la réaction de carbonatation du méthanol avec différents catalyseurs et différentes conditions opératoires (Honda et al., 2014a)

Catalyseur	P _{CO2} (MPa)	T (K)	Durée (h)	Rendement (%)	Sélectivité (%)	Référence
Catalyseur homogène						
Bu ₂ Sn(OBu) ₂ + I ₂	2,8	453	20	4,4	-	(Kizlink, 1993)
CH ₃ OK + CH ₃ I	7,3	353	10	0,02	>99	(Cai et al., 2009)
Ti(OBu) ₄	2,5	453	20	2,8	-	(Kizlink et al., 1995)
Ni(OAc) ₂ .4H ₂ O	7	413	12	2,1	>99	(Zhao et al., 2000)
[Nb(OMe) ₅] ₂	5	423	28	1,8	-	(Aresta et al., 2006a)
Mg	15	453	12	1,2	>99	(Du et al., 2008)
Catalyseur hétérogène						
ZrO ₂	6	433	16	1,0	>99	(Tomishige et al., 2000)
ZrO ₂ /SiO ₂	20	423	130	0,4	-	(Ballivet-Tkatchenko et al., 2011a)
H ₃ PO ₄ /ZrO ₂	6	403	2	0,3	>99	(Ikeda et al., 2001)
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /ZrO ₂	4	373	7	4,3	>99	(Jiang et al., 2003)
CeO ₂ -ZrO ₂	6	383	16	1,7	>99	(Tomishige et al., 2001)
Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	20	373	24	1,4	-	(Zhang et al., 2009b)
Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂	5	443	1	0,7	-	(Hofmann et al., 2012)
Ga ₂ O ₃ /Ce _{0,6} Zr _{0,4} O ₂	6	443	3	0,45	>99	(Lee et al., 2011a)
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Ce _{0,6} Zr _{0,4} O ₂	6	443	3	0,25	>99	(Lee et al., 2011b)
Ce _{0,5} Zr _{0,4} Y _{0,1} O ₂	20	373	24	0,8	-	(Zhang et al., 2011)
CeO ₂	6	403	4	0,7	>99	(Yoshida et al., 2006)
CeO ₂	5	413	2	0,43	-	(Wang et al., 2013a)
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Ce _{0,1} Ti _{0,9} O ₂	5	443	12	5	>99	(La et al., 2007)
Al ₂ O ₃ /CeO ₂	5	408	5	2,1	>99	(Aresta et al., 2008)
Cu _{1,5} PMo ₁₂ O ₄₀	0,12	323	1	1,7	28	(Allaoui and Aouissi, 2006)
SnO ₂	20	423	100	1,6	9	(Aymes et al., 2009)
Sn/SBA-15	18	513	10	0,07	-	(Fan et al., 2008)
Sn/SBA-15	18	473	190	0,08	-	(Fan et al., 2010)
Sn/SBA-CH ₃	20	423	70	0,65	99	(Ballivet-Tkatchenko et al., 2011b)
Sn-Ph-PMOs-4,0	18	453	30	0,01	-	(Fan et al., 2011)
Co _{1,5} PW ₁₂ O ₄₀	0,5	353	5	2,4	65	(Aouissi et al., 2010)
Rh/ZSM-5	0,1	393	-	0,2	42	(Almusaiter, 2009)
Polystylène-Nb	11,4	408	15	1,9	-	(Aresta et al., 2010a)

II.1.2.b. L'oxyde de cérium et l'oxyde de zirconium

Les catalyseurs les plus utilisés sont l'oxyde de cérium (CeO_2) et l'oxyde de zirconium (ZrO_2). En 1999, Tomishige et al. furent les premiers à mettre en avant l'intérêt du ZrO_2 en montrant qu'il permettait d'obtenir une sélectivité de 100 % : le diméthyléther et le CO, qui sont les produits secondaires possibles, ne sont pas détectables (Tomishige et al., 1999). Le CeO_2 est également connu pour obtenir des sélectivités similaires. Les propriétés amphotériques de ces deux catalyseurs semblent alors indispensables pour obtenir ces bons résultats.

L'oxyde de cérium est donc un catalyseur bifonctionnel acide-base. Or, il a été prouvé que la présence de sites acides et de sites basiques sont essentiels dans la synthèse des carbonates (Wang et al., 2013a). Une étude sur la structure du catalyseur CeO_2 prouve que l'augmentation de l'acidité et de la basicité améliore la performance catalytique comme le montre la Figure II-1. Le catalyseur en forme de fuseau (spindle-like), ayant le plus grand nombre de sites acides et basiques, donne alors la meilleure activité. De même, la structure de ZrO_2 a été étudiée afin de comprendre la corrélation entre la température de calcination et les rendements obtenus. Tomishige et al. prouvent alors qu'un site de type acide/base est présent sur le catalyseur ZrO_2 (Tomishige et al., 2000). L'activité du catalyseur pour la formation de DMC est liée à la quantité de ce site présent dans le catalyseur. Le catalyseur ZrO_2 calciné à 673 K donne alors les meilleurs résultats. Des tests avec des oxydes mixtes $x\text{CeO}_2\text{-}y\text{ZrO}_2$ ont également été réalisés. Les différences de rendements sont assez importantes suivant la composition du catalyseur, et les plus performants semblent être ceux qui contiennent le plus de CeO_2 (Hofmann et al., 2012).

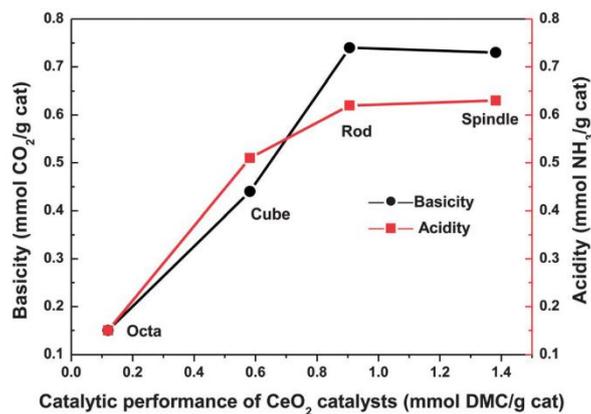


Figure II-1 : Performances catalytiques obtenues sur la synthèse de DMC en fonction du nombre de sites acides et basiques présents sur 4 catalyseurs (Wang et al. 2013)

II.1.2.c. Amélioration des performances des catalyseurs

Pour améliorer les performances des catalyseurs, de nombreux auteurs se sont intéressés à l'utilisation de solutions solides $Ce_xZr_{1-x}O_2$. Ce catalyseur possède effectivement de bonnes propriétés pour cette réaction notamment grâce à la quantité de sites acides/bases présente à sa surface. En faisant varier le rapport Ce/Zr, il est également possible de faire varier la quantité de sites, ce qui offre de nombreuses possibilités. Ainsi, Tomishige et al. montrent que la solution solide CeO_2-ZrO_2 riche en zirconium a de meilleures performances que CeO_2 ou ZrO_2 (Tomishige et al., 2001). De même Kumar et al. arrivent à la conclusion que $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ a une meilleure activité que CeO_2 ou ZrO_2 (Kumar et al., 2016). Cette différence d'activité s'explique par la présence d'une plus grande densité de sites basiques et acides dans le catalyseur $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$. Cependant, d'autres auteurs n'arrivent pas à cette conclusion. D'après les résultats de Wang et al. le catalyseur CeO_2 a une meilleure activité que les catalyseurs $Ce_xZr_{1-x}O_2$ (Wang et al., 2009). Plus récemment, Tamboli et al. se sont intéressés à la synthèse de ces catalyseurs $Ce_xZr_{1-x}O_2$ par précipitation dans les conditions ambiantes. Cette approche est plus respectueuse de l'environnement comparée aux méthodes plus classiques. (Tamboli et al., 2018).

Certaines recherches ont consisté à améliorer ces catalyseurs CeO_2 et ZrO_2 . Par exemple, il est possible de modifier le catalyseur ZrO_2 avec de l'acide phosphorique pour améliorer les rendements (Ikeda et al., 2001). On peut voir sur la Figure II-2 la production de DMC en fonction de la température en utilisant ZrO_2 et quelques catalyseurs H_3PO_4/ZrO_2 de différentes compositions. Les quantités obtenues pour le ZrO_2 modifié avec l'acide phosphorique sont environ quatre fois plus élevées que celles obtenues avec ZrO_2 . Avec ces catalyseurs, il serait alors possible de baisser la température de

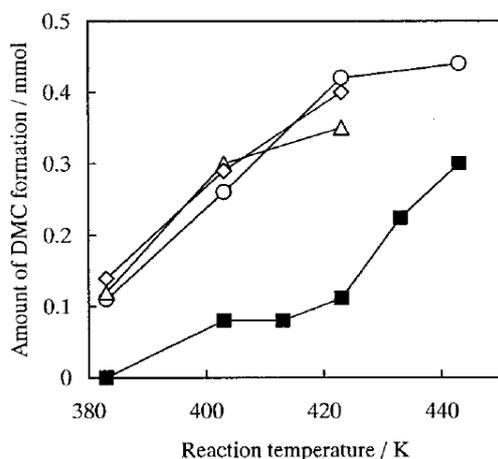


Figure II-2. Quantité de DMC produite en fonction de la température avec ZrO_2 (■) et H_3PO_4/ZrO_2 [P/Zr=0,025 (○), 0,05 (△), 0,1 (◇)] (Ikeda et al., 2001)

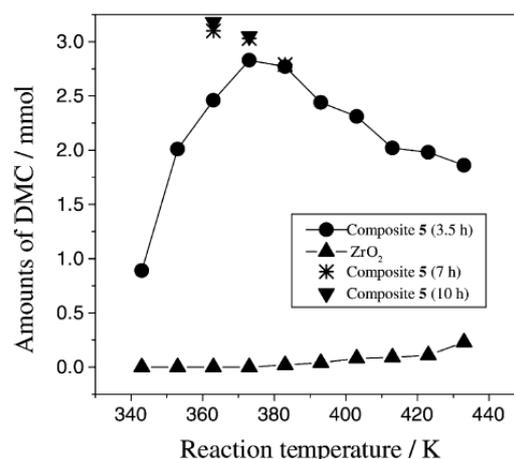


Figure II-3. Quantité de DMC produite en fonction de la température avec ZrO_2 et avec $H_3PW_{12}O_{40}/ZrO_2$ (composite 5) (Jiang et al., 2003)

40 °C pour avoir les mêmes résultats qu'avec ZrO_2 . Cette différence s'expliquerait par la présence de sites acides faibles de Brønsted sur les catalyseurs H_3PO_4/ZrO_2 , qui ne sont pas présents sur le catalyseur ZrO_2 . Les sites acides de Brønsted semblent alors être plus efficaces que les sites acides de Lewis, présents sur le catalyseur ZrO_2 , pour activer le méthanol.

Sur le même principe, le rendement en DMC a été largement amélioré avec l'utilisation d'un catalyseur : $H_3PW_{12}O_4/ZrO_2$ (Jiang et al., 2003). Ce catalyseur synthétisé par la technique sol-gel a permis d'obtenir des rendements 28 fois plus élevés qu'avec ZrO_2 pour un temps de réaction de 3,5 h, comme on peut le voir sur la Figure II-3. L'explication pour ces très bons résultats est la même que précédemment, le catalyseur $H_3PW_{12}O_4/ZrO_2$ possède des sites acides de Brønsted que ne possèdent pas le catalyseur ZrO_2 . De même, le catalyseur $H_3PW_{12}O_4/Ce_xTi_{1-x}O_2$ a été testé avec différents ratios Ce/Ti (La et al., 2007). Le rendement est alors bien meilleur que pour le catalyseur $Ce_xTi_{1-x}O_2$. Là encore, la présence de sites acides de Brønsted dans le catalyseur est prouvée pour le catalyseur $H_3PW_{12}O_4/Ce_xTi_{1-x}O_2$ alors qu'ils ne sont pas présents pour le catalyseur $Ce_xTi_{1-x}O_2$. Le catalyseur possédant le plus de sites acides et basiques $H_3PW_{12}O_4/Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ a alors la meilleure activité.

La réutilisation du catalyseur a également été testée dans certains articles. Ainsi, le catalyseur CeO_2 commercial (5 μm) semble se désactiver assez vite à cause de la réduction de Ce (IV) en Ce (III) qui cause l'oxydation du méthanol (Aresta et al., 2008, 2010b). Le catalyseur CeO_2 synthétisé (de taille 5-20 nm) donne alors de meilleurs résultats de stabilité : après 5 cycles d'utilisation, la production de DMC reste constante. Il est également possible d'améliorer les rendements et la stabilité du catalyseur en ajoutant de l'oxyde d'aluminium comme on peut le voir sur la Figure II-4.

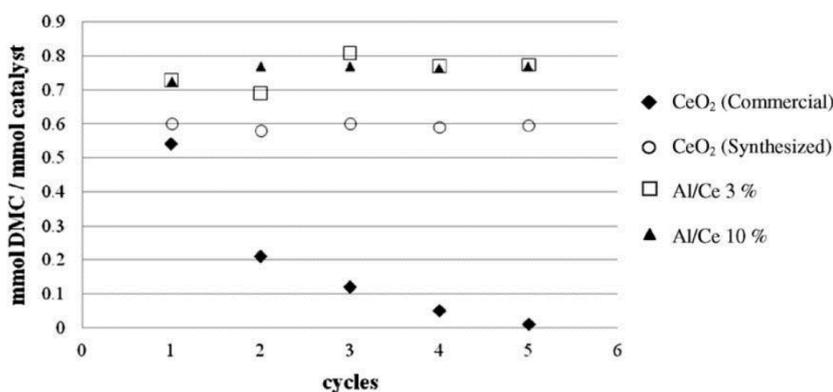


Figure II-4. Production de DMC au cours de différents cycles de réutilisation du catalyseur (Aresta et al., 2010b)

En conclusion, pour la réaction de synthèse des carbonates à partir d'alcools et de CO_2 , les catalyseurs classiques CeO_2 et ZrO_2 donnent une très bonne sélectivité et les meilleurs rendements comparés aux autres oxydes métalliques. Ces bons résultats sont en grande partie dus à leur caractère amphotérique. En effet, la présence de sites acides et basiques sur le catalyseur est nécessaire à la

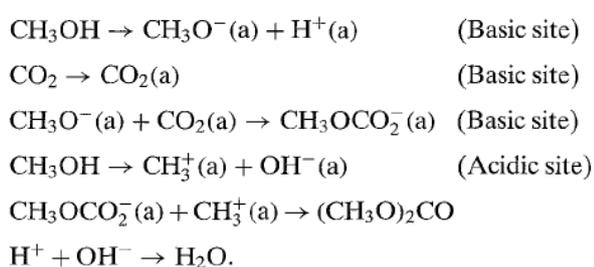
réaction. Il est alors possible d'améliorer l'activité de ces catalyseurs en augmentant la quantité de sites acide/base en utilisant, par exemple, des solutions solides $Ce_xZr_{1-x}O_2$. Il apparaît également que la présence d'acides de Brønsted sur des catalyseurs comme H_3PO_4/ZrO_2 ou $H_3PW_{12}O_4/ZrO_2$ améliore grandement les rendements. Tous les catalyseurs utilisés sont référencés dans le Tableau II-3. Pour mieux comprendre l'importance de la présence des sites acides et basiques, nous allons maintenant nous intéresser aux mécanismes proposés pour ces réactions.

Tableau II-3. Liste des catalyseurs principaux utilisés dans la littérature

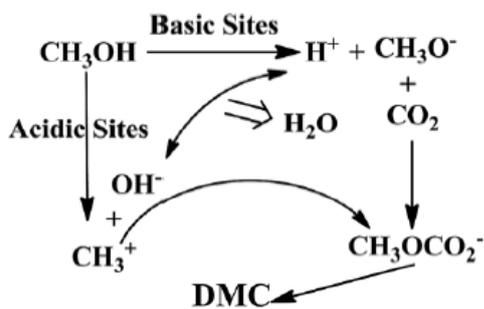
Catalyseurs utilisés	Références
CeO_2 ou ZrO_2	Wang et al., 2013 Tomishige et al., 2000 Hofman, et al., 2012 Aresta et al., 2010
$Ce_xZr_{1-x}O_2$	Tomishige et al., 2001 Kumar et al., 2016 Wang et al., 2009 Tamboli et al., 2018
H_3PO_4/ZrO_2	Ikeda et al., 2001
$H_3PW_{12}O_4/ZrO_2$ $H_3PW_{12}O_4/Ce_xTi_{1-x}O_2$	Jiang et al., 2003 La et al., 2007

II.1.3. Mécanismes

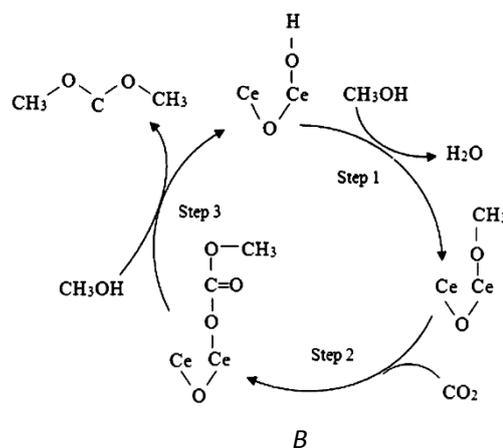
Plusieurs mécanismes sont proposés dans la littérature. Généralement, on retrouve le même mécanisme impliquant les sites acides et basiques quel que soit le catalyseur. Le méthanol est alors activé sur le site basique puis réagit avec le CO_2 pour former le réactif intermédiaire : le carbonate de méthyle. Une autre molécule de méthanol s'active alors sur le site acide pour réagir avec cet intermédiaire afin de former le carbonate complet. Ce mécanisme est schématisé pour le catalyseur ZrO_2 (Tomishige et al., 2000), CeO_2 (Wang et al., 2013a) et la solution solide $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (Kumar et al., 2016) sur la Figure II-5.



A



C



B

Figure II-5. Mécanismes proposés par :
 A) Tomishige et al., 2000 avec ZrO_2
 B) Wang et al., 2013 avec CeO_2
 C) Kumar et al. avec $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$

Ikeda et al. proposent un mécanisme montrant la différence entre un acide de Brønsted et un acide de Lewis (Figure II-6) (Ikeda et al., 2001). La première partie du mécanisme est similaire avec la formation de l'intermédiaire carbonate de méthyle. L'activation de la deuxième molécule de méthanol sera différente selon le site acide. D'après les résultats, l'activation du méthanol sur l'acide de Brønsted sera meilleure que sur le site acide de Lewis. L'étape cinétiquement déterminante semble être la dernière étape de réaction qui implique le deuxième méthanol et le réactif intermédiaire. Une étude in-situ par spectrométrie Raman confirme ces mécanismes pour le catalyseur ZrO_2 (Xie and Bell, 2000). En effet, la formation de l'intermédiaire carbonate de méthyle est bien visible sur la Figure II-7.

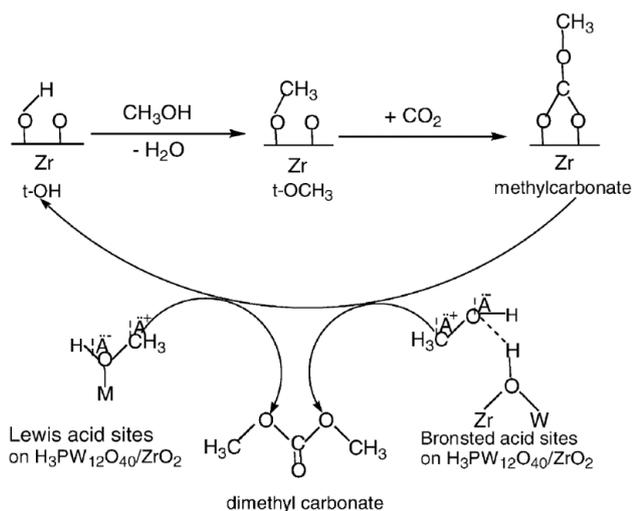


Figure II-6. Schéma du mécanisme de synthèse de DMC sur le catalyseur H_3PO_4/ZrO_2 (Ikeda et al., 2001)

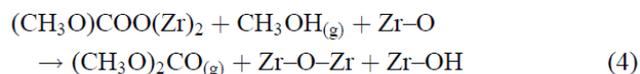
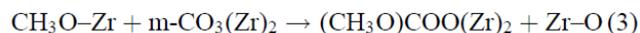
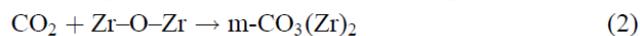
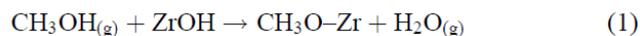


Figure II-7. Mécanisme avec ZrO_2 étudié avec la méthode de spectrométrie Raman (Xie and Bell, 2000)

Cependant, Chen et al. montrent que les mécanismes avec le ZrO_2 et le CeO_2 sont différents (Chen et al., 2014). De même que précédemment, une étude in-situ en spectrométrie Raman a été réalisée pour montrer que l'intermédiaire n'est pas le même en utilisant le CeO_2 . Dans ce cas, à la place du carbonate de méthyle formé avec ZrO_2 , un carbomethoxy est formé comme montré dans la Figure II-8.

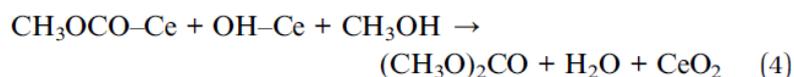
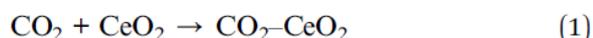


Figure II-8. Mécanisme proposé par Chen et al. avec CeO_2 par une étude par spectrométrie Raman

De plus, certains auteurs expliquent que la probabilité que le carbonate de méthyle puisse réagir avec un groupement methoxo assez proche pour effectuer le transfert de méthyle est très faible pour un catalyseur hétérogène. Aresta et al. proposent alors que la dernière étape se fasse avec un méthanol gazeux et non une molécule de méthanol activée sur un site acide (Aresta et al., 2010b).

Dans le mécanisme, le caractère basique et acide du catalyseur semble bien mis en avant. Cependant, le mécanisme de réaction n'est pas encore bien défini et semble différent selon les catalyseurs.

II.1.4. Cinétique réactionnelle

Très peu d'articles portent sur la cinétique de cette réaction. Pourtant, cette donnée est nécessaire pour pouvoir appréhender au mieux la réaction afin d'améliorer les rendements. Dans cette partie, les résultats obtenus sur la cinétique de la réaction de carbonatation du méthanol dans trois articles seront détaillés (Fu et al., 2018; Marin et al., 2016; Santos et al., 2013).

Dans un premier temps, les auteurs étudient la cinétique initiale. En effet, la production de DMC au cours du temps évolue linéairement initialement, il est donc plus simple de déterminer une cinétique. La réaction est alors d'ordre global $(a+b+c)$ et la vitesse s'écrit : $k[\text{CO}_2]^a [\text{MeOH}]^b [*]_0^c$. En traçant le logarithme de la vitesse en fonction de l'inverse de la température, on obtient alors l'énergie d'activation en supposant que la réaction suit la loi d'Arrhenius (Eq II-4). k_0 représente le facteur pré-exponentiel, Ea est l'énergie d'activation en J/mol, R correspond à la constante des gaz parfaits en J/mol/K et T est la température en K.

$$k = k_0 e^{-Ea/RT} \quad \text{Eq II-4}$$

Les énergies d'activation obtenues dans les trois articles sont indiquées dans le Tableau II-4. Ces énergies d'activation sont alors assez proches, cependant, des différences selon le catalyseur utilisé existent. Deux des articles font une estimation des ordres partiels en utilisant les données expérimentales. Ainsi Marin et al. donnent la loi de vitesse : $k[\text{CO}_2]^{(a>0)}[*]_0^{-1}[\text{MeOH}]^{\sim(-1)}$ et Fu et al. déterminent cette autre loi : $k[\text{CO}_2]^{-1}[*]^{-1}$. Ces deux lois de vitesse initiale sont assez différentes ce qui peut être dû à l'utilisation de deux catalyseurs différents.

Tableau II-4. Energies d'activation obtenues par différents auteurs

Article	Catalyseur utilisé	Energie d'activation (kJ/mol)
Santos et al., 2013	CeO ₂	107
Marin et al., 2016	CeO ₂ commercial	117
	CeO ₂ synthétisé	65
Fu et al., 2018	CeO ₂	67,9
	Ti _{0,04} Ce _{0,96} O ₂	46,3

Deux des articles ont étudié la cinétique complète en se basant sur les modèles de Langmuir-Hinshelwood et Eley-Rideal comme le montre la Figure II-9. Dans le cas du mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, les 3 molécules (le CO₂ et les deux molécules de méthanol) sont activées sur le catalyseur. Elles réagissent ensuite ensemble pour former le DMC, qui est ensuite désorbé avec la

meilleure adéquation avec les expériences, avec une déviation plus faible que pour le mécanisme d'Eley-Rideal. La Figure II-11 présente les résultats obtenus sur trois réactions effectuées à différentes températures. Les énergies d'activation déterminées par les modélisations sont très proches de celles calculées par la cinétique initiale (107 kJ/mol).

$$r = \frac{m_{\text{cat}} \cdot k \cdot \left[P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{MeOH}}^2 - \left(P_{\text{DMC}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{eq}} / P^\circ \right) \right]}{\left[1 + \sum K_{\text{ads},i} \cdot \left(P / P^\circ \right) \right]^3}$$

$$r = \frac{m_{\text{cat}} \cdot k \cdot \left[P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{MeOH}}^2 - \left(P_{\text{DMC}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{eq}} / P^\circ \right) \right]}{\left(P_{\text{MeOH}} / P^\circ \right) \left[1 + K_{\text{ads},1} \cdot \left(P_{\text{MeOH}} / P^\circ \right) + K_{\text{ads},2} \cdot \left(P_{\text{MeOH}} / P^\circ \right) \cdot \left(P_{\text{CO}_2} / P^\circ \right) \right]}$$

Figure II-10. Lois de vitesses obtenues en se basant sur le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (en haut) et celui d'Eley-Rideal (en bas) (Santos et al., 2013a)

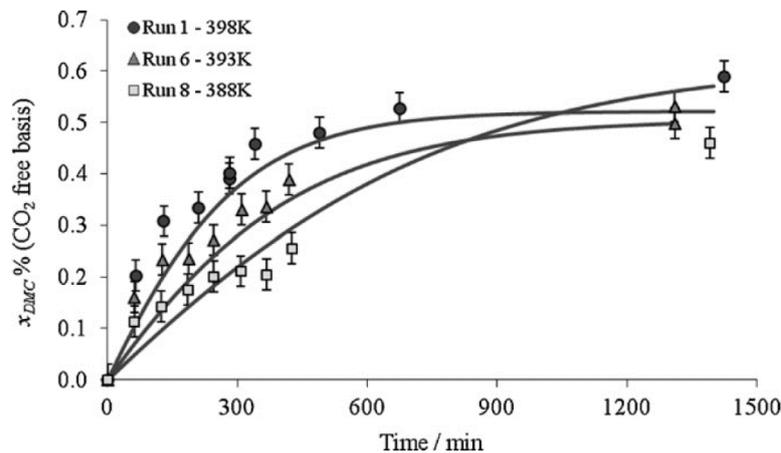


Figure II-11. Résultats de la simulation obtenus avec le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (Santos et al., 2013a)

L'étude de la cinétique de cette réaction n'est pour l'instant pas très développée et les résultats obtenus ne sont pas très concordants. De plus, ces cinétiques ont été déterminées pour la réaction de carbonatation du méthanol mais aucune étude n'a été réalisée sur la cinétique de la carbonatation de l'éthanol, comme le souligne une récente étude sur la synthèse du carbonate de diéthyle (Shukla and Srivastava, 2016). D'autres auteurs ont également travaillé sur la cinétique de carbonatation du méthanol mais en présence d'oxyde de butylène (Eta et al., 2011a; Yu et al., 2018). Au vu de ces conclusions, nous avons décidé de travailler sur la partie cinétique de cette réaction afin d'approfondir les connaissances dans ce domaine.

II.1.5. Conclusion

En conclusion, de nombreuses recherches ont été effectuées sur le développement de nouveaux catalyseurs, homogènes et hétérogènes, permettant d'améliorer la cinétique de la réaction.

Grâce à leur caractère amphotérique, l'oxyde de cérium et l'oxyde de zirconium sont les catalyseurs les plus utilisés. Il est possible d'améliorer leurs performances en leur ajoutant certains composés. Cependant, les rendements restent faibles à cause de la thermodynamique de la réaction. Plusieurs mécanismes ont été proposés dans la littérature mais ceux-ci semblent dépendre du catalyseur utilisé. Seulement deux études ont été réalisées sur le développement de la cinétique. Il est nécessaire de définir cette cinétique et les équilibres de la réaction afin de trouver une solution viable pour améliorer les rendements.

II.2. Solubilité du CO₂ dans les alcools

Afin de définir la cinétique réactionnelle de la réaction de carbonatation des alcools avec le CO₂, il est nécessaire de prendre en compte les équilibres entre le CO₂ gazeux et les solvants liquides. Pour cela, une étude de la solubilité du CO₂ dans 4 solvants a été réalisée : le méthanol, l'éthanol, le 1,2-propanediol et le glycérol. Ces quatre solvants sont des réactifs potentiels de la réaction de carbonatation pour donner des carbonates : le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC), le carbonate de propylène (PC) et le carbonate de glycérol (GC). Cette partie sur l'étude de la solubilité a fait l'objet d'un article (Décultot et al., 2019a).

II.2.1. Matériels et méthodes

II.2.1.a. *Matériels*

La provenance et la pureté de chaque composé utilisé sont décrites dans le Tableau II-5. Aucune méthode de purification n'a été réalisée. La teneur en eau dans les quatre solvants a été mesurée par la méthode Karl Fischer à l'aide du titreur coulométrique Metrohm 899 coulometer.

Tableau II-5. Liste des produits utilisés

Nom	CAS	Source	Pureté (titre volumique)	Titre massique d'eau
Dioxyde de carbone	124-38-9	Air Liquide	0,999	-
Ethanol	64-17-5	Fisher Scientific	> 0,995	0,0003
Méthanol	67-56-1	Fisher Scientific	> 0,995	0,0002
1,2-propanediol	57-55-6	Alfa Aesar	0,995	0,0028
Glycérol	56-81-5	Appllichem Parreac	0,99	0,0028

II.2.1.b. Dispositif expérimental

La Figure II-12 représente le schéma du dispositif expérimental utilisé pour mesurer la solubilité du CO₂. Les expériences ont été réalisées dans une cellule Mettler-Toledo en acier inoxydable de 1,60 L ($\pm 0,01$ L). La cellule est équipée de deux capteurs de température, un pour le liquide dans la cellule (Tr) et un pour la double-enveloppe (Tj). Un fluide caloporteur circule dans la double-enveloppe pour réguler la température à l'intérieur de la cellule avec une précision de $\pm 0,01$ K. La pression dans la cellule est mesurée par un capteur de pression avec une précision de $\pm 0,01$ bar. Un agitateur de type ancre est utilisé pour mélanger la solution à environ 300 tr/min. Ce type de réacteur a été décrit plus en détail par Balland et al. (Balland et al., 1999).

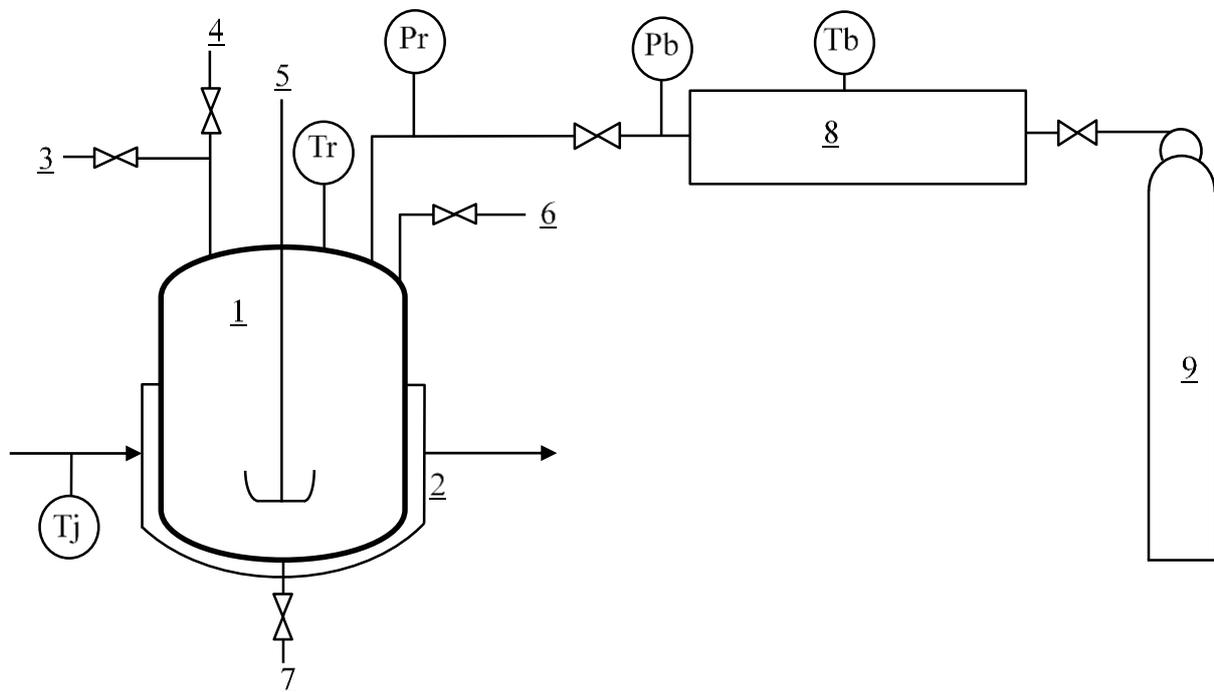


Figure II-12. Schéma du dispositif expérimental : 1 : cellule, 2 : double-enveloppe, 3 : connexion au vide, 4 : vanne d'évent, 5 : module d'agitation, 6 : entrée liquide, 7 : sortie liquide, 8 : réservoir tampon, 9 : bouteille de CO₂

La bouteille de CO₂ est connectée à un réservoir tampon d'une capacité de 2,12 L ($\pm 0,01$ L). La température (Tb) et la pression (Pb) de ce réservoir sont enregistrées à l'aide de deux capteurs avec une précision de $\pm 0,01$ K et $\pm 0,01$ bar respectivement. Une vanne permet le contrôle de l'injection du CO₂ du réservoir à la cellule. Toutes les températures et pressions mesurées toutes les 10 s pendant les expériences sont enregistrées à l'aide d'un système d'acquisition.

II.2.1.c. Procédure expérimentale

Avant chaque expérience, une quantité d'azote est injectée dans la cellule. La pression est enregistrée pendant 2 heures pour vérifier la présence de fuite de gaz du dispositif. Ensuite, le vide est réalisé dans la cellule jusqu'à 10 mbar grâce à une pompe à vide. La température de la cellule est maintenue à 283,15 K et environ 800 mL de solvant sont injectés dans la cellule. La quantité exacte de solvant injecté m_s , est mesurée avec une précision de $\pm 0,2$ g, par une double pesée de la bouteille contenant le solvant : avant et après injection. Le mélange est agité pendant toute la durée de l'expérience à environ 300 tr/min. Le vide est à nouveau vérifié avec la pompe à vide pour être sûr qu'aucun gaz inerte ne reste dans la cellule. Le réservoir tampon est purgé avec du CO_2 trois fois pour être ensuite rempli avec du CO_2 . Après quelques minutes, la pression et la température du réservoir sont stables. Une quantité de CO_2 est alors injectée dans la cellule pour obtenir approximativement 1 bar de pression, la température dans la cellule est toujours maintenue à 283,15 K. La température et la pression enregistrées pendant une expérience de solubilisation du CO_2 dans le 1,2-propanediol sont reportées sur la Figure II-13.

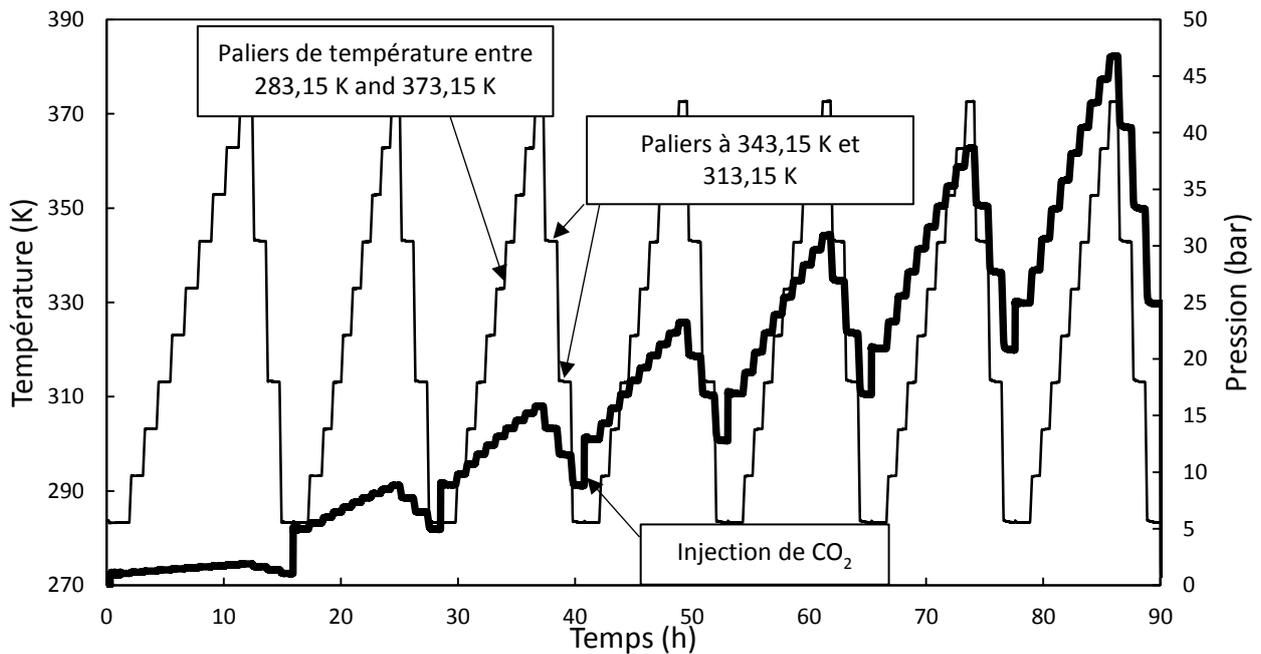


Figure II-13. Evolution temporelle de la température (—) et de la pression (—) dans la cellule pendant l'expérience avec le 1,2-propanediol

Quand la pression et la température sont stables, la température est alors augmentée de 283,15 K à 373,15 K par paliers de 10 K. A chaque étape, l'équilibre est atteint lorsque la pression reste constante. Le temps de stabilisation pour atteindre cet équilibre dépend du solvant étudié : pour l'éthanol, le méthanol et le 1,2-propanediol, le temps de stabilisation est d'environ 50 minutes. 150 minutes sont nécessaires pour le glycérol car l'absorption du CO_2 dans le glycérol est plus lente. A la fin de chaque expérience, trois autres étapes à 343,15 K, 313,15 K et 283,15 K sont réalisées afin de

vérifier la répétabilité de l'expérience. En utilisant cette méthode, nous nous assurons qu'il n'y a aucune fuite, que le CO₂ ne réagit pas avec le solvant et que la stabilisation était suffisamment longue pour atteindre l'équilibre. Quand la température dans la cellule revient à 283,15 K, la pression est alors augmentée en introduisant à nouveau du CO₂. Plusieurs injections de CO₂ sont réalisées pour chaque solvant.

II.2.2. Mode de calcul de la solubilité

A partir des données expérimentales, la solubilité du CO₂ dans les quatre solvants étudiés a été calculée. Elle est définie en utilisant le titre molaire :

$$x = \frac{n_{CO_2}^{sol}}{n_{CO_2}^{sol} + n_s} \quad \text{Eq II-5}$$

$n_{CO_2}^{sol}$ correspond à la quantité de moles de CO₂ absorbée dans le solvant et n_s est la quantité de moles de solvant introduite dans la cellule qui est calculée comme suit :

$$n_s = \frac{m_s}{M_s} \quad \text{Eq II-6}$$

où m_s représente la masse de solvant introduit dans la cellule et M_s est la masse molaire de ce solvant.

Les moles de CO₂ absorbées dans le solvant sont calculées par un bilan molaire :

$$n_{CO_2}^{sol} = n_{CO_2}^{inj} - n_{CO_2}^{Eq} \quad \text{Eq II-7}$$

$n_{CO_2}^{Eq}$ est la quantité de CO₂ dans la partie gaz à l'équilibre.

$n_{CO_2}^{inj}$ est calculé par la différence entre la quantité de CO₂ dans le réservoir avant injection ($n_{CO_2}^1$) et après injection ($n_{CO_2}^2$).

$$n_{CO_2}^{inj} = n_{CO_2}^1 - n_{CO_2}^2 \quad \text{Eq II-8}$$

Toutes les quantités de moles de CO₂ dans la cellule et dans le réservoir sont calculées en utilisant l'équation d'état de Peng-Robinson (Coquelet and Richon, 2007) :

$$P_{CO_2} = \frac{RT_r}{v-b} - \frac{\alpha(T_r)a}{v^2 + 2vb - b^2} \quad \text{Eq II-9}$$

T_r représente la température dans la cellule et v est le volume molaire de CO₂. a et b sont deux constantes calculées avec les équations suivantes :

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \text{Eq II-10}$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{Eq II-11}$$

$$\Omega_a=0,457, \Omega_b=0,07780$$

$T_c = 304,25$ K et $P_c = 73,82$ bar sont respectivement la température et la pression critiques du CO_2 .

$\alpha(T_r)$ est une fonction de la température dans la cellule et du facteur acentrique du CO_2 ω qui est égal à 0,228 :

$$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - (T_r/T_c)^2)]^2 \quad \text{Eq II-12}$$

$$m = 0,374640 + 1,542260 \omega - 0,26992 \omega^2 \quad \text{Eq II-13}$$

Nous supposons que les liquides sont idéaux et suivent la loi de Raoult. Le calcul de la pression partielle de CO_2 à chaque équilibre se fait donc suivant cette équation :

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{cell}} - P_{\text{liq}}^{\text{sat}} (1 - x) \quad \text{Eq II-14}$$

où P_{cell} représente la pression mesurée dans la cellule par le capteur de pression et $P_{\text{liq}}^{\text{sat}}$ correspond à la pression de vapeur saturante du solvant. Ces pressions de vapeur saturante, répertoriées dans le Tableau II-6, sont calculées pour chaque température grâce à l'équation d'Antoine. Les coefficients d'Antoine sont donnés dans le Tableau II-7. Ces pressions de vapeur saturante calculées sont en accord avec plusieurs données de la littérature (Safarov et al., 2015; Sauermann et al., 1995; Fendu and Oprea, 2014).

Tableau II-6. Pressions de vapeur saturante calculées du méthanol, de l'éthanol et du 1,2-propanediol pour des températures comprises entre 283,15 K et 373,15 K

Température (K)	283,15	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15	373,15
$P_{\text{méthanol}}^{\text{sat}}$ (bar)	0,074	0,130	0,219	0,354	0,555	0,845	1,251	1,807	2,553	3,534
$P_{\text{éthanol}}^{\text{sat}}$ (bar)	0,031	0,059	0,105	0,179	0,294	0,468	0,722	1,083	1,582	2,258
$P_{\text{1,2-propanediol}}^{\text{sat}}$ (bar)	-	-	-	-	0,002	0,003	0,006	0,011	0,019	0,032

Tableau II-7. Coefficients d'Antoine (NIST) utilisés pour calculer les pressions de vapeur saturante du méthanol, éthanol et 1,2-propanediol avec l'équation suivante, avec P_{liq}^{sat} en bar et T en K :

$$\log(P_{liq}^{sat}) = A - \frac{B}{T + C}$$

	Température (K)	A	B	C	Références
Méthanol	283,15 – 373,15	5,20409	1581,341	-33,5	Ambrose and Sprake, 1970
Ethanol	283,15 – 343,15	5,37229	1670,409	-40,191	Kretschmer and Wiebe, 1949
	343,15 - 373,15	5,24677	1598,673	-46,424	Ambrose and Sprake, 1970
1,2-propanediol	323,15 – 373,15	6,07936	2692,187	-17,94	Stull, 1947

Le calcul des incertitudes sur la solubilité est détaillé en ANNEXE A.

II.2.3. Résultats

Les tableaux en ANNEXE B reportent la pression partielle de CO₂ à l'équilibre P_{CO_2} , la solubilité x et l'incertitude standard δx pour l'absorption du CO₂ dans l'éthanol, le méthanol, le 1,2-propanediol et le glycérol. Les incertitudes sur les solubilités calculées sont inférieures à $2,0 \cdot 10^{-3}$, ce qui représente environ 1 à 2 % des valeurs de solubilité de chaque solvant.

Les Figure II-14 à Figure II-17 représentent la pression partielle de CO₂ tracée en fonction de la solubilité pour les quatre solvants et pour chaque température. Pour chaque solvant, la solubilité augmente quand la pression augmente et elle diminue quand la température augmente. Dans la gamme de températures et de pressions étudiées, une proportionnalité est obtenue entre la pression partielle de CO₂ et la solubilité. Pour l'éthanol, le méthanol, le 1,2-propanediol et le glycérol, les coefficients de corrélation obtenus pour chaque température sont supérieurs à 0,997. Dans notre gamme de températures et de pressions, la solubilité du CO₂ est alors proportionnelle à la pression partielle de CO₂, nous utilisons donc la loi de Henry :

$$P_{CO_2} = He \cdot x \quad \text{Eq II-15}$$

He représente la constante de Henry. Elle correspond au coefficient directeur de la droite P_{CO_2} versus x . Toutes les constantes de Henry sont reportées dans le Tableau II-8.

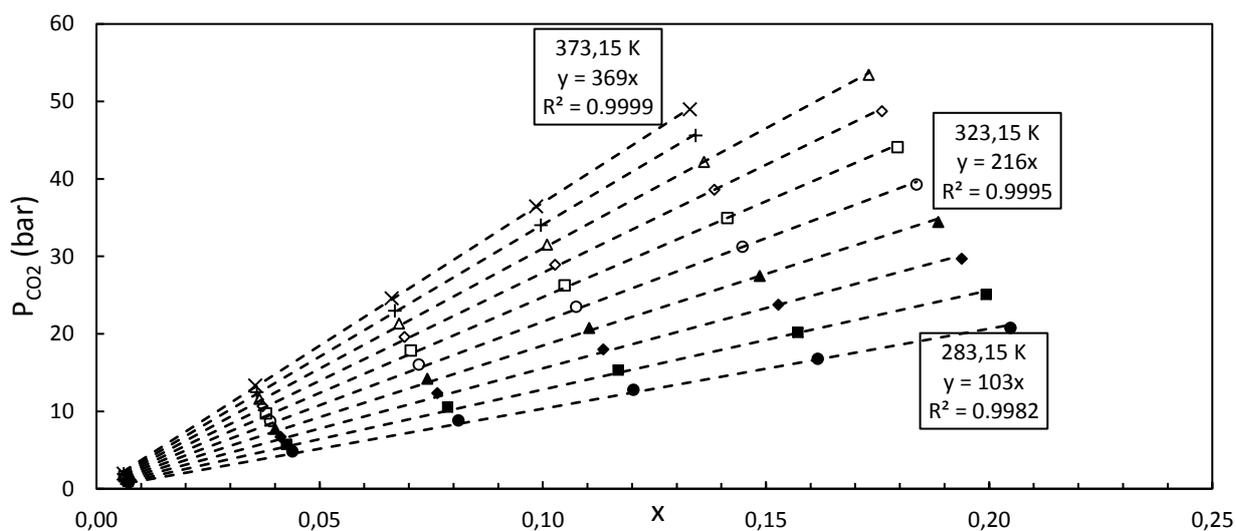


Figure II-14. Pression partielle de CO₂ dans la cellule en fonction de la solubilité x du CO₂ dans le méthanol liquide à différentes températures, ●, T=283,15 K; ■, T=293,15 K; ◆, T=303,15 K; ▲, T=313,15 K; ○, T=323,15 K; □, T=333,15 K; ◇, T=343,15 K; △, T=353,15 K; +, T=363,15 K; ×, T=373,15 K.

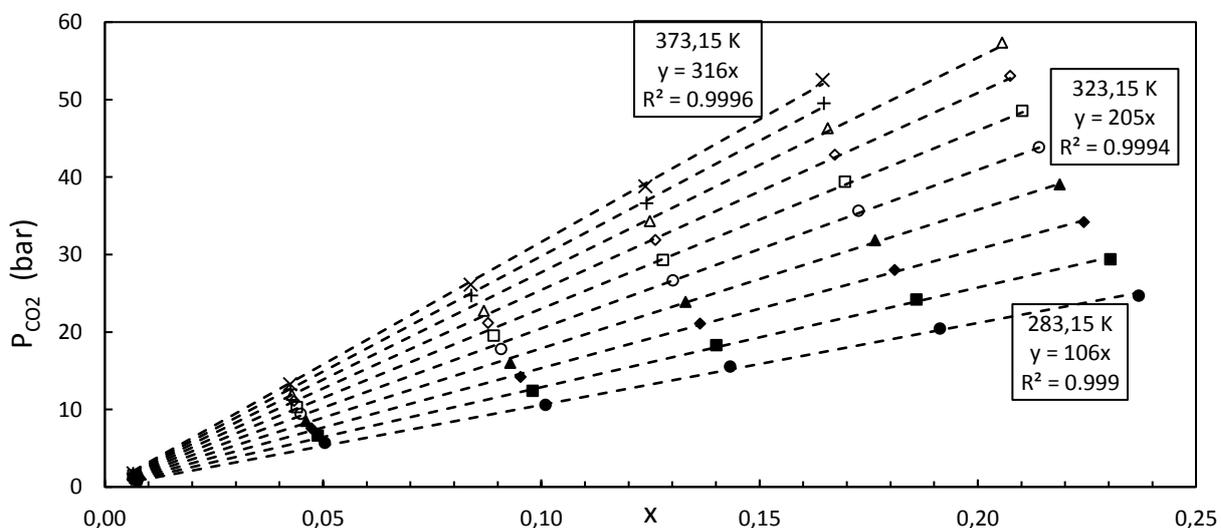


Figure II-15. Pression partielle de CO₂ dans la cellule en fonction de la solubilité x du CO₂ dans l'éthanol liquide à différentes températures, ●, T=283,15 K; ■, T=293,15 K; ◆, T=303,15 K; ▲, T=313,15 K; ○, T=323,15 K; □, T=333,15 K; ◇, T=343,15 K; △, T=353,15 K; +, T=363,15 K; ×, T=373,15 K.

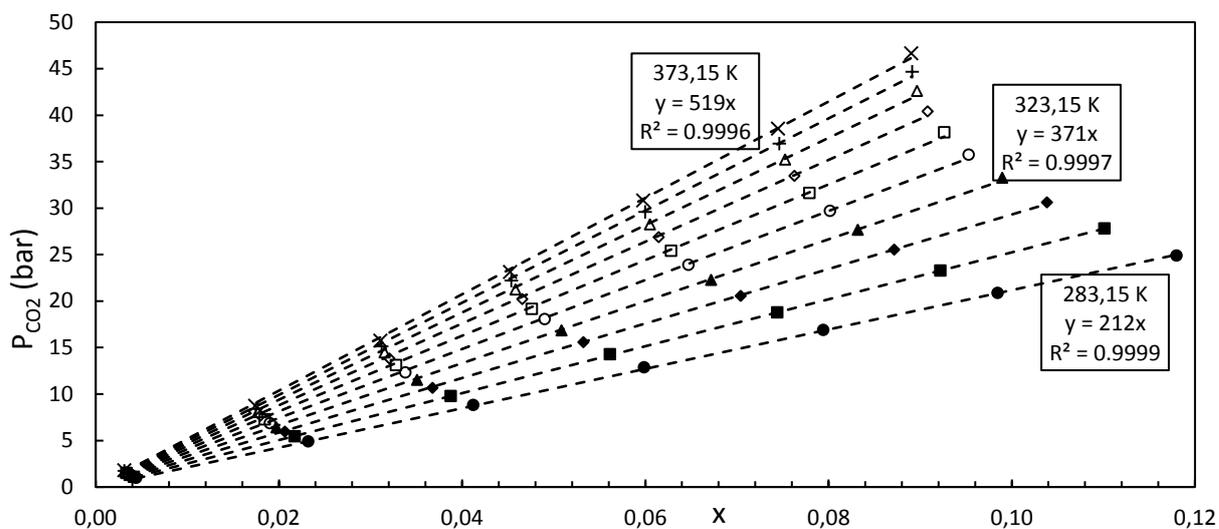


Figure II-16. Pression partielle de CO₂ dans la cellule en fonction de la solubilité x du CO₂ dans le 1,2-propanediol liquide à différentes températures, ●, T=283,15 K; ■, T=293,15 K; ◆, T=303,15 K; ▲, T=313,15 K; ○, T=323,15 K; □, T=333,15 K; ◇, T=343,15 K; △, T=353,15 K; +, T=363,15 K; ×, T=373,15 K.

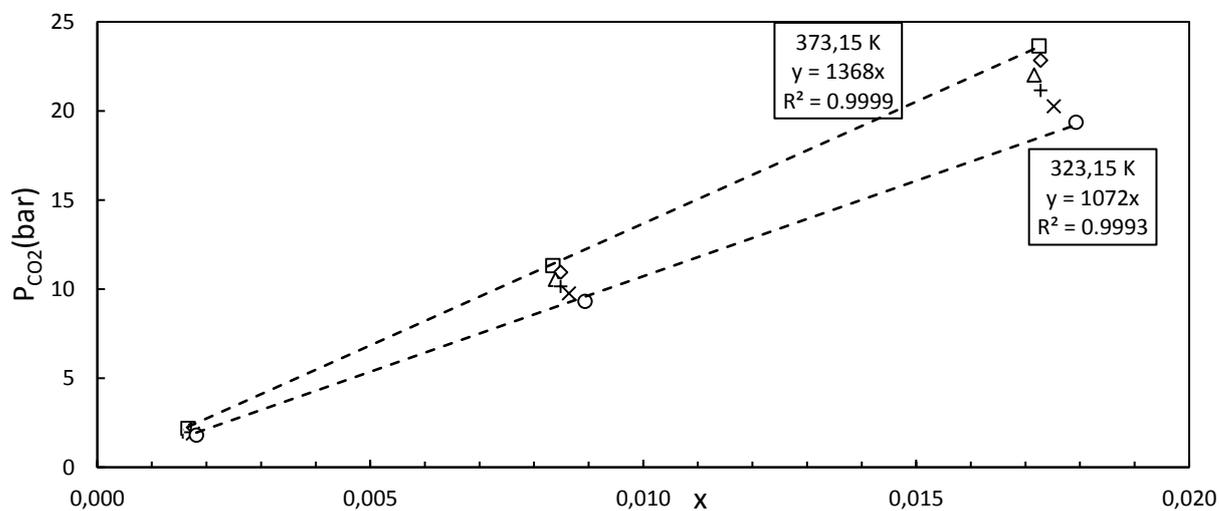


Figure II-17. Pression partielle de CO₂ dans la cellule en fonction de la solubilité x du CO₂ dans le glycérol liquide à différentes températures, ○, T=323,15 K; □, T=333,15 K; ◇, T=343,15 K; △, T=353,15 K; +, T=363,15 K; ×, T=373,15 K.

Tableau II-8. Constantes de Henry pour le méthanol, l'éthanol, le 1,2-propanediol et le glycérol de 283,15 K à 373,15 K en bar

	méthanol	éthanol	1,2-propanediol	glycérol
283,15 K	103 ($\pm 0,8\%$)	106 ($\pm 0,6\%$)	212 ($\pm 1,6\%$)	-
293,15 K	128 ($\pm 0,1\%$)	129 ($\pm 0,9\%$)	252 ($\pm 1,7\%$)	-
303,15 K	155 ($\pm 0,6\%$)	153 ($\pm 0,7\%$)	293 ($\pm 1,4\%$)	-
313,15 K	185 ($\pm 0,4\%$)	179 ($\pm 0,8\%$)	333 ($\pm 1,8\%$)	-
323,15 K	216 ($\pm 0,5\%$)	205 ($\pm 0,8\%$)	371 ($\pm 2,0\%$)	1072 ($\pm 5,1\%$)
333,15 K	247 ($\pm 0,6\%$)	230 ($\pm 0,9\%$)	407 ($\pm 2,1\%$)	1151 ($\pm 5,2\%$)
343,15 K	279 ($\pm 0,9\%$)	254 ($\pm 0,9\%$)	440 ($\pm 2,1\%$)	1218 ($\pm 5,3\%$)
353,15 K	310 ($\pm 0,8\%$)	277 ($\pm 1,0\%$)	469 ($\pm 2,2\%$)	1277 ($\pm 5,4\%$)
363,15 K	341 ($\pm 0,6\%$)	298 ($\pm 1,0\%$)	496 ($\pm 2,2\%$)	1315 ($\pm 5,3\%$)
373,15 K	369 ($\pm 0,6\%$)	316 ($\pm 1,0\%$)	519 ($\pm 2,2\%$)	1368 ($\pm 5,4\%$)

Des comparaisons entre les constantes de Henry obtenues dans notre étude et celles déterminées dans la littérature sont représentées dans la Figure II-18 et dans la Figure II-19 où H_e est tracée en fonction de la température pour le méthanol et l'éthanol. Le méthanol est l'alcool le plus étudié, les données de onze articles ont été utilisées dans la Figure II-18. (Ohgaki and Katayama, 1976; Hong and Kobayashi, 1988; Chang et al., 1997; Joung et al., 2001; Bezahehtak et al., 2002; Schwinghammer et al., 2006; Secuianu et al., 2009; Gui et al., 2011; Kariznovi et al., 2013; Leu et al., 1991; Miyano and Fujihara, 2004). Pour l'éthanol, la comparaison avec sept articles a été réalisée dans la Figure II-19 (Joung et al., 2001; Dalmolin et al., 2006; Secuianu et al., 2008; Gui et al., 2011; Kariznovi et al., 2013; Galicia-Luna et al., 2000; Friend et al., 2005). Ces données sont majoritairement en accord avec nos résultats, cette comparaison valide notre méthode de mesure de la solubilité et les nouveaux points obtenus.

Seulement deux articles ont été trouvés sur la solubilité du CO_2 dans le 1,2-propanediol (Galvão and Francesconi, 2010; Gui et al., 2011). Les constantes de Henry dans ces deux travaux sont différentes comme on peut le voir sur la Figure II-20. Notre travail est plus proche des résultats de Galvão et al. que de ceux de Gui et al. Cette différence peut s'expliquer par le dégazage des solvants. En effet, Galvão et al. utilisent une méthode de dégazage du solvant avant utilisation, ils ne considèrent donc aucun gaz inerte. Au contraire, Gui et al. n'utilisent pas de méthode de dégazage mais considèrent une certaine quantité de gaz inerte dans la cellule. Ce gaz peut avoir un impact sur la solubilité du CO_2 , ce qui pourrait expliquer cette différence. Dans notre travail, nous avons également dégazé le solvant

en tirant sous vide la cellule avec le solvant à l'intérieur. Grâce à cette méthode, nous nous assurons qu'aucun gaz inerte n'interagit avec la solubilisation du CO_2 . Cette différence de méthodologie peut expliquer pourquoi nos résultats sont proches des résultats de Galvão et al. D'autres travaux étudient la solubilité du 1,2-propanediol dans le CO_2 supercritique (Chyliński and Gregorowicz, 1998) ou les équilibres de phases pour des températures supérieures à 373,15 K (Škerget et al., 2014). Ces résultats ne sont donc pas à comparer avec les nôtres car les conditions sont très différentes.

Pour le glycérol, seulement une donnée de la littérature a été trouvée, elle est représentée sur la Figure II-21 (Ostonen et al., 2014). Les constantes de Henry obtenues par Ostonen et al. sont très similaires à nos résultats. D'autres articles étudient la solubilité du CO_2 dans le glycérol mais pour des pressions supérieures, où la loi de Henry ne s'applique plus (Medina-Gonzalez et al., 2013; Nunes et al., 2013; Sovová et al., 1997).

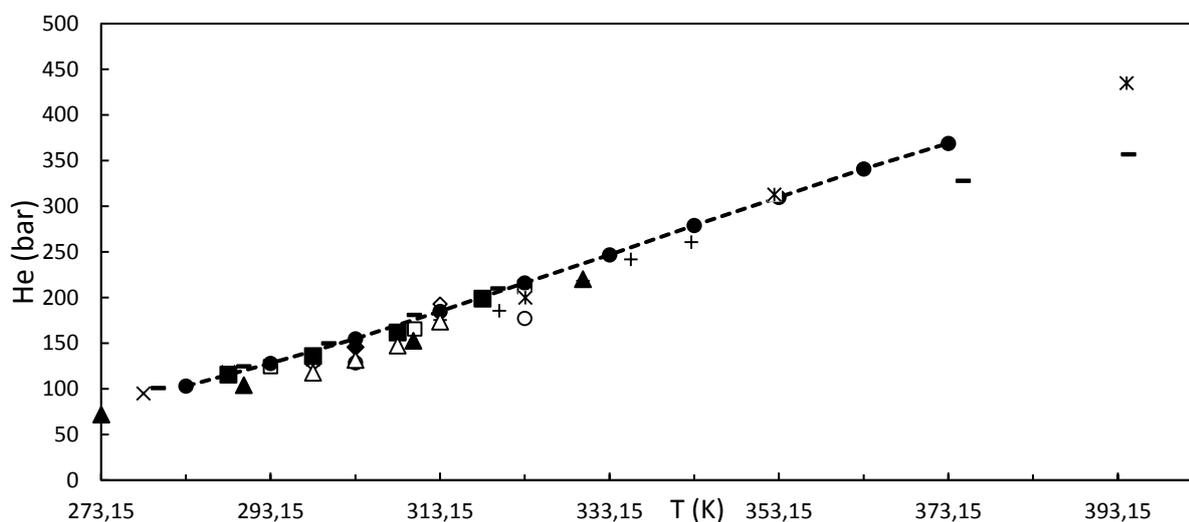


Figure II-18. Constantes de Henry du CO_2 dans le méthanol liquide en fonction de la température: ● cette étude (2019); ◇ (Ohgaki and Katayama, 1976); ▲ (Hong and Kobayashi, 1988); △ (Chang et al., 1997); + (Joung et al., 2001); × (Bezanehtak et al., 2002); ◆ (Schwinghammer et al., 2006); □ (Secuianu et al., 2009) ■ (Gui et al., 2011); ○ (Kariznovi et al., 2013); * (Leu et al., 1991); - (Miyano and Fujihara, 2004);

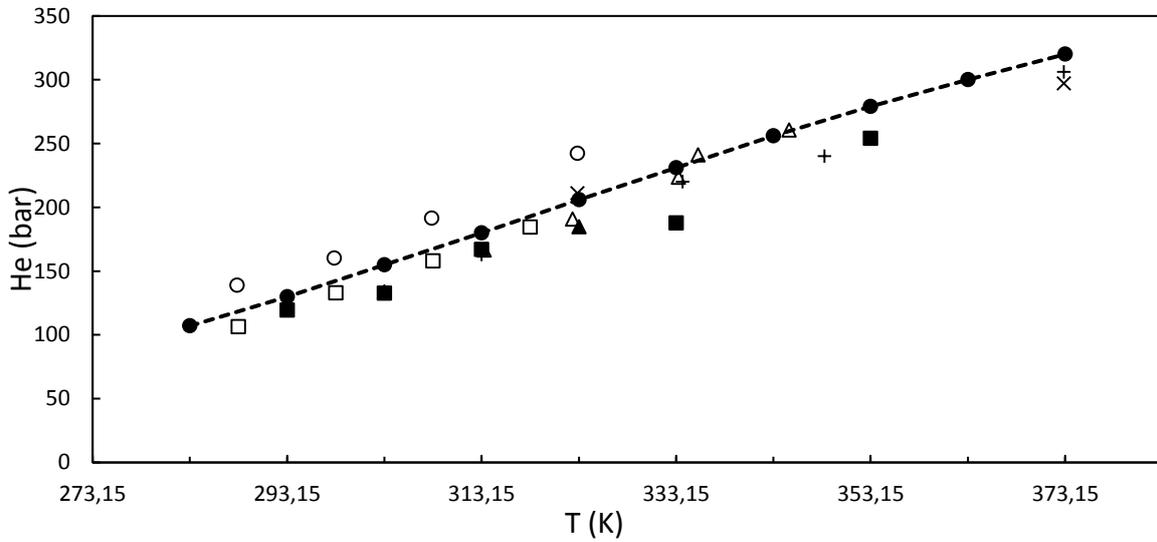


Figure II-19. Constantes de Henry du CO_2 dans l'éthanol liquide en fonction de la température : ● cette étude (2019) ; Δ (Joung et al., 2001) ; \circ (Dalmolin et al., 2006) ; ■ (Secuianu et al., 2008) ; □ (Gui et al., 2011) ; \blacktriangle (Kariznovi et al., 2013) ; + (Galicia-Luna et al., 2000) ; \times (Friend et al., 2005);

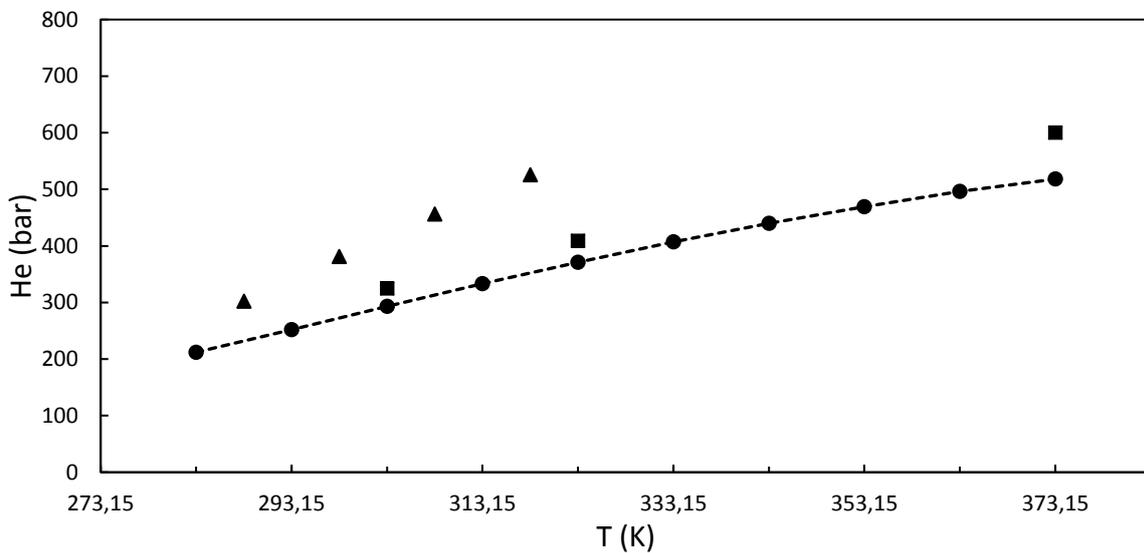


Figure II-20. Constantes de Henry du CO_2 dans le 1,2-propanediol liquide en fonction de la température : ● cette étude (2019) ; ■ (Galvão and Francesconi, 2010) ; \blacktriangle (Gui et al., 2011)

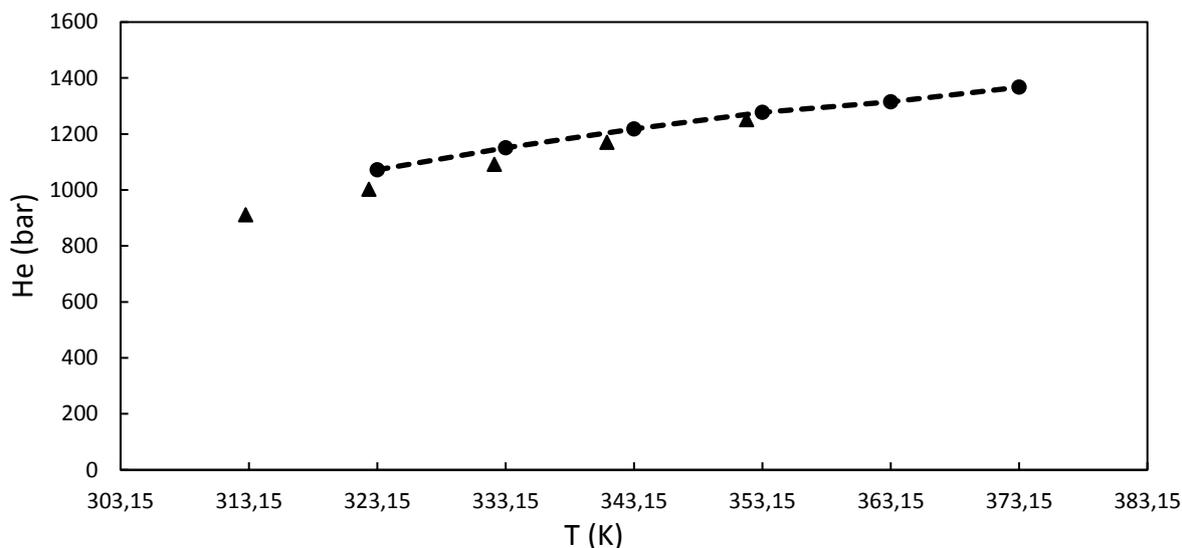


Figure II-21. Constantes de Henry du CO_2 dans le glycérol liquide en fonction de la température: ● cette étude (2019) ; ▲ (Ostonen et al., 2014)

Toutes les constantes de Henry pour ces quatre solvants sont reportées dans le Tableau II-8 et tracées dans la Figure II-22. Le méthanol et l'éthanol ont des comportements très similaires par rapport à la solubilité du CO_2 . Le CO_2 est un peu moins soluble dans le 1,2-propanediol et vraiment moins soluble dans le glycérol. Ces résultats sont en accord avec les explications données dans des études précédentes (Gui et al., 2011; Gwinner et al., 2006) où la solubilité d'un gaz dans un solvant est divisée en deux étapes : premièrement, les interactions solvant-solvant doivent être brisées pour créer des cavités, ensuite, les molécules du soluté doivent entrer dans les cavités avec des interactions soluté-solvant. Dans notre cas, nous avons deux alcools, le 1,2-propanediol avec deux groupes hydroxyles et le glycérol avec trois groupes hydroxyles. Cette différence dans la structure des molécules peut expliquer les différences observées pour la solubilité du CO_2 . En effet, les groupes hydroxyles peuvent former des liaisons hydrogène internes. Le glycérol, qui a 3 groupements hydroxyles, aura donc une meilleure interaction interne que le 1,2-propanediol. Ce qui pourrait expliquer pourquoi il absorbe moins de CO_2 que le 1,2-propanediol. De manière similaire, les interactions internes du 1,2-propanediol sont plus fortes que celles des mono alcools.

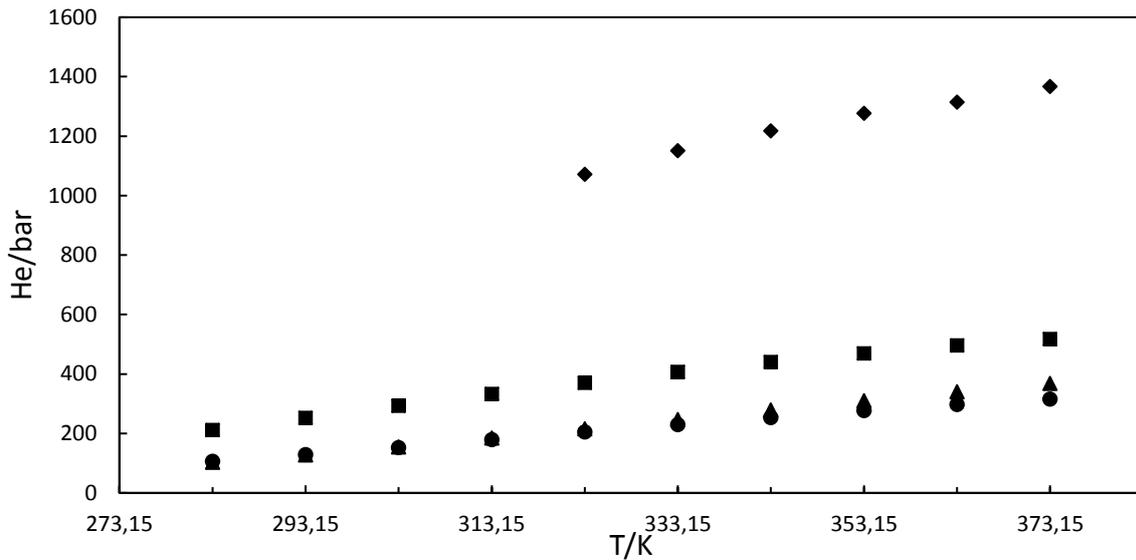


Figure II-22. Constantes de Henry dans le méthanol liquide (▲), dans l'éthanol liquide (●), dans le 1,2-propanediol liquide (■) et dans le glycérol liquide (◆) en fonction de la température

II.2.4. Conclusion

La solubilité du CO₂ dans le méthanol, l'éthanol et le 1,2-propanediol a été mesurée entre 283,15 K et 373,15 K et de 1 bar à 60 bar. Dans le glycérol, une gamme de température de 323,15 K à 373,15 K a été étudiée jusqu'à 20 bar. Pour chaque solvant, la solubilité du CO₂ augmente avec une diminution de la température et avec une augmentation de la pression. Les constantes de Henry ont été calculées pour chaque température et chaque solvant, la solubilité augmente dans cet ordre : glycérol < 1,2-propanediol < méthanol, éthanol. Cette différence peut être expliquée par des différences de structures entre les solvants étudiés.

Cette étude de solubilité nous permettra d'inclure dans nos modèles cinétiques le transfert de matière entre les deux réactifs : le CO₂ et l'alcool.

II.3. Etude paramétrique de la réaction en réacteur fermé

Une étude paramétrique de la réaction de carbonatation de l'éthanol a été réalisée dans un réacteur fermé. Les paramètres étudiés sont la température, la pression et la concentration des espèces.

II.3.1. Matériels et méthodes

II.3.1.a. Matériels

L'oxyde de cérium (IV) d'une pureté de 99,5 %, utilisé comme catalyseur, provient de Alfa Aesar. Ce catalyseur a été calciné à 600 °C pendant 4 heures à l'air. L'éthanol absolu (>99,5 %) provient de VWR et le carbonate de diéthyle (DEC) provient d'Alfa Aesar (>99 %). L'éthanol et le DEC sont utilisés sans purification préalable.

II.3.1.b. Réacteur

L'étude paramétrique de la réaction a été réalisée dans un autoclave Parr d'une capacité de 100 mL représenté sur la Figure II-23. Il est composé d'un agitateur à pales, d'une vanne permettant de faire des prélèvements, et de deux vannes permettant d'ajouter ou d'enlever le CO₂. La température est contrôlée grâce à deux thermocouples, l'un placé dans le réacteur et l'autre sur le système de chauffage. La précision sur la température est alors de $\pm 0,5$ K. La pression est lue sur un manomètre d'une précision de $\pm 0,5$ bar. L'oxyde de cérium a été choisi comme catalyseur car les résultats obtenus dans la littérature avec ce catalyseur sont bons, il permet d'obtenir une conversion correcte en carbonate et il a une sélectivité très bonne puisqu'aucun produit secondaire n'est détecté dans la littérature. Comme nous l'avons vu dans la partie II.1.2, il est possible d'améliorer les

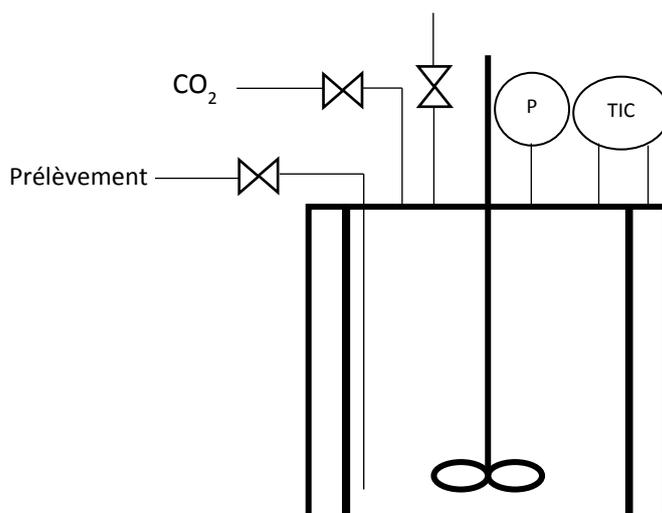


Figure II-23. Schéma du réacteur utilisé pour l'étude paramétrique de la réaction de carbonatation

rendements en modifiant ce catalyseur. Nous avons choisi, dans un premier temps, d'utiliser l'oxyde de cérium sans modification du fait de sa simplicité d'utilisation et de son faible coût.

Pour une expérience classique, 50 mL d'éthanol sont placés dans le réacteur avec 2 g de catalyseur (CeO_2). Un test de pression est ensuite effectué en remplissant le réacteur d'azote jusqu'à atteindre une pression de 60 baret en attendant 30 min. Si aucune fuite n'est détectée, le réacteur est ensuite purgé trois fois avec du CO_2 , puis rempli de CO_2 à la pression désirée. Cette étape prend environ 45 min, temps nécessaire à la solubilisation complète du CO_2 . Une fois que la pression dans le réacteur est stable, la température peut être augmentée à la valeur souhaitée. Des échantillons de 1 mL sont prélevés régulièrement pendant la réaction afin de suivre l'état d'avancement de la réaction. A la fin de la réaction, le réacteur est refroidi, dépressurisé et le mélange réactionnel est récupéré pour analyse.

II.3.1.c. Analyses

- L'analyse de la teneur en eau

La teneur en eau est mesurée par la méthode Karl Fischer à l'aide du titre coulométrique Metrohm 899 coulometer. La teneur en eau n'a pas pu être analysée sur tous les échantillons prélevés lors des expériences. En effet, la prise d'échantillon se faisant dans le réacteur chaud, l'éthanol qui sort à haute température a tendance à capter les molécules d'eau présentes dans l'air. Les teneurs en eau analysées étaient donc bien supérieures aux prévisions et donc inexploitable. Certaines teneurs en eau ont été analysées sur des échantillons prélevés en début d'expérience lorsque le réacteur est sous pression et que la température est restée à l'ambiante. D'autres échantillons ont également été analysés en fin d'expériences lorsque la température a atteint la température ambiante. L'éthanol à température ambiante capte très vite les molécules d'eau présentes dans l'air ambiant, les échantillons ont donc été prélevés dans des flacons hermétiques et analysés dans les deux heures suivant le prélèvement. L'incertitude sur ces mesures est de l'ordre de 10 %.

- L'analyse de la teneur en DEC

La concentration en DEC dans les échantillons a été analysée à l'aide d'une chromatographie en phase gazeuse avec détecteur FID. La chromatographie gazeuse utilisée est un modèle Scion-456-GC de marque Brüker. La colonne utilisée est la colonne Agilent VF-1701ms (60 m x 0,25 mm x 0,25 μm épaisseur de film). Le gaz vecteur utilisé est de l'Hélium avec un split ratio de 30 pour 10 μL d'échantillon injecté. La rampe de température du four est programmée comme suit : un palier de 10 min à 35 °C permet de séparer le méthanol et l'éthanol, la température augmente ensuite avec une rampe de 15 °C/min jusqu'à 240 °C, puis un palier de 10 min à 240 °C est effectué. Pour l'analyse,

500 µL de solution prélevée dans le réacteur sont dilués dans 25 mL de méthanol. 100 µL d'hexanol sont ajoutés comme étalon interne. Des étalonnages de l'éthanol et du DEC ont été réalisés afin d'obtenir la relation entre l'aire sous le pic et la concentration des espèces (Figure II-24). Ces courbes de calibration ont été vérifiées deux fois par an. L'incertitude sur cette mesure est de 4 %.

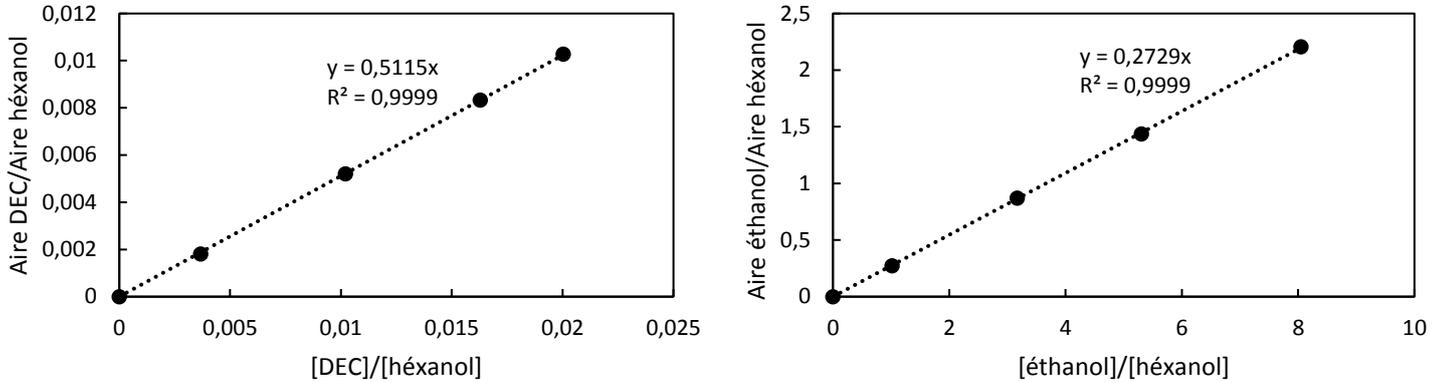


Figure II-24. Droites d'étalonnage de la chromatographie gazeuse pour le DEC à gauche et pour l'éthanol à droite

La conversion est calculée par rapport à la concentration de DEC produite. En effet, la conversion étant assez faible, l'incertitude sur la concentration en éthanol est trop grande pour calculer une conversion à partir de celle-ci. Comme on peut le voir sur la Figure II-25, 2 molécules d'éthanol réagissent avec une molécule de CO₂ pour former une molécule de DEC et une molécule d'eau. Toutes les conversions sont donc calculées comme suit :

$$X_{DEC} = 2 * \frac{n_{DEC}^f}{n_{EtOH}^i} \quad \text{Eq II-16}$$

n_{DEC}^f représente la quantité de matière de DEC en fin de réaction et n_{EtOH}^i représente la quantité de matière d'éthanol introduite en début de réaction.

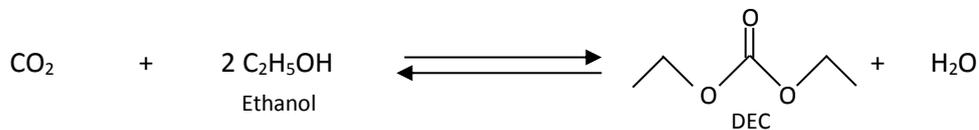


Figure II-25. Réaction de carbonatation de l'éthanol

II.3.2. Expériences préliminaires

Des expériences préliminaires ont été réalisées afin de trouver les conditions optimales pour le cadre de notre étude. L'influence de la quantité de catalyseur et du volume d'éthanol a ainsi été étudiée lors de ces expériences.

II.3.2.a. La quantité de catalyseur

La première étude a pour but de vérifier l'influence de la quantité de catalyseur sur la conversion afin de déterminer la quantité optimale. La Figure II-26 montre les résultats obtenus pour quatre expériences réalisées avec 0,2 g, 1 g, 2 g et 3 g d'oxyde de cérium. Les conversions obtenues pour les cas à 1, 2 et 3 g sont très similaires. En revanche, la réaction réalisée avec 0,2 g de catalyseur donne une conversion beaucoup plus faible. Afin d'assurer une conversion optimale, nous avons choisi de réaliser nos expériences avec 2 g de catalyseur.

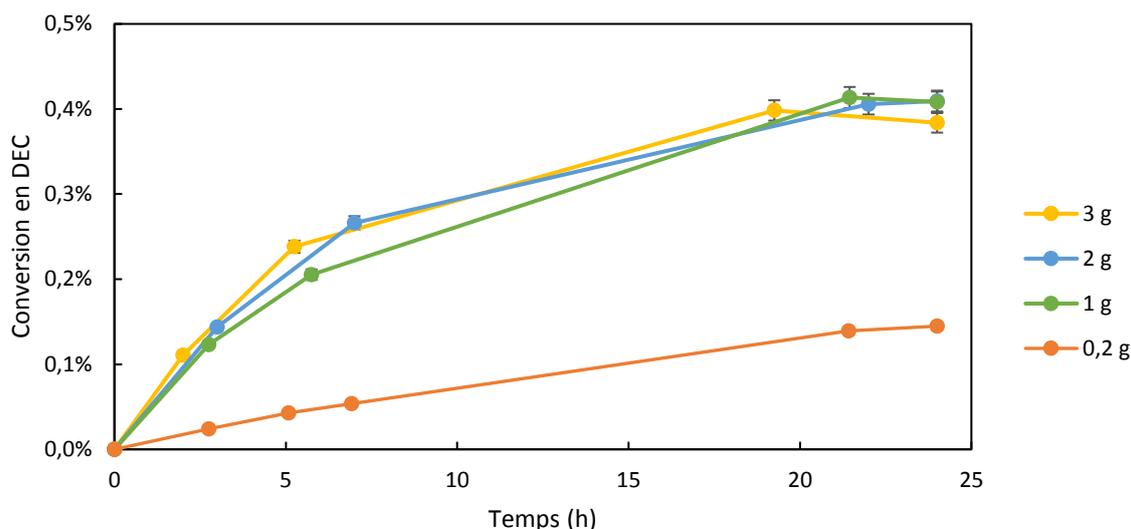


Figure II-26. Conversion obtenue pour quatre réactions réalisées avec différentes quantités de CeO_2 .
Ethanol : 50 mL ; Température : 398 K ; Pression : 58 bar

II.3.2.b. Vieillessement du catalyseur

Nous avons vérifié que le catalyseur n'était pas désactivé après une réaction classique à 125 °C. En effet, pour ces réactions, on observe que la conversion n'augmente plus au bout de 24 h, il est nécessaire de vérifier qu'il ne s'agit pas de la désactivation du catalyseur. Pour ce faire, le catalyseur a été récupéré après une réaction. Il a été filtré, nettoyé à l'éthanol puis séché dans une étuve à 100 °C pendant une nuit. Le catalyseur a ensuite été utilisé le lendemain dans une réaction avec les mêmes conditions expérimentales que la veille. On peut voir sur la Figure II-27 les conversions obtenues pour la réaction réalisée avec le catalyseur neuf et celle réalisée avec le catalyseur réutilisé. Les conversions sont très similaires. La conversion finale obtenue avec le catalyseur réutilisé est un peu plus élevée que celle obtenue avec le catalyseur neuf. Cette différence peut être due à une différence de la teneur en eau au début de la réaction. En effet, comme le catalyseur a été séché toute la nuit, il contenait sûrement moins d'eau que le neuf. Comme il s'agit d'un équilibre thermodynamique, la présence d'une

faible quantité d'eau peut avoir un impact important sur la conversion à l'équilibre comme nous le verrons dans le paragraphe II.3.4. Le catalyseur réutilisé permet d'obtenir des conversions similaires à celles obtenues avec un catalyseur neuf, il n'y a donc pas de désactivation du catalyseur au cours des réactions réalisées. Nous pouvons donc considérer que lorsque la conversion reste stable, l'équilibre thermodynamique est atteint.

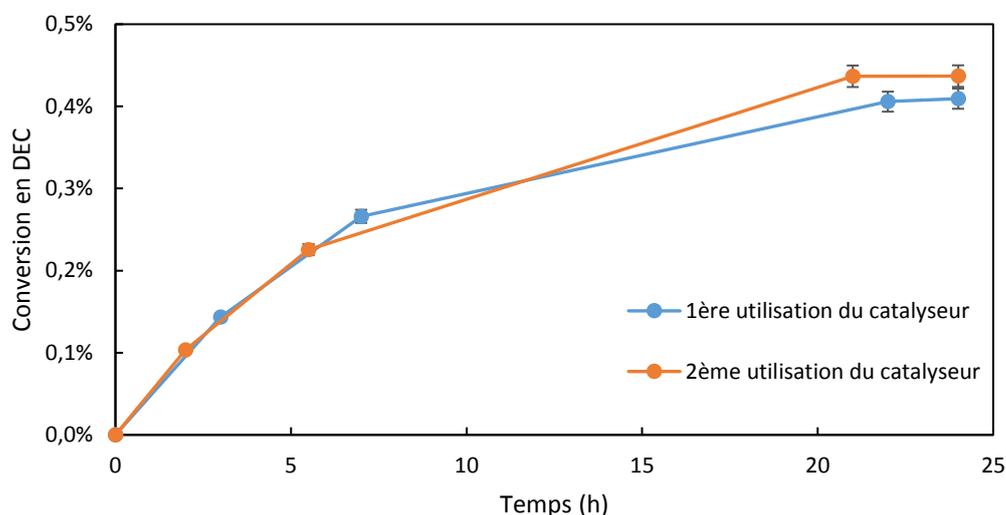


Figure II-27. Comparaison des conversions obtenues entre une réaction réalisée avec un catalyseur neuf et une réaction réalisée avec un catalyseur déjà utilisé. Ethanol : 50 mL ; Température : 398 K ; Pression : 58 bar

II.3.2.c. Volume de réactif

Le volume de réactif pourrait également avoir une influence sur la conversion. Nous avons alors testé trois volumes d'éthanol introduits en début de réaction : 40 mL, 45 mL et 50 mL. Les résultats donnés en Figure II-28 montrent que dans notre cas, les conversions ne semblent pas affectées par la quantité d'éthanol entre 40 et 50 mL. Les conversions obtenues sont en effet très

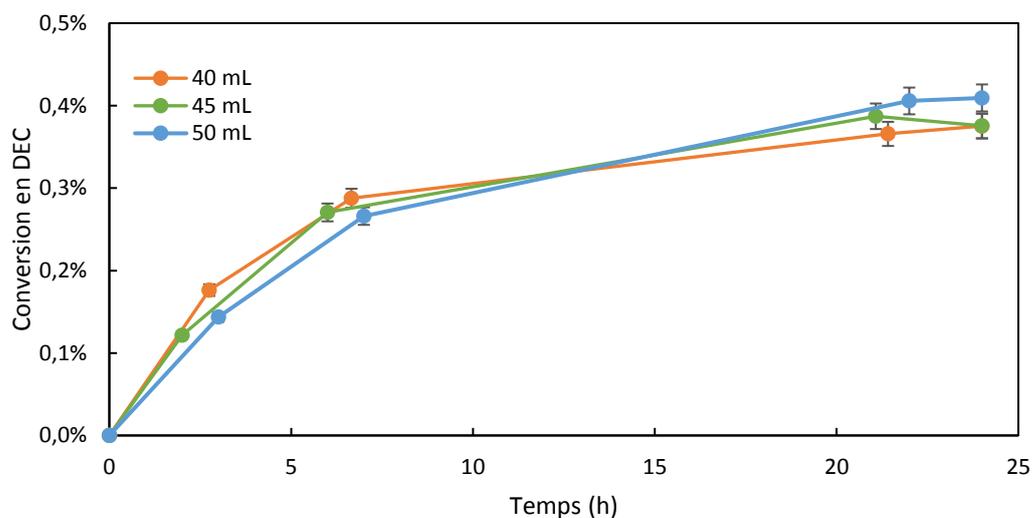


Figure II-28. Conversions obtenues avec 40 mL, 45 mL et 50 mL d'éthanol. CeO₂ : 2 g ; Température : 398 K ; Pression : 58 bar

proches. Nous avons choisi dans la suite de l'étude de continuer avec 50 mL d'éthanol, ce qui nous permet de faire des prélèvements sans risquer de trop modifier les paramètres du système comme le volume, la pression ou l'agitation.

II.3.3. Etude paramétrique

L'étude paramétrique de la réaction a été réalisée en faisant varier trois paramètres principaux : la température, la pression et les concentrations initiales de l'eau et du DEC. Dans cette partie, trois tableaux sont présentés afin de donner les conditions expérimentales de chaque réaction.

II.3.3.a. Influence de la température

Huit expériences ont été réalisées en faisant varier la température. Pour ce faire, 50 mL d'éthanol ont été placés dans le réacteur puis le CO₂ a été ajouté à 24 bar à température ambiante. La température a ensuite été augmentée. Le Tableau II-9 donne les conditions expérimentales avec lesquelles ont été réalisées les réactions.

Tableau II-9. Conditions expérimentales des expériences avec variation de la température

Nom	Température (K)	Pression (bar)	Temps (h)
R1	398	58	48
R2	368	47	185
R3	370	46	170
R4	374	54	190
R5	382	52	185
R6	385	53	24
R7	391	56	24
R8	403	59	27

II.3.3.b. Influence de la pression

Trois expériences ont été réalisées en faisant varier la pression, elles sont comparées à R1. Toutes ces réactions ont été faites à 398 K. Le Tableau II-10 indique les conditions expérimentales de ces quatre réactions.

Tableau II-10. Conditions expérimentales des expériences avec variation de la pression

Nom	Température (K)	Pression	Temps
R1	398	58	48
R9	398	24	52
R10	398	36	27
R11	398	44	28

II.3.3.c. Influence de la concentration initiale

Trois expériences ont été réalisées en faisant varier la concentration en eau. Pour ce faire, le catalyseur utilisé pour la réaction R12 a été séché toute une nuit avant la réaction et la mise à l'air du catalyseur a été limitée au maximum. La teneur en eau est alors plus faible que pour les autres expériences. Pour les réactions R13 et R14, une quantité d'eau a été ajoutée à la solution initiale. L'analyse de l'eau a été réalisée au début de chaque expérience avec la méthode Karl Fischer. Pour les réactions R15 et R16, une quantité de DEC a été ajoutée à l'éthanol en début d'expérience, la concentration en DEC a été analysée par chromatographie gazeuse. Le Tableau II-11 liste les conditions expérimentales des réactions réalisées en faisant varier les concentrations en eau et en DEC.

Tableau II-11. Conditions expérimentales des expériences avec variation des concentrations initiales de l'eau et du DEC

Nom	Température (K)	Pression (bar)	Temps (h)	[H ₂ O] (mol/L)	[DEC] (mol/L)
R1	398	58	48	0,035	-
R12	398	57	24	0,021	-
R13	398	58	24	0,072	-
R14	398	58	24	0,115	-
R15	398	58	48	0,035	0,031
R16	398	58	28	0,035	0,076

II.3.4. Détermination des constantes d'équilibre

II.3.4.a. Influence de la température

- Les données de la littérature

Aucune expérience pour déterminer expérimentalement les constantes d'équilibre n'a été réalisée dans la littérature. Pour comparer nos résultats, nous devons donc utiliser les données

thermodynamiques, peu nombreuses dans la littérature. A l'équilibre, l'énergie libre de Gibbs ($\Delta_r G_T^0$) est reliée à la constante d'équilibre par l'Eq II-17. L'énergie libre de Gibbs peut elle-même être calculée avec l'enthalpie de réaction ($\Delta_r H_T^0$) et l'entropie de réaction ($\Delta_r S_T^0$) à l'aide de l'Eq II-18. Il est alors nécessaire de connaître les enthalpies et entropies de formation de chaque composé pour calculer les constantes d'équilibre estimées par la thermodynamique. En effet, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont estimées selon l'Eq II-19 où ν_i , $\Delta_f H_i^0$ et S_i^0 représentent le coefficient stœchiométrique, l'enthalpie de formation et l'entropie de chaque composé. Deux articles détaillent ces données pour tous les composés de cette réaction, elles sont mentionnées dans le Tableau II-12 (Leino et al., 2011; Shukla and Srivastava, 2018). L'enthalpie et l'entropie du CO₂ sont les mêmes dans les deux articles. Cependant les données pour les autres composés sont différentes. La différence réside dans le fait que Leino et al. ont utilisé les données pour les composés à l'état gazeux alors que Shulka et al. ont utilisé celles pour les composés sous forme liquide. La différence entre les enthalpies correspond bien à chaque fois à l'enthalpie de vaporisation des composés (43,6 kJ/mol ; 40,65 kJ/mol et 42,3 kJ/mol respectivement pour le DEC, l'eau et l'éthanol respectivement (NIST)). Les résultats trouvés pour les constantes d'équilibre sont donc légèrement différents comme le montre le Tableau II-13.

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_{eq} \quad \text{Eq II-17}$$

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0 \quad \text{Eq II-18}$$

$$\Delta_r H^0 = \sum \nu_i \Delta_f H_i^0 \quad \Delta_r S^0 = \sum \nu_i S_i^0 \quad \text{Eq II-19}$$

Tableau II-12. Comparaison des données thermodynamiques obtenues dans deux articles : (Leino et al., 2011; Shukla and Srivastava, 2018)

	$\Delta_f H^0$ (kJ/mol)		S^0 (J/mol/K)	
	Leino et al.	Shulka et al.	Leino et al.	Shulka et al.
DEC	-637,9	-681,5	412,21	299,62
H ₂ O	-241,8	-285,83	188,8	69,95
CO ₂	-393,5	-393,52	213,8	213,79
C ₂ H ₅ OH	-234,8	-277,6	281,6	161

Tableau II-13. Comparaison des constantes d'équilibre obtenues dans deux articles (Leino et al., 2011; Shulka and Srivastava, 2018)

	$\Delta_r H^0$ (kJ/mol)	$\Delta_r S^0$ (J/mol/K)	$\Delta_r G^0$ (kJ/mol)	Keq
Leino et al.	-16,60	-175,99	35,85	$5,19 \cdot 10^{-7}$
Shulka et al.	-18,61	-166,213	30,921	$3,80 \cdot 10^{-6}$

Arbelaez et al. ont également calculé récemment l'énergie libre de Gibbs de cette réaction (Arbeláez et al., 2019). Nous mettrons cependant ces résultats de côté car la méthode de calcul utilisée ne semble pas cohérente. En effet, ils trouvent 22,68 kJ/mol pour l'énergie de Gibbs de la réaction en additionnant les énergies de formation de Gibbs de chaque composé. Cette formule ne donne pas le même résultat que le calcul de l'Eq II-18 qui est correct.

Nous avons alors voulu comparer nos valeurs d'équilibres aux constantes trouvées dans la littérature. Pour ce faire, le calcul des constantes aux différentes températures doit être réalisé. Les calculs des enthalpies et entropies de réaction à différentes températures sont réalisées grâce à l'Eq II-20. En s'appuyant sur les équations Eq II-17 et Eq II-18, les constantes d'équilibre peuvent alors être déterminées en fonction de la température grâce à l'Eq II-21.

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H^0 + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p dT \quad \Delta_r S_T^0 = \Delta_r S^0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT \quad \text{Eq II-20}$$

$$\ln K = \left[\frac{-\Delta_r G^0}{RT_0} \right] + \left[\frac{\Delta_r H^0}{RT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] + \left[-\frac{1}{RT} \int_{T_0}^T \Delta_r C_p dT + \frac{1}{R} \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT \right] \quad \text{Eq II-21}$$

$$\Delta_r C_p = C_p^{DEC} + C_p^{H_2O} - C_p^{CO_2} - 2 C_p^{EtOH} \quad \text{Eq II-22}$$

$\Delta_r C_p$ correspond à la différence des capacités calorifiques des produits et des réactifs (Eq II-22). Leino et al. considèrent que ce terme est indépendant de la température entre 273 et 473 K. Shulka et al. trouvent une relation entre les Cp et la température, cependant la variation est assez faible pour la gamme de température étudiée et la relation donnée par Shulka et al. donnent des résultats assez différents de ceux trouvés dans la littérature. Nous choisissons donc d'appliquer l'hypothèse de Leino et al. et de considérer que ces capacités calorifiques sont constantes sur la gamme de température considérée. Les capacités calorifiques données par Leino et al. sont pour les composés gazeux. Le Tableau II-14 compare les Cp de Leino et al. et ceux trouvés dans la littérature pour les composés liquides (NIST) sauf pour le CO₂ gazeux. Les valeurs sont légèrement différentes, mais l'impact sur le

calcul des constantes d'équilibre est négligeable. Nous avons choisi d'utiliser les capacités calorifiques des liquides car nos composés sont liquides sauf pour le CO₂.

Tableau II-14. Comparaison entre les capacités calorifiques données par Leino et al. et celles trouvées dans la littérature (NIST)

	C _p gaz Leino et al. (J/mol/K)	C _p liquide NIST (J/mol/K)
DEC	152,1	211
H ₂ O	33,6	76
CO ₂ (g)	37,1	-
C ₂ H ₅ OH	65,6	112

Les constantes d'équilibre ont alors été calculées sur la gamme de température qui nous intéresse (entre 368 K et 403 K) avec les deux méthodes : Leino et al. avec les données pour les gaz et Shulka et al. avec les données pour les composés liquides. Sur la comparaison donnée dans le Tableau II-15, on peut voir que la différence est de l'ordre d'un facteur 10. Comme les composés que nous utilisons sont liquides sauf pour le CO₂, l'approche de Shulka et al. semble plus appropriée. Nous allons maintenant pouvoir comparer ces données de la littérature à nos données expérimentales.

Tableau II-15. Comparaison des constantes d'équilibre calculées avec l'Eq II-18 à Eq II-21 à partir des données de Leino et al. et de Shulka et al.

Température (K)	368	373	378	383	388	393	398	403
Leino et al. 2011	1,52.10 ⁻⁷	1,42.10 ⁻⁷	1,33.10 ⁻⁷	1,25.10 ⁻⁷	1,18.10 ⁻⁷	1,11.10 ⁻⁷	1,05.10 ⁻⁷	9,91.10 ⁻⁸
Shulka et al. 2018	9,50.10 ⁻⁷	8,81.10 ⁻⁷	8,18.10 ⁻⁷	7,62.10 ⁻⁷	7,11.10 ⁻⁷	6,65.10 ⁻⁷	6,23.10 ⁻⁷	5,84.10 ⁻⁷

- Les données expérimentales

Sur les huit expériences réalisées à différentes températures, 4 semblent atteindre l'équilibre. Ces réactions sont représentées sur la Figure II-29. Au bout d'un certain temps, les concentrations semblent stables sauf pour R4 où l'équilibre n'est pas certain. La constante d'équilibre correspond au produit des activités chimiques de chaque composé à l'équilibre (a_i) à la puissance ν_i (coefficient stœchiométrique de chaque composé) comme décrit dans l'Eq II-23.

$$K_{eq} = \prod a_i^{\nu_i} \quad \text{Eq II-23}$$

La constante d'équilibre pour la synthèse de DEC est alors définie grâce à l'Eq II-24. Les activités des composés liquides DEC, H₂O et éthanol sont définies par le rapport entre la concentration et la concentration standard. L'activité du CO₂ gazeux est définie comme le rapport entre la pression de CO₂

et la pression standard. Il aurait également été possible de travailler avec la concentration de CO₂ calculée à partir de la solubilité du CO₂. Cependant, les rendements étant vraiment très faibles, la consommation de CO₂ est négligeable. De plus, d'après la loi de Henry déterminée dans la partie II.2., la pression de CO₂ est linéaire par rapport à la solubilité du CO₂ et donc par rapport à sa concentration. Nous avons donc choisi d'utiliser la pression de CO₂, constante au cours de la réaction. Cette approximation permet de comparer nos résultats expérimentaux aux calculs théoriques de la littérature puisque les enthalpies et les entropies de formation utilisées par Leino et al. et Shulka et al. sont pour le CO₂ gazeux.

$$K_{eq} = \frac{[DEC]_{eq}[H_2O]_{eq}P_0}{[EtOH]_{eq}^2 P_{CO_2}} \quad \text{Eq II-24}$$

La pression de CO₂ est considérée constante au cours de l'expérience. En effet, la quantité de CO₂ consommée est très faible ce qui ne fait quasiment pas varier la pression. Elle est calculée grâce à l'Eq II-25, les pressions partielles de DEC et d'eau étant négligées car elles sont très faibles par rapport aux pressions partielles de CO₂ et d'éthanol. La pression de vapeur saturante de l'éthanol, P_{EtOH}^S , est calculée grâce aux coefficients d'Antoine donnés au Tableau II-7. La titre molaire d'éthanol est calculé à partir du titre molaire de CO₂ estimée grâce aux coefficients de Henry calculés dans la partie II.2. P_0 correspond à la pression standard prise ici à 1 bar. Les concentrations en éthanol et en eau sont calculées en fonction de l'avancement de la réaction comme détaillées dans les Eq II-26 et Eq II-27. L'indice 0 correspond aux concentrations initiales et l'indice *eq* correspond aux concentrations à l'équilibre.

$$P_{CO_2} = P_{tot} - x_{EtOH}P_{EtOH}^S \quad \text{Eq II-25}$$

$$[H_2O]_{eq} = [H_2O]_0 - [DEC]_{eq} \quad \text{Eq II-26}$$

$$[EtOH]_{eq} = [EtOH]_0 - 2 * [DEC]_{eq} \quad \text{Eq II-27}$$

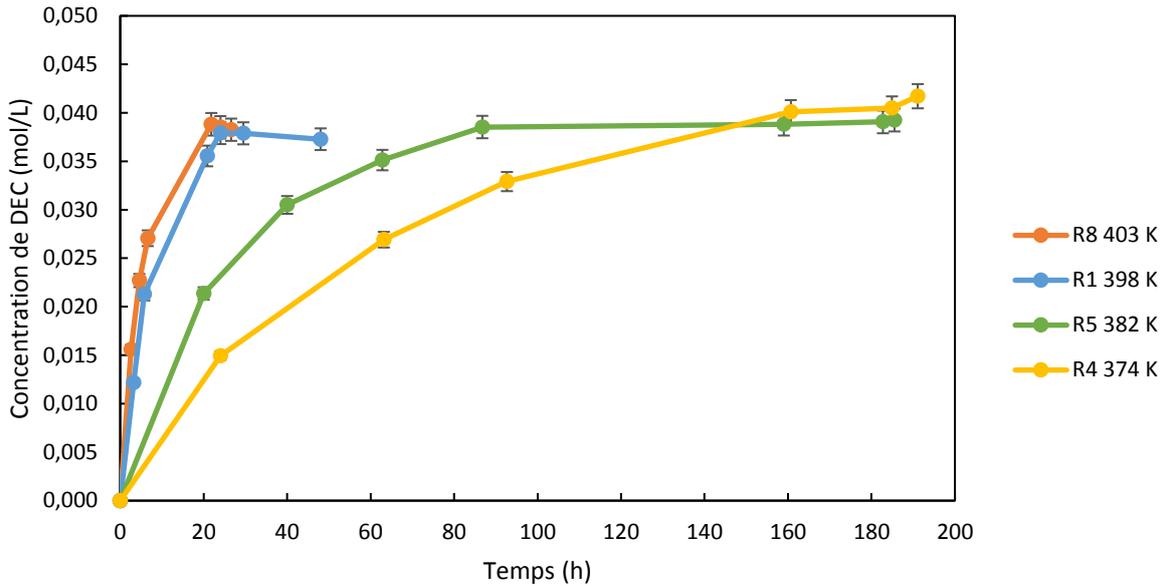


Figure II-29. Concentration de DEC en fonction du temps pour quatre expériences atteignant l'équilibre et réalisées à différentes températures

La teneur en eau à l'état initial a été analysée pour quelques expériences. Elle est estimée à 0,08 %m. \pm 10 %, ce qui représente une concentration de 0,035 mol/L. Les valeurs des constantes obtenues sur ces quatre expériences sont données dans le Tableau II-16 avec une incertitude estimée de 6,6 %. L'ordre de grandeur de ces constantes est cohérent puisqu'elles se situent entre les constantes d'équilibre estimées d'après les données thermodynamiques de Leino et al. et de Shulka et al., tout en étant plus proches de celles de Leino et al. Ces constantes d'équilibre diminuent légèrement avec la température ce qui est cohérent avec la littérature puisque la réaction est exothermique ($\Delta_r H < 0$).

Tableau II-16. Constantes d'équilibre obtenues pour R4, R5, R1 et R8.

	R4 374 K	R5 382 K	R1 398 K	R8 403 K
Keq	$2,13 \cdot 10^{-7}$	$2,05 \cdot 10^{-7}$	$1,76 \cdot 10^{-7}$	$1,75 \cdot 10^{-7}$

- Comparaison des constantes d'équilibre expérimentales avec celles de la littérature

En combinant l'Eq II-17 et l'Eq II-18, on obtient l'Eq II-28. Si on considère les variations $\Delta_r H_T^0$ et $\Delta_r S_T^0$ constantes sur la gamme de température étudiée (entre 363 et 403 K), on peut les estimer en traçant $\ln K$ en fonction de $1/T$. La pente nous donne $-\Delta_r H_T^0/R$ et l'ordonnée à l'origine $\Delta_r S_T^0/R$. Ces droites sont tracées sur la Figure II-30 pour les données expérimentales ainsi que pour les données théoriques de Shulka et al. et leino et al. Les résultats obtenus pour $\Delta_r H_T^0$ et $\Delta_r S_T^0$ sont donnés dans le Tableau II-17.

$$\ln K = \frac{-\Delta_r H_T^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^0}{R} \quad \text{Eq II-28}$$

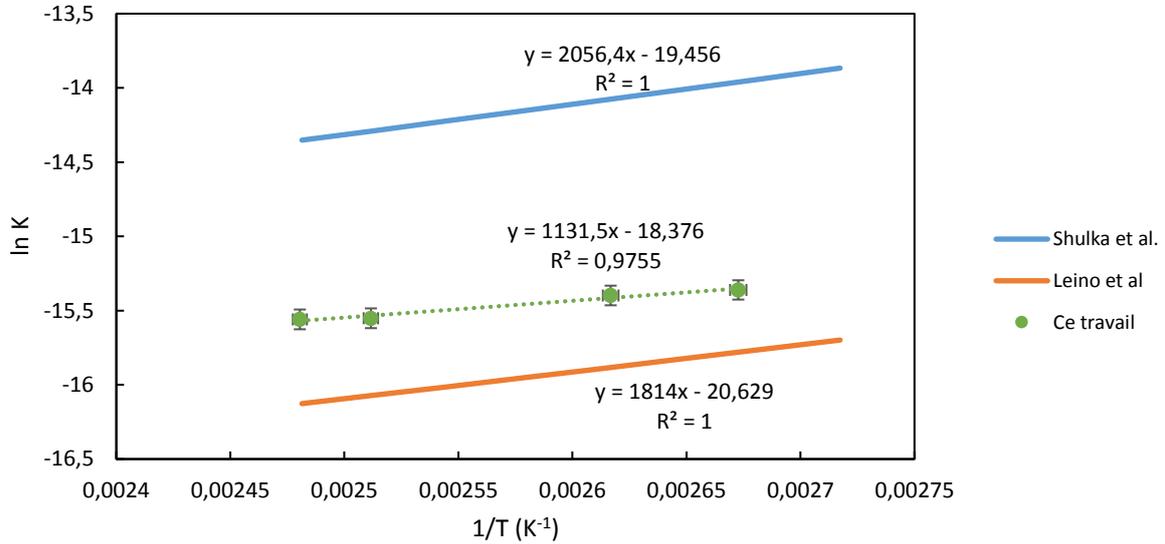


Figure II-30. Comparaison des constantes d'équilibre obtenues expérimentalement avec celles de Shulka et al. et de Leino et al.

Tableau II-17. Comparaison des enthalpies standard et entropies standard de réaction obtenues entre 363 K et 403 K par Leino et al., Shulka et al. et par ce travail expérimental.

	$\Delta_r H_T^0$ (kJ/mol)	$\Delta_r S_T^0$ (J/mol/K)
Leino et al.	-15,1	-172
Shulka et al.	-17,1	-162
Ce travail	-9,4	-153

Comme on peut le voir sur le Tableau II-17, l'enthalpie standard de réaction déterminée par notre méthode expérimentale est assez éloignée de celles obtenues par la théorie. Cet écart peut être dû à notre incertitude qui est assez importante notamment à cause de l'incertitude de 10 % sur l'analyse de la teneur en eau initiale. Nous avons décidé d'ajuster les valeurs pour qu'elles soient plus proches des données thermodynamiques tout en restant dans l'incertitude. Nous avons alors imposé l'enthalpie de réaction égale à celles de Leino et al. puis à celle de Shulka et al. pour déterminer ensuite l'entropie de réaction pour être au plus proche de nos points. Les résultats sont tracés sur la Figure II-31. Le résultat le plus proche est celui obtenu en utilisant l'enthalpie de réaction définie par Leino et al. Les valeurs expérimentales à 382 K et 398 K se situent dans l'écart d'incertitudes. Pour le résultat à

374 K ($0,00267 \text{ K}^{-1}$), le point est assez éloigné des deux courbes, ceci peut s'expliquer par le fait que la réaction expérimentale n'a peut-être pas tout à fait atteint l'équilibre comme on peut le voir sur la Figure II-29. Le point à 403 K ($0,00248 \text{ K}^{-1}$) avec son incertitude est assez proche des deux estimations mais reste encore un peu éloigné. Cette différence peut être due à l'influence de la pression sur l'équilibre. En effet, les expériences ont été réalisées avec la même quantité de CO_2 injectée à température ambiante. Les pressions pour les différentes températures étudiées varient donc légèrement. La tendance est tout de même similaire, nous choisissons donc d'estimer les constantes d'équilibre des autres réactions des données de Leino et al. Nous utiliserons alors $\Delta_r H_T^0 = -15,1 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta_r S_T^0 = -167,3 \text{ J/mol/K}$ qui sont les valeurs obtenues sur la Figure II-31. Les constantes d'équilibre calculées pour les autres températures sont données dans le Tableau II-18. Ces constantes sont ensuite utilisées dans la modélisation.

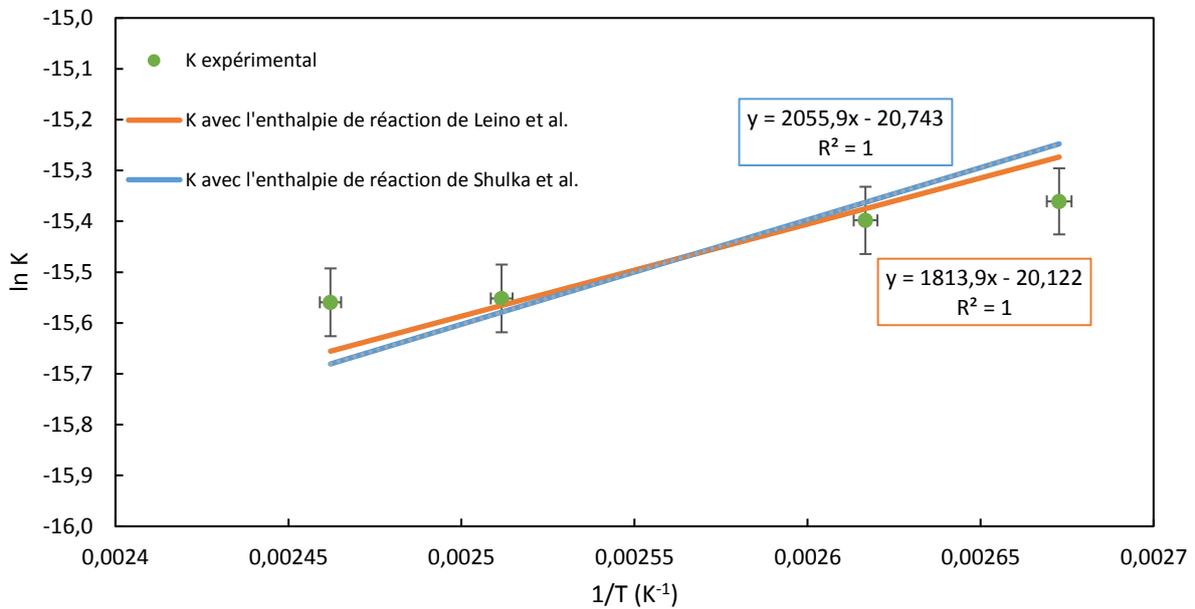


Figure II-31. Comparaison des constantes d'équilibre calculées avec différentes données thermodynamiques

Tableau II-18. Constantes d'équilibre calculées pour toutes les réactions réalisées à différentes températures

Réaction	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
Température	398 K	368 K	370 K	374 K	382 K	385 K	391 K	403 K
Keq	$1,74 \cdot 10^{-7}$	$2,52 \cdot 10^{-7}$	$2,46 \cdot 10^{-7}$	$2,33 \cdot 10^{-7}$	$2,11 \cdot 10^{-7}$	$2,03 \cdot 10^{-7}$	$1,89 \cdot 10^{-7}$	$1,64 \cdot 10^{-7}$

II.3.4.b. Influence de la pression

Quatre réactions ont été réalisées à 398 K en faisant varier la pression dans le réacteur. Elles sont représentées sur la Figure II-32.

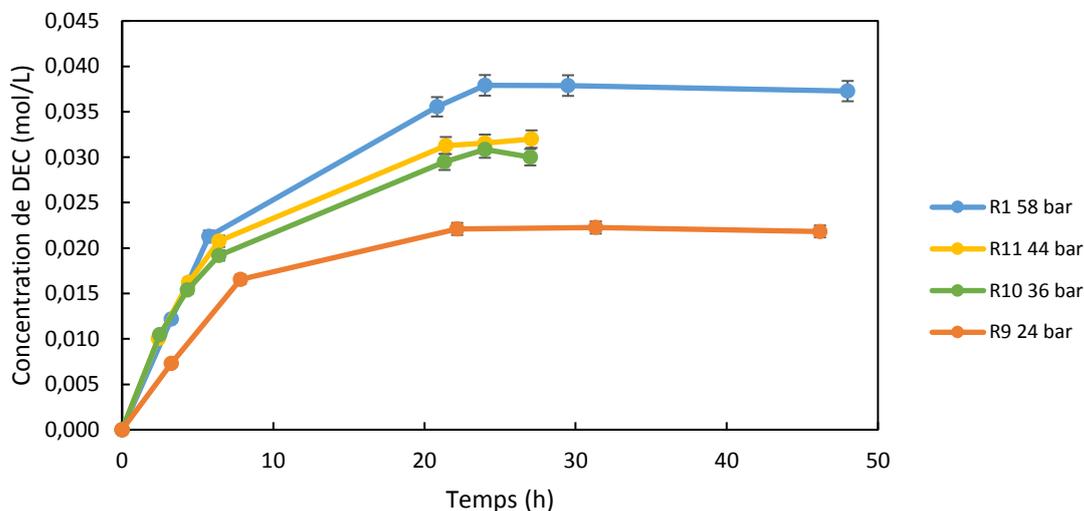


Figure II-32. Concentration en DEC en fonction du temps pour quatre réactions réalisées à différentes pressions. Ethanol : 50 mL ; CeO₂ : 2 g ; Température : 398 K.

On peut voir que ces quatre expériences semblent atteindre l'équilibre en 24 h. La pression ne semble donc pas avoir de conséquence importante sur la cinétique de la réaction. Par contre, les concentrations de DEC à l'équilibre ne sont pas les mêmes. Les conversions diminuent quand la pression diminue. Les constantes d'équilibre pour ces quatre expériences sont détaillées dans le Tableau II-19. On constate une légère augmentation de la constante d'équilibre quand la pression diminue. Il est effectivement possible d'avoir une variation de la constante d'équilibre en fonction de la pression (Shukla and Srivastava, 2018). Dans notre cas, cette variation est très faible et le manque de données ne nous a pas permis de trouver une loi pour l'expliquer et prédire les résultats pour d'autres expériences. Nous avons donc choisi d'utiliser ces constantes d'équilibre expérimentales dans la modélisation cinétique.

Tableau II-19. Constantes d'équilibre calculées pour les quatre expériences réalisées à différentes pressions

Réaction	R1 58 bar	R11 44 bar	R10 36 bar	R9 24 bar
Keq	$1,76 \cdot 10^{-7}$	$1,88 \cdot 10^{-7}$	$2,24 \cdot 10^{-7}$	$2,29 \cdot 10^{-7}$

II.3.4.c. Influence de la concentration initiale des espèces

Quatre réactions ont été réalisées en faisant varier la concentration en eau initiale et deux autres en faisant varier la concentration en DEC. La concentration de DEC au cours du temps obtenue

pour ces expériences sont représentées dans la Figure II-33. Les concentrations initiales en eau et en DEC ont un impact direct sur la conversion. La présence d'eau ou de DEC diminue la concentration de DEC obtenue à l'équilibre, ce qui semble cohérent avec notre hypothèse d'équilibre thermodynamique. Pour la réaction R16, la concentration de DEC reste stable, il n'y a pas de conversion, l'équilibre doit être déjà atteint.

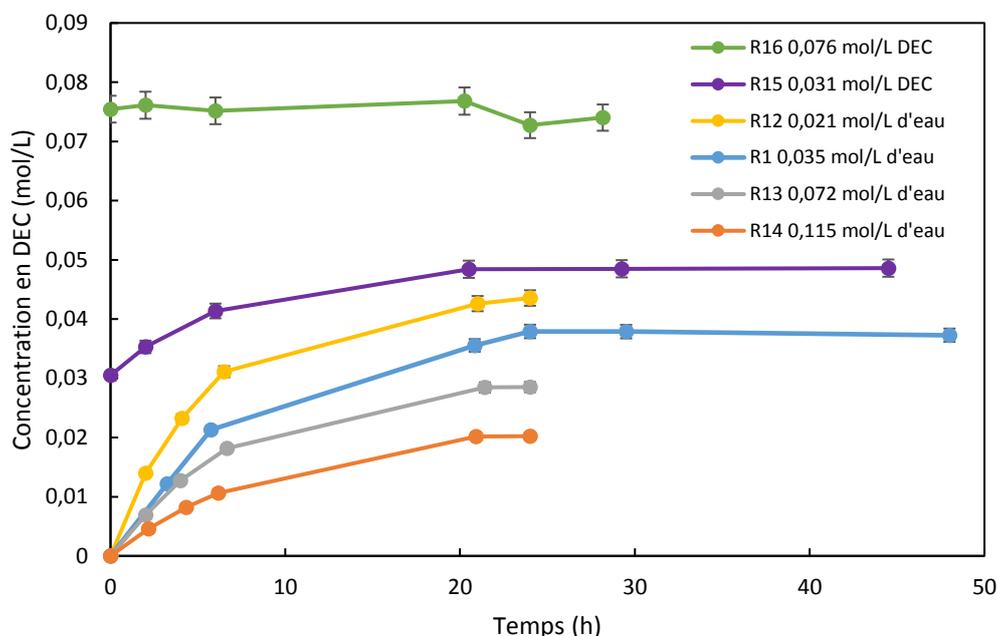


Figure II-33. Concentration en DEC en fonction du temps pour les six réactions faisant varier les concentrations initiales en eau et en DEC. Ethanol : 50 mL ; CeO_2 : 2 g ; Pression : 58 bar ; Température : 398 K

Les constantes d'équilibre ont été calculées et répertoriées dans le Tableau II-20. On peut voir qu'elles sont très proches, notamment en prenant en compte l'incertitude de 6,6 %. Ce résultat est très cohérent puisque toutes les expériences ont été réalisées à la même température et à la même pression. Ces réactions valident donc l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique. Pour la modélisation cinétique, nous avons choisi d'utiliser la même constante d'équilibre pour toutes ces réactions. Nous avons choisi celle de la réaction de référence R1 à $1,76 \cdot 10^{-7}$.

Tableau II-20. Constantes d'équilibre calculées pour chaque réaction avec différentes concentrations initiales en eau et en DEC

Réaction	R12	R1	R13	R14	R15	R16
[H ₂ O] (mol/L)	0,021	0,035	0,072	0,115	0,035	0,035
[DEC] (mol/L)	0	0	0	0	0,031	0,076
Keq	$1,84 \cdot 10^{-7}$	$1,76 \cdot 10^{-7}$	$1,82 \cdot 10^{-7}$	$1,75 \cdot 10^{-7}$	$1,63 \cdot 10^{-7}$	$1,66 \cdot 10^{-7}$

II.3.5. Cinétique initiale

Sur la Figure II-34, sont représentées les concentrations en DEC obtenues sur des temps courts (< à 7 h) pour plusieurs réactions réalisées à différentes températures.

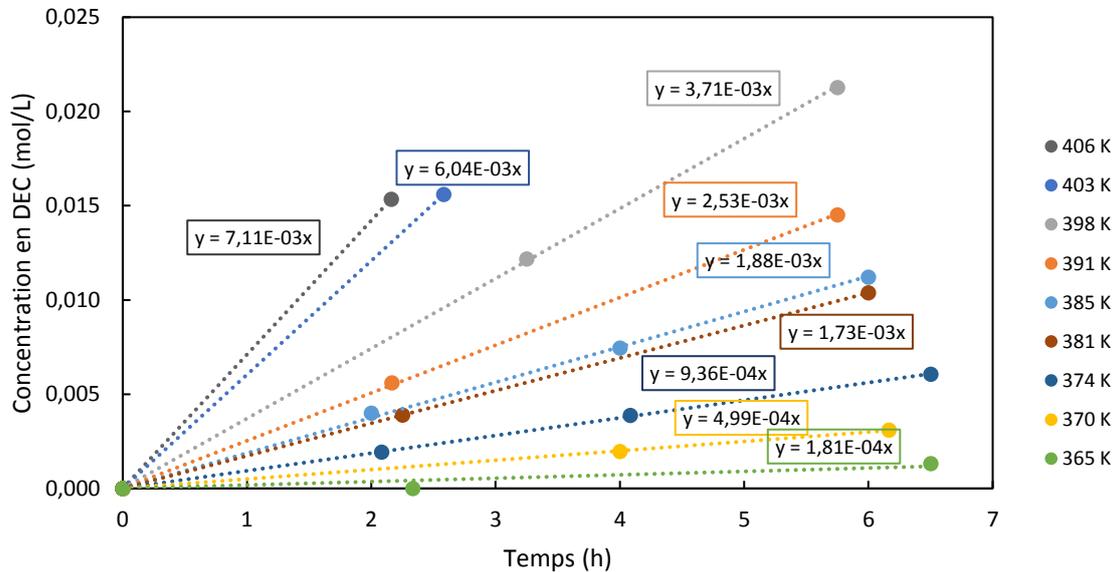


Figure II-34. Détermination des vitesses initiales pour plusieurs réactions à différentes températures

Pour chaque température, on peut modéliser l'évolution temporelle de la concentration par une droite. Il est alors possible de calculer une vitesse initiale pour toutes ces températures comme étant une constante. En considérant que la constante de vitesse k suit la loi d'Arrhenius (Eq II-4), l'énergie d'activation de la réaction peut être estimée à partir des vitesses initiales. Le logarithme de la vitesse initiale en fonction de l'inverse de la température a alors été tracé sur la Figure II-35. Ces points ont été modélisés par une droite dont la pente nous donne $-Ea/R$. L'énergie d'activation estimée par ces vitesses initiales en fonction de la température nous donne une valeur de 97 kJ/mol. Les résultats obtenus dans la littérature pour la réaction de carbonatation du méthanol ont été donnés dans le Tableau II-4. La valeur trouvée expérimentalement est un peu plus faible que celle déterminée par Santos et al. (107 kJ/mol) (Santos et al., 2013) mais plus élevée que celles déterminées par Marin et al. et Fu et al. (67,9 et 117 kJ/mol) (Fu et al., 2018; Marin et al., 2016). L'énergie d'activation que nous avons estimée pour la synthèse de DEC est donc assez proche des données de la littérature pour la synthèse de DMC.

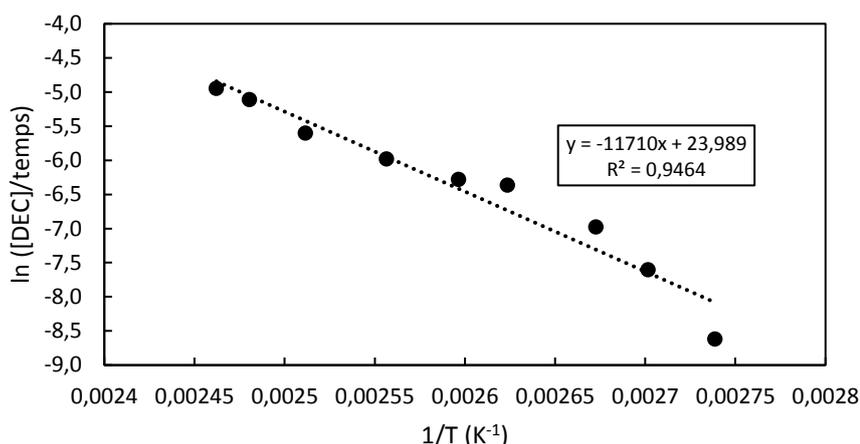


Figure II-35. Logarithme de la vitesse initiale en fonction de l'inverse de la température pour différentes expériences : détermination de l'énergie d'activation

II.4. Mécanismes étudiés

Afin de développer un modèle cinétique, il est nécessaire de s'appuyer sur un mécanisme. Comme nous l'avons vu dans la partie II.1.3, plusieurs mécanismes ont été développés dans la littérature en s'appuyant sur des analyses ou sur des connaissances de la réaction. Nous verrons dans cette partie quels sont les mécanismes que nous avons retenus et comment nous avons déterminé des lois de vitesse à partir de ces mécanismes.

II.4.1. Mécanismes classiques en catalyse hétérogène

Nous avons d'abord commencé par étudier deux mécanismes classiques de catalyse hétérogène : les mécanismes de Langmuir-Hinshelwood et de Eley-Rideal représentés sur la Figure II-36. Comme décrit dans le chapitre II.1.4, ces deux mécanismes ont été utilisés pour trouver une loi de vitesses dans deux travaux basés sur la réaction de carbonatation du méthanol (Marin et al., 2016; Santos et al., 2013).

Mécanisme A = Langmuir-Hinshelwood

1. $CO_2 + * \leftrightarrow CO_2^*$
2. $EtOH + * \leftrightarrow EtOH^*$
3. $CO_2^* + 2 EtOH^* \leftrightarrow DEC^* + H_2O^* + *$
4. $DEC^* \leftrightarrow DEC + *$
5. $H_2O^* \leftrightarrow H_2O + *$

Mécanisme B = Eley-Rideal

1. $EtOH + * \leftrightarrow EtOH^*$
2. $CO_2 + EtOH^* \leftrightarrow EC^*$
3. $EC^* + EtOH^* \leftrightarrow DEC + H_2O + 2 *$

Figure II-36. Mécanismes réactionnels de Langmuir-Hinshelwood et Eley-Rideal

Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood prend en compte l'adsorption du CO_2 et de l'éthanol sur le catalyseur. Comme nous l'avons vu précédemment, de nombreux auteurs expliquent que les

deux réactifs s'adsorbent sur le catalyseur : le CO_2 et une molécule d'éthanol sur les sites basiques, et la deuxième molécule d'éthanol sur les sites acides (Kumar et al., 2016; Tomishige et al., 2000; Wang et al., 2013). La réaction se déroule alors à l'étape 3 sans intermédiaire réactionnel et les produits sont désorbés lors des étapes 4 et 5. Le mécanisme d'Eley-Rideal ne prend pas en compte l'adsorption du CO_2 ce qui n'est pas forcément en accord avec les mécanismes développés dans les articles. Cependant, ce mécanisme prend en compte dans l'étape 2, la formation d'un intermédiaire réactionnel : EC qui correspond au carbonate d'éthyle ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOO}$) et que l'on retrouve dans certains mécanismes ((Eta et al., 2011a; Tomishige et al., 2000). La deuxième étape réactionnelle et la désorption des produits se font ensuite directement dans l'étape 3. Ces mécanismes nous ont servis de base pour développer la cinétique de cette réaction. Cependant, ces mécanismes ne prennent pas forcément en compte les analyses réalisées dans la littérature. Nous avons alors développé deux autres mécanismes basés sur ceux de Langmuir-Hinshelwood et Eley-Rideal en les adaptant à notre réaction.

II.4.2. Mécanismes développés à partir des données de la littérature

Les mécanismes C et D que nous avons développés sont détaillés dans la Figure II-37. Le mécanisme C s'appuie sur le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood mais considère que la deuxième molécule d'éthanol qui vient réagir dans l'étape 3 n'est pas adsorbée sur le catalyseur. Cette hypothèse correspond aux remarques effectuées par certains auteurs sur le fait qu'il est difficile d'avoir un mécanisme termoléculaire. Il est donc plus probable que l'un des deux éthanol ne soit pas adsorbé (Aresta et al., 2010b; Chen et al., 2014). Le mécanisme D correspond au mécanisme développé par Chen et al. Il s'appuie sur celui d'Eley-Rideal mais considère que le CO_2 s'adsorbe sur le catalyseur tout comme la première molécule d'éthanol. L'intermédiaire réactionnel est également différent de celui du mécanisme d'Eley-Rideal puisque Chen et al. montrent que pour le cas de l'oxyde de cérium, l'intermédiaire analysé par Spectromètre Raman est un carboethoxy ($\text{EtOCO}=\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}$).

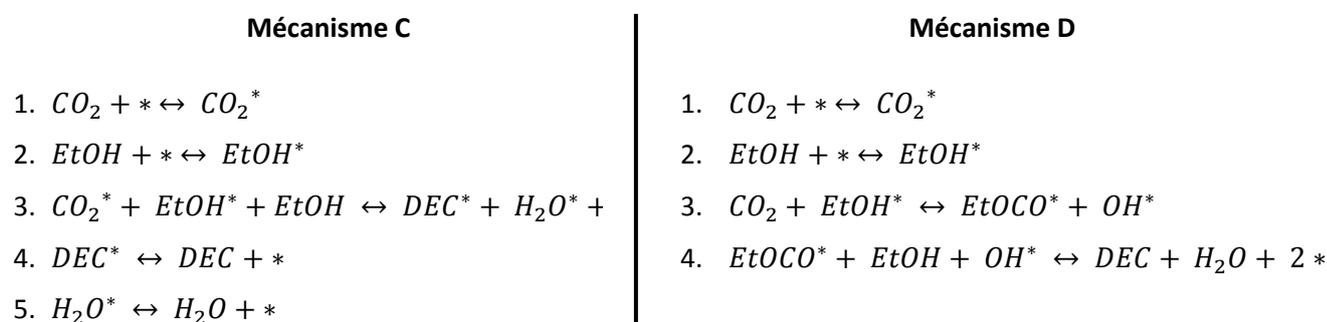


Figure II-37. Mécanismes réactionnels C et D basés sur les mécanismes de Langmuir-Hinshelwood et Eley-Rideal.

II.4.3. Développement des modèles cinétiques

Pour développer les lois de vitesse, nous avons fait une hypothèse concernant l'étape déterminant la vitesse. Pour les mécanismes A et C, nous avons alors considéré que l'étape réactionnelle était cinétiquement déterminante. Pour les mécanismes B et D, nous avons choisi d'étudier deux cas : l'étape cinétiquement déterminante est soit l'étape de formation de l'intermédiaire (α), soit l'étape de réaction de l'intermédiaire avec l'éthanol (β). La vitesse de la réaction est égale à la vitesse de cette étape cinétiquement déterminante. Les autres étapes réactionnelles sont à l'équilibre et définies par des constantes d'équilibre notées avec la nomenclature suivante : $K_{A\alpha 1}$, en indice la lettre correspond au mécanisme, la lettre grecque correspond aux choix de l'étape cinétiquement déterminante, et le chiffre correspond à l'étape.

Dans cette section, nous allons alors détailler le calcul pour l'obtention de la loi de vitesse pour le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. Dans un premier temps, il est important de définir les constantes d'équilibre des étapes n'étant pas cinétiquement déterminantes. Pour cela, on fait intervenir la grandeur θ_* qui représente la fraction de site actif libre. De même θ_{CO_2} , θ_{EtOH} , θ_{DEC} et θ_{H_2O} représentent la fraction de site actif occupé par les molécules de CO_2 , d'éthanol, de DEC et d'eau. La somme de toutes ces fractions est égale à 1 comme montré dans l'Eq II-29. Les constantes d'équilibre K_{A1} , K_{A2} , K_{A4} et K_{A5} sont définies dans les équations de l'Eq II-30. P_0 et C_0 correspondent à la pression et la concentration standard égales respectivement à 1 bar et 1 mol/L.

$$1 = \theta_* + \theta_{CO_2} + \theta_{EtOH} + \theta_{DEC} + \theta_{H_2O} \quad \text{Eq II-29}$$

$$K_{A1} = \frac{\theta_{CO_2} P_0}{P_{CO_2} \theta_*} \quad K_{A2} = \frac{\theta_{EtOH} C_0}{[EtOH] \theta_*} \quad K_{A4} = \frac{\theta_* [DEC]}{C_0 \theta_{DEC}} \quad K_{A5} = \frac{\theta_* [H_2O]}{C_0 \theta_{H_2O}} \quad \text{Eq II-30}$$

La vitesse de la réaction est égale à la vitesse de l'étape 3 comme détaillée dans l'Eq II-31 où r_A correspond à la vitesse liée au mécanisme A. Les fractions de sites actifs occupés par les différentes molécules sont ensuite remplacées en faisant apparaître les constantes d'équilibre des étapes intermédiaires (Eq II-32). Dans l'Eq II-33, certaines constantes sont mises en facteur pour faire apparaître la constante d'équilibre qui correspond au produit des constantes intermédiaires. L'Eq II-34 vient du bilan sur les sites actifs (Eq II-29) et permet de remplacer θ_* dans l'Eq II-35. La constante de vitesse k correspond alors au produit de $k_3 K_2^2 K_1$ et s'exprime en mol/L/h.

$$r_A = r_3 = k_3 \theta_{EtOH}^2 \theta_{CO_2} - k_{-3} \theta_{DEC} \theta_{H_2O} \theta_* \quad \text{Eq II-31}$$

$$r_A = k_{A3} \frac{K_{A2}^2 [EtOH]^2 \theta_*^2 K_{A1} P_{CO2} \theta_*}{C_0^2 P_0} - k_{A-3} \frac{\theta_* [DEC] \theta_* [H_2O]}{K_{A4} C_0 K_{A5} C_0} \theta_* \quad Eq II-32$$

$$r_A = k_{A3} K_{A2}^2 K_{A1} \theta_*^3 \left(\frac{[EtOH]^2 P_{CO2}}{C_0^2 P_0} - \frac{[DEC][H_2O]}{K_{eq} C_0^2} \right) \quad Eq II-33$$

$$1 = \theta_* \left(1 + K_{A1} \frac{P_{CO2}}{P_0} + K_{A2} \frac{[EtOH]}{C_0} + \frac{[DEC]}{C_0 K_{A4}} + \frac{[H_2O]}{C_0 K_{A5}} \right) \quad Eq II-34$$

$$r_A = k_A \frac{\left(\frac{[EtOH]^2 P_{CO2}}{C_0^2 P_0} - \frac{[DEC][H_2O]}{K_{eq} C_0^2} \right)}{\left(1 + K_{A1} \frac{P_{CO2}}{P_0} + K_{A2} \frac{[EtOH]}{C_0} + \frac{[DEC]}{C_0 K_{A4}} + \frac{[H_2O]}{C_0 K_{A5}} \right)^3} \quad Eq II-35$$

L'équation finale de la vitesse (Eq II-35) correspond bien aux équations obtenues habituellement avec le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (Santos et al., 2013). Les équations Eq II-36 à Eq II-40 sont les lois de vitesse obtenues pour les mécanismes B à D. Pour la loi de vitesse B α , l'étape 2 est considérée comme cinétiquement déterminante alors que pour B β c'est l'étape 3. Pour le mécanisme C, l'étape 3 est considérée comme cinétiquement déterminante. Pour la loi de vitesse D α , l'étape 3 est cinétiquement déterminante et pour la loi de vitesse D β , c'est l'étape 4. Pour le mécanisme D, nous avons considéré que la fraction de sites actifs des deux intermédiaires étaient la même ($\theta_{EtOCO} = \theta_{OH}$).

Les étapes réactionnelles sont généralement choisies comme étape cinétiquement déterminante. Cependant, il est également possible de faire l'hypothèse d'une autre étape cinétiquement déterminante. Dans ce cas, la vitesse serait donc contrôlée par une étape d'adsorption ou de désorption. Nous avons étudié certaines de ces possibilités mais les modélisations donnaient des résultats moins cohérents (déviations moyennes entre 7 et 10 %). Pour simplifier l'étude, nous sommes donc limités à six lois de vitesse possibles pour modéliser nos points expérimentaux et définir les différentes constantes. Elles sont définies dans les équations Eq II-35 à Eq II-40.

$$r_{B\alpha} = k_{B\alpha} \frac{\left(\frac{[EtOH]^2 P_{CO_2}}{C_0^2 P_0} - \frac{[DEC][H_2O]}{K_{eq} C_0^2} \right)}{\frac{[EtOH]}{C_0} \left(1 + K_{B\alpha 1} \frac{[EtOH]}{C_0} + \frac{[DEC][H_2O]}{[EtOH] C_0 K_{B\alpha 3} K_{B\alpha 1}} \right)} \quad \text{Eq II-36}$$

$$r_{B\beta} = k_{B\beta} \frac{\left(\frac{[EtOH]^2 P_{CO_2}}{C_0^2 P_0} - \frac{[DEC][H_2O]}{K_{eq} C_0^2} \right)}{\left(1 + K_{B\beta 1} \frac{[EtOH]}{C_0} + \frac{K_{B\beta 1} K_{B\beta 2} P_{CO_2} [EtOH]}{P_0 C_0} \right)^2} \quad \text{Eq II-37}$$

$$r_C = k_C \frac{\left(\frac{[EtOH]^2 P_{CO_2}}{C_0^2 P_0} - \frac{[DEC][H_2O]}{K_{eq} C_0^2} \right)}{\left(1 + K_{C1} \frac{P_{CO_2}}{P_0} + K_{C2} \frac{[EtOH]}{C_0} + \frac{[DEC]}{C_0 K_{C4}} + \frac{[H_2O]}{C_0 K_{C5}} \right)^2} \quad \text{Eq II-38}$$

$$r_{D\alpha} = k_{D\alpha} \frac{\left(\frac{[EtOH]^2 P_{CO_2}}{C_0^2 P_0} - \frac{[DEC][H_2O]}{K_{eq} C_0^2} \right)}{\frac{[EtOH]}{C_0} \left(1 + K_{D\alpha 1} \frac{P_{CO_2}}{P_0} + K_{D\alpha 2} \frac{[EtOH]}{C_0} + 2 \sqrt{\frac{[DEC][H_2O]}{[EtOH] C_0 K_{D\alpha 4}}} \right)^2} \quad \text{Eq II-39}$$

$$r_{D\beta} = k_{D\beta} \frac{\left(\frac{[EtOH]^2 P_{CO_2}}{C_0^2 P_0} - \frac{[DEC][H_2O]}{K_{eq} C_0^2} \right)}{\left(1 + K_{D\beta 1} \frac{P_{CO_2}}{P_0} + K_{D\beta 2} \frac{[EtOH]}{C_0} + 2 \sqrt{\frac{K_{D\beta 1} K_{D\beta 2} K_{D\beta 3} P_{CO_2} [EtOH]}{P_0 C_0}} \right)^2} \quad \text{Eq II-40}$$

II.5. Modélisation cinétique

II.5.1. Méthode

La modélisation a été réalisée sur Matlab en considérant que la vitesse r est égale à la dérivée de la concentration de DEC au cours du temps. Les équations différentielles pour les différentes conditions ont alors été résolues en utilisant une méthode basée sur la différenciation (numerical differentiation formulas, ODE15S). La fonction objectif utilisée est donnée dans l'Eq II-41. NP correspond au nombre total de points utilisés pour faire la modélisation. Nous avons utilisé les 16 expériences ce qui représente 103 points. Les constantes d'équilibre utilisées sont données dans le Tableau II-18 pour les expériences faisant varier la température. Ces valeurs sont celles ajustées avec les données thermodynamiques de la littérature. Le Tableau II-19 donnent les constantes d'équilibre expérimentales des réactions faisant varier la pression, elles sont utilisées telles quelles dans la modélisation. Pour la variation de la concentration initiale, la température et la pression sont les mêmes pour toutes ces expériences, nous avons donc choisi d'utiliser la même constante d'équilibre : $1,74 \cdot 10^{-7}$. La constante cinétique k suit la loi d'Arrhenius (Eq II-4). Le nombre de constantes à optimiser est variable selon le modèle utilisé. k_0 et Ea sont déterminées pour chaque modèle ainsi que les différentes constantes d'équilibre K .

$$F_{obj} = \min \left[\sum_{i=1}^{NP} \left(\frac{|[DEC]_{model} - [DEC]_{exp}|}{[DEC]_{exp}} \right) \right] \quad Eq II-41$$

Une analyse de sensibilité a été réalisée afin de déterminer quelle est l'influence de la variation de chaque constante sur la modélisation. Dans cette analyse de sensibilité, l'impact de chaque constante est pris séparément. Une variation de 10 % sur chaque constante a été appliquée, l'écart entre la concentration calculée avec la variation de 10 % ($[DEC]_{10\%}$) et la concentration du modèle ($[DEC]_{model}$) est alors calculée. Le facteur de sensibilité correspond alors au rapport entre cet écart et l'écart appliqué sur la constante ($\Delta constante$) (Eq II-42). Ce facteur est calculé pour chaque constante (k_0 , Ea et les constantes d'équilibre K).

$$S = \sum_{i=1}^{NP} \frac{([DEC]_{10\%} - [DEC]_{model}) / [DEC]_{model}}{\Delta constante} / NP \quad Eq II-42$$

II.5.2. Comparaison des modèles

II.5.2.a. Résultats des modélisations

Les 16 expériences ont été modélisées avec les lois de vitesse correspondantes à chacun des 6 mécanismes. Les résultats obtenus ont été séparés en deux tableaux pour plus de clarté. Le Tableau II-21 reprend les valeurs des constantes obtenues dans le cas des mécanismes A et C, alors que le Tableau II-22 donne les valeurs pour les mécanismes B α , B β , D α et D β . Pour pouvoir comparer les valeurs, les constantes K ont été placées dans différentes colonnes suivant qu'il s'agisse d'une constante d'adsorption du CO₂ ou de l'éthanol sur le catalyseur (K_{aCO_2} et K_{aEtOH}), d'une constante de désorption du DEC ou de l'eau (K_{dDEC} et K_{dH_2O}) ou d'une constante de formation d'une espèce intermédiaire ou de DEC ($K_{f_{int}}$ et $K_{f_{DEC}}$). La dernière colonne DM correspond au calcul de la déviation moyenne qui est égale à la fonction objectif défini dans l'Eq II-42.

Tableau II-21. Résultats obtenus pour les simulations réalisées avec les mécanismes A et C. K_{aCO_2} et K_{aEtOH} : constante d'adsorption du CO₂ et de l'éthanol sur le catalyseur; K_{dDEC} et K_{dH_2O} : constante de désorption du DEC et de l'eau du catalyseur ; DM : déviation moyenne

Mécanisme		k_0	E_a	K_{aCO_2}	K_{aEtOH}	K_{dDEC}	K_{dH_2O}	DM
		mol/L/h	J/mol	-	-	-	-	%
A	Nom	k_{0A}	E_{aA}	K_{1A}	K_{2A}	K_{4A}	K_{5A}	4,38%
	Valeurs	1,43.10 ¹¹	1,06.10 ⁵	0,082	0,52	0,022	0,014	
	S	0,424	-7,89	-0,332	-0,671	0,001	0,179	
C	Nom	k_{0C}	E_{aC}	K_{1C}	K_{2C}	K_{4C}	K_{5C}	4,40%
	Valeurs	9,69.10 ¹¹	1,04.10 ⁵	2,02	4,46	0,001	6,18E-04	
	S	0,485	-8,27	-0,366	-0,297	0,022	0,273	

Tableau II-22. Résultats obtenus pour les simulations réalisées avec les mécanismes B α , B β , D α et D β .
 K_{aCO_2} et K_{aEtOH} : constante d'adsorption du CO₂ et de l'éthanol sur le catalyseur; $K_{f_{int}}$ et $K_{f_{DEC}}$: constante d'équilibre des étapes de formation de l'intermédiaire et de formation du DEC ; DM : déviation moyenne.

Mécanisme		k_0	E_a	K_{aCO_2}	K_{aEtOH}	$K_{f_{int}}$	$K_{f_{DEC}}$	DM
		mol/L/h	J/mol	-	-	-	-	%
B α	Nom	$k_{0B\alpha}$	$E_{aB\alpha}$		$K_{1B\alpha}$		$K_{3B\alpha}$	7,79%
	Valeurs	6,31.10 ⁸	1,04.10 ⁵		0,0274		0,0026	
	S	0,462	-7,83		-0,052		0,075	
B β	Nom	$k_{0B\beta}$	$E_{aB\beta}$		$K_{1B\beta}$	$K_{2B\beta}$		7,91%
	Valeurs	4,09.10 ⁷	1,02.10 ⁵		0,0143	0,081		
	S	0,49	-7,95		-0,52	-0,42		
D α	Nom	$k_{0D\alpha}$	$E_{aD\alpha}$	$K_{1D\alpha}$	$K_{2D\alpha}$		$K_{4D\alpha}$	7,89%
	Valeurs	3,11.10 ¹⁰	1,02.10 ⁵	0,129	0,428		1,369	
	S	0,468	-7,916	-0,392	-0,475		0,001	
D β	Nom	$k_{0D\beta}$	$E_{aD\beta}$	$K_{1D\beta}$	$K_{2D\beta}$	$K_{3D\beta}$		8,08%
	Valeurs	2,53.10 ⁸	1,02.10 ⁵	9,43.10 ⁻⁴	0,015	419		
	S	0,503	-7,96	-0,386	-0,423	-0,378		

Les déviations moyennes sont toutes inférieures à 10 %, les simulations sont donc assez proches des points expérimentaux. Cependant, les mécanismes A et C semblent plus concordants avec des déviations de 4,4 % contre environ 8 % pour les quatre autres mécanismes. Les énergies d'activations obtenues sont toutes dans le même ordre de grandeur : entre 102 et 106 kJ/mol. Ces énergies d'activations sont un peu plus élevées mais dans le même ordre de grandeur que celle trouvée à l'aide des cinétiques initiales dans la section II.3.5 (97 kJ/mol). Les constantes cinétiques k_0 sont de l'ordre de 10⁸ à 10¹¹ mol/L/h. Ces constantes ne correspondent pas toujours aux mêmes produits de constantes d'équilibre, il est donc difficile de les comparer. Les constantes d'équilibre sont assez différentes d'un mécanisme à l'autre. Elles ont été déterminées par la modélisation mais n'ont pas pu être validées par des mesures expérimentales de constantes d'adsorption.

Au niveau de la sensibilité, l'énergie d'activation influe beaucoup sur les résultats. En effet, avec une variation de 10 % de cette énergie, les concentrations calculées varient d'environ 80 %. Ce résultat semble cohérent puisque l'énergie d'activation se trouve dans une fonction exponentielle. La constante cinétique a toujours une sensibilité d'environ 0,48 ce qui est bien plus faible. Les constantes d'équilibre ont des comportements assez différents selon les mécanismes. Certaines ont une

sensibilité similaire au facteur pré exponentiel k_0 mais d'autres n'ont quasiment aucune influence sur la cinétique (K_{4A} , K_{4C} , $K_{1B\alpha}$, $K_{3B\alpha}$, $K_{4D\alpha}$). Leur influence sur la concentration est alors inférieure à 1 %. La valeur donnée à ces constantes n'est alors pas très fiable, l'étape correspondante n'a donc pas d'influence sur le mécanisme. Il serait alors possible de la négliger.

II.5.2.b. Déviation moyenne pour chaque expérience

La Figure II-38 représente les déviations moyennes calculées avec les 6 modèles pour chacune des 16 expériences.

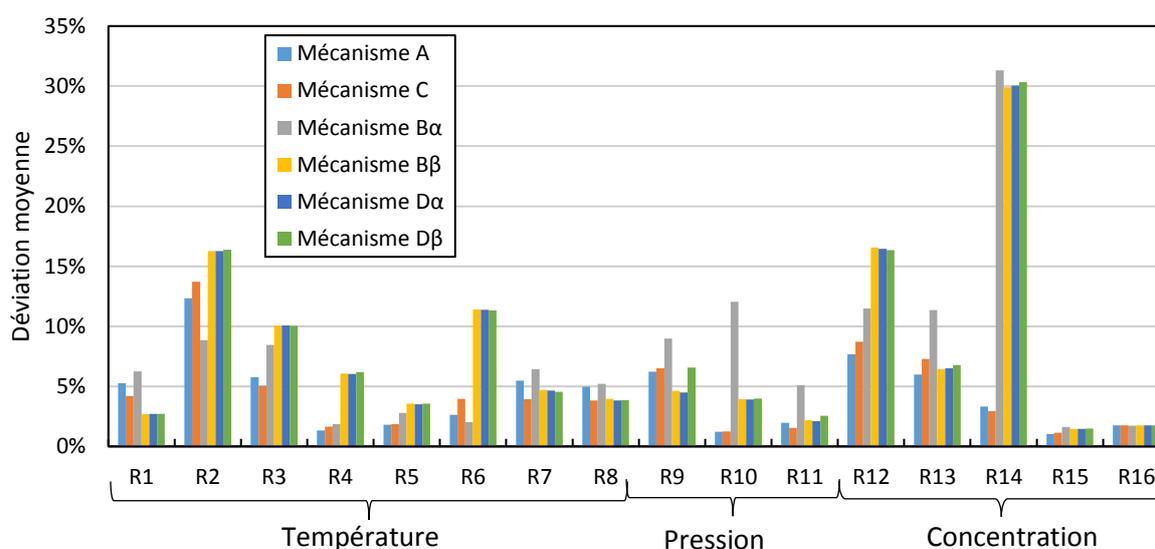


Figure II-38. Déviations moyennes calculées pour chaque expérience avec les 6 modélisations

Pour certaines réactions, la déviation moyenne est élevée quel que soit le modèle. En effet, la réaction R2 à 368 K, la réaction R12 avec 0,05 % d'eau et la réaction R13 avec 0,162 % d'eau ont des déviations supérieures à 5% dans tous les cas. 368 K est la plus faible température étudiée, le mécanisme est peut-être différent pour des températures plus faibles, ce qui pourrait expliquer cet écart plus important. Pour R13 et R14, la déviation peut être due à l'incertitude sur la teneur en eau initiale. En effet, 10 % d'incertitude sur la teneur en eau initiale peuvent avoir un impact important sur la cinétique.

Au contraire, les réactions R15 et R16 ont des déviations très faibles, le modèle concorde très bien avec ces expériences. Si on compare maintenant les modèles entre eux. On remarque que pour les mécanismes B α , B β , D α et D β , la modélisation de la cinétique pour les réactions avec différentes concentrations en eau initiale (R12, R13 et R14), donne des déviations plus élevées que pour les deux autres mécanismes. En effet, pour R14, ces mécanismes atteignent jusqu'à 30 % de déviation contre moins de 5 % pour les deux autres mécanismes. La différence dans le nombre de constantes à évaluer peut-être expliquer les différences obtenues. En effet, dans le cas des mécanismes A et C, 6

constantes ont été déterminées contre 4 ou 5 pour les autres mécanismes. En augmentant le nombre de degré de liberté du modèle, la régression des données est donc meilleure.

Les résultats obtenus pour ces 6 mécanismes sont assez proches des résultats expérimentaux. Cependant les mécanismes A et C ont une déviation légèrement meilleure. Dans le prochain paragraphe, nous montrerons les résultats de la modélisation obtenue avec le mécanisme A de Langmuir-Hinshelwood.

II.5.2.c. Résultats obtenus pour le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood

Les trois figures suivantes (Figure II-39, Figure II-40 et Figure II-41) montrent les résultats des simulations obtenus avec la modélisation basée sur le mécanisme A. La première figure correspond aux résultats obtenus avec les réactions faisant varier la température (R1 à R8). Comme sur la Figure II-38, on peut voir que la réaction la plus éloignée de la modélisation est la réaction 2 à 368 K. La réaction à 370 K est également assez éloignée de la modélisation. Les autres semblent assez bien correspondre à la modélisation. Au niveau des équilibres, pour 403 K (R8), la modélisation donne une concentration à l'équilibre plus faible que dans la réalité. Cette différence est due au fait que nous avons choisi de nous appuyer sur les données de la littérature pour donner des équilibres aux plus proches de nos expériences. Pour la réaction R4 à 374 K, on peut considérer qu'elle n'était pas arrivée à l'équilibre et donc la modélisation donne de bons résultats.

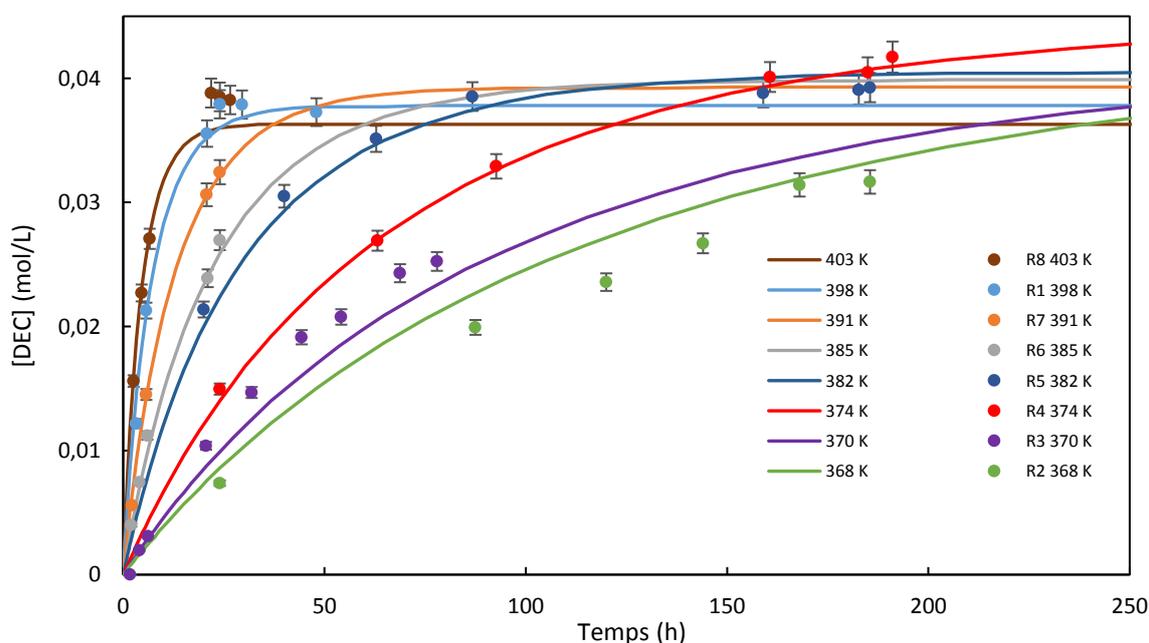


Figure II-39. Résultats de la modélisation avec le mécanisme A pour les réactions avec variation de la température (R1 à R8). Les traits pleins correspondent à la modélisation et les points aux expériences.

La Figure II-40 correspond aux modélisations des réactions faisant varier la pression. Les concentrations à l'équilibre sont bonnes car les données expérimentales ont été utilisées pour calculer ces équilibres. La cinétique correspond plutôt bien aux points expérimentaux pour les quatre expériences.

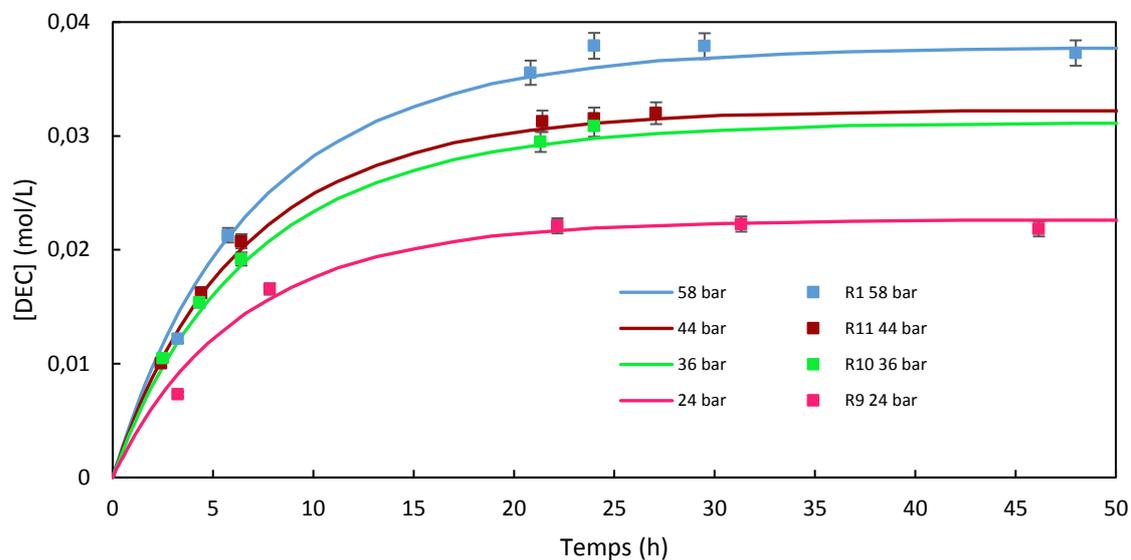


Figure II-40. Résultats de la modélisation avec le mécanisme A pour les réactions avec variation de la pression (R1, R9 à R11). Les traits pleins correspondent à la modélisation et les points aux expériences

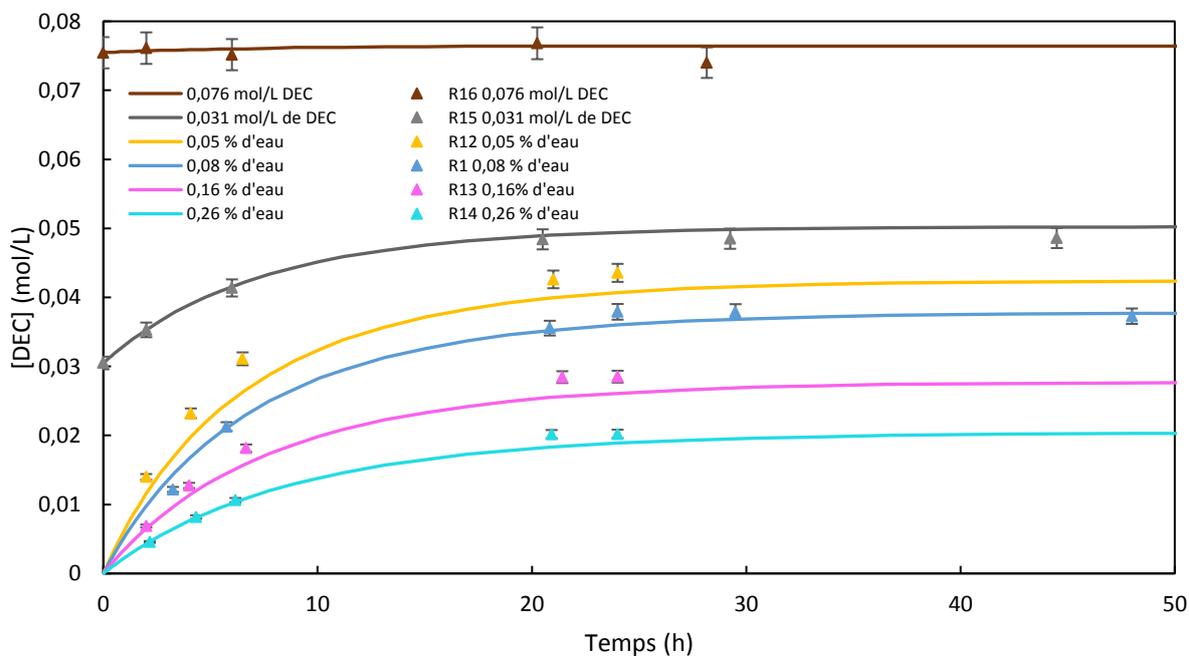


Figure II-41. Résultats de la modélisation avec le mécanisme A pour les réactions avec variation de la concentration initiale (R1, R12 à R16). Les traits pleins correspondent à la modélisation et les points aux expériences

La Figure II-41 correspond aux modélisations réalisées pour les réactions faisant varier la concentration initiale. Pour R15 et R16 où l'on varie la concentration en DEC initiale, la modélisation est dans l'incertitude des points expérimentaux ce qui est cohérent avec les déviations calculées à la Figure II-38. Pour la variation des concentrations initiales en eau (R12 à R14), les concentrations à l'équilibre sont bonnes, la cinétique modélisée est un peu plus lente que celles données par les points expérimentaux mais la modélisation reste correcte compte-tenu de l'incertitude sur la mesure de la teneur en eau initiale.

En conclusion, nous avons réalisé la première étude cinétique de la réaction de carbonatation de l'éthanol pour produire du DEC. Pour cela, six lois de vitesse venant de quatre mécanismes possibles de synthèse du DEC ont été testées. Les résultats de ces simulations sont bons avec entre 4,4 % et 8,1 % de déviation relative. Nous avons obtenu les différentes constantes cinétiques pour ces 6 cas. Les mécanismes A et C sont plus proches des valeurs expérimentales, notamment pour les réactions faisant varier la teneur en eau. Nous avons alors choisi de travailler avec le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (A) pour les modélisations cinétiques de nos expériences. Cependant, les résultats obtenus pour les autres mécanismes sont bons, nous ne pouvons donc pas affirmer que le mécanisme A est celui qui se produit dans la réalité. Des études plus poussées seront nécessaires pour clarifier le mécanisme.

II.5.3. Modélisation cinétique à partir des données expérimentales de la littérature

Nous avons également choisi de modéliser la cinétique de deux exemples de la littérature donnant de meilleurs résultats expérimentaux. Les données concernant le DEC étant trop peu nombreuses, nous avons choisi d'utiliser des données sur la synthèse de DMC avec le méthanol. Peu d'articles donnent la variation de la concentration en fonction du temps. Nous nous sommes donc concentrés sur deux articles fournissant ces données avec de bons résultats obtenus avec le catalyseur utilisé. Le premier article a développé une cinétique sur le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (Santos et al., 2013). Modéliser ces données expérimentales nous permet de vérifier que notre modélisation donne des résultats similaires aux leurs. Le deuxième article fournit uniquement deux courbes de production de DMC en fonction du temps à deux pressions différentes mais avec de très bons résultats (Jiang et al., 2003).

II.5.3.a. Vérification du modèle avec la modélisation des données de Santos et al.

Les réactions de carbonatation du méthanol ont été réalisées sous haute pression (200 bar). La constante d'équilibre est alors définie comme un ratio des pressions partielles des constituants.

D'après Santos et al., la configuration qui donne de meilleurs résultats est celle considérant les gaz comme parfaits. La constante d'équilibre peut donc se calculer à l'aide de l'équation suivante (Eq II-43):

$$K_{eq} = \frac{x_{DEC}x_{H_2O}P_0}{x_{EtOH}^2x_{CO_2}P_{tot}} \quad \text{Eq II-43}$$

Les conditions initiales sont données dans l'article : 50 mL de méthanol sont placés dans le réacteur et le rapport de quantité de matière CO₂/MeOH varie entre 1,1 et 4. La quantité d'eau présente initialement dans le réactif ainsi que les concentrations de DMC obtenues à l'équilibre sont également fournies. Ces données nous permettent de calculer les constantes d'équilibre. Nous avons modélisé 7 expériences, 3 expériences ont été réalisées en faisant varier la température (388 K, 393 K, et 398 K) et 4 expériences font varier le ratio CO₂/MeOH (1,1 ; 1,6 ; 1,8 et 4,0). Le Tableau II-23 donne les conditions des expériences réalisées (RS1 à RS7). Dans ce tableau nous comparons également le *Keq estimé*, qui correspond aux constantes d'équilibre calculées à l'aide de l'Eq II-43, avec deux constantes d'équilibre calculées à partir des données thermodynamiques données par Santos et al. En effet, Santos et al. ont estimé à partir de leurs expériences, des enthalpies de réaction et des énergies de Gibbs pour les cas où les gaz sont considérés idéaux ou réels. Ainsi, $\Delta_r H^0$ est égale à -20 ou -22 kJ/mol et $\Delta_r G^0$ est égale à 31 ou 32 kJ/mol pour le cas idéal ou non idéal respectivement. On constate que les constantes que nous avons calculées sont situées entre les deux constantes calculées à l'aide des données thermodynamiques. De plus, ces constantes augmentent avec la température ce qui reste cohérent avec la thermodynamique ($\Delta_r H^0 < 0$). Pour les réactions RS4 à RS7, les constantes sont similaires ce qui est cohérent puisque seule la quantité de CO₂ initiale a changé. Les constantes estimées ont donc été utilisées pour la simulation.

Tableau II-23. Conditions des expériences réalisées par Santos et al. et comparaison des constantes d'équilibre. Keq estimé est calculé à l'aide de l'Eq II-43. Keq gaz idéal et Keq gaz réel sont calculés à partir des enthalpies de réaction et des énergies de Gibbs données dans l'article.

Nom	RS1	RS2	RS3	RS4	RS5	RS6	RS7
Température (K)	398	393	388	398	398	398	398
CO ₂ /MeOH	2,6	2,6	2,6	1,1	1,6	1,8	4,0
Keq estimé	3,51.10 ⁻⁷	3,68.10 ⁻⁷	3,79.10 ⁻⁷	3,52.10 ⁻⁷	3,57.10 ⁻⁷	3,43.10 ⁻⁷	3,43.10 ⁻⁷
Keq gaz idéal	4,51.10 ⁻⁷	4,90.10 ⁻⁷	5,33.10 ⁻⁷	4,51.10 ⁻⁷	4,51.10 ⁻⁷	4,51.10 ⁻⁷	4,51.10 ⁻⁷
Keq gaz réel	2,46.10 ⁻⁷	2,69.10 ⁻⁷	2,95.10 ⁻⁷	2,46.10 ⁻⁷	2,46.10 ⁻⁷	2,46.10 ⁻⁷	2,46.10 ⁻⁷

La loi de vitesse (Eq II-44) a été déterminée à partir du mécanisme de Langmuir-Hinshelwood en supposant l'étape réactionnelle (étape 3) comme cinétiquement déterminante.

$$r = k \frac{P_{CO_2} P_{MeOH}^2 - (P_{DMC} P_{H_2O} P_0 / K_{eq})}{\left(1 + K_1 \frac{P_{CO_2}}{P_0} + K_2 \frac{P_{MeOH}}{P_0} + \frac{P_{DEC}}{K_4 P_0} + \frac{P_{H_2O}}{K_5 P_0}\right)^3} \quad \text{Eq II-44}$$

Le Tableau II-24 compare les constantes obtenues par la simulation de Santos et al. et celles obtenues dans ce travail. Santos et al. calculent un pourcentage d'erreur à l'aide de la méthode Bootstrapping sur leurs valeurs. Ils constatent que ce pourcentage est supérieur à 100% pour les variables K_4 et K_5 , elles sont donc négligées dans le modèle. Les constantes que nous obtenons sont très proches de celles de Santos et al. ce qui montre que le modèle que nous avons utilisé donne les mêmes résultats. De plus, nous trouvons une sensibilité très faible pour K_4 et K_5 , ce qui est cohérent avec le pourcentage d'erreur trouvé par Santos et al., ces constantes ont peu d'influence sur la cinétique et peuvent donc être négligées.

Tableau II-24. Comparaison des constantes obtenues par Santos et al. avec celles obtenues par la modélisation réalisée dans ce travail

		Ea (kJ/mol)	k_0 (min ⁻¹)	K_1	K_2	K_4	K_5
Santos et al.	Valeurs	106	0,8	9	109	-	-
	Erreur (%)	1	21	26	9	>100%	>100%
Ce travail	Valeurs	106	0,393	7,91	120	0,95	1,11
	S	-9,03	0,26	-0,11	-0,78	$-1,4 \cdot 10^{-5}$	$-4,2 \cdot 10^{-5}$

Les résultats de la modélisation avec les constantes données dans le Tableau II-24 sont comparés aux points expérimentaux dans la Figure II-42 et dans la Figure II-43. Ces graphes sont très similaires à ceux obtenus par Santos et al. ce qui montre que la modélisation réalisée pour la synthèse de DEC peut également s'appliquer à la synthèse de DMC. Les résultats expérimentaux de Santos et al. sont meilleurs que les nôtres, la cinétique est plus rapide. A 398 K, l'équilibre est déjà atteint en 10 h. Cette différence est sûrement due au fait que Santos et al. travaillent à des pressions au-delà des conditions supercritiques du CO₂.

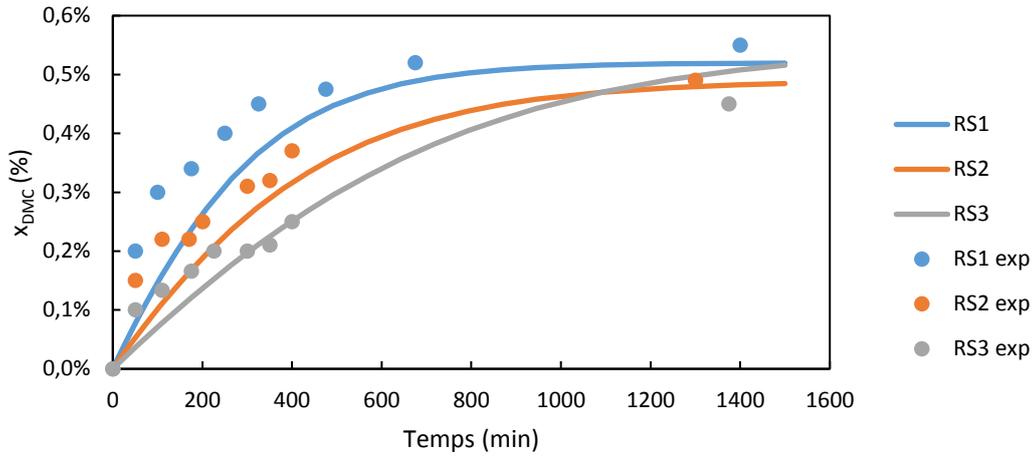


Figure II-42. Résultats de la modélisation réalisée avec les expériences RS1 à RS3

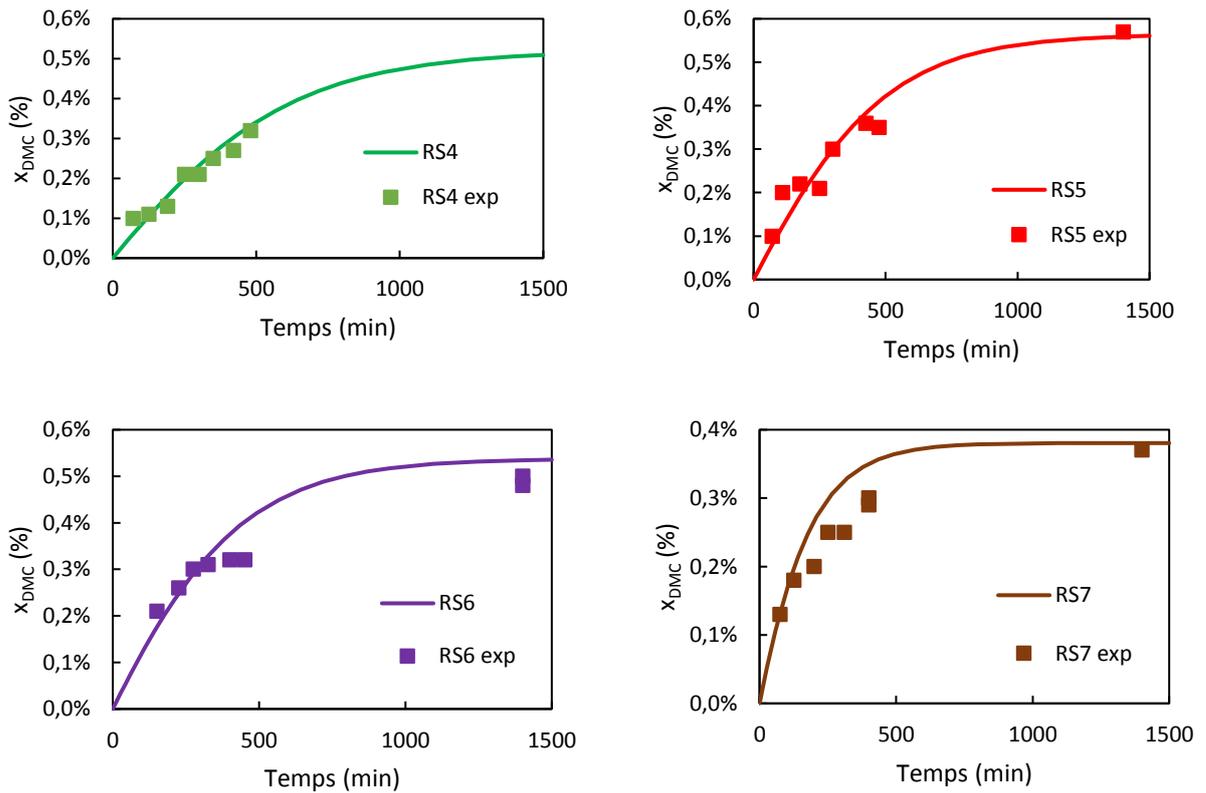


Figure II-43. Résultats de la modélisation réalisées sur les expériences RS4 à RS7

II.5.3.b. Modélisation des résultats expérimentaux de Jiang et al.

Jiang et al. travaillent avec un catalyseur différents du nôtre. Ils utilisent l'oxyde de zirconium auquel ils ajoutent un hétéropolyacide pour améliorer l'acidité ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$). Les résultats sont bien meilleurs que ce que nous avons obtenus expérimentalement. Ce catalyseur semble permettre d'obtenir une vitesse de réaction plus élevée et des rendements plus importants, dans des conditions de pressions et de températures similaires à notre étude. En effet, pour des réactions à 373 K, à 20 bar et 40 bar, ils obtiennent 2 % et 4 % de rendement en seulement 3,5 h comme on peut le voir sur la Figure II-44. Nous avons donc décidé d'essayer de simuler leurs résultats afin de pouvoir les utiliser.

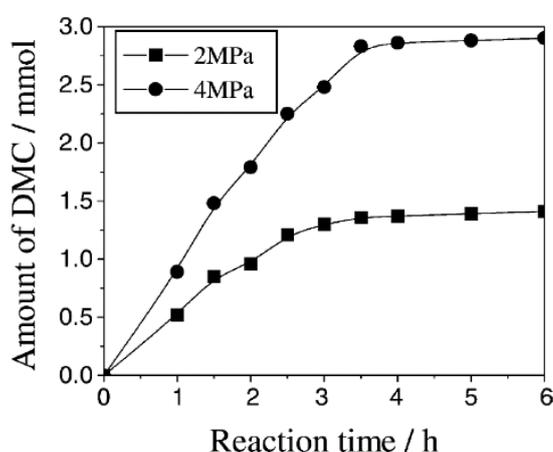


Figure II-44. Quantité de DMC produite au cours du temps pour deux réactions réalisées par Jiang et al.

Pour le calcul des constantes d'équilibre, nous avons utilisé les données fournies dans l'article. Les réactions ont été réalisées avec chacune 140 mmol de méthanol. La concentration initiale en eau n'étant pas fournie, nous avons supposé 0,08 % massique en eau initialement comme dans notre cas d'étude. Les concentrations à l'équilibre ont été lues directement sur le graphe (1,4 mmol pour le cas à 20 bar et 2,9 mmol pour le cas à 40 bar). Les constantes d'équilibre sont alors estimées à $5,16 \cdot 10^{-6}$ et $1,25 \cdot 10^{-5}$ pour 20 bar et 40 bar respectivement. Ces constantes sont bien plus élevées que celles obtenues par Santos et al. et ne sont donc pas cohérentes avec les données thermodynamiques théoriques de la réaction. Jiang et al. expliquent ces conversions plus élevées par l'utilisation d'un catalyseur plus performant. Cependant, le catalyseur devrait permettre l'amélioration de la cinétique mais pas de l'équilibre thermodynamique. Une explication pourrait être que le catalyseur retient une petite quantité d'eau, ce qui déplace l'équilibre.

Dans un premier temps, la modélisation de ces deux réactions a été réalisée en utilisant le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. Nous avons alors été confrontés au problème de manque de

données. En effet, nous n'avons que deux réactions avec chacune 9 points expérimentaux. Nous avons donc 6 constantes à estimer pour 18 points et uniquement 2 pressions. Nous avons donc choisi de simplifier le modèle en n'utilisant aucun mécanisme et en estimant la vitesse globale de la réaction donnée en Eq II-45. Dans ce cas, nous n'avons plus que 2 paramètres à estimer : k_0 et E_a .

$$r = k \left(\frac{P_{CO_2} [MeOH]^2}{P_0 C_0} - \frac{[DMC] [H_2O]}{C_0^2 K_{eq}} \right) \quad \text{Eq II-45}$$

En utilisant le même outil Matlab, nous obtenons k_0 égal à $1,11 \cdot 10^8$ mol/L/h et E_a égal à 93,4 kJ/mol. Le résultat est donné graphiquement sur la Figure II-45. Les courbes (modélisation) sont alors assez proches des points expérimentaux avec une déviation moyenne de 6,5 %. L'énergie d'activation est un peu plus faible que dans le cas de Santos et al. mais reste dans le même ordre de grandeur.

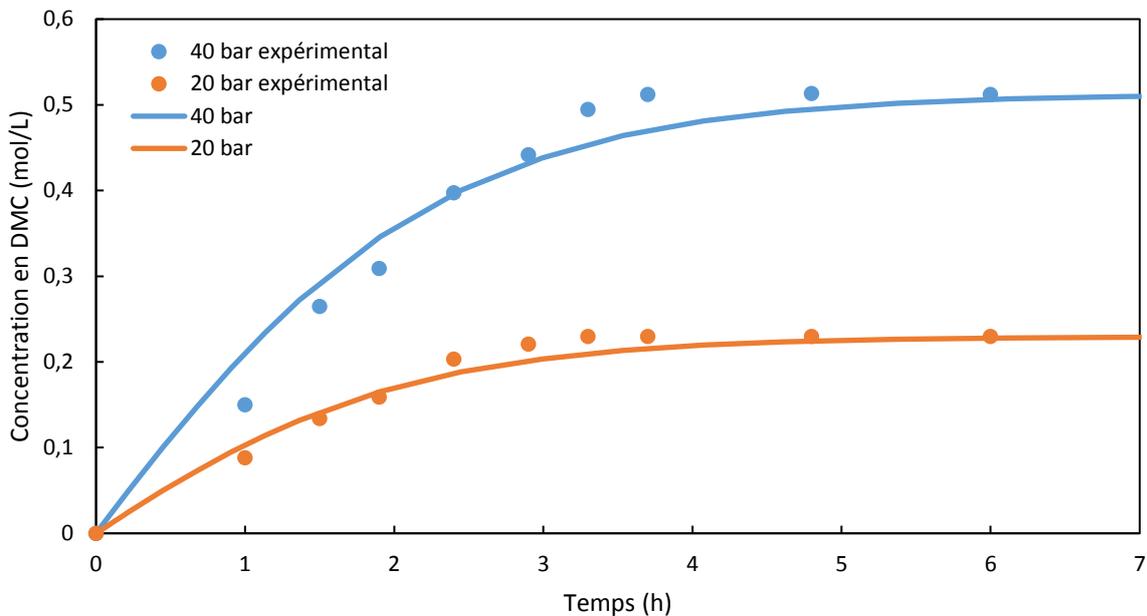


Figure II-45. Résultats de la modélisation des résultats expérimentaux de Jiang et al.

En conclusion, nous avons pu réaliser la modélisation cinétique de deux articles sur la synthèse de carbonate de diméthyle. Le premier article (Santos et al., 2013), nous a permis de vérifier que notre modélisation était cohérente avec celle de cet article. Les constantes obtenues sont très similaires à celles données par Santos et al. ce qui confirme que notre modèle est cohérent. Pour le deuxième article (Jiang et al., 2003), aucune modélisation cinétique n'était réalisée dans l'article. Après une simplification du modèle nécessaire au vu de la faible quantité de données, une modélisation avec une déviation moyenne de 6,5 % a été obtenue. Les deux cinétiques obtenues avec ces deux articles sont plus rapides et donnent de meilleurs rendements que les nôtres du fait de l'utilisation de catalyseurs

plus performants ou de l'utilisation de hautes pressions. Ces deux modélisations seront utilisées dans le chapitre IV en appliquant à ces réactions une déshydratation par pervaporation.

II.6. Etude de la synthèse de carbonate de propylène

La synthèse de carbonate de propylène (PC) a été étudiée avec le même cheminement que la synthèse de DEC. Nous verrons donc dans cette partie la liste des expériences réalisées, la détermination des constantes d'équilibre, l'estimation de l'énergie d'activation à l'aide de la cinétique initiale, les mécanismes et enfin les résultats de la modélisation cinétique.

II.6.1. Etude paramétrique de la réaction de synthèse de PC

Le réacteur et le mode opératoire utilisés sont les mêmes que ceux décrits dans la partie II.3.1.b. Le 1,2-propanediol provient de Alfa Aesar avec une pureté de 0,995, le propylène carbonate provient de Sigma Aldrich avec une pureté de 0,99. La réaction entre le CO₂ et le 1,2-propanediol pour synthétiser le PC est décrite sur la Figure II-46. La conversion en PC est alors calculée grâce à l'Eq II-46 où n_{PC}^f représente le nombre de moles de carbonate de propylène produit et $n_{1,2-PPD}^i$, le nombre de moles de 1,2-propanediol introduit initialement dans le réacteur.

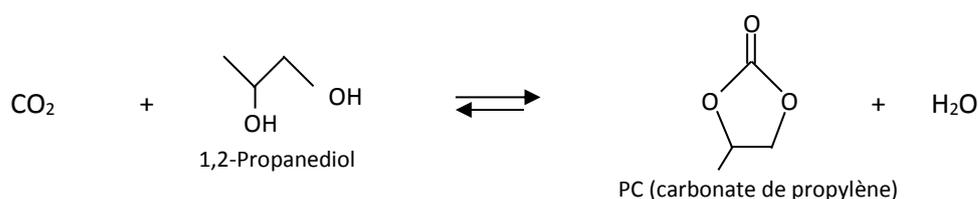


Figure II-46. Synthèse de carbonate de propylène

$$X_{PC} = \frac{n_{PC}^f}{n_{1,2-PPD}^i} \quad \text{Eq II-46}$$

Comme pour l'étude de la synthèse de DEC, la teneur en eau a été analysée grâce à la méthode Karl-Fischer et la teneur en carbonate de propylène a été analysée avec une chromatographie gazeuse. Le solvant utilisé pour diluer la solution à analyser est de l'éthanol et non du méthanol. Les droites d'étalonnage pour le 1,2-propanediol et le PC sont données sur la Figure II-47.

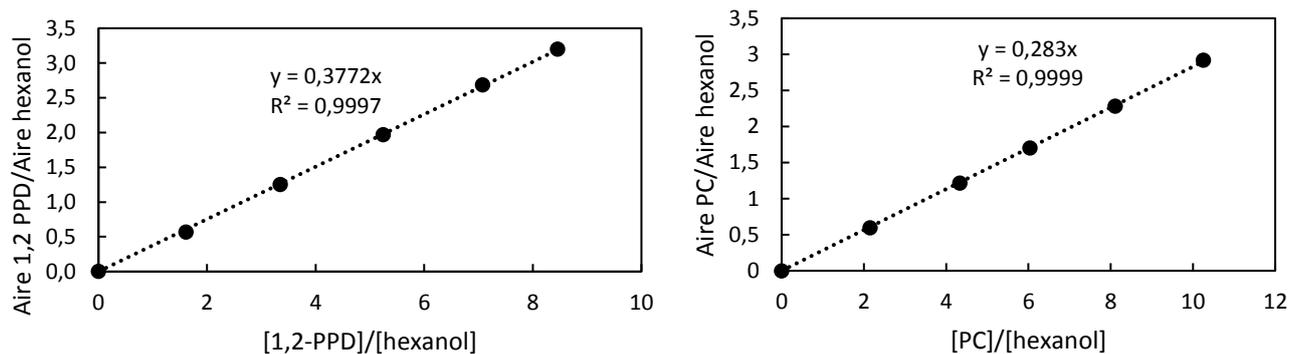


Figure II-47. Droites d'étalonnage de la chromatographie gazeuse pour le 1,2-propanediol à gauche et pour le PC à droite

7 expériences ont été réalisées en utilisant le 1,2-propanediol comme réactif. Les conditions utilisées pour ces réactions sont décrites dans le Tableau II-25. Les sept premières expériences ont été réalisées à des températures différentes et des pressions similaires. La dernière expérience a été réalisée à une pression plus basse : 28 bar.

Tableau II-25. Conditions expérimentales des expériences de synthèse de carbonate de propylène

Nom	Température (K)	Pression (bar)	Temps (h)
RP1	413	58	32
RP2	405	58	24
RP3	399	52	27
RP4	393	52	75
RP5	386	56	24
RP6	376	58	24
RP7	399	28	28

II.6.2. Détermination des constantes d'équilibre

La Figure II-48 représente les conversions en PC obtenues en fonction du temps pour 5 réactions arrivant à l'équilibre thermodynamique.

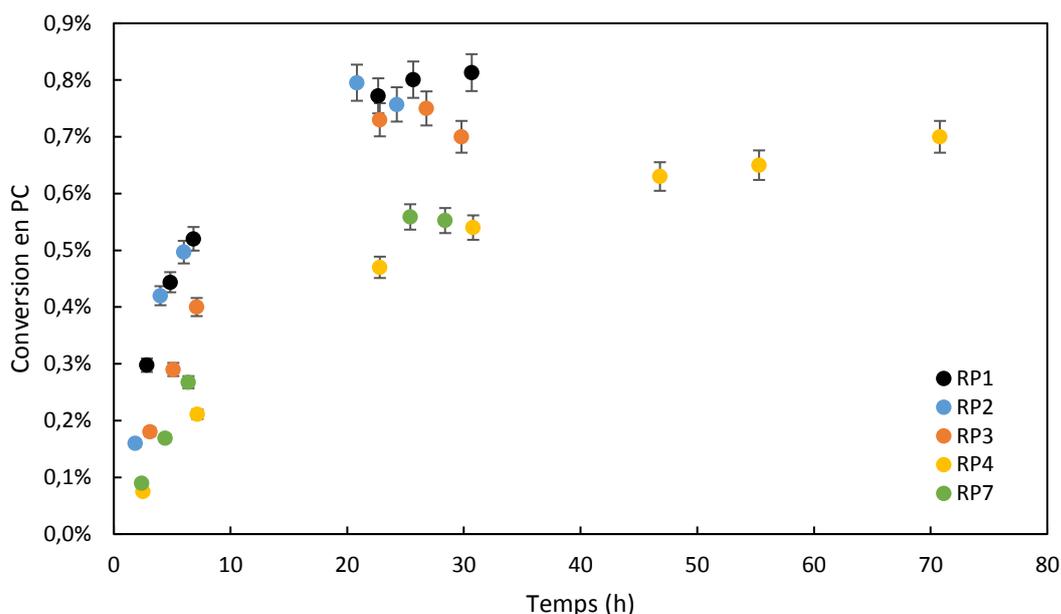


Figure II-48. Conversions obtenues au cours du temps pour 5 réactions atteignant l'équilibre

Les conversions sont un peu plus élevées que pour le cas de la synthèse de DEC où 0,45 % de conversion était obtenue au maximum. Pour la synthèse de PC à 413 K, une conversion de 0,8 % est atteinte à l'équilibre. Les constantes ont été calculées grâce à l'Eq II-47.

$$K_{eq} = \frac{[PC]_{eq}[H_2O]_{eq} P_0}{C_0[1,2PPD]_{eq} P_{CO_2}} \quad \text{Eq II-47}$$

Une concentration d'eau initiale de 0,07 mol/L est utilisée pour toutes les expériences. Les constantes d'équilibre calculées pour les cinq réactions sont données dans le Tableau II-26.

Tableau II-26. Constantes d'équilibre calculées pour RP1, RP2, RP3, RP4 et RP7

Nom	RP1	RP2	RP3	RP4	RP7
Keq	$2,52 \cdot 10^{-5}$	$2,39 \cdot 10^{-5}$	$2,34 \cdot 10^{-5}$	$2,26 \cdot 10^{-5}$	$2,82 \cdot 10^{-5}$

Contrairement au cas de l'éthanol, ces constantes semblent diminuer quand la température diminue. Ces résultats ont donc été comparés au calcul théorique des constantes d'équilibre. Il est alors nécessaire d'avoir les enthalpies et entropies de formation du 1,2-propnaediol et du carbonate de propylène. Celles de l'eau liquide et du CO₂ gazeux sont données dans le Tableau II-12. Très peu de données thermodynamiques sont fournies dans la littérature pour le 1,2-propanediol et le carbonate de propylène, elles sont listées dans le Tableau II-27. Plusieurs enthalpies de formation ont été trouvées pour chaque composé. Les incertitudes sur ces données sont importantes entre 1 et 4 kJ/mol. Les incertitudes des enthalpies de formation de l'eau et du CO₂ sont beaucoup plus faibles, de l'ordre

de 0,05 kJ/mol. Dans une publication plus récente, Verevkin et al. confirme l'enthalpie de formation du carbonate de propylène (Verevkin et al., 2008). Ils trouvent $-614,1 \pm 0,8$ kJ/mol, cette valeur est proche de celle de Vasil'eva et al. que nous choisirons pour nos calculs (Vasil'eva et al., 1972). Pour le 1,2-propanediol, nous avons fait deux cas d'étude : l'un avec une enthalpie de formation de -486 kJ/mol (Gardner and Hussain, 1972) et l'autre de -500,3 kJ/mol (Moureu and Dode, 1937). Une seule valeur d'entropie a été trouvée pour les deux composés, les incertitudes ne sont pas données et ces résultats n'ont pas été approuvés dans d'autres publications plus récentes.

Tableau II-27. Données thermodynamiques du carbonate de propylène et du 1,2-propanediol

carbonate de propylène			
	Valeurs	Incertitudes	Sources
$\Delta_f H^0$ (l) (kJ/mol)	-613,1	± 1	(Vasil'eva et al., 1972)
$\Delta_f H^0$ (l) (kJ/mol)	-631,8	$\pm 2,1$	(Choi and Joncich, 1971)
S^0 (l) (J/mol/K)	219,17	-	(Vasil'ev et al., 1976)
1,2-propanediol			
	Valeurs	Incertitudes	Sources
$\Delta_f H^0$ (l) (kJ/mol)	-501	$\pm 4,1$	(Knauth and Sabbah, 1990)
$\Delta_f H^0$ (l) (kJ/mol)	-486	± 3	(Gardner and Hussain, 1972)
$\Delta_f H^0$ (l) (kJ/mol)	-500,3	$\pm 1,8$	(Moureu and Dode, 1937)
S^0 (l) (J/mol/K)	180,9	-	(Gardner and Hussain, 1972)

Yasir et al. ont récemment essayé de calculer l'enthalpie de réaction de la synthèse de PC. Les valeurs des enthalpies et entropies de formation sont légèrement différentes de celles que nous présentons dans le tableau précédent. Cependant, les sources données par les auteurs ne permettent pas de retrouver toutes les valeurs. Nous avons donc choisi de ne pas utiliser leurs données (Yasir et al., 2017).

Pour calculer les constantes d'équilibre à différentes températures, les capacités calorifiques données dans le Tableau II-28 ont été utilisées. Nous avons alors posé l'hypothèse que ces capacités étaient constantes sur la gamme de températures étudiée. En effet, l'impact de ces variations en fonction de la température sur le calcul des constantes d'équilibre est négligeable par rapport à l'impact du choix des valeurs des enthalpies et entropies de formation.

Tableau II-28. Capacités calorifiques du 1,2-propanediol et du carbonate de propylène

	1,2-PPD (I)	PC (I)
Cp (J/mol/K)	189,9	167,4
Références	Zaripov, 1982	Vasil'ev et al., 1976

Les enthalpies, entropies et énergies libres de Gibbs ont été calculées pour les quatre températures étudiées grâce aux équations Eq II-17, Eq II-18, Eq II-20 (Tableau II-29). Elles ont été calculées pour les deux valeurs de l'enthalpie de formation du 1,2-propanediol.

Tableau II-29. Enthalpies, entropies, énergies libres de Gibbs et constantes d'équilibre calculées pour quatre températures

Cas 1 → $\Delta_f H^0$ (1,2-propanediol) = -486 kJ/mol				
Température (K)	413	415	399	393
$\Delta_r H$ (kJ/mol)	-17,54	-17,67	-17,76	-17,83
$\Delta_r S$ (J/mol/K)	-100,79	-101,11	-101,35	-101,52
$\Delta_r G$ (kJ/mol)	24,08	23,28	22,68	22,27
Keq	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$9,93 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$
Cas 2 → $\Delta_f H^0$ (1,2-propanediol) = -500,3 kJ/mol				
Température (K)	413	415	399	393
$\Delta_r H$ (kJ/mol)	-3,24	-3,37	-3,46	-3,53
$\Delta_r S$ (J/mol/K)	-100,79	-101,11	-101,35	-101,52
$\Delta_r G$ (kJ/mol)	38,38	37,58	36,98	36,57
Keq	$1,40 \cdot 10^{-5}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$	$1,44 \cdot 10^{-5}$	$1,47 \cdot 10^{-5}$

La valeur de l'enthalpie de réaction a une influence importante sur le calcul de la constante d'équilibre. Sur la Figure II-49 sont représentés le logarithme des constantes d'équilibre en fonction de l'inverse de la température pour les cas théoriques et pour les données expérimentales. On obtient une droite pour les deux cas théoriques comme nous l'avons vu pour l'éthanol (Eq II-28).

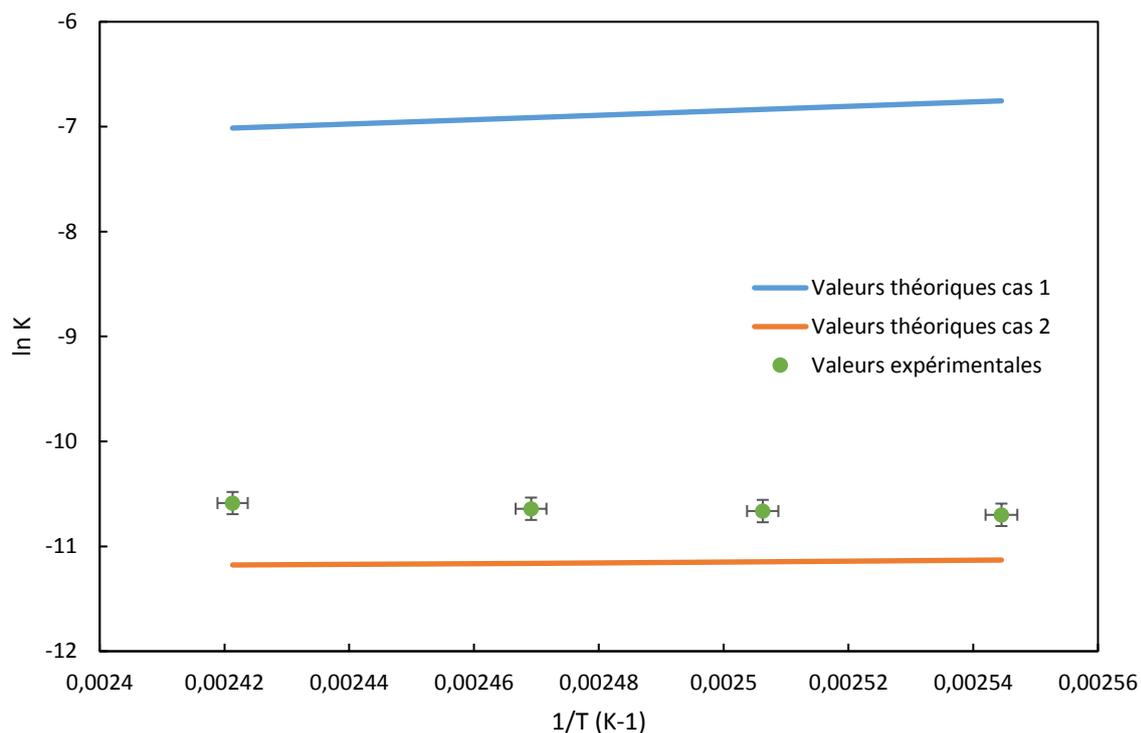


Figure II-49. Logarithme de la constante d'équilibre en fonction de l'inverse de la température pour les deux cas théoriques et les valeurs expérimentales

La différence entre les deux calculs théoriques est très importante, l'incertitude sur les valeurs est donc trop grande pour que nous puissions les utiliser. Nos valeurs expérimentales se situent entre les deux cas théoriques ce qui est plutôt cohérent. Cependant, comme nous pouvons le voir sur la Figure II-50, la pente de la droite obtenue avec nos résultats expérimentaux est négative contrairement à celle obtenue avec les valeurs théoriques. Nous obtenons alors une enthalpie de réaction de 7,4 kJ/mol, contre -3,2 kJ/mol pour le cas théorique 2, ce qui voudrait dire que la réaction est endothermique. L'entropie de réaction est évaluée à -70,25 J/mol/K. L'entropie obtenue est donc assez proche de celle de la littérature (-101 J/mol/K) mais l'enthalpie de réaction est éloignée.

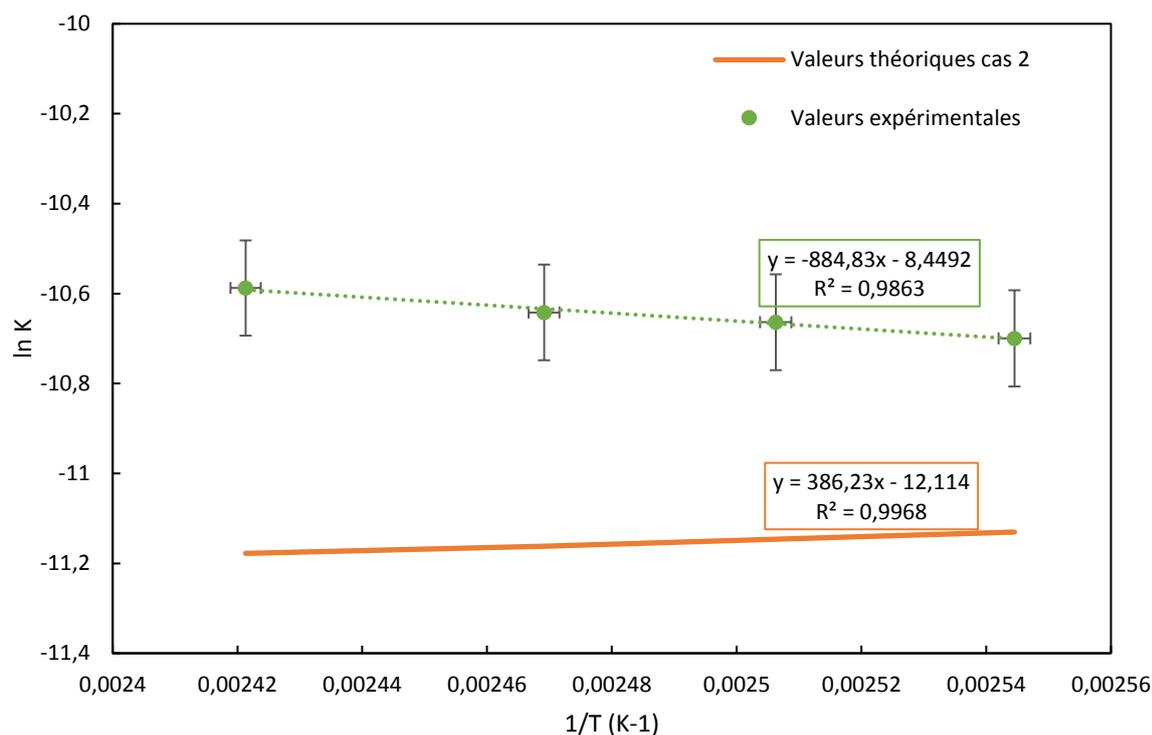


Figure II-50. Comparaison des constantes d'équilibre obtenues avec les valeurs expérimentales et avec les valeurs théoriques du cas 2

Contrairement aux cas de la synthèse de DEC, les données de la littérature des enthalpies et entropies de formation des différents produits sont variées et peu nombreuses. De plus, les incertitudes associées sont importantes. Nous avons donc choisi de travailler avec nos propres données expérimentales, sans nous appuyer sur les données de la littérature. Les constantes d'équilibre des deux réactions RP5 et RP6 ont alors été estimées grâce à la droite obtenue expérimentalement (Figure II-50). Les constantes d'équilibre utilisées pour la modélisation cinétique ont donc été calculées et sont reportées dans le Tableau II-30.

Tableau II-30. Constantes d'équilibre utilisées pour la modélisation cinétique des réactions RP1 à RP7

	RP1	RP2	RP3	RP4	RP5	RP6	RP7
Keq	$2,52 \cdot 10^{-5}$	$2,42 \cdot 10^{-5}$	$2,34 \cdot 10^{-5}$	$2,26 \cdot 10^{-5}$	$2,17 \cdot 10^{-5}$	$2,04 \cdot 10^{-5}$	$2,82 \cdot 10^{-5}$

La réaction RP7 a été réalisée à la même température que RP3 mais à une pression plus faible. On remarque que comme pour le cas de la synthèse de DEC, la constante d'équilibre est légèrement plus élevée pour des pressions plus faibles.

II.6.3. Cinétique initiale

Comme pour le cas de la synthèse de DEC, l'énergie d'activation a été estimée en utilisant la cinétique initiale. La Figure II-51 représente la concentration en PC produit au cours du temps pour des temps de réaction inférieurs à 7 h. Les courbes peuvent être alors modélisées par des droites. La pente de la droite, représente la vitesse initiale.

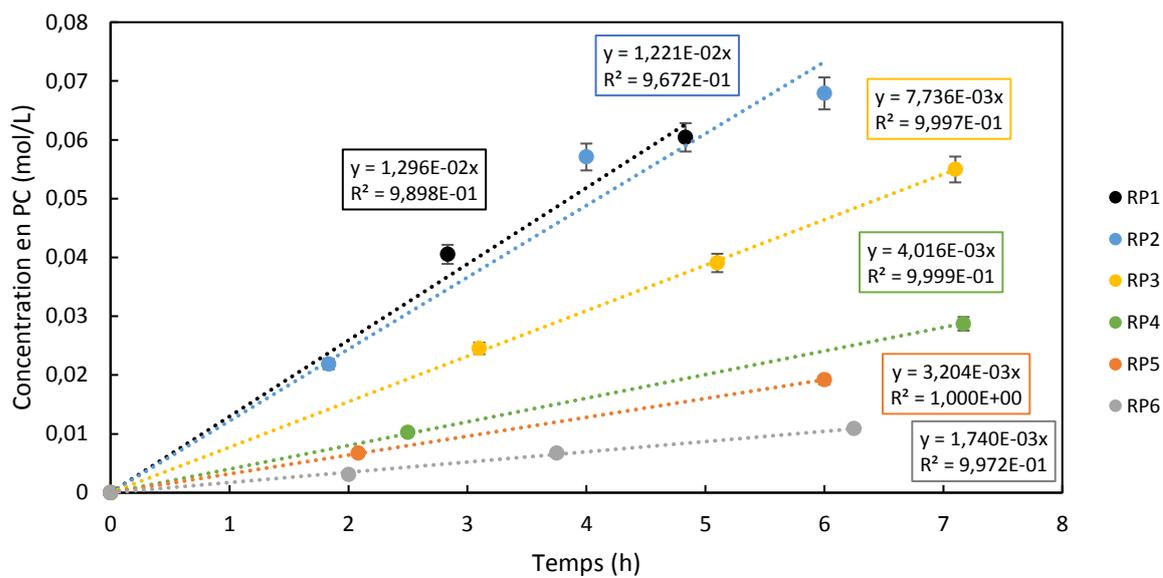


Figure II-51. Détermination des cinétiques initiales pour les réactions RP1 à RP6

Grâce à ces courbes, nous avons tracé le logarithme de la vitesse initiale en fonction de l'inverse de la température afin d'estimer l'énergie d'activation (Figure II-52). Une droite avec un coefficient de corrélation de 0,9613 a été obtenue. La pente de la droite représente $-E_a/R$. L'énergie d'activation est alors estimée à 76 kJ/mol. A notre connaissance, aucune donnée de l'énergie d'activation de cette réaction n'est connue. Elle est cependant un peu plus faible que celle de la synthèse du DEC que nous avons estimée à 97 kJ/mol.

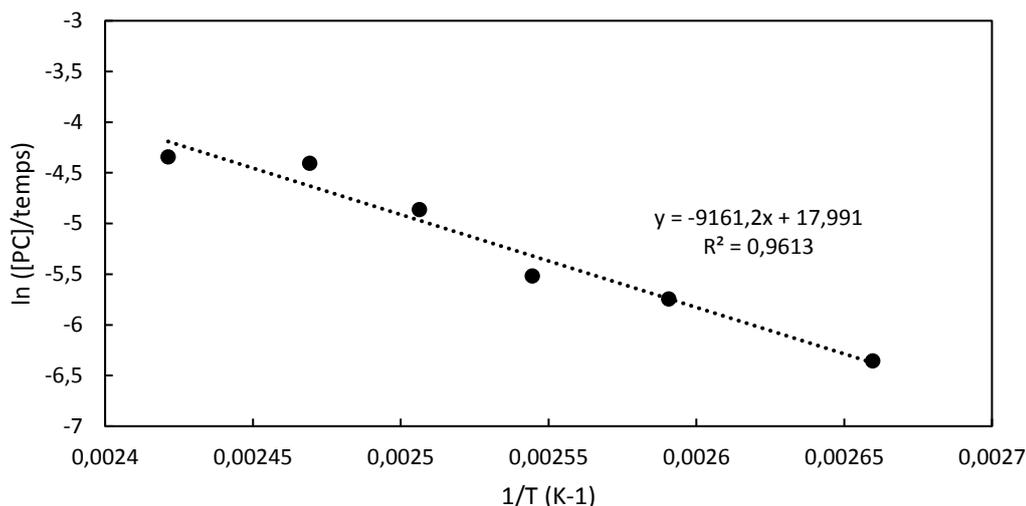


Figure II-52. Logarithme de la vitesse initiale en fonction de l'inverse de la température

II.6.4. Mécanismes

Honda et al. ont proposé un mécanisme de synthèse du PC représenté sur la Figure II-53 (Honda et al., 2014b). Ce mécanisme est réalisé en trois étapes : l'adsorption du 1,2-propanediol sur le catalyseur, l'insertion du CO₂ pour former un intermédiaire puis l'attaque nucléophile du groupe OH pour former le carbonate cyclique et l'eau. Ce mécanisme correspond à celui proposé par Eley-Rideal.

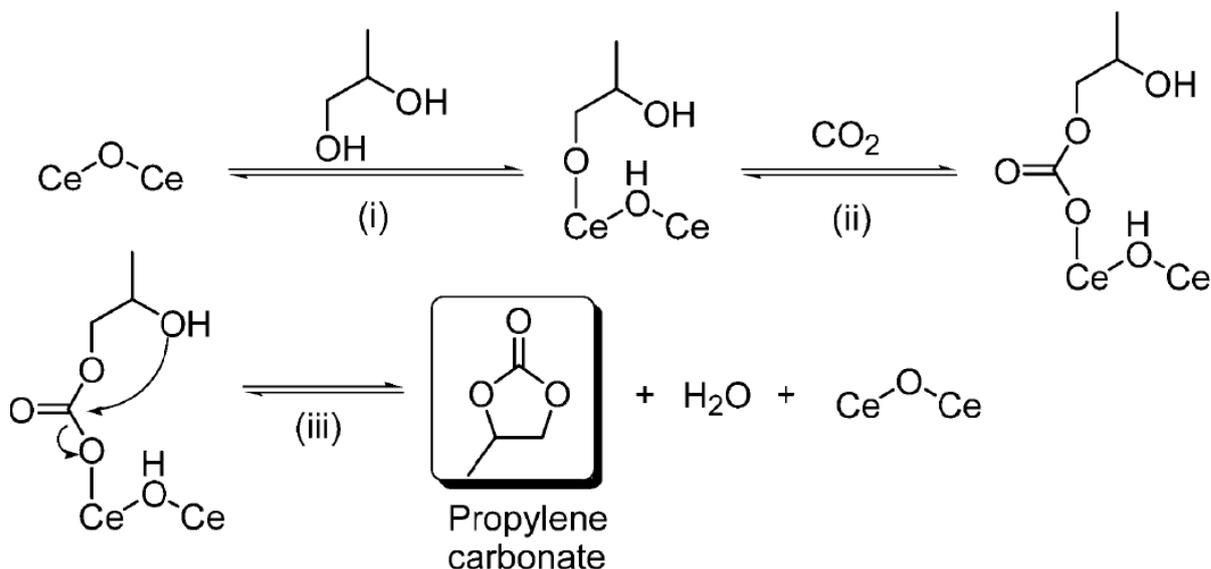


Figure II-53. Mécanismes de synthèse du PC proposé par Honda et al. (Honda et al., 2014b)

L'étude du mécanisme de cette réaction n'étant pas très développée dans la littérature, nous avons fait le choix d'étudier deux mécanismes pour le développement de la loi de vitesse : le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood et celui d'Eley-Rideal détaillés sur la Figure II-54.

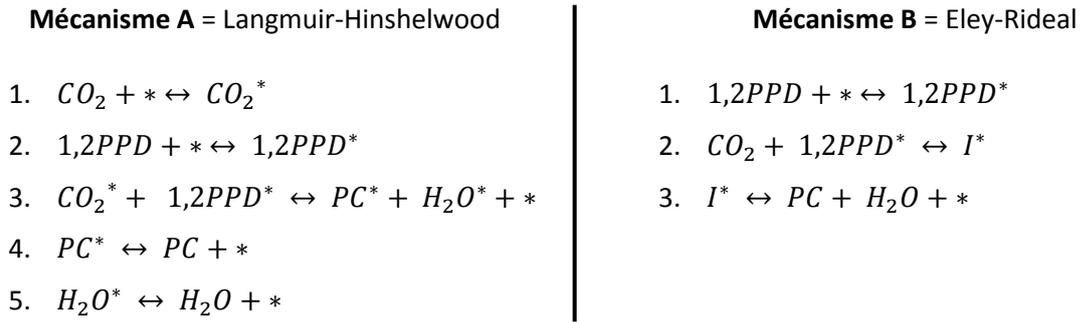


Figure II-54. Mécanismes réactionnels de Langmuir-Hinshelwood et Eley-Rideal

Comme pour le cas de la synthèse de DEC, nous avons supposé l'étape 3 cinétiquement déterminante pour le mécanisme A et l'étape 2 pour le mécanisme B.

Les lois de vitesse ont alors été développées et données dans les Eq II-48 et Eq II-49.

$$r_A = k_A \frac{\left(\frac{[1,2PPD]P_{CO_2}}{C_0 P_0} - \frac{[PC][H_2O]}{K_{eq} C_0^2} \right)}{\left(1 + K_{A1} \frac{P_{CO_2}}{P_0} + K_{A2} \frac{[1,2PPD]}{C_0} + \frac{[PC]}{C_0 K_{A4}} + \frac{[H_2O]}{C_0 K_{A5}} \right)^2} \quad \text{Eq II-48}$$

$$r_B = k_B \frac{\left(\frac{[1,2PPD]P_{CO_2}}{C_0^2 P_0} - \frac{[PC][H_2O]}{K_{eq} C_0^2} \right)}{\left(1 + K_{B1} \frac{[1,2PPD]}{C_0} + \frac{[PC][H_2O]}{C_0^2 K_{B3}} \right)} \quad \text{Eq II-49}$$

II.6.5. Modélisation cinétique

La modélisation cinétique a été réalisée de la même manière que pour la synthèse de DEC pour les deux mécanismes. Les résultats obtenus pour les constantes sont donnés dans le Tableau II-31.

Les énergies d'activations obtenues (77 et 86 kJ/mol) sont proches de celle déterminée à partir de la cinétique initiale (76 kJ/mol). Les déviations moyennes entre la modélisation et les points expérimentaux sont globalement plus élevées, avec 7,2 et 9,4 %, que pour le cas de la synthèse de DEC. Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood semble cependant plus concordant que celui d'Eley-Rideal. Comme pour le cas de la synthèse de DEC, cette différence est sûrement due au nombre de paramètres plus important dans la loi de vitesse de Langmuir-Hinshelwood, le nombre de degrés de liberté est donc plus élevé.

Tableau II-31. Résultats obtenus pour les simulations A et B. K_{aCO_2} et $K_{a1,2PPD}$: constante d'adsorption du CO_2 et du 1,2-propanediol sur le catalyseur; K_{dPC} et K_{dH_2O} : constante de désorption du PC et de l'eau du catalyseur ; K_{fPC} : constante de formation du PC ; DM : déviation moyenne

Mécanisme		k_0	E_a	K_{aCO_2}	$K_{a1,2PPD}$	K_{dPC}	K_{dH_2O}	K_{fPC}	DM
		mol/L/h	J/mol	-	-	-	-		%
A	Nom	k_{0A}	E_{aA}	K_{1A}	K_{2A}	K_{4A}	K_{5A}		7,20%
	Valeurs	$5,78 \cdot 10^9$	$7,72 \cdot 10^4$	1,4911	9,7514	0,0484	1,7938		
B	Nom	k_{0B}	E_{aB}		K_{1B}			K_{3B}	9,41%
	Valeurs	$5,99 \cdot 10^7$	$8,62 \cdot 10^4$		2,0593			89,64	

La Figure II-55 représente les déviations moyennes obtenues pour chaque réaction pour les deux mécanismes. Les déviations peuvent être assez élevées pour certaine réaction avec jusqu'à 16 % de déviation pour le mécanisme B. On remarque que les déviations les plus élevées ne sont pas obtenues pour les mêmes réactions entre les deux mécanismes. Pour le mécanisme A c'est la réaction RP2 qui a la déviation moyenne la plus élevée alors que la réaction RP1 est très bien modélisée. En revanche pour le mécanisme B, ce sont les réactions RP7 et RP1 qui ont les plus grandes déviations.

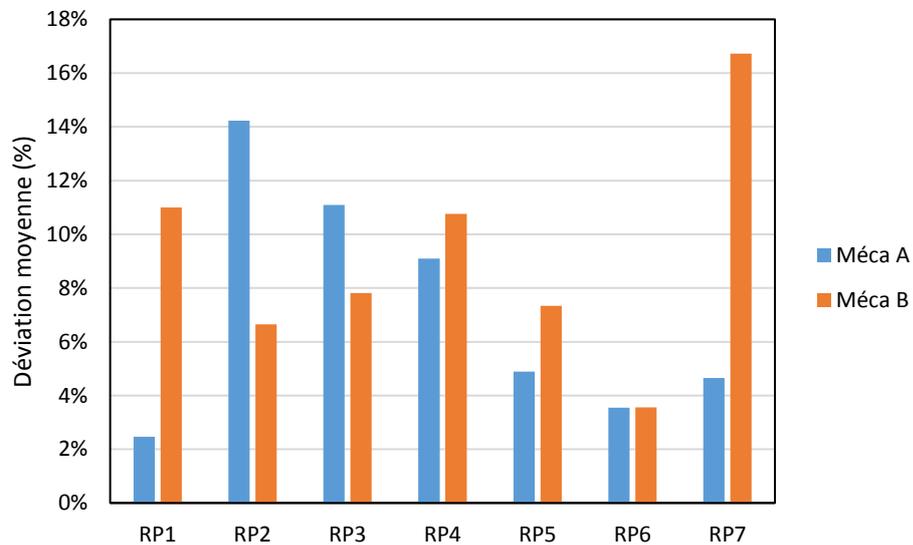


Figure II-55. Déviations moyennes obtenues pour chaque expérience pour les mécanismes A et B

Les résultats de la modélisation sont représentés graphiquement sur la Figure II-56 pour le mécanisme A. Visuellement les courbes de modélisation sont moins concordantes qu'avec le cas de la synthèse du DEC. Ceci peut s'expliquer par le fait que nous avons moins d'expériences. Par exemple, nous n'avons que deux réactions faisant varier la pression (RP2 et RP7) ce qui ne permet pas de réellement comprendre l'influence de ce paramètre sur la cinétique. Nous n'avons également pas eu le temps de réaliser d'expériences avec différentes concentrations initiales en PC et en eau. Dans le cas du DEC, ces réactions ont permis d'obtenir une bonne modélisation et de valider les calculs des constantes d'équilibre. Même si certains points sont encore à améliorer, ce premier travail d'étude sur cette réaction permet de donner une première approximation de la cinétique de la réaction.

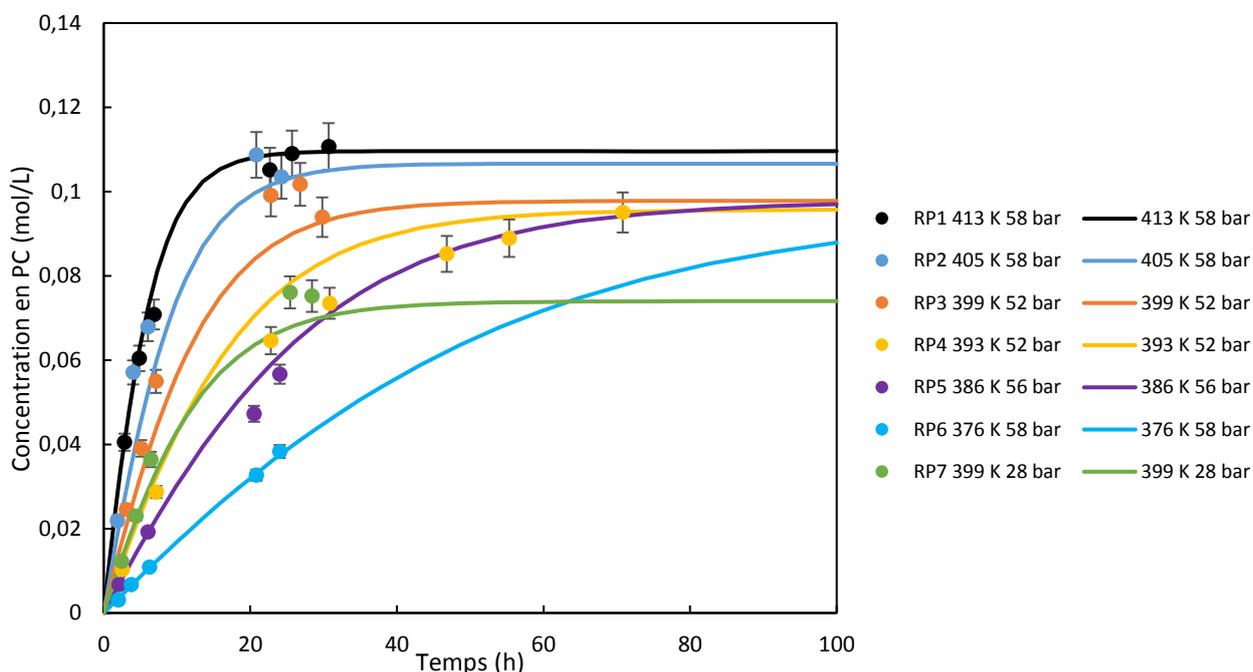


Figure II-56. Résultats de la modélisation avec le mécanisme A pour les réaction RP1 à RP7

II.6.6. Conclusion sur la synthèse de PC

Ce premier travail sur la synthèse de carbonate de propylène a permis de définir les équilibres thermodynamiques et de donner une première estimation de l'énergie d'activation. La modélisation cinétique indique que le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood semble plus adapté pour modéliser les réactions. La déviation de 7,2 % est plus élevée que dans le cas du DEC mais reste en-dessous de 10 % ce qui donne une première approche acceptable. Pour améliorer la modélisation, des réactions avec différentes concentrations initiales pourraient permettre d'affiner le modèle.

II.7. Conclusion

Les recherches sur la synthèse de carbonates organiques à partir d'alcools et de CO₂ sont essentiellement focalisées sur le développement de nouveaux catalyseurs. Cependant, très peu de chercheurs se sont intéressés à la définition des équilibres thermodynamiques de ces réactions ainsi qu'au développement de leurs cinétiques. Pour améliorer les connaissances sur ces deux points, nous avons travaillé sur la synthèse de DEC à partir d'éthanol et la synthèse de PC à partir de 1,2-propanediol. Des études paramétriques ont été réalisées pour mettre en avant l'influence de la température, de la pression et des concentrations initiales sur les rendements. Certaines réactions ont été réalisées sur un temps suffisamment long pour visualiser l'équilibre thermodynamique. Les constantes d'équilibre associées sont dans le même ordre de grandeur que celles calculées à partir des données théoriques de la littérature sur ces réactions. Cependant, des écarts entre les données de la littérature ont été mis en avant. La cinétique des réactions a ensuite été développée en s'appuyant sur différents mécanismes. Pour les deux réactions, la loi de vitesse développée à partir du mécanisme de Langmuir-Hinshelwood donne les meilleurs résultats avec 4 % et 7 % de déviation moyenne. Cette cinétique a également permis la modélisation de données expérimentales sur la synthèse de DMC issues de deux articles (Jiang et al., 2003; Santos et al., 2013).

Même si certaines améliorations doivent être réalisées afin de consolider les modèles, ce premier travail sur la définition expérimentale des constantes d'équilibres et sur la modélisation cinétique des réactions de synthèse de DEC et de PC donne de premiers résultats cohérents. Il met également en avant les limites de ces réactions. En effet, une cinétique assez lente a été obtenue et les équilibres thermodynamiques ne permettent pas l'obtention de rendements supérieurs à 1 %. Une technique permettant l'amélioration des rendements est alors nécessaire. Pour ce faire, il est possible de soutirer les molécules d'eau produites au cours de la réaction afin de déplacer l'équilibre. Plusieurs techniques de déshydratation sont développées dans la littérature et nous avons choisi de travailler sur une technique novatrice mais peu utilisée dans ce domaine : la pervaporation. Dans la prochaine partie, nous nous intéresserons donc à l'étude de la pervaporation sur nos milieux réactionnels afin de conclure sur la possible utilisation de cette technique dans notre cas d'étude.

Chapitre III. Etude de la pervaporation

Dans le chapitre précédent, les équilibres thermodynamiques de la réaction de carbonatation ont été définis. Avec les conditions de réaction et le catalyseur utilisé, nous atteignons au maximum 0,5 % de rendement, ce qui est bien trop faible pour envisager un passage au niveau industriel. Le déplacement de l'équilibre est alors nécessaire pour améliorer les rendements. La solution la plus étudiée dans la littérature est la déshydratation du milieu réactionnel. Ce chapitre s'intéresse alors à l'étude d'une méthode de déshydratation particulière : la pervaporation. Ce choix sera justifié dans la première partie de ce chapitre en effectuant une comparaison avec les autres méthodes de déshydratations existantes. Cette technique de pervaporation utilisant une membrane dense hydrophile, sera définie dans la deuxième partie. Ensuite, les dispositifs utilisés pour réaliser les expériences de pervaporation sur des mélanges réactionnels modèles seront décrits. Les résultats des expériences de pervaporation réalisées seront séparés en deux catégories. La première concernera l'étude de la pervaporation sur des mélanges éthanol-eau en regardant l'influence de la température, de la concentration en eau et de la pression. La deuxième catégorie s'intéressera plus spécifiquement à l'influence de la présence de carbonates et de CO_2 . L'objectif de ces expériences est de montrer que la pervaporation est adaptée à la déshydratation d'un mélange réactionnel comme celui de la synthèse des carbonates.

III.1. Déplacement d'équilibre par déshydratation

La solution la plus étudiée dans la littérature pour déplacer l'équilibre de la réaction de carbonatation des alcools est la déshydratation du milieu réactionnel. L'objectif est d'enlever l'eau produite au cours de la réaction pour déplacer l'équilibre et ainsi favoriser la production de DEC comme schématisé sur la Figure III-1.

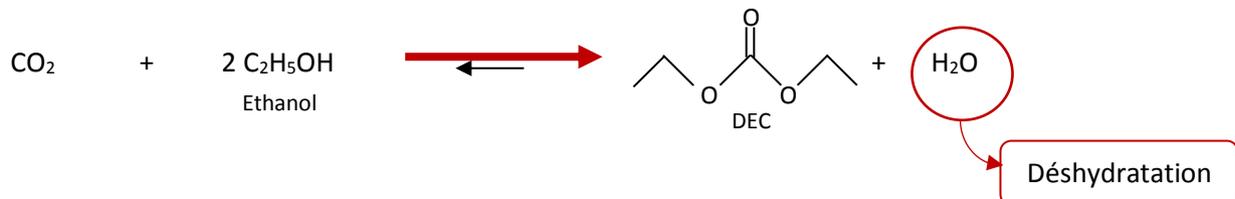


Figure III-1. Déplacement de l'équilibre par déshydratation du milieu réactionnel

De nombreux moyens de déshydratation sont mentionnés dans la littérature. Certains sont chimiques, ils nécessitent l'ajout d'une molécule réagissant avec l'eau pour former un autre produit. D'autres sont des moyens physiques, dans ce cas, aucun ajout de réactif n'est effectué mais la séparation se fait par voie physique. Dans cette partie nous détaillerons les résultats obtenus par les différentes voies afin d'expliquer le moyen de déshydratation choisi.

III.1.1. Les déshydratations réactives

Honda et al. comparent les déshydratants les plus utilisés dans la littérature pour améliorer les rendements de la carbonatation des alcools (Honda et al., 2014a). L'ajout d'un déshydratant chimique peut être une solution assez simple à mettre en place pour améliorer les rendements. Cependant, un certain nombre de critères doivent être respectés pour que cette solution soit viable. En effet, ce réactif ne doit pas être plus toxique ou dangereux que le phosgène ou le CO déjà utilisés dans la voie classique. Ce réactif et son produit associé doivent être facilement séparables du reste du milieu réactionnel et doivent pouvoir se recycler ou se valoriser facilement. Enfin, ils ne doivent pas désactiver le catalyseur ou produire d'autres réactions secondaires. Ces agents déshydratants peuvent être classés en deux catégories : ceux qui réagissent avec l'eau sans catalyseur et ceux qui ont besoin d'un système catalytique.

III.1.1.a. Les déshydratations réactives non catalytiques

Les molécules réagissant avec l'eau sans catalyseur sont nombreuses, nous en présentons ici quelques exemples. Du iodométhane (CH_3I) a été utilisé par Fang et al. (Fang and Fujimoto, 1996). Ils ont obtenu un rendement de 12,3 % avec une température de 373 K et un temps de réaction de 2 h, l'équilibre thermodynamique a donc bien été déplacé. Cependant, cette molécule est toxique et elle n'est pas facile à utiliser à cause d'un point d'ébullition assez bas. Les recherches n'ont donc pas été

très développées avec cet agent déshydratant. Le N,N'-dicyclohexylcarbodiimide est souvent utilisé pour déshydrater ce système réactionnel, les rendements obtenus ne sont pas très élevés (1,7 %) mais sa régénération est possible (Aresta et al., 2005). Les acétals comme le 2,2-diméthoxypropane sont prometteurs car ils donnent de bons rendements (7,2 %) et peuvent être utilisés avec de nombreux catalyseurs. Cependant, les réactions secondaires formant l'éther diméthylique font baisser la sélectivité (Tomishige and Kunimori, 2002). L'oxyde de butylène donne également de bons rendements (7,2 %) mais, comme les acétals, la sélectivité est diminuée par l'apparition de produits secondaires (Eta et al., 2010). L'utilisation de certains liquides ioniques peut également permettre l'augmentation du rendement jusqu'à 13 % (Eta et al., 2011b). Le déplacement de l'équilibre par déshydratation est donc effectivement possible. Cependant, les rendements obtenus restent faibles (moins de 15 %) avec ces agents déshydratants. De plus, de nombreuses réactions secondaires ont souvent lieu ce qui pose le problème de la purification des espèces en fin de réaction.

III.1.1.b. L'utilisation des nitriles

Pour éviter la formation de produits secondaires, l'idéal est d'utiliser une réaction catalytique pour déshydrater le système. Le catalyseur doit permettre de catalyser à la fois la réaction principale de carbonatation de l'alcool et la réaction de déshydratation. D'après la littérature, l'oxyde de cérium donne de bons résultats pour la réaction principale et permet également de catalyser la réaction d'hydratation des nitriles (Honda et al., 2014a). Les deux réactions se déroulent alors avec le même catalyseur comme montré sur la Figure III-2.

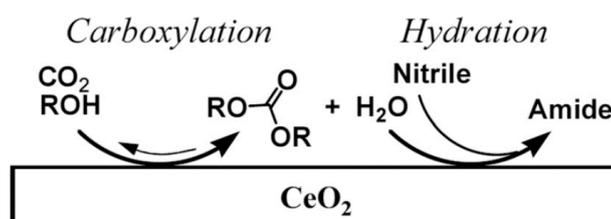


Figure III-2 : Déplacement d'équilibre en utilisant un nitrile comme agent déshydratant avec l'oxyde de cérium (Honda et al. 2014a)

L'équipe japonaise Honda et al. a alors étudié plusieurs réactions de formation de carbonates en utilisant les nitriles comme agents déshydratants. L'acétonitrile est le premier nitrile testé par cette équipe (Honda et al., 2009, 2010). A faible pression de CO₂ (5 bar), les rendements en carbonates peuvent atteindre 8,9 % contre 0,08 % dans les mêmes conditions sans acétonitrile. Cependant, on constate un problème de sélectivité qui fait baisser drastiquement les rendements.

Pour augmenter les rendements réactionnels en carbonates, il faut donc trouver un moyen de limiter les réactions secondaires. L'utilisation du benzonitrile plutôt que de l'acétonitrile peut être une solution. En effet, le benzamide, formé par la réaction d'hydratation du benzonitrile, est plus stable que l'acétamide à cause d'une résonance entre les groupes amide et phényle (Figure III-3). La réaction secondaire faisant réagir le benzamide et le méthanol possède alors une plus grande barrière énergétique car elle casse cette résonance (Honda et al., 2014a). Comme prévu, la sélectivité du benzamide (78 %) est meilleure que celle de l'acétamide pour la synthèse de DMC (Honda et al., 2014a). Cependant, même si les résultats semblent s'améliorer par rapport à l'utilisation d'acétonitrile, les rendements obtenus sont loin d'être satisfaisants. En effet, le benzamide s'adsorbe sur le catalyseur ce qui le désactive. Les rendements obtenus pour d'autres alcools comme l'éthanol, le propanol ou l'alcool benzylique sont plus faibles qu'avec le méthanol (Honda et al., 2011). D'autres catalyseurs ont été utilisés comme les carbonates alcalins tel que le carbonate de potassium sur des diols, les rendements sont améliorés (10-20 %) mais la sélectivité est très faible (<45%) (Da Silva et al., 2012). Il faut donc trouver un autre agent déshydratant qui permettrait d'éviter la formation de sous-produits et la désactivation du catalyseur.

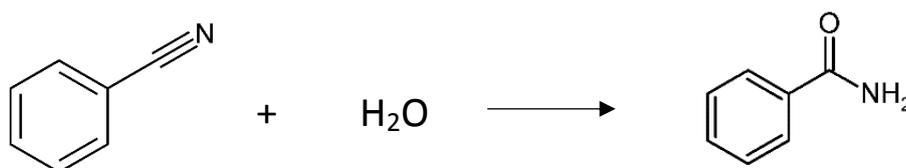


Figure III-3. Réaction d'hydratation du benzonitrile

III.1.1.c. L'utilisation de la 2-cyanopyridine

- Les rendements obtenus avec le méthanol

Un autre nitrile a alors été testé : la 2-cyanopyridine. Tomishige et al. résument dans un article récent tous les résultats obtenus avec ce déshydratant (Tomishige et al., 2019). Les premiers tests utilisant cette molécule sont réalisés en 2013 sur le méthanol (Honda et al., 2013). Ils sont effectués dans un autoclave dans lequel des quantités stœchiométriques de méthanol (100 mmol) et de 2-cyanopyridine (50 mmol) sont introduites avec du CeO_2 (0,34 g). Au bout de 12 h de réaction à 50 bar de CO_2 et 393 °C, 94 % de rendement en DMC sont obtenus. Ce sont les premières réactions qui donnent des rendements aussi proches de 100 %. Du point de vue du mécanisme, la 2-cyanopyridine s'hydrate pour former de la 2-picolinamide (Figure III-4). Des sous-produits comme le picolinate de méthyle ou le carbamate de méthyle peuvent être formés au cours de la réaction (Figure III-5).

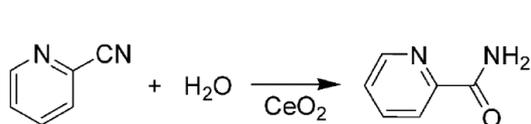


Figure III-4. Réaction d'hydratation de la 2-cyanopyridine en 2-picolinamide (Honda et al., 2013)

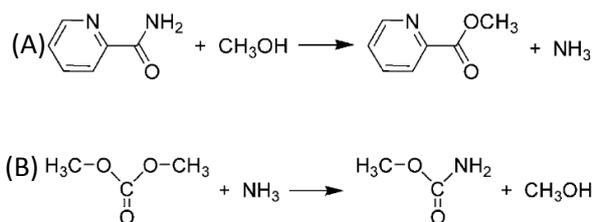


Figure III-5 : Réactions secondaires en présence de 2-cyanopyridine (Honda et al., 2013)
(A) formation de méthylpicolinate, (B) formation de méthyl carbamate

La vitesse de formation du DMC est alors très rapide et la 2-picolinamide est produit quasiment en même temps que le DMC. Le picolinate de méthyle et le carbamate de méthyle sont formés à moins de 1%, les sous-produits sont donc largement minoritaires. La 2-picolinamide formée ne semble donc pas désactiver le catalyseur comme le benzamide. Cette différence de comportement entre ces deux molécules similaires est due aux liaisons hydrogène entre l'atome d'hydrogène du groupe amide et l'atome d'azote dans le cycle de la pyridine. La Figure III-6 représente cet effet de la liaison hydrogène sur l'adsorption de l'amide sur l'oxyde de cérium.

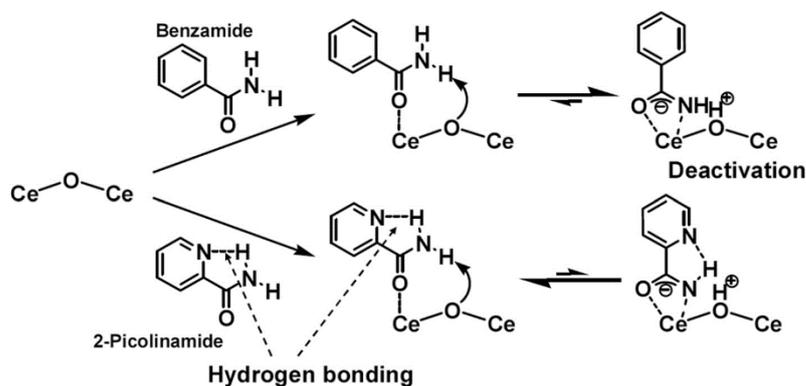


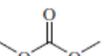
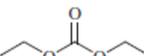
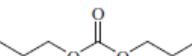
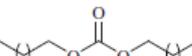
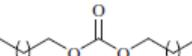
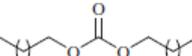
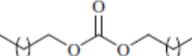
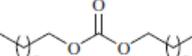
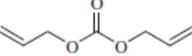
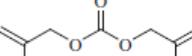
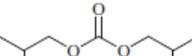
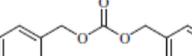
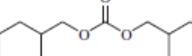
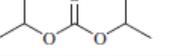
Figure III-6 : Adsorption du benzamide et de la 2-picolinamide sur l'oxyde de cérium (Honda et al. 2014a)

Cette hypothèse a été démontrée en comparant différentes pyridines. Les nitriles possédant un groupement CN à la deuxième position par rapport à un atome d'azote sur un cycle à 6 atomes sont de bons agents déshydratants contrairement aux autres qui donnent des rendements inférieurs à 5%. Parmi toutes les molécules testées, la 2-cyanopyridine donne les meilleurs rendements (Honda et al., 2013).

- Les rendements obtenus avec d'autres alcools

Différents alcools ont ensuite été testés en utilisant le même agent déshydratant (Honda et al., 2014c). Dans ce cas, un excès de 2-cyanopyridine a été utilisé (alcool : 2-cyanopyridine = 20 mmol : 100 mmol). La réaction avec le méthanol donne les résultats les plus intéressants mais les autres alcools sont également transformés avec de bons rendements. Dans le Tableau III-1, tous les rendements et les conversions obtenus à 50 bar avec des alcools sont recensés. On remarque que pour tous les alcools linéaires, les rendements sont supérieurs à 85%. Les rendements obtenus à partir d'alcools insaturés, d'alcools cycliques ou secondaires sont un peu plus faibles mais restent au-dessus des 30%.

Tableau III-1. Rendements en carbonates obtenus avec différents alcools en utilisant la 2-cyanopyridine en excès. (Honda et al., 2014b)

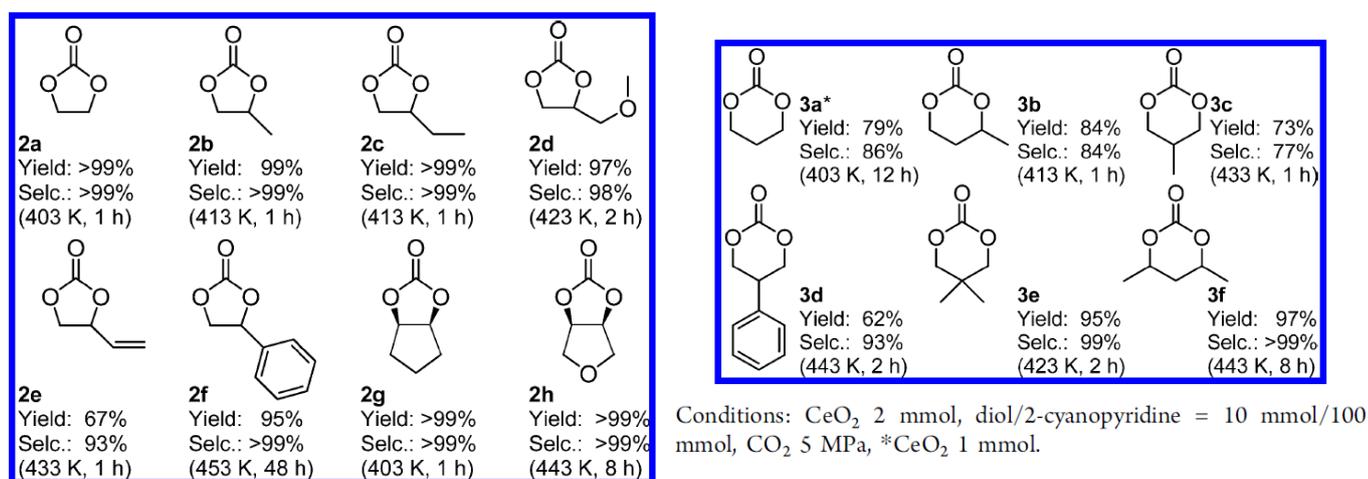
Entry	Alcohol	Carbonate	Temp. (K)	Time (h)	Alcohol conv. (%)	Carbonate yield (%) ^a	2-Cyanopyridine conv. (%)	2-Picolinamide yield (%) ^b
1			393	16	97	96	11	10
2			393	24	93	91	11	10
3			393	24	92	91	10	10
4			393	24	87	87 (79)	9.7	9.5
5			383	48	86	86	9.0	8.6
6			383	48	85	85	9.7	9.4
7			393	48	87	87	9.9	9.6
8			403	24	91	90 (82)	9.7	9.0
9			393	48	76	76	9.5	9.4
10			393	24	51	51	6.3	6.3
11			393	48	66	60	7.8	7.0
12			403	48	89	74	8.5	8.0
13			423	48	68	49	14	6.5
14			403	48	38	33	5.2	4.4

Reaction conditions: CeO₂ 0.34 g, Alcohol: 2-Cyanopyridine = 20 mmol: 100 mmol, CO₂ 5 MPa. The values in parentheses are the isolated yields.

^a Based on alcohol.

^b Based on 2-cyanopyridine.

Il est donc possible de synthétiser des carbonates linéaires à partir d'alcools et de CO₂ en présence de 2-cyanopyridine et de CeO₂. A partir de cette constatation, l'obtention de carbonates cycliques à partir de diols a été vérifiée (Honda et al., 2014b). Les diols ont été testés dans les mêmes conditions que précédemment (excès de 2-cyanopyridine et 50 bar de CO₂), les carbonates synthétisés sont représentés sur la Figure III-7. Les rendements pour les carbonates cycliques à 5 chaînons sont excellents pour des temps de réaction très courts (1-2h). De plus, des carbonates cycliques à 6 chaînons ont été produits par cette méthode en utilisant des 1,3-diols. Des rendements entre 62 et 97 % ont été obtenus sachant que la synthèse de ces carbonates cycliques est très difficile quelle que soit la méthode utilisée.



Conditions: CeO₂ 2 mmol, diol/2-cyanopyridine = 10 mmol/100 mmol, CO₂ 5 MPa.

Figure III-7 : Carbonates cycliques à 5 et 6 chaînons obtenus à partir de diols et de CO₂ en présence de 2-cyanopyridine (Honda et al., 2014c)

Cet agent déshydratant semble très efficace d'après les études présentées précédemment. La 2-cyanopyridine a alors été testée sur d'autres réactions. Par exemple, la synthèse de carbonate de glycérol à partir de glycérol en présence de 2-cyanopyridine a été réalisée (Liu et al., 2016). Comme précédemment, la 2-cyanopyridine permet d'augmenter considérablement les rendements. Cependant, ils restent inférieurs à 35 % après 5 h de réaction. Des rendements de 14 % ont également été obtenus après 12 h de réaction avec 100 bar de CO₂ et 170 °C (Su et al., 2017). Le carbonate de glycérol semble alors plus difficile à former que les autres carbonates cycliques synthétisés à partir de diols. Il est également possible, avec ce système, d'augmenter les rendements de copolymérisation des diols avec le CO₂ (Tamura et al., 2016). En effet, de très bons rendements ont pu être obtenus avec un excès de 2-cyanopyridine et 50 bar de CO₂. La 2-cyanopyridine peut également être utilisée pour déshydrater d'autres systèmes comme la synthèse d'urée ou de carbamates à partir d'amines (Tomishige et al., 2019).

- Le recyclage de la 2-picolinamide

L'utilisation de la 2-cyanopyridine semble être une solution très intéressante par rapport à toutes celles proposées dans la littérature. Les rendements obtenus pour des conditions relativement douces de pression et de température ont réellement suscité notre intérêt. Cependant, le principal inconvénient de la déshydratation réactive est la formation de sous-produits et l'apport d'un excès de 2-cyanopyridine à chaque réaction. Dans l'idéal, il faudrait pouvoir récupérer la 2-picolinamide formée pour la transformer à nouveau en 2-cyanopyridine par un procédé simple. Dans ce cas, le procédé pourrait être viable. Quelques moyens de recyclage de la 2-picolinamide ont d'ailleurs été évoqués dans les articles.

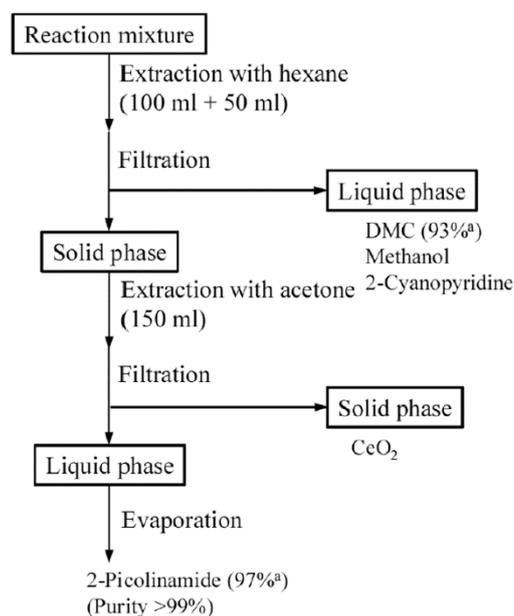


Figure III-8 : Méthode permettant la récupération de la 2-picolinamide (Honda et al., 2014a)

Dans un premier temps, pour récupérer la 2-picolinamide, il est possible de réaliser plusieurs extractions et filtrations (Figure III-8). En effet, la 2-picolinamide est insoluble dans l'hexane alors que les autres composés y sont solubles. On peut donc séparer la 2-picolinamide et le CeO_2 du reste du liquide par filtration. Une deuxième extraction avec de l'acétone permet ensuite de récupérer le catalyseur solide CeO_2 d'un côté et la 2-picolinamide dissoute dans l'acétone de l'autre (Honda et al., 2014a).

Il faut ensuite réussir à régénérer la 2-cyanopyridine à partir de la 2-picolinamide. Pour ce faire, il est possible d'utiliser un catalyseur simple tel que $\text{NaO}_2/\text{SiO}_2$ comme catalyseur hétérogène. La régénération peut alors être effectuée à 438 K en utilisant le mésitylène comme solvant. On obtient une très bonne sélectivité de 99 % et un rendement de 84 % au bout de 500 h de réaction. Comme le montre la Figure III-9, le temps de régénération est encore très long. La régénération est donc possible

mais pour l'instant trop lente pour être mise en place au niveau industriel (Honda et al., 2013).

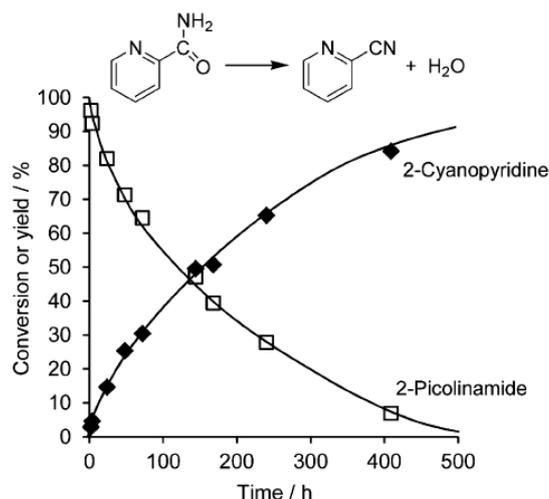


Figure III-9. Conversion de la réaction de régénération de la 2-cyanopyridine à partir de la 2-picolinamide récupérée en fin de réaction (Honda et al., 2013)

- Le procédé continu

Les principaux articles présentés précédemment étudient la réaction dans des réacteurs fermés avec de petites quantités de réactifs (volume inférieur à 10 mL). Bansode et al. ont travaillé sur un procédé en lit fixe dont le schéma est représenté sur la Figure III-10. La principale difficulté de ce système est la présence de 2-picolinamide qui est solide à température ambiante et qui a une température de fusion supérieure à 100 °C. Pour éviter le colmatage des canalisations, celles-ci doivent être chauffées. La réaction est alors réalisée avec un lit de 300 mg de CeO_2 dans un réacteur de 7,5 cm de long et de 1,74 mm de diamètre interne. La 2-cyanopyridine et le méthanol sont introduits en quantité stoechiométrique et le dispositif est testé pour des pressions comprises entre 1 et 300 bar et des températures entre 353 et 433 K. A 30 bar, 92 % de conversion et 99 % de sélectivité sont obtenues. La conversion augmente avec la température jusqu'à 393 K mais la sélectivité diminue favorisant la formation de carbamate de méthyle et de picolinate de méthyle. Le temps de passage, compris entre 10 secondes et 10 minutes, semble suffisant pour activer les réactifs et atteindre les résultats obtenus en système fermé. Cependant, après une réaction à 30 bar avec 300 mg de catalyseur, l'activité diminue considérablement pour atteindre 40 % de conversion au bout des 200 h (Bansode and Urakawa, 2014).

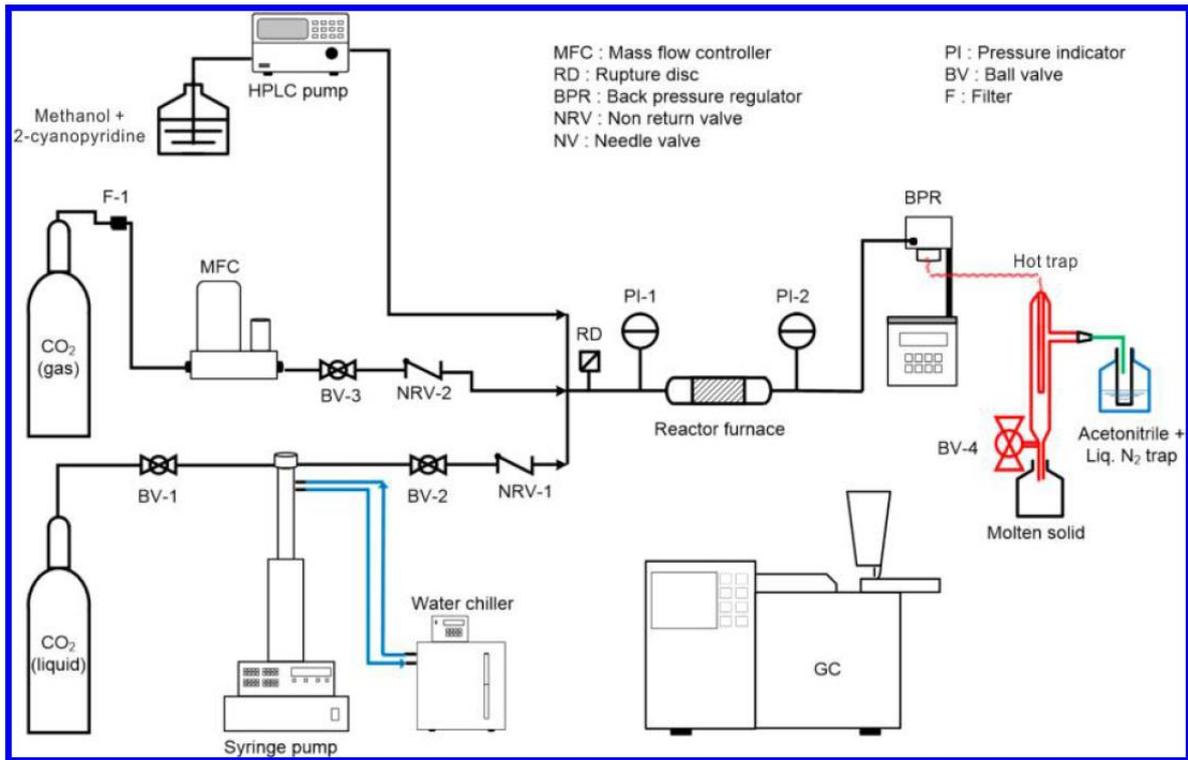


Figure III-10 : Schéma du procédé continu de synthèse du carbonate de diméthyle avec lit fixe (Bansode and Urakawa, 2014)

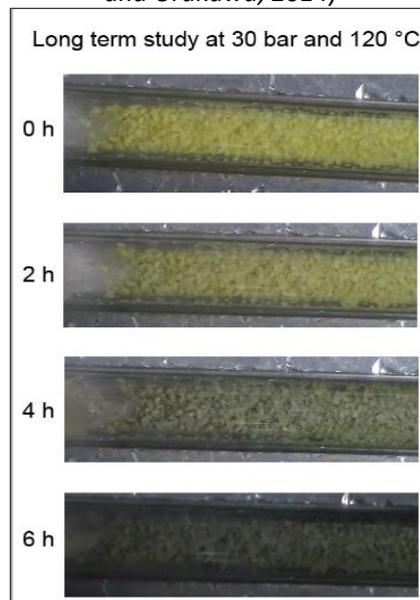


Figure III-11 : Couleur du catalyseur en fonction du temps de réaction (Stoian et al., 2017)

En 2017, 3 ans après la première publication, Bansode et al. ont publié un article sur l'étude de la désactivation du catalyseur au cours de la réaction (Stoian et al., 2017). En utilisant un réacteur en quartz, il est alors visible que le catalyseur change de couleur au fur et à mesure de son utilisation comme le montre la Figure III-11. Les auteurs ont pu conclure, grâce à des analyses InfraRouge et

Raman, qu'il s'agit d'un empoisonnement du catalyseur dû à la 2-picolinamide. Il est possible de régénérer le catalyseur par un lavage au méthanol suivi d'un traitement thermique au-dessus du point de fusion de la 2-picolinamide (Stoian et al., 2017). Plus récemment, la même équipe a travaillé sur l'amélioration de la stabilité du catalyseur en ajoutant un métal rare sur le catalyseur. Les deux catalyseurs 1% Pr-CeO₂ et 1% Gd-CeO₂ permettent une amélioration de 35 % du rendement en DMC après 150 h et de 25 % au bout de 100 h (Stoian et al., 2018).

- Conclusion

Le Tableau III-2 rappelle les avantages et les inconvénients de l'utilisation de la 2-cyanopyridine comme agent déshydratant pour la synthèse de carbonates. En système fermé, les rendements obtenus sont très bons avec les alcools et les diols pour des conditions douces (50 bar et 393-423 K). Deux études en procédé continu ont également permis l'obtention de très bons rendements. Cependant, dans la plupart des cas présentés ci-dessus, la 2-cyanopyridine est introduite en excès. Ce qui pose des problèmes de coûts, de séparation des produits en fin de réaction et de recyclage de la 2-picolinamide formée. Des tests vont devoir être réalisés pour diminuer cette quantité de 2-cyanoopyridine introduite. De plus, la voie de recyclage proposée n'est pour l'instant pas viable car beaucoup trop longue (500 h). Face à ces difficultés, nous nous sommes intéressés à la déshydratation non réactive qui permet d'éviter l'ajout de molécules dans le milieu réactionnel.

Tableau III-2. Avantages et inconvénients de l'utilisation de la 2-cyanopyridine comme agent déshydratant

Avantages		Inconvénients	
✓	Rendements obtenus pour les carbonates cycliques et linéaires très élevés (>85 %)	✓	Séparation de la 2-picolinamide et 2-cyanopyridine en fin de réaction
✓	Utilisation de conditions douces (50 bar et 393-423 K)	✓	Excès de 2-cyanopyridine
✓	Sélectivité supérieure à 90 %	✓	Recyclage de la 2-picolinamide en 2-cyanopyridine très lent
✓	Procédé continu utilisable	✓	Désactivation du catalyseur par la 2-picolinamide

III.1.2. Les déshydratations non réactives

III.1.2.a. *Utilisation de tamis moléculaire*

La première méthode de déshydratation non réactive est l'utilisation d'un système absorbant inorganique comme les tamis moléculaires ou la zéolithe. Cependant, les tamis moléculaires ne sont efficaces qu'à faible température, il est donc nécessaire de réaliser une boucle de circulation entre le réacteur et le tamis moléculaire en baissant la température avant le tamis puis en chauffant à nouveau le milieu réactionnel avant son entrée dans le réacteur (Figure III-12). Peng et al. comparent différentes tailles de zéolithes pour déshydrater le milieu réactionnel. La zéolite 3A donne alors les meilleurs résultats à 248 K avec 10 % de rendement obtenu au bout de 60 h de réaction (Peng et al., 2018). Choi et al. obtiennent de meilleurs résultats avec un tamis moléculaire 3A utilisé à température ambiante : 45 % de rendement en 72 h avec une réaction à 300 bar (Choi et al., 2002). George et al. ont amélioré les rendements de synthèse du carbonate d'éthylène (61 %), du carbonate de propylène (42 %) et du carbonate de glycérol (35 %) en ajoutant de la zéolithe 13X dans le réacteur (George et al., 2009). Les résultats obtenus par cette méthode sont donc très intéressants, mais la consommation d'énergie pour chauffer et refroidir le milieu réactionnel dans la boucle est trop importante pour penser à une application industrielle. De plus, les absorbants doivent être régulièrement régénérés pour enlever l'eau absorbée.

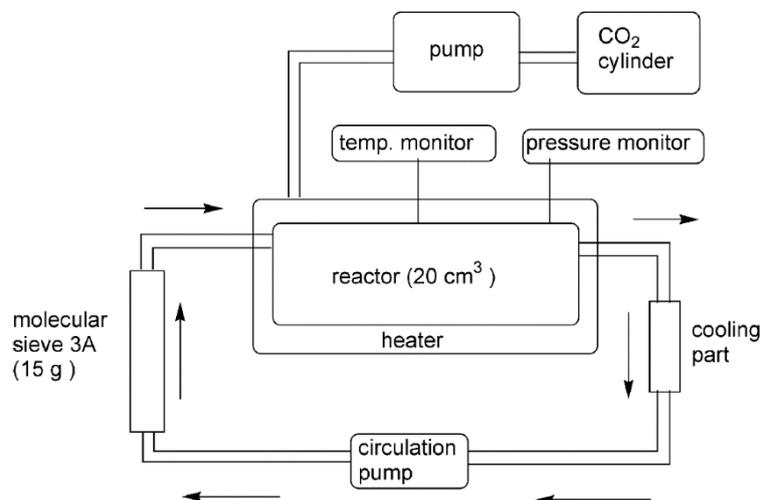


Figure III-12. Schéma d'une boucle de circulation entre un réacteur fermé et un tamis moléculaire permettant la déshydratation du milieu réactionnel (Honda et al., 2014a)

III.1.2.b. *Utilisation d'une membrane*

La dernière méthode de déshydratation est l'utilisation d'une membrane. Cette méthode a très peu été étudiée dans la littérature mais elle présente des avantages certains comme sa faible consommation énergétique et la longue durée de vie des membranes. Dans cette partie, les résultats

obtenus dans la littérature sont présentés brièvement. Les techniques utilisées seront détaillées plus spécifiquement dans le Chapitre IV.

Trois articles principaux mentionnent une étude expérimentale de l'utilisation d'une membrane de déshydratation (Li and Zhong, 2003; Dibenedetto et al., 2012; Wang et al., 2017). En 2003, Li and Zhong sont les premiers à tester l'utilisation d'un réacteur membranaire. Trois membranes sont alors testées dans un réacteur tubulaire avec la réaction de carbonatation du méthanol en DMC. Les membranes utilisées sont une membrane mésoporeuse de silice, une membrane hybride polyimide-silice et une membrane hybride polyimide-titane. Ces trois membranes sont supportées sur des tubes en céramique. Les résultats sont alors comparés à ceux obtenus avec un réacteur classique. Le catalyseur utilisé pour tous les cas est Cu-KF/MgSiO synthétisé par les auteurs. Les rendements obtenus avec les membranes sont compris entre 8 et 9 % contre 6,6 % avec le réacteur classique.

Wang et al. ont également testé l'utilisation d'un réacteur membranaire en continu avec des membranes poreuses pour synthétiser du DEC (Wang et al., 2017). L'augmentation de la productivité de DEC est intéressante mais les rendements en DEC correspondants restent très faibles : 0,056 % et 0,060 %.

Dibenedetto et al. sont les seuls à avoir testé la pervaporation. La pervaporation est une technique qui utilise une membrane dense hydrophile pour séparer l'eau. Le principe de cette technique sera développé dans la prochaine partie. Les auteurs utilisent deux montages expérimentaux avec deux membranes différentes : une membrane polymérique et une membrane tubulaire zéolithique supportée sur de la céramique. La réaction se passe en condition supercritique (300 bar). Au bout de 8 cycles de circulation sur la membrane, les rendements atteignent 2,3 % contre 0,9 % sans membrane. Les rendements sont donc améliorés expérimentalement par l'utilisation de la membrane.

Deux autres équipes ont travaillé sur des modélisations permettant d'estimer la consommation énergétique de cette technique de déshydratation (Kuenen et al., 2016; Aresta et al., 2017). Dans le premier article, Kuenen et al. font une modélisation complète du procédé avec le réacteur membranaire ainsi que toute la partie purification des produits pour obtenir du DMC à 99 % de pureté. Pour la simulation du réacteur ainsi que de la séparation membranaire, les auteurs se sont basés sur des résultats de la littérature. Le DMC et le méthanol formant un azéotrope, la purification du DMC se fait à l'aide de trois colonnes de distillation dont une distillation extractive utilisant du MIBK. Les conclusions de cet article sont plutôt négatives sur l'intérêt économique de ce procédé avec utilisation d'un réacteur membranaire. En effet, la consommation énergétique des distillations est bien trop élevée.

Cependant, dans leur étude, Aresta et al. montrent que la séparation à l'aide d'une membrane est la méthode de déshydratation la moins énergivore (Aresta et al., 2017). En effet, ils comparent trois méthodes permettant d'améliorer les rendements de DMC : l'utilisation d'un réacteur membranaire, l'ajout d'acétonitrile dans le mélange réactionnel et l'utilisation de CO₂ supercritique. En comparant les procédés complets comprenant toute la partie purification du produit final pour ces trois cas, ils concluent que le réacteur membranaire est celui qui consomme le moins d'énergie. Cette affirmation est en contradiction avec les conclusions de Dibenedetto et al. Il serait donc intéressant d'approfondir l'approche expérimentale. Les conclusions des cinq articles sont synthétisées dans le Tableau III-3.

Tableau III-3. Tableau récapitulatif des conclusions des cinq articles ayant utilisé une membrane pour déshydrater le milieu réactionnel

Référence	Type d'étude	Conclusions
Li and Zhong, 2003	Expérimentale	Amélioration des rendements de 6,6 % à 9 %
Wang et al., 2017	Expérimentale	Rendements très faibles 0,06 %
Dibenedetto et al., 2012	Expérimentale	Amélioration des rendements de 0,9 % à 3 %
Kuennen et al., 2016	Simulation du procédé complet	Procédé non viable économiquement à cause de la séparation MeOH/DMC
Aresta et al., 2017	Simulation du procédé complet	Moyen de déshydratation le plus intéressant du point de vue de la consommation énergétique

III.1.3. Le choix de la pervaporation

Après avoir réalisé cette étude bibliographique, nous avons choisi l'étude d'une technique de déshydratation. Dans un premier temps, l'utilisation de la 2-cyanopyridine a été envisagée. En effet, c'est la technique qui semble la plus intéressante du point de vue des rendements. Nous avons donc effectué quelques expériences dans un autoclave de 100 mL. Un rendement d'environ 28 % en DEC a été obtenu en 24 h avec 66 bar de CO₂ et 388 K. Nous n'avons cependant pas choisi de continuer dans cette voie. En effet, au niveau expérimental, la 2-cyanopyridine et la 2-picolinamide ne sont pas faciles à utiliser puisqu'elles sont solides à température ambiante. Il était donc très difficile d'effectuer des prélèvements et d'analyser les solutions correctement. Nous aurions alors dû faire de nombreuses adaptations pour pouvoir utiliser la 2-cyaopyridine. De plus, de nombreuses équipes travaillent déjà sur cette technique avec les équipements et les compétences nécessaires, l'apport de notre travail aurait alors été limité. Enfin, même si cette technique permet d'améliorer drastiquement les

rendements, elle soulève encore de nombreux problèmes comme l'utilisation d'un excès de 2-cyanopyridine, la séparation des produits en fin de réaction et le recyclage des sous-produits.

Notre choix s'est alors porté sur une technique de séparation physique qui évite les problèmes de séparation. La pervaporation a alors semblé être un choix pertinent pour plusieurs raisons. Tout d'abord, un manque de données dans la littérature sur l'association de la pervaporation et de la réaction de carbonatation des alcools a été constaté. En effet, seulement trois articles présentent des résultats expérimentaux. De plus, les simulations de Kuenen et al. et de Aresta et al. donnent des conclusions très différentes avec, d'un côté, une analyse économique qui montre une consommation énergétique très élevée et, de l'autre, une consommation bien inférieure aux autres cas de déshydratation étudiés. Il est donc pour l'instant difficile de conclure sur l'intérêt de cette méthode, des données plus précises sont nécessaires. De plus, la pervaporation est déjà utilisée au niveau industriel dans le cas de la déshydratation de l'éthanol pour fractionner l'azéotrope, ce que nous verrons en détail dans la partie III.2.2.b. La pervaporation est également utilisée pour déplacer des équilibres rencontrés dans les réactions d'estérifications III.2.2.c. Au niveau industriel, la pervaporation est plutôt intéressante puisqu'elle est simple d'utilisation, de maintenance et peu coûteuse en énergie. Ces exemples d'application nous ont donné l'envie de relever le défi de travailler sur la pervaporation afin d'apporter de nouveaux résultats pour conclure sur son utilité dans ce cas d'étude.

Dans la prochaine partie, nous détaillerons le principe de la pervaporation, nous verrons les principales applications de cette technique et enfin nous ferons un point sur les données de la littérature sur les déshydratations de systèmes ternaires alcools-carbonates-eau.

III.2. Pervaporation

III.2.1. Généralités sur la pervaporation

Le professeur Néel à Nancy est l'un des pionniers en France à avoir étudié la pervaporation dans les années 1960 (Néel et al., 1985; Aptel et al., 2019). Les informations générales sur le principe de pervaporation retranscrites dans cette partie ont été trouvées dans des ouvrages généraux reprenant ses travaux sur la pervaporation : (Clément and Jonquière, 2001; Clément et al., 1999; Jonquière et al., 2013; Serval, 2014a).

III.2.1.a. Le principe de la pervaporation

La pervaporation est un procédé dans lequel les espèces transférées à travers une membrane vont subir un changement d'état : la vaporisation. Le principe de fonctionnement de la pervaporation est schématisé dans la Figure III-13 pour notre cas d'étude. Le liquide, composé d'un mélange de plusieurs constituants (dans notre cas de l'éthanol, du DEC et de l'eau), circule sur une membrane dense hydrophile. L'eau ayant une affinité préférentielle avec la membrane, sera transférée sélectivement à travers. Le perméat représente les composés qui passent à travers la membrane et le rétentat correspond aux composés à la sortie de la cellule de pervaporation qui ne sont pas passés à travers la membrane. Le perméat est alors vaporisé à l'aide d'une pompe à vide puis condensé dans un condenseur. Le rétentat aura alors une teneur en eau plus faible que l'alimentation.

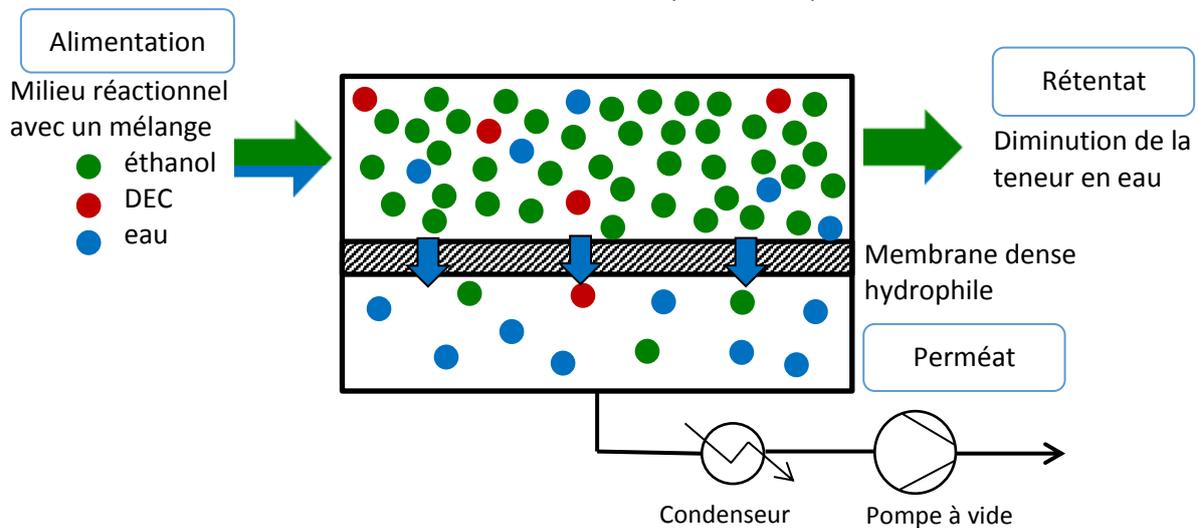


Figure III-13. Schéma de principe de fonctionnement de la pervaporation

Contrairement à la distillation, la vaporisation dans le cas de la pervaporation ne dépend pas de l'équilibre thermodynamique du mélange, la présence de la membrane va modifier la composition de la phase vapeur. Le transfert de matière à travers la membrane s'effectue alors en trois étapes et repose sur un mécanisme de « solution-diffusion » schématisé dans la Figure III-14. Lorsque le liquide avec une certaine composition est au contact de la membrane, il se produit une dissolution inégale des espèces à la surface de la membrane. La composition du mélange qui franchit la face amont de la membrane est donc différente de celle de l'alimentation. Cette première étape du transfert est d'ordre thermodynamique. La deuxième étape est d'ordre cinétique, elle correspond à la diffusion des espèces à travers la membrane sous l'influence du gradient d'activité. La composition du mélange transféré va une nouvelle fois évoluer en fonction des différences de vitesse de diffusion de chaque espèce dans le film. Ce deuxième processus est généralement le facteur limitant majeur du transfert de matière. La

désorption des espèces sous pression réduite correspond à la dernière étape de ce transfert. Cette étape est beaucoup plus rapide que les deux précédentes, elle n'a donc aucune influence sur la sélectivité du transfert ou sur le flux.

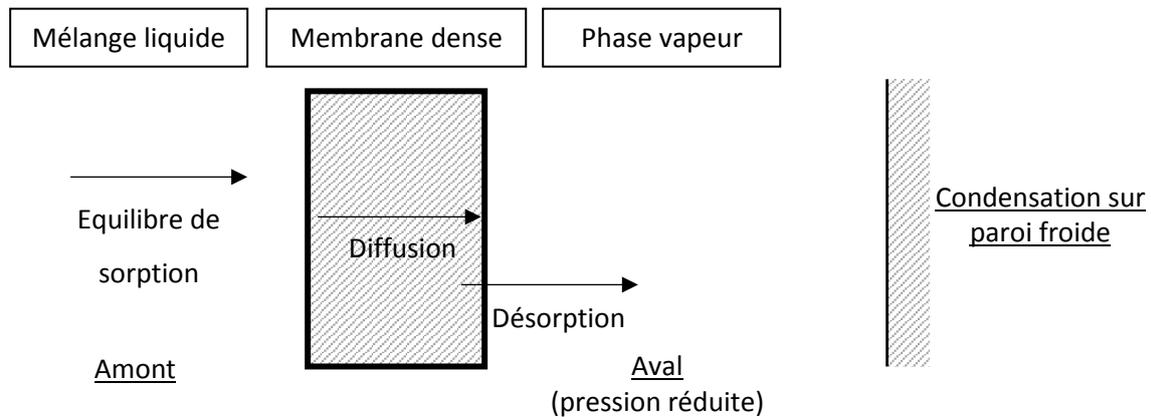


Figure III-14. Schéma de principe du contrôle du transfert de matière en pervaporation (modèle de solution-diffusion) (Clément et al. 1999)

Deux techniques sont utilisées pour maintenir les gradients d'activités. La plus utilisée est la mise en place d'une pression suffisamment réduite dans le compartiment aval pour que toutes les espèces soient vaporisées. Dans ce cas, un condenseur est mis en place pour récupérer le perméat. La deuxième méthode consiste à effectuer un balayage à l'aide d'un gaz inerte. Dans notre cas, l'utilisation d'une pompe à vide a été retenue.

L'efficacité du transfert est alors caractérisée par deux grandeurs principales : le flux de perméat et la sélectivité. Le flux correspond à la quantité de matière passant à travers la membrane par unité de temps et de surface membranaire. Ce flux massique J s'exprime alors généralement en $\text{kg}/\text{m}^2/\text{h}$. La sélectivité peut s'exprimer de différentes manières mais elle correspond toujours au composé préférentiellement transféré. La plus simple est la comparaison de la concentration du perméat C' à celle dans l'alimentation C . Les choix de définition de ces deux grandeurs pour notre cas d'étude seront détaillés dans la partie III.3.

III.2.1.b. L'influence des différents paramètres

- Influence de la température

La température est un des paramètres ayant le plus d'influence sur le flux. Dans la plupart des cas, le transfert de matière peut être décrit avec une loi d'Arrhenius (Xianshe Feng and Huang, 1996), le flux de l'espèce i augmente alors exponentiellement avec la température (Eq III-1).

$$J_i = A_i \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad \text{Eq III-1}$$

E_i représente l'énergie d'activation (J/mol), A_i le facteur pré exponentiel, T la température (K) et R la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol/K). Avec une énergie d'activation de 60 kJ/mol, le flux peut alors doubler entre 50 et 60 °C. Même si le flux croît globalement avec l'augmentation de la température, la sélectivité peut également évoluer si les paramètres d'Arrhenius sont différents selon les espèces. La température optimale doit donc être définie selon les capacités de la membrane et les espèces à transférer.

- Influence de la pression

Il a été prouvé que la pression en amont de la membrane n'a quasiment aucune influence sur les flux pour des pressions inférieures à 10 bar. Par contre, la pression aval a une nette influence sur le flux des espèces, elle doit toujours se situer bien en dessous des pressions de vapeur saturante de chaque espèce transférée. Plus la pression aval sera faible, plus le flux sera élevé. Si la pression du perméat se rapproche de celle de la pression de vapeur saturante du composé, le flux peut alors être nul et les performances de la membrane peuvent être altérées (Greenlaw et al., 1977). Il est donc important d'avoir un vide suffisant pour assurer la vaporisation de toutes les espèces en sortie de membrane.

- Influence du débit de circulation

L'influence du débit de circulation peut souvent être négligée dans le cas de concentrations faibles à modérées. Pour de très faibles concentrations (entre 200 ppm et 5000 ppm), un phénomène de polarisation de concentration peut avoir lieu. Dans ce cas, la concentration dans la couche limite de l'espèce préférentiellement transférée est réduite et donc le flux partiel de cette espèce est plus faible (Michaels, 1995). Pour limiter ce phénomène de polarisation de concentration, il est préférable d'utiliser des débits élevés permettant l'augmentation de la turbulence et donc la diminution de la couche limite.

III.2.1.c. Les membranes

La membrane doit être sélective pour un des composés présents dans le mélange à séparer. Le mécanisme de pervaporation étant la « solution-diffusion », le soluté doit avoir un bon pouvoir de solvation dans la membrane et une mobilité dans cette membrane plus élevée que pour les autres espèces. La séparation est donc d'autant plus facile que les propriétés physico-chimiques des constituants sont différentes (hydrophiles/hydrophobes ou polaires/apolaires).

Les membranes industrielles sont généralement constituées de plusieurs couches représentées schématiquement dans la Figure III-15. La couche active assure la séparation des constituants. Elle est souvent très fine (de l'ordre de quelques μm), afin d'assurer un flux maximal. Sa composition dépend des espèces à séparer. Pour assurer le support mécanique, une couche en matériau inerte est utilisée à la base de la membrane. Afin de déposer la couche active avec une épaisseur suffisamment faible, un support poreux est utilisé et placé entre le support mécanique et la couche active.

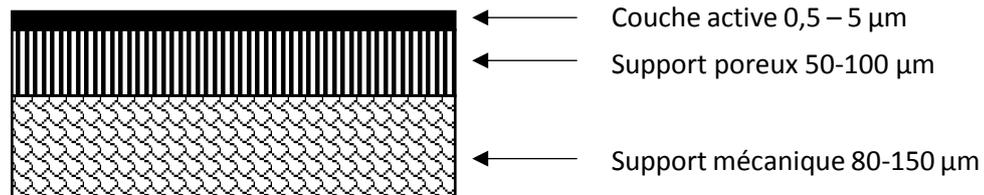


Figure III-15. Schéma des différentes couches constituant une membrane de pervaporation industrielle

Les deux familles principales de membranes sont les membranes hydrophiles qui laissent passer préférentiellement l'eau et les membranes hydrophobes ou organophiles qui laissent passer préférentiellement les composés organiques. Ces membranes peuvent être constituées de différents matériaux : les matériaux organiques, principalement constitués de polymères synthétiques, les matériaux inorganiques nanoporeux constitués de zéolithe ou de silice amorphe et les matériaux hybrides composés à la fois de matériaux organiques et inorganiques. Un module de pervaporation est utilisé afin d'assurer son maintien face à la charge à traiter. Les membranes peuvent également être synthétisées en laboratoire, permettant de s'adapter au mieux aux différents flux à traiter. Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser des membranes hydrophiles commerciales, la fabrication des membranes ne sera donc pas développée.

III.2.2. Les utilisations des membranes

Dans cette partie nous verrons les principales utilisations de la pervaporation en général, puis plus spécifiquement pour la déshydratation des alcools et pour le déplacement des équilibres réactionnels.

III.2.2.a. *Les principales utilisations*

Kober fut le premier à dénommer cette technique pervaporation en 1917 (Kober, 1917). Entre 1956 et 1962, Binning et al. travaillent sur la pervaporation et proposent des applications potentielles pour la séparation d'hydrocarbures (Binning et al., 1961). Cependant les flux restent trop faibles pour une application industrielle. C'est dans les années 1980 que les recherches dans le domaine de la pervaporation se sont développées à grand pas. En effet, GFT (Gesellschaft für

Trenntechnik, Hamburg, Germany) ont proposé des membranes en alcool polyvinylique et en polyacrylonitrile permettant la séparation des azéotropes alcool/eau (Tusel and Brüschke, 1985). Ensuite jusqu'aux années 2000, la pervaporation s'est développée à grande échelle avec plus de 90 installations industrielles dans le monde et 300 brevets en Europe et aux Etats-Unis (Jonquière et al., 2002). La pervaporation est donc une technique assez récente mais dont l'intérêt grandit exponentiellement.

Pour des raisons économiques, c'est l'espèce minoritaire qui constitue le perméat. Les principales utilisations sont alors la déshydratation des solvants organiques, l'élimination ou la récupération de composés organiques volatils et la séparation de composés organiques (Ong et al., 2016; Shao and Huang, 2007; Wang et al., 2013b). L'application la plus répandue est la déshydratation des solvants organiques, notamment les alcools, les esters, les éthers et les amines. Ces déshydratations se font principalement avec des membranes en alcool polyvinylique. Les deux autres applications sont beaucoup moins développées même si récemment de nouvelles membranes sont synthétisées pour répondre à cette demande (Ong et al., 2016).

La pervaporation est généralement utilisée dans des procédés couplés. En effet, les flux transmembranaires obtenus avec les membranes commerciales sont trop faibles pour pouvoir utiliser la pervaporation seule. De plus, le coût important des membranes est souvent rédhibitoire (Serval, 2014a). C'est pourquoi la pervaporation est utilisée dans des procédés hybrides. Le plus couramment

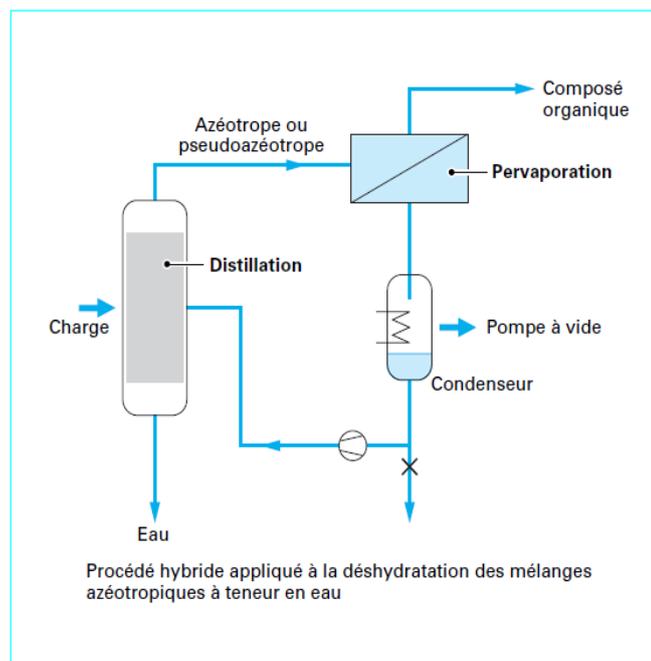


Figure III-16 : Couplage de la distillation simple avec le procédé de pervaporation (Clément and Jonquière, 2001)

utilisé est le couplage distillation/pervaporation comme montré sur la Figure III-16 (Clément and Jonquière, 2001 ; Servel et al., 2014b).

La pervaporation permet alors de séparer principalement les mélanges azéotropiques. Cette étape de pervaporation évite l'étape de distillation extractive très coûteuse en énergie et qui nécessite l'ajout d'un tiers-corps. Le couplage décantation/pervaporation peut être réalisé avec des mélanges qui présentent des miscibilités partielles avec l'eau. La pervaporation peut également être associée avec une réaction pour déplacer l'équilibre de la réaction comme nous souhaitons le faire dans notre cas d'étude. Ce couplage sera développé plus en détail dans la partie III.2.2.c.

III.2.2.b. La déshydratation des alcools

Dans notre cas d'étude, le mélange réactionnel à déshydrater est principalement constitué du réactif n'ayant pas réagi : l'alcool ou le diol. Afin de vérifier la faisabilité de cette déshydratation, nous nous sommes intéressés aux différentes avancées dans le domaine de ce type de déshydratation par pervaporation. La pervaporation du mélange eau-éthanol a été très étudiée dans la littérature (Bolto et al., 2011; Chapman et al., 2008; Chen et al., 2010; Namboodiri and Vane, 2007; Van Baelen et al., 2005). En effet, l'éthanol et l'eau forment un azéotrope à 5 % massique en eau à 351 K et à la pression atmosphérique, la pervaporation permet donc de déshydrater le mélange à l'azéotrope pour obtenir un éthanol ultra pur. La déshydratation de l'éthanol est la principale application au niveau industriel de la pervaporation. De nombreuses membranes peuvent être utilisées, qu'elles soient organiques, inorganiques ou hybrides (Bolto et al., 2011; Chapman et al., 2008). La plus simple étant l'utilisation de membranes en alcool polyvinylique. Les teneurs d'eau étudiées se situent généralement autour de l'azéotrope à 5 % massique en eau, aucune étude ne s'intéresse à des teneurs en eau inférieures à 0,5 % massique.

Contrairement à l'éthanol, le méthanol ne forme pas d'azéotrope avec l'eau, les recherches sur la déshydratation du méthanol avec la pervaporation sont donc très peu nombreuses (Liu et al., 2008). De plus, les membranes classiquement utilisées pour séparer l'éthanol et l'eau ne sont pas forcément efficaces pour séparer le méthanol et l'eau. En effet, le méthanol est une molécule plus petite et plus polaire que l'éthanol, ses propriétés se rapprochent de celles de l'eau. Les sélectivités des membranes sont donc moins bonnes dans le cas du méthanol (Wesslein et al., 1990). Cependant, plusieurs membranes ont été développées dans la littérature pour ce cas de déshydratation et donnent de bons résultats. Une étude récente donne toutes les membranes permettant la séparation eau-méthanol (Haaz and Toth, 2018). Les membranes sont principalement en alcool polyvinylique mais certaines sont plus originales et contiennent de la silice, de la zéolite ou du polyamide. Cette même étude montre qu'avec une membrane en alcool polyvinylique (Sulzer PERVAP 1510) il est possible de

déshydrater le méthanol en consommant moins d'énergie qu'en utilisant la distillation classique (Haaz and Toth, 2018). Les données sur la déshydratation du méthanol sont donc moins nombreuses mais la pervaporation peut être une technique efficace pour effectuer cette séparation.

Les données sur la déshydratation du 1,2-propanediol par pervaporation sont quasiment inexistantes. A notre connaissance, seul un article donne des résultats sur la déshydratation du 1,2-propanediol par pervaporation avec des membranes zéolitiques et à base de silice (Sommer and Melin, 2005). D'après cet article, les membranes ne sont pas très sélectives. Il y a donc un manque de données pour ce diol.

La déshydratation par pervaporation d'autres alcools comme l'isopropanol sont très développées (Vane, 2019). Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes concentrés sur l'éthanol, le méthanol et le 1,2-propanediol qui conduisent aux principaux carbonates. Cependant, d'autres systèmes réactionnels pourraient être testés. Les articles cités précédemment s'intéressent à des déshydratations souvent comprises entre 1 et 10 %. Les données sur les déshydratations en-dessous de 1 % sont quasi inexistantes, des tests devront être effectués pour vérifier la faisabilité dans notre cas d'étude où le pourcentage massique de l'eau en fin de réaction est inférieur à 1%.

III.2.2.c. Le déplacement d'équilibre

Les réacteurs membranaires, permettant de soutirer les molécules d'eau au fur et à mesure de la réaction, sont étudiés pour de nombreuses réactions. Ces molécules d'eau peuvent être retirées pour déplacer un équilibre thermodynamique ou parce qu'elles désactivent le catalyseur ou favorisent la formation de sous-produits. Les réacteurs membranaires peuvent avoir différentes configurations comme présentées sur la Figure III-17 (Diban et al., 2013a). La membrane peut être à l'extérieur du réacteur (cas A et C, Figure III-17). Dans ce cas, le mélange réactionnel en fin de réaction doit être amené jusqu'à l'unité de séparation et le rétentat doit être recyclé dans le réacteur pour réaliser plusieurs cycles. La membrane peut également être placée directement dans le réacteur qu'il soit fermé ou continu (cas B et D, Figure III-17). Dans ce cas, l'eau est retirée au fur et à mesure de la réaction sans avoir besoin de pompe de circulation.

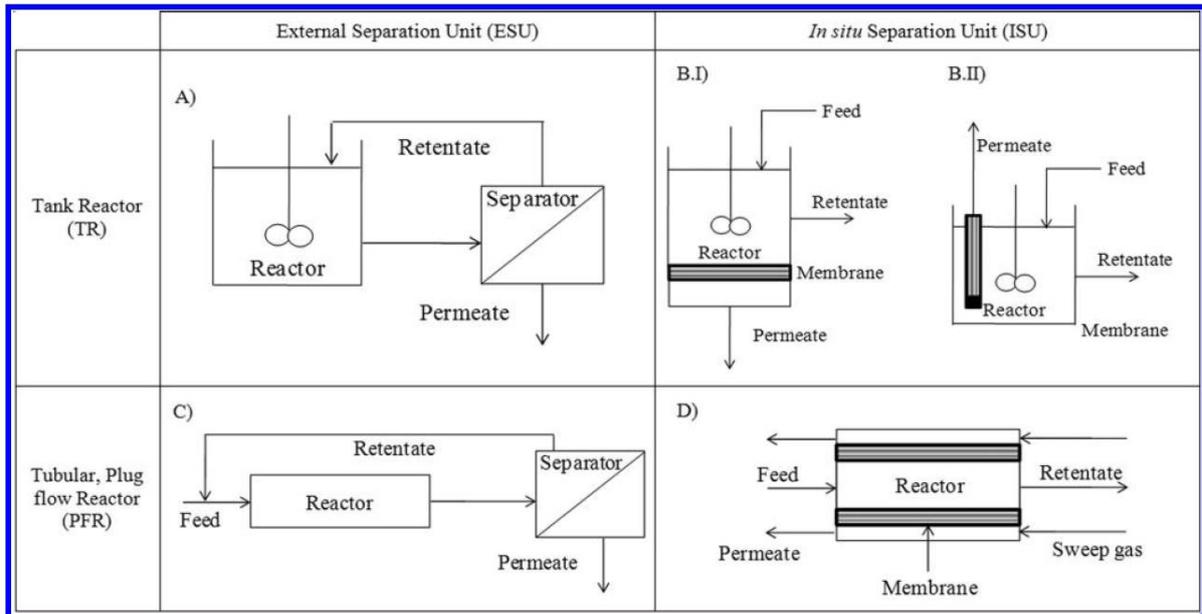


Figure III-17 : Les différentes configurations de réacteurs membranaires : A) réacteur fermé parfaitement agité avec une unité de séparation extérieure, B) réacteur fermé parfaitement agité avec une unité de séparation plate interne (B.I) ou avec une unité tubulaire (B.II), C) réacteur à écoulement piston avec une unité de séparation extérieure, D) réacteur à écoulement piston avec une unité de séparation interne. (Diban et al., 2013a)

La Figure III-18 représente les différentes configurations possibles du catalyseur hétérogène dans un réacteur membranaire. Il est possible d'utiliser classiquement des membranes inertes dont le rôle n'est que la séparation de l'eau du reste du mélange réactionnel (cas A et B, Figure III-18) ou des membranes catalytiques (cas C, Figure III-18). Dans ce cas, le catalyseur sera supporté sur la membrane où se dérouleront à la fois la réaction et la phase de séparation.

Les cas A.I et A.II illustrent également la différence entre la pervaporation et la perméation de vapeur. Pour la pervaporation (cas A.I), le produit à soutirer est liquide et il est vaporisé lors de la pervaporation. Dans le cas de la perméation de vapeur (A.II), le produit à soutirer est déjà sous forme de vapeur. L'avantage de la perméation de vapeur est que la membrane aura une durée de vie plus longue puisqu'elle n'est pas en contact direct avec le mélange réactionnel. Cependant, chaque cas est différent et la comparaison entre les deux techniques doit être réalisée pour chaque application.

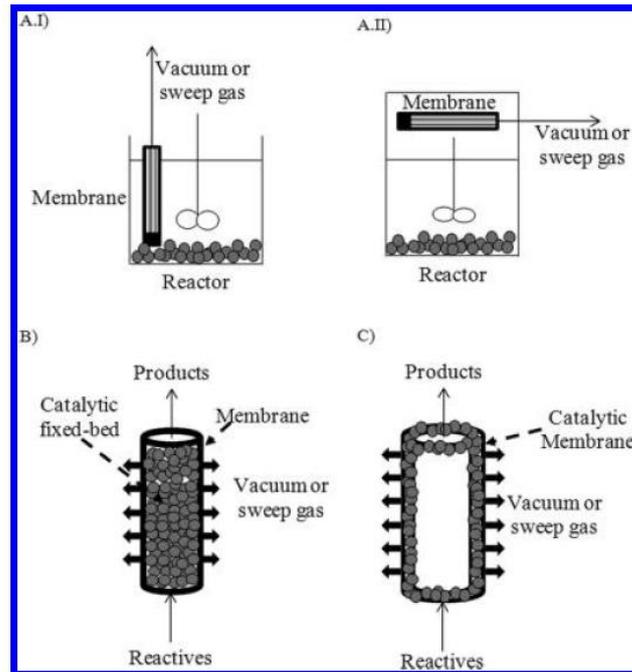


Figure III-18 : Les configurations possibles du catalyseur dans un réacteur membranaire. A) catalyseur en suspension dans le cas de la pervaporation (A.I) ou de la perméation de vapeur (A.II), B) lit catalytique, C) membrane catalytique (Diban et al., 2013)

L'application la plus développée de déplacement d'équilibre par pervaporation est la déshydratation de la réaction d'estérification. Les esters sont obtenus par la réaction d'un alcool et d'un acide carboxylique à l'aide d'un catalyseur homogène acide. Cette réaction est équilibrée et produit de l'eau comme sous-produit qui doit être enlevée pour améliorer les rendements et la sélectivité. Jyoti et al. font une comparaison des résultats obtenus dans la littérature sans et avec pervaporation (Jyoti et al., 2015). Dans tous les cas, la conversion est améliorée avec l'utilisation de la pervaporation. Le principal problème rencontré lors de l'utilisation de membranes sur ce système est la détérioration rapide de cette membrane à cause de l'acidité du mélange réactionnel due au catalyseur. Pour pallier ce problème, plusieurs solutions peuvent être appliquées comme la séparation des étapes de réaction et de pervaporation ou l'utilisation de catalyseurs hétérogènes.

L'utilisation simple d'une membrane de pervaporation ne permet pas d'augmenter suffisamment les rendements pour penser à une utilisation industrielle. Par contre, il est possible de coupler différentes méthodes de déshydratation. Uragami et al. ont par exemple utilisé un couplage de perméation de vapeur et d'utilisation de liquide ionique. Le liquide ionique a deux rôles dans ce cas : il catalyse la réaction et permet une première séparation de l'eau. La perméation de vapeur permet de séparer l'eau tout en évitant les inconvénients de la pervaporation c'est-à-dire le contact direct avec la solution acide (Uragami et al., 2012). Sur la Figure III-19, les conversions obtenues pour quatre cas différents avec ou sans utilisation de liquide ionique et de membrane de séparation sont détaillées. La conversion la plus intéressante correspond à l'utilisation des deux techniques de soutirage des molécules d'eau simultanément.

Run	H ₂ SO ₄ (ml)	[ABIM]TFSI (wt%)	EV method	Conversion (%)
1	0.1	None	None	15.3
2	0.1	None	PVA	24.5
3	0.1	20	None	32.2
4	0.1	20	PVA	41.7

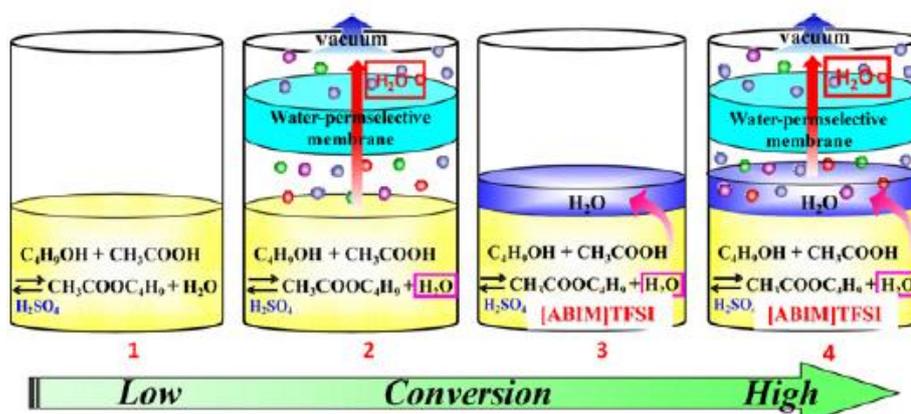


Figure III-19 : Conversions obtenues dans la synthèse d'acétate de butyle sous différentes conditions de réaction (Uragami et al., 2012)

D'autres applications moins développées sont à l'état de recherche notamment au niveau de la synthèse de carburants. La réaction de Fischer-Tropsch, l'estérification des acides gras insaturés pour obtenir du biodiesel ou la synthèse de méthanol et de diméthyléther à partir de CO₂ sont des réactions qui produisent des molécules d'eau et dont les rendements peuvent être améliorés par pervaporation (Diban et al., 2013b). Les meilleurs résultats pour la déshydratation de toutes ces réactions sont obtenus avec des membranes zéolitiques qui résistent le mieux aux conditions sévères de ces réactions (200-300 °C et 1-4 MPa). Cependant, le manque de reproductibilité dans la synthèse de ces membranes ne permet pas de les développer industriellement (Diban et al., 2013a).

Les résultats obtenus pour le déplacement de l'équilibre de la réaction d'estérification par pervaporation sont plutôt encourageants. De plus, la déshydratation des alcools (éthanol et méthanol)

semble être possible avec différentes membranes commerciales. Ces conclusions nous confortent dans l'idée que la pervaporation peut s'adapter à notre système pour améliorer les rendements en carbonates. Dans la prochaine partie, nous verrons quelles sont les données disponibles dans la littérature sur les déshydratations de notre milieu réactionnel c'est-à-dire l'alcool, le carbonate et l'eau avec présence de CO₂.

III.2.3. La déshydratation du milieu réactionnel

Le milieu réactionnel de la réaction de carbonatation est composé principalement d'alcool et de CO₂ n'ayant pas réagi ainsi que du carbonate et de l'eau produits. Il est nécessaire de connaître la faisabilité de la déshydratation par pervaporation de ce milieu réactionnel. A notre connaissance, aucun article ne traite de la pervaporation de ce mélange. Dans cette partie nous détaillerons les résultats trouvés pour le mélange ternaire liquide : alcool-carbonate-eau puis sur la présence de CO₂.

III.2.3.a. Le mélange ternaire

A notre connaissance, seul un article donne des résultats sur l'étude de la pervaporation du ternaire eau-méthanol-diméthylcarbonate (Won et al., 2002). Won et al. reportent des essais réalisés avec des membranes de chitosanes sur ce système. Différentes conditions ont été testées et les auteurs ont montré que cette membrane peut être utilisée pour la séparation du DMC et du méthanol ou pour la séparation de l'eau et du DMC. Les objectifs de cette pervaporation sont différents de notre cas. En effet, dans cet article le but est de purifier le DMC alors que nous souhaitons réaliser une déshydratation du mélange et donc enlever sélectivement l'eau. Il y a, en effet, de nombreuses recherches sur la séparation méthanol-DMC par pervaporation car ce mélange forme un azéotrope. Ces études pourraient également nous intéresser si nous voulons soutirer le DMC du milieu réactionnel à la place de l'eau, ce qui permettrait également de déplacer l'équilibre et donc potentiellement d'améliorer les rendements. Le Tableau III-4 recense les résultats obtenus pour trois articles différents sur des mélanges DMC/méthanol. Ces données sont intéressantes mais les sélectivités semblent pour l'instant trop faibles (<5) par rapport à des séparations alcool-eau où les sélectivités sont généralement supérieures à 1000. Nous n'avons donc pas choisi de séparer le carbonate plutôt que l'eau même si cette voie pourrait se développer dans le futur à condition d'améliorer les performances des membranes.

Tableau III-4. Résultats obtenus dans la littérature pour la séparation du méthanol et du DMC

Références	Nature des Membranes	Facteurs de séparation	Concentrations initiales de DMC	Températures
Wang et al., 2011a	PDMS (nano-silice/polydimethylsiloxane)	3,97	30 % massique	40 °C
Zhou et al., 2014	PDMS/PVDF (polyvinylidene fluoride)	3,95	28 % massique	40 °C
Vopička et al., 2017	PTMSP (poly[(trimethylsilyl)propyne])	4,20	40 % massique	40 °C

En 2015, Wang et al. ont travaillé sur deux membranes à base de zéolithe pour déshydrater le méthanol, le diméthyl éther et le DMC. Les expériences ont été effectuées sur les trois solvants séparément. Le facteur de séparation H₂O/DMC obtenu est très élevé (>1000) ce qui est plutôt positif (Wang et al., 2015). Les seuls cas où le mélange eau-carbonate-alcool est déshydraté par pervaporation sont les deux cas d'étude de la réaction associée à la pervaporation. Li et al. utilisent trois membranes différentes pour améliorer les conversions de méthanol (Li and Zhong, 2003). Ils s'intéressent alors directement aux résultats de la réaction et à l'amélioration des conversions mais aucune donnée n'est fournie concernant les performances des membranes pour enlever l'eau du milieu réactionnel. De même, Dibenedetto et al. associent la pervaporation à la réaction de carbonatation de l'éthanol et expliquent que des tests préliminaires ont été réalisés avec différentes membranes Sulzer (PERVAP 1211, 2011, 2255, 4101) sur le mélange eau-DEC-éthanol (Dibenedetto et al., 2012). Selon leurs résultats, la membrane PERVAP 1211 donne les meilleurs résultats même si le DEC commence à passer à travers la membrane à partir de 0,3 % dans le mélange. Avec une membrane en céramique de type Na-A, le DEC ne passe pas à travers la membrane. Même si les expériences ne sont pas détaillées, ces données sont les seules trouvées sur le ternaire éthanol-DEC-eau. Aucune donnée n'a été trouvée sur le ternaire 1,2-propanediol-propylène carbonate-eau. Les pervaporations pour réaliser des déshydratations des systèmes ternaires sont donc très peu nombreuses dans la littérature, une étude expérimentale est alors nécessaire pour vérifier que ce procédé de séparation peut s'adapter au système réactionnel.

III.2.3.b. La présence de CO₂

A notre connaissance aucune publication ne met en avant l'impact de la présence de CO₂ sur la déshydratation d'un alcool par pervaporation. Quelques publications donnent des résultats de perméabilité du CO₂ par rapport à d'autres gaz (Khan et al., 2011; Silva et al., 2005) ou par rapport à l'eau (Sijbesma et al., 2008). Les perméabilités sont différentes d'un article à un autre selon les conditions et les membranes utilisées. En ce qui concerne les articles travaillant sur l'association de la réaction et de la pervaporation, très peu de détails sont fournis. Dans leur simulation, Kuenen et al. ont choisi d'utiliser une sélectivité CO₂/H₂O de 1000 (Kuenen et al., 2016). Dans leurs expériences, Dibenedetto et al. expliquent que la présence de CO₂ diminue les performances de la membrane. Ils préfèrent donc séparer le CO₂ avant la pervaporation comme on peut le voir sur la Figure III-20 (Dibenedetto et al., 2012). Enfin, Li et al. mesurent des facteurs de séparation entre l'eau et le CO₂ entre 0,5 et 1,5 ce qui paraît très faible par rapport aux valeurs prises par Kuenen et al. (Li and Zhong, 2003). Il est donc important de réaliser des essais de déshydratation avec et sans CO₂, pour voir quel est l'impact de sa présence sur les flux et sur la sélectivité.

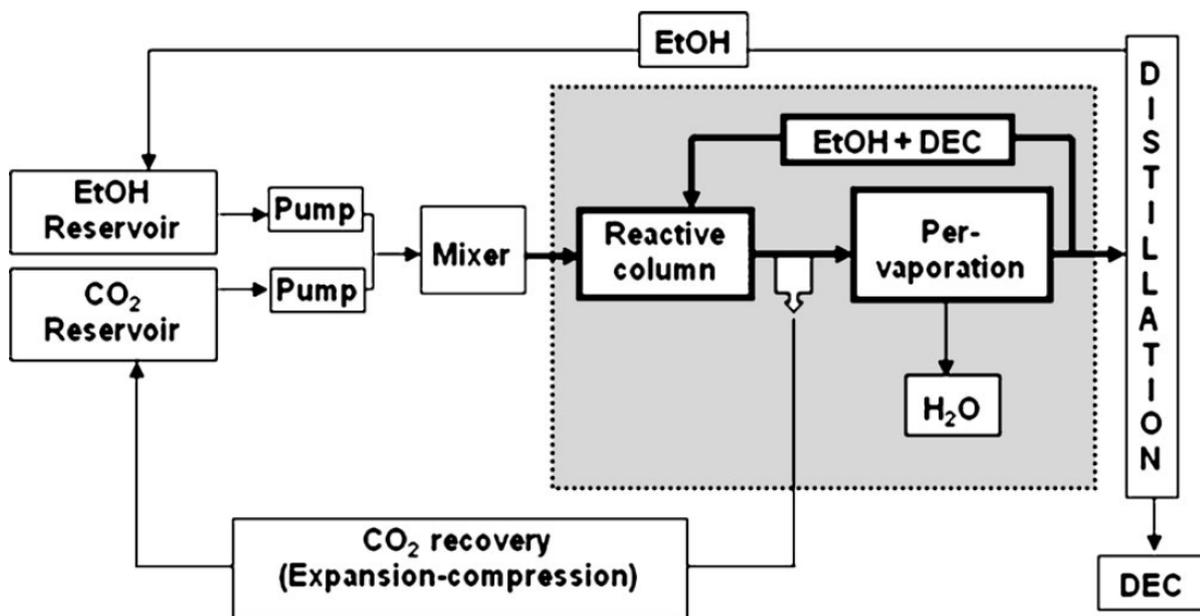


Figure III-20. Schéma du procédé utilisé pour combiner le réacteur et la pervaporation. (Dibenedetto et al., 2012)

III.2.3.c. Conclusion

La pervaporation est appliquée dans des cas similaires au nôtre. En effet, la déshydratation des alcools par pervaporation est très développée dans la littérature et industriellement et le déplacement d'équilibre par pervaporation est utilisé dans le cas des estérifications. Cependant, nous

manquons de données sur la déshydratation du milieu réactionnel de la réaction de carbonatation avec la présence de carbonates et de CO_2 . La réalisation d'expériences sur le système de pervaporation non combiné à la réaction est nécessaire pour vérifier que cette déshydratation peut convenir à notre cas d'étude. Dans les prochaines parties de ce chapitre, nous détaillerons donc les résultats des expériences réalisées sur un système de pervaporation seul sans réaction.

III.3. Matériels et méthodes

Dans cette partie, nous décrivons les dispositifs expérimentaux ainsi que les protocoles utilisés pour étudier l'influence de différents paramètres sur la pervaporation. Nous définirons également les paramètres calculés pour comparer les performances de la pervaporation des différentes expériences.

III.3.1. Choix des conditions opératoires

Le milieu réactionnel à déshydrater est constitué de quatre composés réactifs : l'alcool, le CO_2 , le carbonate et l'eau. L'étude de la déshydratation de ce mélange est donc assez complexe. Nous avons alors choisi de travailler en différentes étapes. Dans un premier temps, la pervaporation a été réalisée sans CO_2 avec des mélanges eau-éthanol afin de connaître l'influence de différentes conditions opératoires comme la température ou la teneur en eau. Nous avons également travaillé sur des ternaires alcool-carbonates-eau sans CO_2 . Pour toutes ces expériences, le mélange n'est pas sous pression. Nous avons ensuite changé de dispositif pour travailler sur l'influence de la pression et sur l'influence de la présence de CO_2 . Les deux dispositifs utilisés sont décrits dans la section suivante.

III.3.2. Dispositifs expérimentaux

Deux dispositifs ont été utilisés pour réaliser ces expériences. Le premier a permis d'étudier la déshydratation de solutions en l'absence de CO_2 (dispositif 1). L'influence de la pression et de la présence de CO_2 a été testée avec le deuxième dispositif (dispositif 2). La cellule de pervaporation et la membrane PERVAP 4100 (Sulzer) utilisées pour toutes les expériences ont été achetées chez Deltamem. La membrane 4100 en alcool polyvinylique a été choisie pour ses bonnes propriétés de déshydratation des composés organiques et plus spécifiquement de l'éthanol (Yave, 2018). La cellule de pervaporation est plane et composée de deux parties. Un fritté en acier inoxydable est placé dans une des deux parties de la cellule de pervaporation, la membrane est ensuite placée dessus. Les deux parties de la cellule sont ensuite fermées en utilisant un joint en EPDM pour assurer l'étanchéité entre les deux parties. La surface de la membrane est de $0,016 \text{ m}^2$.

III.3.2.a. Dispositif 1

Le dispositif 1 est schématisé sur la Figure III-21. Le mélange est placé dans un flacon de 1 L, il est agité magnétiquement et maintenu à température à l'aide d'un bain d'huile. La solution circule dans la boucle avec un débit de 444 mL/min grâce à une pompe à engrenages (ISMATEC ISM901). La cellule membranaire est placée dans une boîte calorifugée afin d'éviter les pertes de chaleur. Elle est également chauffée à l'aide d'un cordon chauffant pour maintenir la température tout au long de l'expérience. Deux thermomètres sont placés à l'entrée et à la sortie de la cellule membranaire. La partie aval de la membrane est maintenue sous un vide de 1 mbar à l'aide d'une pompe à vide à palettes. Le perméat est récupéré dans l'un ou l'autre des deux pièges à vide disposés en parallèle et plongés dans l'azote liquide. Les deux pièges à vide en parallèle nous permettent de récupérer le perméat au cours d'une expérience en maintenant le vide sur la partie aval de la membrane dans le deuxième circuit de vide.

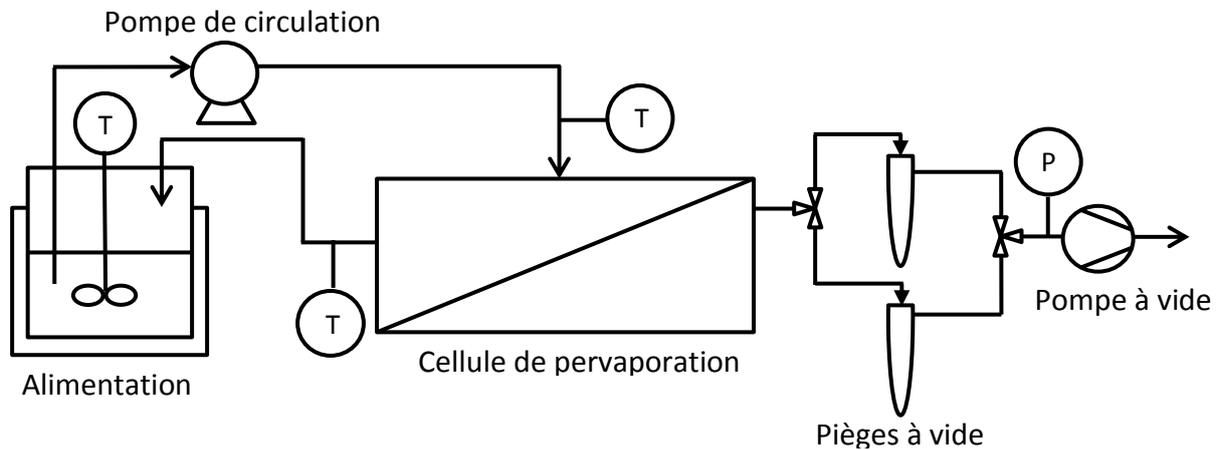


Figure III-21. Schéma du dispositif 1

Au cours d'une expérience classique, l'alimentation est d'abord chauffée à la température voulue et le cordon chauffant de la cellule de pervaporation est allumé. La circulation démarre et le perméat est récupéré dans un premier piège à vide. Au bout d'environ 1 h, la température de la cellule se stabilise, l'état stationnaire est atteint. A partir de ce moment, nous considérons que l'expérience commence et le perméat est récupéré dans le second piège à vide. Au cours de l'expérience, il est possible de changer de circuit de vide pour récupérer le perméat. A la fin de l'expérience, la circulation est arrêtée, l'alimentation et la cellule membranaire sont refroidies. Le perméat et l'alimentation sont ensuite pesés et analysés. La cellule membranaire est vidée et nettoyée au maximum en faisant circuler de l'azote sur la partie amont.

III.3.2.b. Dispositif 2

Le dispositif 2 est schématisé sur la Figure III-22. La cellule membranaire, la membrane et le

Le système de récupération du perméat est le même que dans le dispositif 1. La différence est que nous souhaitons ajouter du CO₂ dans l'alimentation, le contenant de l'alimentation doit résister à une pression similaire à celle utilisée lors des réactions. Nous avons donc choisi d'utiliser directement le réacteur décrit dans la partie II. Nous l'avons adapté pour intégrer une entrée de CO₂ raccordée à une bouteille et une entrée et une sortie liquide pour permettre la circulation sur la membrane. La pression en amont de la membrane 4100, ne doit pas excéder 4 bar au risque d'altérer son fonctionnement, comme indiqué par le fournisseur. Un détendeur a donc été placé entre le réacteur et la cellule membranaire. La pression est contrôlée visuellement à l'aide d'un manomètre. La pompe de circulation haute pression à piston Eldex permet de réinjecter le liquide sous pression dans le réacteur. Une vanne de prélèvement a été placée après la cellule membranaire. Les tuyaux de circulation entre le réacteur et la cellule de pervaporation sont maintenus en température à l'aide d'un cordon chauffant. Comme dans le dispositif 1, un cordon chauffant permet également de maintenir la température dans la cellule membranaire.

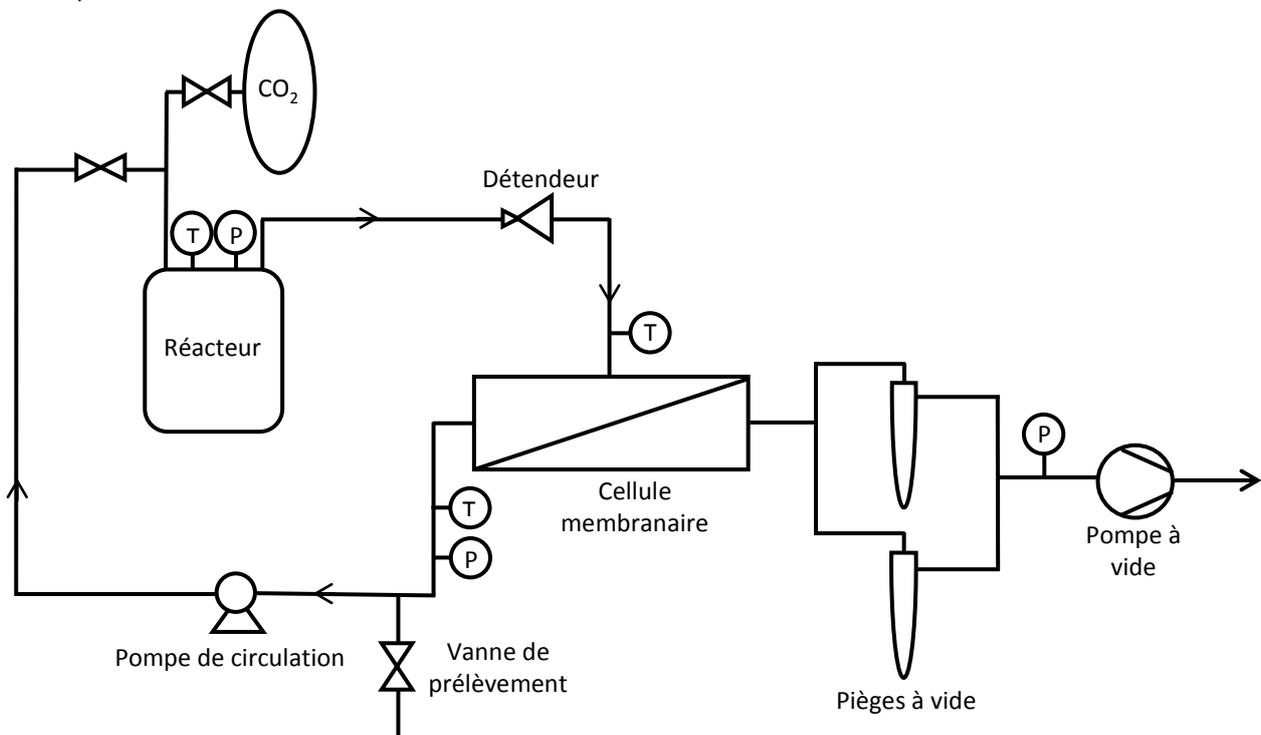


Figure III-22. Schéma du dispositif 2

Pour une expérience classique, la solution d'alimentation est placée dans le réacteur. Le CO₂ est ensuite ajouté à température ambiante. Plusieurs ajouts sont réalisés jusqu'à obtenir la pression voulue dans le réacteur une fois le CO₂ absorbé. La température est ensuite augmentée dans le réacteur et les cordons chauffants sont mis en fonctionnement. Une fois que le système est à la température souhaitée, la circulation est mise en route. Plusieurs prélèvements sont ensuite réalisés au cours de l'expérience.

III.3.2.c. Produits chimiques et analyses

Les expériences de pervaporation ont été réalisées sur trois milieux réactionnels principaux : la carbonatation du méthanol, de l'éthanol et du 1,2-propanediol (1,2-PPD). Ces trois réactifs ont été choisis pour l'intérêt des produits synthétisés : le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC) et le carbonate de propylène (PC). Le DMC fait l'objet de nombreuses recherches car il peut servir de base pour synthétiser des carbonates plus complexes. Le DEC est moins étudié mais ses propriétés sont également très recherchées. De plus, comme nous l'avons vu dans la partie III.2.2.b, la déshydratation de l'éthanol est bien connue contrairement à celle du méthanol. L'étude du carbonate de propylène permet de vérifier que la synthèse de carbonates cycliques est également possible par cette méthode. Les alcools et le CO₂ utilisés sont les mêmes que dans la partie II (Tableau II-5). Les provenances et les puretés des carbonates sont données dans le Tableau III-5. Aucune méthode de purification n'a été utilisée.

Tableau III-5. Sources et puretés des carbonates utilisés

Nom	CAS	Source	Pureté (fraction volumique)
Carbonate de diméthyle (DMC)	616-38-6	Alfa Aesar	0,99
Carbonate de diéthyle (DEC)	105-58-8	Alfa Aesar	0,99
Carbonate de propylène (PC)	108-32-7	Sigma Aldrich	0,99

Les méthodes d'analyses sont les mêmes que pour les analyses des concentrations dans le cas des réactions dans la partie II.1.3.c. La quantité d'eau dans la solution initiale est analysée avec la méthode Karl-Fischer à l'aide du titreux coulométrique Metrohm 899 coulometer, avec une précision de 10 %. Pour le perméat, le titre massique en eau est déterminé avec la méthode Karl-Fischer volumétrique à l'aide du titreux Metrohm 870 KF Titrino plus, avec une précision de 2 %. Les concentrations en alcools et en carbonates sont analysées par chromatographie gazeuse avec détection FID. Pour les expériences avec l'éthanol et le DEC, 100 µL de perméat sont dilués dans 10 mL de méthanol avec 100 µL d'hexanol comme étalon interne. Les courbes de calibration de l'éthanol et du DEC sont données sur la Figure II-24 et celles pour le 1,2-propanediol et le PC sur la Figure II-47. Pour les expériences avec le méthanol, la méthode de dilution est la même mais le solvant utilisé est l'éthanol. Les courbes de calibration sont données dans la Figure III-23.

Les analyses de l'eau par méthode Karl-Fischer et celles de l'alcool et du carbonate par chromatographie gazeuse ont donné des bilans massiques cohérents à 5 % près. Dans certains cas où la masse de perméat récupérée n'est pas suffisante pour effectuer les deux analyses, seule l'analyse

par chromatographie est réalisée, la concentration en eau est alors calculée connaissant celles d'alcool et de carbonate.

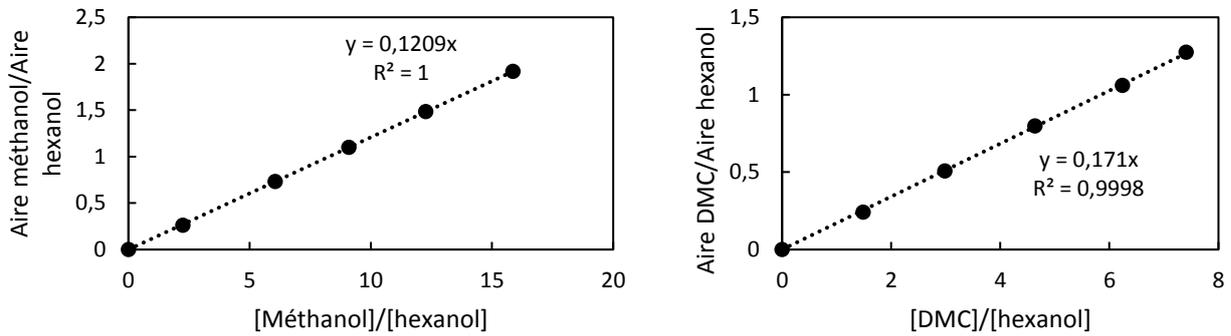


Figure III-23. Droites d'étalonnage de la chromatographie gazeuse pour le méthanol à gauche et pour le DMC à droite

III.3.3. Calculs des flux, sélectivités et perméances d'un mélange

Le flux correspond à la masse de produit ayant traversé la membrane par unité de surface et de temps. Le calcul de ces flux se fait grâce à l'Eq III-2 où m_i correspond à la masse de produit i récupéré dans le perméat (g), A est l'aire de la membrane (m^2) et t représente le temps de l'expérience (h). Le flux J_i s'exprime en $g/h/m^2$. Il est alors possible de calculer des flux partiels pour chaque espèce mais également des flux totaux qui correspondent à la masse totale de perméat récupéré.

$$J_i = \frac{m_i}{A \times t} \quad \text{Eq III-2}$$

La sélectivité donne des informations sur la qualité de séparation des produits par pervaporation. Plus ce facteur est élevé, plus la membrane est sélective au produit que nous voulons transférer. La sélectivité peut se calculer avec deux équations différentes (Eq III-3 et Eq III-4). Elle permet toujours de comparer la concentration du produit préférentiellement transféré dans le perméat par rapport à celle de l'alimentation. ω_A représente le titre massique du composé A préférentiellement transféré dans le perméat. Dans notre cas il s'agit de l'eau. B représente un autre composé comme l'alcool ou le carbonate. La sélectivité α de l'Eq III-4 permet alors de calculer une sélectivité par rapport à un des autres composés. Les sélectivités utilisées dans cette thèse seront toujours calculées à partir de cette équation.

$$\beta = \frac{\omega_A \text{ perméat}}{\omega_A \text{ alim}} \quad \text{Eq III-3}$$

$$\alpha = \frac{\omega_A \text{ perméat} / \omega_B \text{ perméat}}{\omega_A \text{ alim} / \omega_B \text{ alim}} \quad \text{Eq III-4}$$

En appliquant le modèle de solution-diffusion, le flux peut être exprimé par un produit de deux termes (Eq III-5) (Baker et al., 2010). Le premier terme représente les propriétés intrinsèques de la membrane qui incluent la perméance Pe/l . l correspond à l'épaisseur de la membrane et Pe représente la perméabilité de la membrane qui est le produit de la coefficient de diffusion D_i et du coefficient de sorption K_i du composé i . Le deuxième terme représente le gradient d'activité qui est la force motrice du transfert. Il correspond à la différence de pression partielle entre l'amont et l'aval de la membrane (alimentation et perméat).

$$j_i = \frac{D_i K_i}{l} (p_{i,alim} - p_{i,perméat}) = \frac{Pe_i}{l} (p_{i,alim} - p_{i,perméat}) \quad \text{Eq III-5}$$

Les pressions partielles de chaque constituant dans l'alimentation $p_{i,alim}$ et dans le perméat $p_{i,perméat}$ peuvent être calculées avec les Eq III-6 et Eq III-7. $x_{i,alim}$ représente le titre molaire du composé i dans l'alimentation, p_i^{sat} est sa pression de vapeur saturante et γ_i représente son coefficient d'activité. Dans le cas du perméat, $y_{i,perméat}$ et $p_{perméat}$ représentent respectivement le titre molaire du composé i et la pression totale du perméat.

$$p_{i,alim} = \gamma_i x_{i,alim} p_i^{sat} \quad \text{Eq III-6}$$

$$p_{i,perméat} = y_{i,perméat} p_{perméat} \quad \text{Eq III-7}$$

La perméance de la membrane peut être calculée en utilisant l'Eq III-8. j_i représente le flux molaire en $\text{m}^3(\text{STP})/\text{m}^2\text{s}$. Il est calculé avec l'Eq III-9 où v_i^G est le volume molaire du gaz i ($0,0224 \text{ m}^3(\text{STP})/\text{mol}$) et M_i est la masse molaire du composé i . Dans ce cas, la perméance Pe_i/l est exprimée en gpu (gas permeation unit, $1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{s}/\text{kPa} = 1,33 \cdot 10^8 \text{ gpu}$). Cette unité permet de comparer facilement les perméances de différentes membranes.

$$\frac{Pe_i}{l} = \frac{j_i}{p_{i \text{ alim}} - p_{i \text{ perméat}}} \quad \text{Eq III-8}$$

$$j_i = J_i \frac{v_i^G}{M_i} \quad \text{Eq III-9}$$

Les coefficients d'activités ont été calculés en utilisant la méthode NRTL (Renon and Prausnitz, 1968). Les coefficients NRTL utilisés sont donnés dans les tableaux Tableau III-6 à Tableau III-8. Les sources sont indiquées dans la dernière colonne. Dans certains cas, nous avons utilisé directement les données proposées par Aspen Plus, pour la méthode NRTL. Nous avons alors vérifié les résultats avec des données de la littérature en effectuant une évaluation grâce au logiciel Aspen. Lorsque les données n'étaient pas proposées par Aspen, des régressions ont été réalisées à partir de données de la littérature. Pour le binaire DMC-eau et PC-eau, nous avons utilisé directement des données trouvées dans des articles, les régressions sur Aspen ne donnant pas de résultats satisfaisants.

Tableau III-6. Coefficients NRTL modifiés utilisés pour le ternaire Ethanol (1), DEC (2), Eau (3)

Ethanol-DEC	a₁₂	a₂₁	b₁₂	b₂₁	α	Régression à partir des résultats de Rodríguez et al., 2003
	14,71	-4,63	-4700	1538	0,3	
Ethanol-eau	a₁₃	a₃₁	b₁₃	b₃₁	α	Données Aspen vérifiées avec les résultats de Lai et al., 2014 et Li et al., 2012
	-0,8	3,458	246,2	-586	0,3	
DEC-eau	a₂₃	a₃₂	b₂₃	b₃₂	α	Régression à partir des résultats de Arango and Villa, 2013
	27,13	30,92	-9101	-10000	0,3	

Tableau III-7. Coefficients NRTL modifiés utilisés pour le ternaire Méthanol (1), DMC (2), Eau (3)

Méthanol-DMC	a₁₂	a₂₁	b₁₂	b₂₁	α	Régression à partir des résultats de Li et al., 2014
	1,467	-1,360	-99,02	529,5	0,3	
Méthanol-eau	a₁₃	a₃₁	b₁₃	b₃₁	α	Données Aspen vérifiées avec les résultats de Yang et al., 2011
	-0,693	2,732	173,0	-617,3	0,3	
DMC-eau	A₂₃	A₃₂			α	Données de de la Torre et al., 2006
	509,2	10370			0,2	

Tableau III-8. Coefficients NRTL modifiés utilisés pour le ternaire 1,2-propanediol (1), PC (2), Eau (3)

1,2-PPD - PC	a₁₂	a₂₁	b₁₂	b₂₁	α	Régression à partir des résultats de Mathuni et al., 2011
	-0,310	3,072	630,8	-1147	0,3	
1,2-PPD - eau	a₁₃	a₃₁	b₁₃	b₃₁	α	Données Aspen vérifiées avec les résultats de Cui et al., 1994
	0	0	467,9	-300,6	0,3	
PC-eau	a₂₃	a₃₂	b₂₃	b₃₂	α	Données de Chernyak, 2008
	-3,589	3,181	1492	-87,12	0,4	

Les calculs des coefficients d'activités se font ensuite grâce à l'équation NRTL donnée dans l'Eq III-10. Dans le cas du binaire DMC-eau, la relation donnée dans l'article est utilisée : $\tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{RT}$ (de la Torre et al., 2006).

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right)$$

$$G_{ij} = \exp(-c_{ij} \tau_{ij}) \quad G_{ii} = 1 \quad \text{Eq III-10}$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad \tau_{ii} = 0$$

Les pressions de vapeur saturante sont calculées avec la loi d'Antoine. Les coefficients d'Antoine utilisés pour l'éthanol, le méthanol et le 1,2-propanediol sont donnés dans le Tableau II-7. Les coefficients pour les autres composés sont donnés dans le Tableau III-9.

Tableau III-9. Coefficients d'Antoine utilisés pour calculer les pressions de vapeur saturante de l'eau, du DEC, du DMC et du PC

	Température (K)	A	B	C	Références
Eau ^a	334-363	5,0768	1659,8	-45,62	Bridgeman and Aldrich, 1964
DEC ^b	340-398	14,345	3175,9	-71,04	Li et al., 2009
DMC ^b	314-362	14,570	3038,1	-56,74	Li et al., 2009
PC ^b	298-363	17,034	6202,6	-45,62	Nasirzadeh et al., 2005

$$^a \log P^{sat} = A - \frac{B}{T+C} \text{ avec } P^{sat} \text{ en bar et } T \text{ en K}$$

$$^b \ln P^{sat} = A - \frac{B}{T+C} \text{ avec } P^{sat} \text{ en kPa et } T \text{ en K}$$

III.4. Déshydratation éthanol-eau

Le titre massique en eau au cours d'une réaction est inférieur à 0,3 %. La déshydratation d'une solution à une aussi faible teneur en eau n'est quasiment pas étudiée dans la littérature. Nous avons alors réalisé des études préliminaires pour comprendre le comportement de la membrane face à ces faibles concentrations d'eau. Un mélange éthanol-eau a été utilisé pour tester l'influence de la température, de la concentration initiale en eau et de la pression au-dessus de la membrane.

III.4.1. Influence de la température

Les résultats présentés dans cette partie concernant l'influence de la température sur la pervaporation ont fait l'objet d'un article (Décultot et al., 2019b). Comme nous l'avons vu dans la partie III.2.1.b, la température peut avoir une influence très forte sur la déshydratation par pervaporation. Les flux à travers la membrane peuvent alors suivre une loi d'Arrhenius (Eq III-1). Pour bien comprendre le comportement de la membrane que nous avons choisi d'étudier (PERVAP 4100), nous avons effectué cinq expériences de déshydratation d'une solution éthanol-eau en utilisant le dispositif 1 à différentes températures. Les conditions opératoires de ces expériences sont données dans le Tableau III-10.

Tableau III-10. Conditions expérimentales des déshydratations de solutions eau-éthanol réalisées en faisant varier la température

Noms	Température membrane (K)	Durée de l'expérience (h)	Titre massique en eau initial (%)
PV1	340	16	0,33
PV2	345	16	0,34
PV3	350	16	0,33
PV4	355	16	0,33
PV5	360	16	0,34

Dans le Tableau III-11, les masses et les titres massiques en eau sont donnés pour chaque expérience. La masse totale initiale correspond à la masse de l'alimentation initiale. Les titres massiques en eau initial et final correspondent au titre massique de la solution d'alimentation avant et après l'expérience. Elles sont analysées avec la méthode Karl Fischer coulométrique avec une incertitude de 10 %. La concentration en éthanol dans le perméat est analysée par chromatographie gazeuse avec une incertitude de 4 %. Nous considérons que le reste de la solution est constitué

uniquement d'eau. L'incertitude sur la masse de perméat est de 0,04 g. Le bilan massique est vérifié en utilisant l'Eq III-11.

$$\% \text{ écart} = \frac{(m_{\text{eau initiale}} - m_{\text{eau finale alimentation}} - m_{\text{eau perméat}})}{m_{\text{eau initiale}}} \quad \text{Eq III-11}$$

Tableau III-11. Vérification du bilan massique en eau des expériences PV1 à PV5

Noms	T (K)	Masse totale initiale (g)	Masse de perméat (g)	Titre massique en eau initial (%)	Titre massique en eau final (%)	Titre massique en eau dans le perméat (%)	% écart
PV1	340	763	0,95	0,33	0,22	75	5,3
PV2	345	792	1,37	0,34	0,21	76	-0,3
PV3	350	788	1,72	0,33	0,17	71	1,7
PV4	355	757	2,15	0,33	0,17	62	-4,7
PV5	360	751	2,6	0,34	0,12	65	-1,3

Malgré les différentes techniques d'analyses utilisées et les incertitudes, les bilans massiques en eau sont réalisés avec un écart inférieur à 6 %. L'analyse par chromatographie du perméat semble donc cohérente. Du point de vue des résultats, plus la température augmente, plus la masse de perméat récupéré est élevée. De plus, le titre massique en eau dans le perméat semble diminuer quand la température augmente. La température a une influence sur la sélectivité de la membrane. Nous pouvons effectivement constater ces tendances sur les flux et les sélectivités donnés dans le Tableau III-12 et représentés sur la Figure III-24. En augmentant de 20 K, le flux total a plus que doublé en passant de 3,7 à 9,7 g/h/m². Les flux d'eau et d'éthanol ont également augmenté. Cependant, la baisse de la teneur en eau dans le perméat induit une baisse de la sélectivité lorsque la température augmente. L'incertitude sur la sélectivité est assez élevée (11 %) à cause de l'incertitude élevée du titre massique en eau initial (10 %).

Tableau III-12. Flux et sélectivités obtenus pour les expériences PV1 à PV5

Noms	T (K)	Flux total (g/h/m ²)	Flux d'eau (g/h/m ²)	Flux d'éthanol (g/h/m ²)	Sélectivité
PV1	340	3,7 (±4,2 %)	2,8 (±5,2 %)	0,9 (±5,2 %)	1070 (±11 %)
PV2	345	5,5 (±2,9 %)	4,2 (±4,2 %)	1,3 (±4,2 %)	1150 (±11 %)
PV3	350	6,8 (±2,3 %)	4,8 (±3,8 %)	2,0 (±3,8 %)	970 (±11 %)
PV4	355	8,1 (±1,9 %)	5,1 (±2,5 %)	3,1 (±2,5 %)	650 (±11 %)
PV5	360	9,7 (±1,5 %)	6,3 (±3,4 %)	3,4 (±3,4 %)	810 (±11 %)

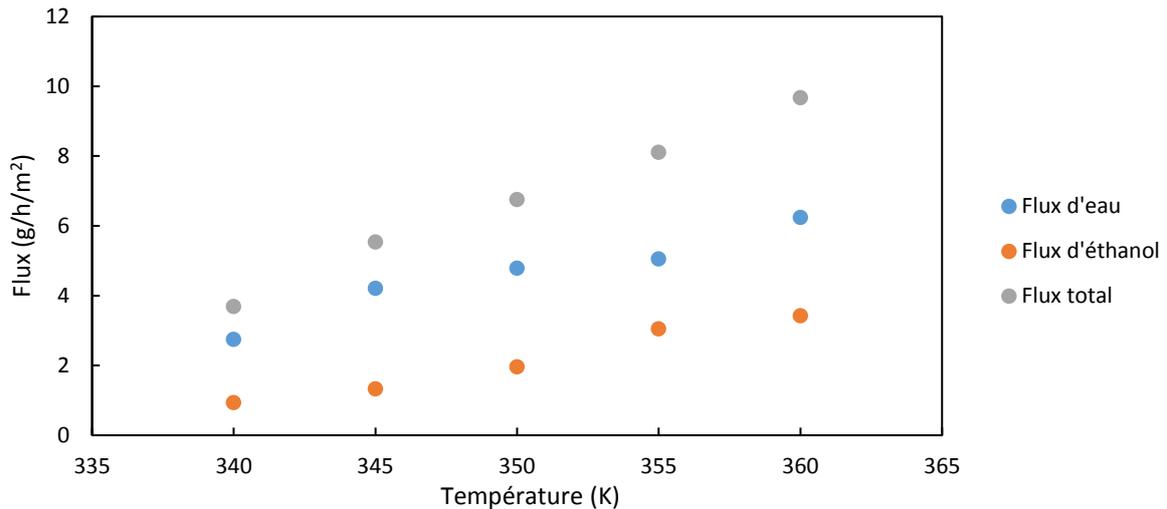


Figure III-24. Influence de la température sur le flux total et sur les flux d'eau et d'éthanol pour les expériences PV1 à PV5

Les flux et les sélectivités de nos expériences sont assez faibles par rapport à ce qui est habituellement obtenu dans le cadre de la déshydratation du mélange eau-éthanol avec cette membrane (Yave, 2018). Cette différence vient principalement du titre massique en eau initial. En effet, nous travaillons avec des teneurs en eau très faibles par rapport à celles étudiées dans la littérature. La plupart des auteurs travaillent sur le mélange azéotropique eau-éthanol, soit à environ 5 % massique d'eau. Dans notre cas, nous souhaitons travailler avec des titres massiques inférieurs à 0,3 % qui correspondent aux teneurs obtenues au cours de la réaction. Le comportement des membranes dans cette gamme de concentration est donc méconnu.

Sur la Figure III-25, le logarithme des flux d'eau et d'éthanol en fonction de l'inverse de la température est tracé. Deux droites sont obtenues, ce qui est concordant avec la loi d'Arrhenius. Les pentes de ces droites nous donnent l'opposé de l'énergie d'activation divisé par R, la constante des

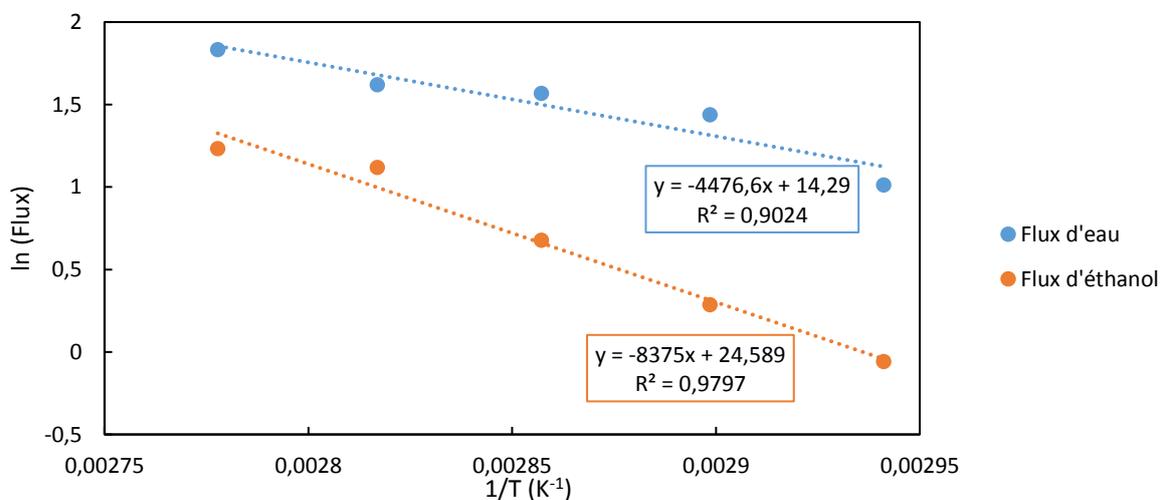


Figure III-25. Logarithme des flux d'eau et d'éthanol en fonction de l'inverse de la température

gaz parfaits. L'énergie d'activation de l'eau est alors plus faible (37 kJ/mol) que celle de l'éthanol (69 kJ/mol). Cette différence d'énergie d'activation explique la diminution du titre massique en eau obtenu dans le perméat quand la température augmente.

La Figure III-26 représente la perméance et le gradient de pression de l'eau et de l'éthanol pour les 5 expériences. Nous pouvons constater que pour l'eau et l'éthanol, le gradient de pression augmente avec la température ce qui semble logique puisque la pression partielle de chaque composant augmente avec la température. Le gradient de pression de l'éthanol est 100 fois plus grand que celui de l'eau essentiellement à cause de la faible teneur en eau dans l'alimentation. Cependant, la perméance est 1000 fois plus grande pour l'eau que pour l'éthanol ce qui confirme que la membrane a une très bonne sélectivité pour l'eau. La perméance ne semble pas être influencée par la température. En effet, la perméance de l'eau est quasiment constante et celle de l'éthanol augmente légèrement. Comme la température ne semble pas influencer sur les propriétés intrinsèques de la

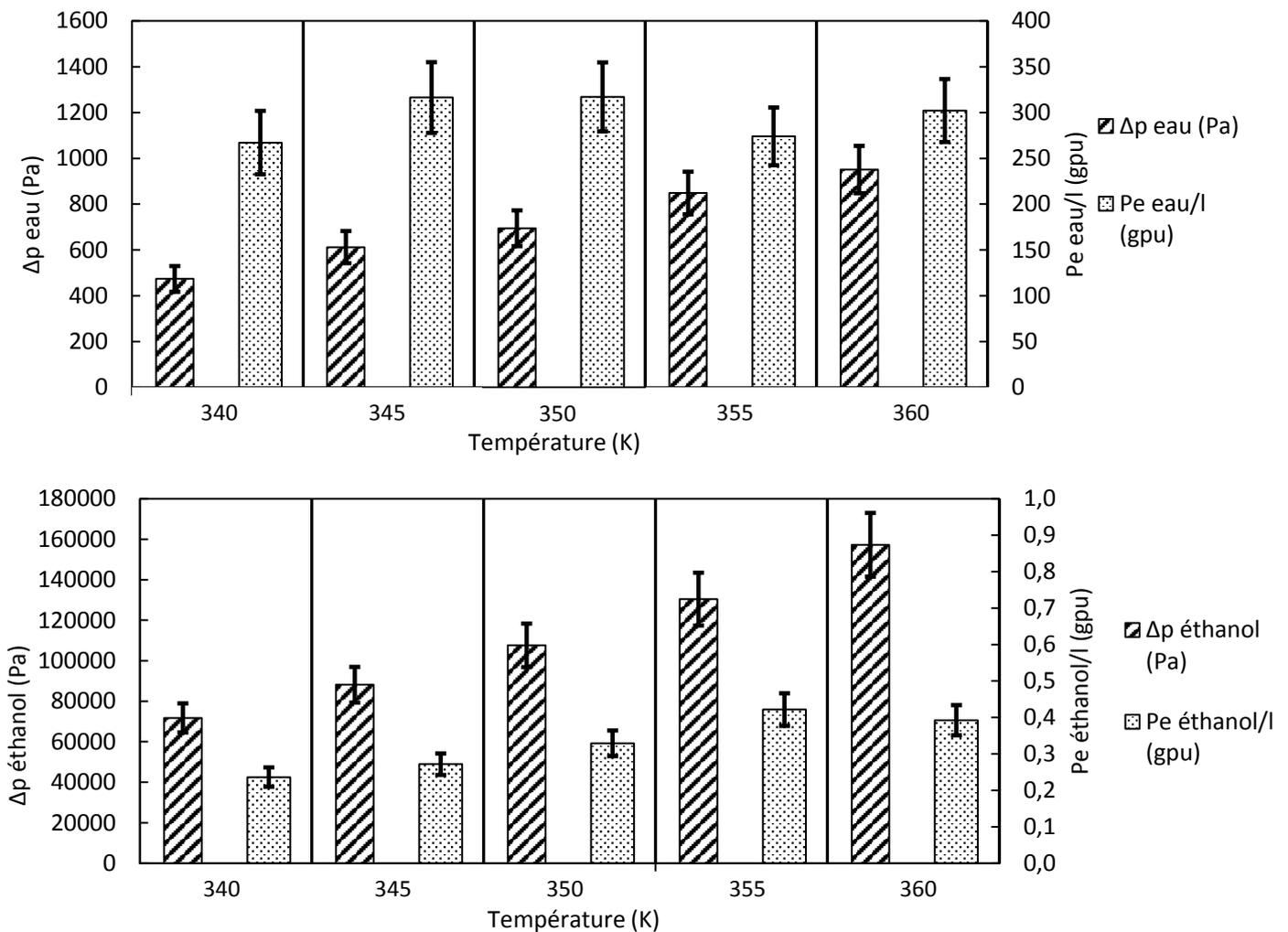


Figure III-26. Perméances et différences de pressions entre l'alimentation et le perméat pour l'eau (en haut) et l'éthanol (en bas) pour les expériences PV1 à PV5

membrane, l'évolution des flux en fonction de la température est liée à l'augmentation du gradient de pression sur cette gamme de température.

III.4.2. Influence de la concentration en eau

Deux expériences de pervaporation de solutions éthanol-eau ont été réalisées sur une longue période. Les titres massiques en eau initiaux sont 0,16 % (PV6) et 0,043 % (PV7). L'objectif de ces expériences est de vérifier si la membrane est capable de déshydrater des solutions à très faible teneur en eau. Ces expériences ont été réalisées avec le dispositif 1 (Figure III-21) à une température de 360 K. Le Tableau III-13 donne les titres massiques en eau obtenus dans la boucle de circulation et dans le perméat au cours des deux expériences. Pour chaque étape, l'expérience est arrêtée, la solution de la boucle de circulation et le perméat sont alors pesés et analysés. Les teneurs en eau dans l'alimentation baissent régulièrement au cours des expériences, cependant cette décroissance n'est pas linéaire. En effet, la concentration en eau dans le perméat diminue également au cours du temps, elle est dépendante de la concentration en eau dans l'alimentation.

Tableau III-13. Titres massiques en eau dans l'alimentation et dans le perméat pour les déshydratations PV6 et PV7 réalisées à 360 K

Nom	Durée de l'expérience (h)	Titre massique d'eau dans l'alimentation (%)	Titre massique d'eau dans le perméat (%)
PV6	0	0,162	
	3,75	0,120	86,6
	7,33	0,092	88,7
	14,33	0,066	74,1
	22,33	0,047	63,7
	37,42	0,031	51,3
PV7	0	0,043	
	15,08	0,026	37,7
	24,75	0,016	33,4
	40,75	0,012	21,3
	68,75	0,009	14,5

La Figure III-27 représente les flux en fonction du titre massique en eau dans la boucle de circulation. Le flux total et le flux d'eau dépendent de la teneur en eau dans l'alimentation avec une nette diminution des deux flux lorsque la teneur en eau diminue. Cependant, le flux d'éthanol semble être indépendant de la concentration dans l'alimentation. Le flux d'eau diminue au cours de l'expérience alors que le flux d'éthanol est constant ce qui fait baisser le flux total et la teneur en eau dans le perméat.

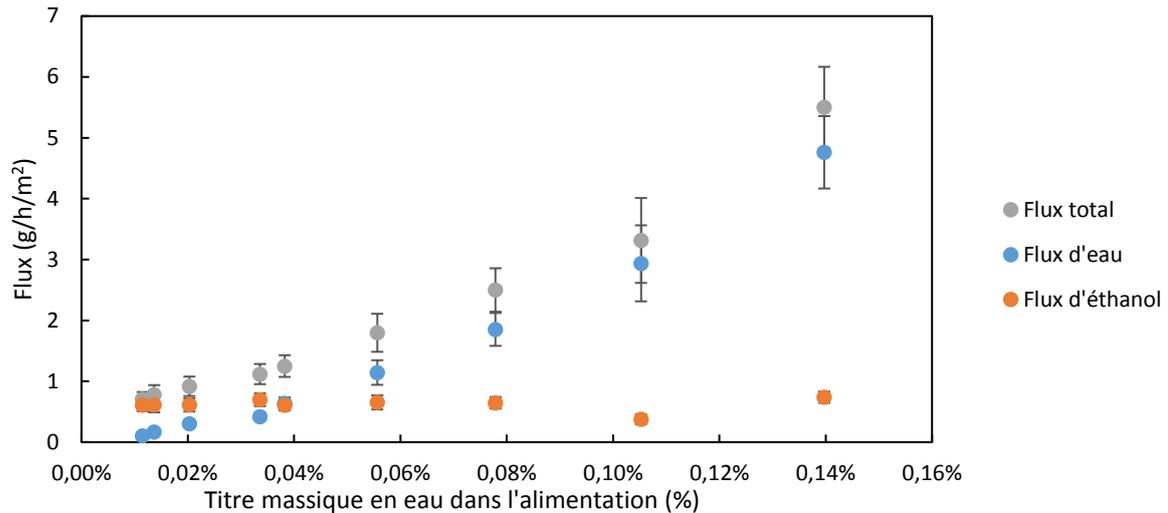


Figure III-27. Evolution temporelle du flux total, du flux d'eau et du flux d'éthanol obtenus au cours des déshydratations PV6 et PV7

Les gradients de pression et les perméances de l'eau et de l'éthanol ont été calculés pour chaque point des deux expériences et représentés sur la Figure III-28. Les incertitudes sont assez élevées car la masse de perméat récupéré est très faible et les titres massiques en eau dans l'alimentation ont une incertitude de 10 %. Le gradient de pression de l'eau augmente avec la teneur en eau dans l'alimentation. La perméance de l'eau se situe entre 300 et 500 gpu ce qui correspond à ce que nous avons obtenu pour les tests de l'influence de la température (Figure III-26). L'incertitude élevée sur ces valeurs ne nous permet pas de conclure sur une tendance possible de variation de la perméance. La baisse du flux d'eau au cours des expériences semble principalement due à la baisse du gradient de pression liée à la diminution de la teneur en eau dans l'alimentation. Pour l'éthanol, le

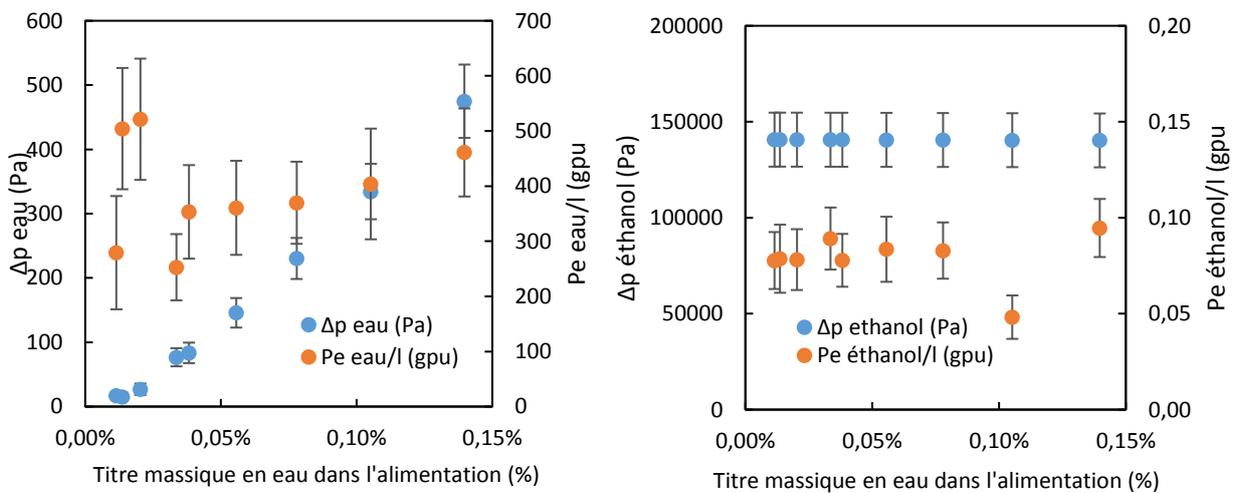


Figure III-28. Gradients de pression et perméances de l'eau (à gauche) et de l'éthanol (à droite) pour les expériences PV6 et PV7

gradient de pression très élevé reste quasiment constant et les perméances également, ce qui est cohérent avec le flux d'éthanol constant obtenu au cours des expériences.

III.4.3. Influence de la pression amont de la membrane

La réaction d'étude se déroule à pression élevée, de 20 à 60 bar, une étude de l'influence de la pression en amont de la membrane a donc été nécessaire. D'après les caractéristiques du fournisseur de la membrane PERVAP 4100, il est important de ne pas dépasser 4 bar absolu au-dessus de la membrane au risque de la détériorer. Nous avons donc testé des pressions au-dessus de la membrane entre 1 et 4 bar. Pour ce faire, le dispositif 2 a été utilisé. Dans ce cas, environ 80 mL d'une solution éthanol-eau à 0,38 % massique d'eau initiale ont été ajoutés dans le réacteur de 100 mL. Le volume de l'alimentation est 10 fois plus petit que pour le cas de PV6 et PV7. La température dans le réacteur est de 398 K, ce qui correspond à la température utilisée classiquement pour les réactions. La température dans la cellule membranaire est de 353 K. La pression est fixée dans le réacteur à environ 5,5 bar en ajoutant du CO₂. Une fois que toutes les températures sont stables, la circulation de la solution démarre et la pression au-dessus de la membrane est fixée grâce au détendeur. Des prélèvements sont alors réalisés régulièrement au cours des expériences afin de calculer les flux d'eau. Le perméat n'est récupéré qu'à la fin de l'expérience car la quantité est trop faible pour l'analyser au cours de l'expérience. Trois expériences ont ainsi été réalisées à 1,5 ; 3,3 et 4,0 bar, les conditions sont données dans le Tableau III-14.

Tableau III-14. Conditions des expériences PV8, PV9 et PV10 réalisées à 353 K

Nom	Durée de l'expérience (h)	Titre massique en eau initiale (%)	Pression réacteur (bar)	Pression au-dessus de la membrane (bar)
PV8	7	0,389	5,7	1,5
PV9	7	0,386	5,2	3,3
PV10	7	0,403	5,7	4,0

L'évolution du titre massique en eau au cours des trois expériences est donnée sur la Figure III-29. La déshydratation est beaucoup plus rapide que dans le cas de PV6 et PV7 où le volume était 10 fois plus grand. Les trois déshydratations donnent des résultats très similaires avec un titre massique en eau obtenu au bout de 7 h compris entre 0,02 % et 0,035 %. La pression en amont ne semble donc pas avoir d'impact sur la déshydratation.

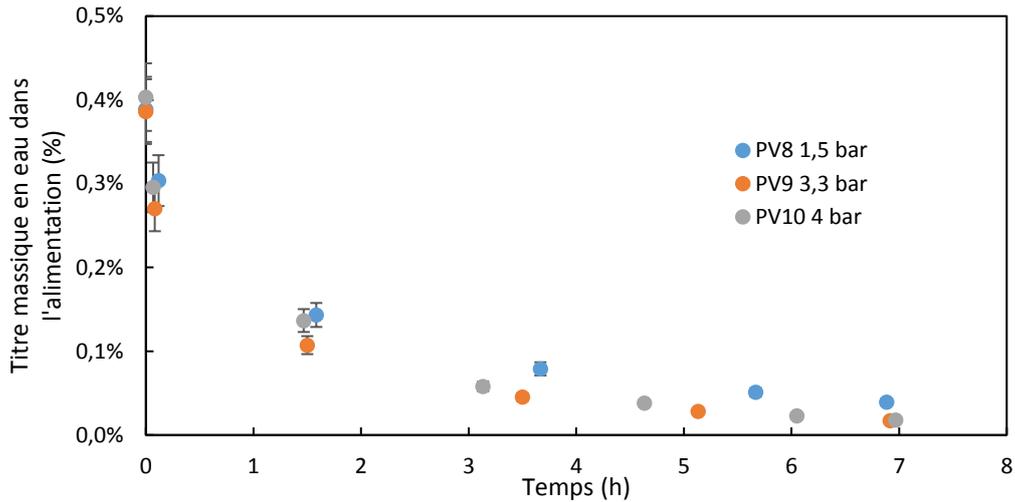


Figure III-29. Evolution du titre massique en eau dans l'alimentation en fonction de la pression au-dessus de la membrane

Pour vérifier l'effet de la pression sur la déshydratation, nous avons comparé les flux d'eau obtenus pour les trois expériences PV8 à PV10 ainsi que ceux des expériences PV6 et PV7 réalisées avec le dispositif 1 (Figure III-30). Entre les trois expériences PV8 à PV10, les pervaporations donnent des résultats similaires même si la déshydratation à 1,5 bar donne des flux légèrement plus faibles. Les flux pour les déshydratations PV6 et PV7 sont légèrement plus élevés. Cet écart est probablement dû à la différence entre les températures : 360 K pour PV6 et PV7 et 353 K pour PV8 à PV10.

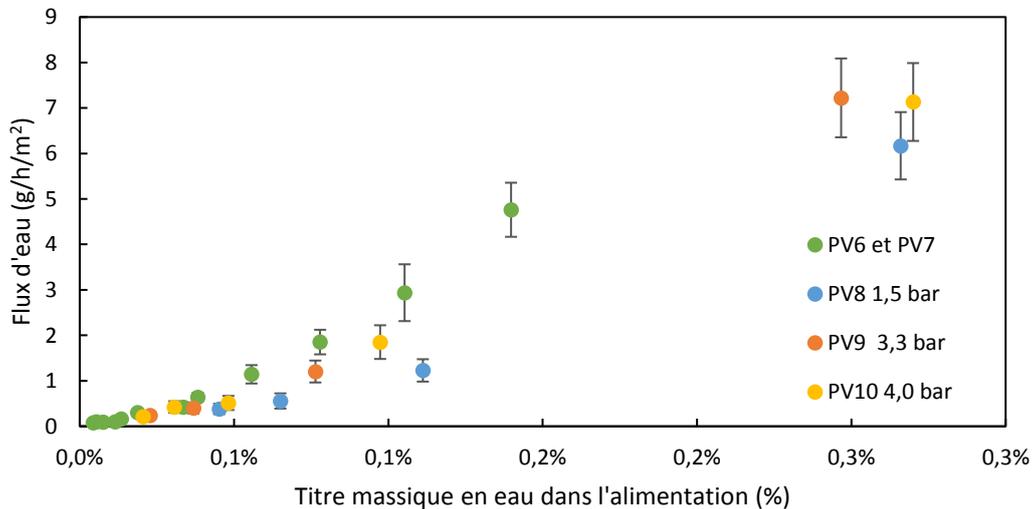


Figure III-30. Comparaison des flux d'eau obtenus en fonction du titre massique en eau dans l'alimentation pour les expériences PV6 à PV10

La pression en amont de la membrane entre 1 et 4 bar a donc très peu d'influence sur les flux d'eau obtenus. Ce résultat est en accord avec la littérature concernant la pervaporation (partie III.2.1.b).

Dans cette partie, nous avons vu la déshydratation de solution eau-éthanol contenant de très faibles pourcentages d'eau. Les résultats sont en accord avec les données de la littérature sur la pervaporation. Les flux dépendent de la température en suivant une loi d'Arrhenius et la pression a peu d'influence sur les flux. Cependant, la composition en eau a une influence très importante pour ces faibles concentrations. Plus la concentration diminue, plus le flux d'eau à travers la membrane sera faible. Dans la prochaine partie, nous nous intéresserons à l'influence de la présence d'autres composés du milieu réactionnel comme les carbonates et le CO₂.

III.5. Déshydratation d'un milieu réactionnel modèle

L'objectif de cette étude est de voir si la déshydratation par pervaporation peut s'appliquer à la réaction de carbonatation des alcools. Pour que cette technique soit efficace, la membrane doit être sélective à l'eau mais également laisser passer un minimum de molécules d'alcools, de carbonates et de CO₂ pour poursuivre la réaction. Dans une première approche, une étude de la déshydratation des ternaires éthanol-DEC-eau, méthanol-DMC-eau et 1,2-propanediol-PC-eau a été réalisée sans CO₂. La deuxième partie sera consacrée à l'influence de la présence de CO₂.

III.5.1. Ternaires alcool-carbonate-eau

L'étude de la déshydratation de trois ternaires alcool-carbonate-eau a été réalisée avec le dispositif 1. L'objectif est d'évaluer l'influence de la présence de carbonates et de comparer les performances de la membrane face à ces trois ternaires.

III.5.1.a. Le ternaire éthanol-DEC-eau

Les résultats obtenus sur le ternaire éthanol-DEC-eau ont été publiés dans un article (Décultot et al., 2019b). 14 expériences ont été réalisées avec des solutions ternaires éthanol-DEC-eau de différentes concentrations. Les conditions opératoires de ces expériences de déshydratation sont indiquées dans le Tableau III-15. Les expériences ont toutes été réalisées à la même température de 360 K. Deux concentrations en eau ont été testées : 0,20 % et 0,33 % massique. Les titres massiques en DEC ont été variés entre 0 % et 30 %.

Tableau III-15. Conditions opératoires des déshydratations réalisées sur le ternaire éthanol-DEC-eau (PV11-PV24)

Nom	Température (K)	Temps (h)	Titre massique en eau initial (%)	Titre massique en DEC initial (%)
PV11	360	6	0,20	0,0
PV12	360	5	0,33	0,0
PV13	360	6	0,20	1,0
PV14	360	5	0,33	1,0
PV15	360	6	0,19	3,0
PV16	360	5	0,33	3,0
PV17	360	6	0,20	5,0
PV18	360	5	0,30	4,8
PV19	360	6	0,20	10,2
PV20	360	5	0,33	10,2
PV21	360	6	0,19	15,5
PV22	360	5	0,31	15,6
PV23	360	6	0,18	35,5
PV24	360	5	0,29	30,8

Les résultats obtenus concernant les flux sont représentés sur la Figure III-31. L'incertitude sur les flux est estimée à 6 %. Les flux sont comparés en fonction du titre massique en eau initial (0,20 % et 0,33 %) et en fonction du titre massique en DEC initial (entre 0 et 30 %). Pour chaque teneur en DEC, on observe une différence de flux entre les expériences réalisées avec 0,20 % et 0,33 % d'eau. En effet, un flux plus faible est obtenu avec une teneur en eau plus faible dans l'alimentation avec environ 9 g/h/m² pour 0,20 % d'eau contre 14 g/h/m² pour 0,33 % d'eau. La teneur en eau dans le perméat est

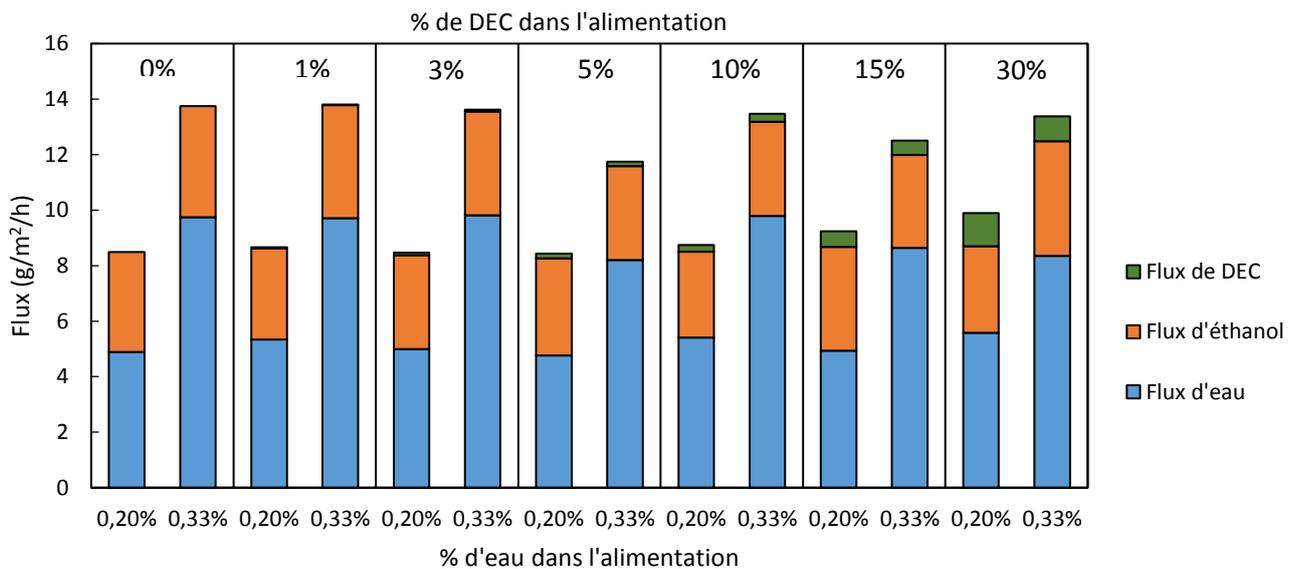


Figure III-31. Flux partiels d'eau, d'éthanol et de DEC obtenus pour 0,20 % et 0,33 % d'eau initialement et des titres massiques en DEC entre 0 et 30 %

également différente avec environ 60 % pour le cas à 0,20 % d'eau contre 70 % dans le cas à 0,33 % d'eau. Ces résultats sont cohérents avec ceux que nous avons obtenus sur les déshydratations PV6 et PV7 (partie III.4.2).

En ce qui concerne le DEC, sa présence semble avoir peu d'impacts sur les flux d'eau et d'éthanol. Pour le cas à 0,20 % d'eau, le flux total semble augmenter légèrement. Cette augmentation est principalement due à l'augmentation de flux de DEC avec l'augmentation de la teneur en DEC dans l'alimentation. Pour mieux voir cette variation du flux de DEC, les flux des trois composés sont représentés sur la Figure III-32 en fonction du titre massique en DEC dans le cas d'un titre massique en eau initial de 0,33 %. Le flux de DEC est représenté sur un axe secondaire pour mieux visualiser la tendance. Le flux de DEC augmente linéairement avec la teneur en DEC initiale. Le flux d'eau diminue très légèrement et le flux d'éthanol reste constant.

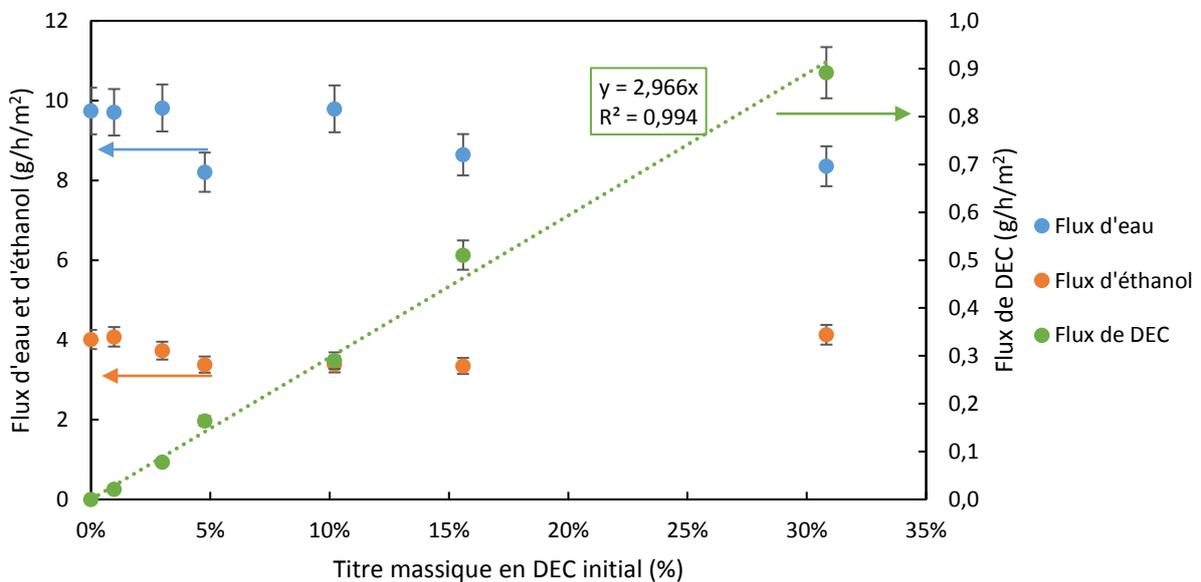


Figure III-32. Evolution des flux d'eau, d'éthanol et de DEC en fonction de la teneur en DEC initiale pour le cas à 0,33 % d'eau initiale.

Deux sélectivités ont été calculées pour chaque expérience : la sélectivité de l'eau par rapport à l'éthanol et la sélectivité de l'eau par rapport au DEC. Elles sont reportées dans le Tableau III-16 avec une incertitude de 11%. On remarque que ces sélectivités sont élevées (aux alentours de 1000), la membrane est donc bien sélective à l'eau avec ou sans DEC. Pour le cas à 0,33 % d'eau initialement, la sélectivité eau/DEC est légèrement supérieure à la sélectivité eau/éthanol, ce qui signifie que le DEC passe plus difficilement à travers la membrane que l'éthanol.

Tableau III-16. Sélectivités obtenues pour les expériences PV11 à PV24

Titre massique en DEC initial (%)	0,20 % massique initiale en eau dans l'alimentation		0,33 % massique initiale en eau dans l'alimentation	
	$\alpha_{\text{eau/éthanol}}$	$\alpha_{\text{eau/DEC}}$	$\alpha_{\text{eau/éthanol}}$	$\alpha_{\text{eau/DEC}}$
0 %	860		940	
1 %	1020	961	880	1630
3 %	910	1130	970	1440
5 %	810	850	940	1010
10 %	990	1440	970	1300
15 %	750	910	890	1080
30 %	870	1240	630	1320

Les perméances et les gradients de pressions pour les expériences PV11 à PV24 ont été calculés. Les résultats sont donnés dans le Tableau III-17 et sont tracés pour le cas à 0,33 % d'eau initialement sur la Figure III-33.

Tableau III-17. Gradients de pression et perméances pour les expériences PV11 à PV24

% en eau	% en DEC	Δp_{eau} (Pa)	Δp_{DEC} (Pa)	$\Delta p_{\text{éthanol}}$ (Pa)	Pe eau/l (gpu)	Pe DEC/l (gpu)	Pe éthanol/l (gpu)
0,20	0,0	572	0	156344	393	0,00	0,41
	1,0	573	412	155730	428	0,61	0,38
	3,0	597	1212	154486	384	0,49	0,39
	5,0	633	1961	153266	346	0,63	0,41
	10,3	690	3780	150146	360	0,45	0,37
	15,5	722	5385	147140	315	0,74	0,46
	35,4	1041	10168	135706	246	0,83	0,41
0,33	0,0	970	0	155953	462	0,00	0,46
	1,0	1019	394	155322	438	0,38	0,47
	3,0	1032	1192	154101	437	0,46	0,44
	4,9	991	1922	152994	381	0,60	0,40
	10,2	1195	3759	149734	377	0,54	0,41
	15,6	1223	5435	146624	325	0,66	0,41
	31,0	1560	8580	139822	246	0,73	0,53

En comparant les résultats obtenus avec des solutions contenant initialement 0,20 % d'eau et 0,33 % d'eau, on remarque que les gradients de pressions et les perméances pour l'éthanol et le DEC sont similaires. En revanche, le gradient de pression de l'eau est plus élevé pour le cas à 0,33 % en eau initialement car la pression partielle de l'eau dans l'alimentation est plus élevée. La perméance étant similaire dans les deux cas, la différence de flux s'explique donc par la différence des gradients de pressions due à la concentration initiale.

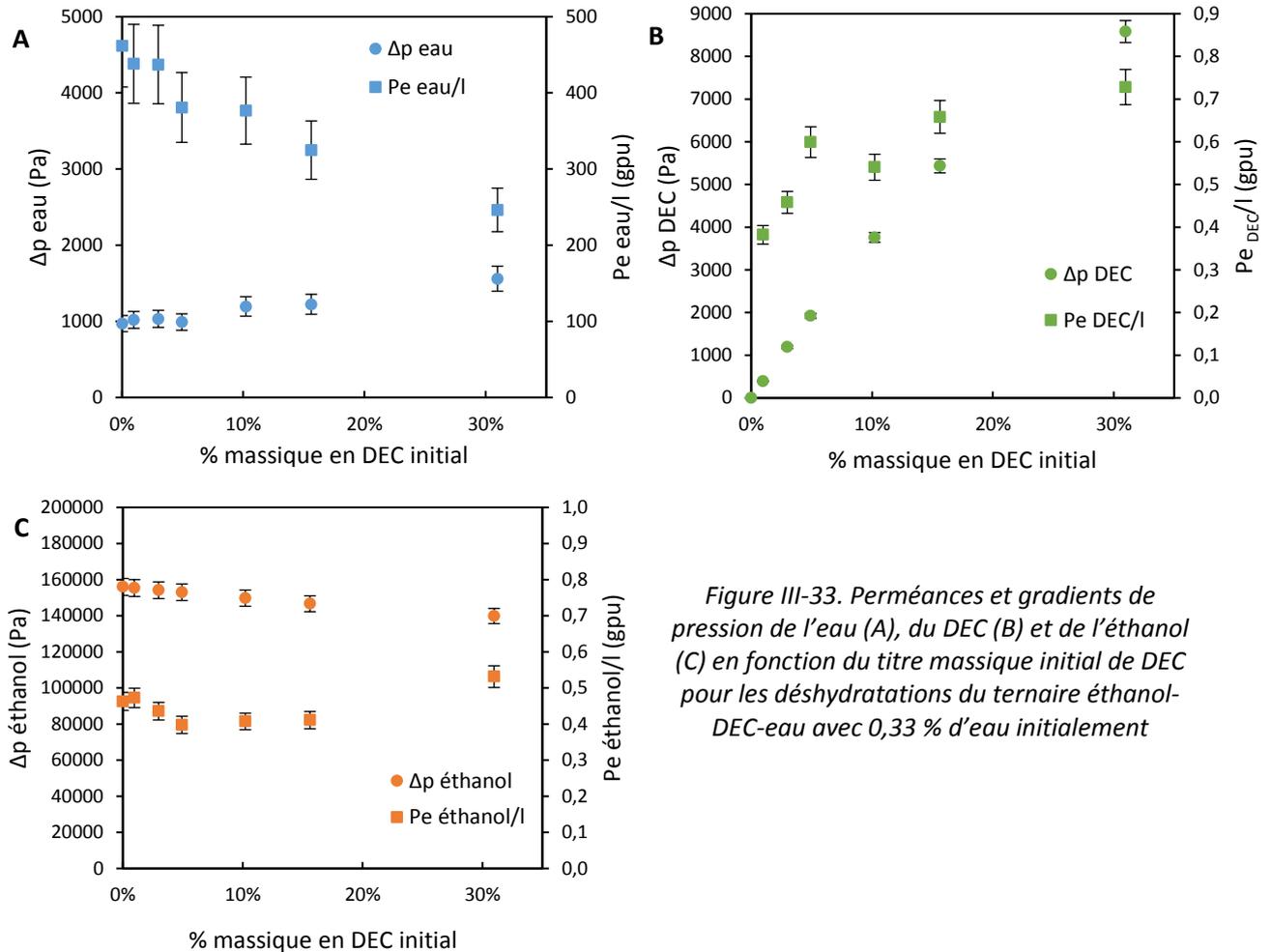


Figure III-33. Perméances et gradients de pression de l'eau (A), du DEC (B) et de l'éthanol (C) en fonction du titre massique initial de DEC pour les déshydratations du ternaire éthanol-DEC-eau avec 0,33 % d'eau initialement

Sur la Figure III-33, seul le cas avec 0,33 % en eau est tracé pour plus de clarté. En faisant varier le titre massique initial en DEC, le gradient de pression de l'eau a tendance à augmenter légèrement alors que la perméance diminue légèrement. Cette variation peut être due à un couplage de flux, le comportement de la membrane face à l'eau est alors modifié par la présence de DEC. Le gradient de pression du DEC augmente logiquement avec la teneur en DEC et la perméance augmente légèrement mais reste très faible (<1 gpu). En ce qui concerne l'éthanol, le gradient de pression est très élevé mais la perméance est très faible et reste aux alentours de 0,6 gpu.

Cette étude sur le ternaire éthanol-DEC-eau, nous a permis de montrer que cette membrane peut s'appliquer à la déshydratation du milieu réactionnel de carbonatation de l'éthanol. En effet, la membrane reste sélective à l'eau même en présence de DEC jusqu'à 30 % massique. Le DEC a alors une légère influence sur la perméance de l'eau qui n'affecte que très peu le flux d'eau. La perméance du DEC est très faible (<1 gpu) dans le même ordre de grandeur que celle de l'éthanol. La sélectivité eau/DEC est légèrement supérieure à la sélectivité eau/éthanol. Cependant, comme le pourcentage en eau est très faible, les flux d'éthanol et de DEC ne sont pas nuls. Il sera donc important d'étudier le

procédé complet pour vérifier que cette perte dans le perméat n'est pas un problème pour l'amélioration des rendements.

III.5.1.b. Le ternaire méthanol-DMC-eau

Quatre expériences ont été réalisées avec des solutions ternaires méthanol-DMC-eau. Les conditions opératoires sont détaillées dans le Tableau III-18. Les quatre expériences ont été réalisées à la même température : 348 K. Cette température est un peu plus basse que celle utilisée pour l'éthanol afin de travailler avec des gradients de pression comparables entre l'éthanol et le méthanol. Le titre massique en eau étudié est d'environ 0,28 % et celui du DMC a été varié entre 0 et 10 %.

Tableau III-18. Conditions opératoires des expériences de déshydratation du ternaire méthanol-DMC-eau (PV25-PV28)

Nom	Température (K)	Durée de l'expérience (h)	Titre massique initiale en eau (% massique)	Titre massique initiale en DMC (% massique)
PV25	348	6	0,29	0,0
PV26	348	6	0,28	0,9
PV27	348	6	0,28	4,6
PV28	348	6	0,26	9,7

Les flux d'eau, de DMC et de méthanol sont représentés sur la Figure III-34. Le flux de méthanol est important avec environ 80 % massique dans le perméat. Ce résultat est plutôt cohérent avec ce que nous avons vu dans la partie III.2.2.b. Le méthanol est une petite molécule plus polaire que l'éthanol, les membranes classiquement utilisées pour la séparation éthanol-eau ne sont donc pas toujours efficaces pour déshydrater le méthanol (Wesslein et al., 1990). Par contre, le DMC semble avoir un flux assez faible.

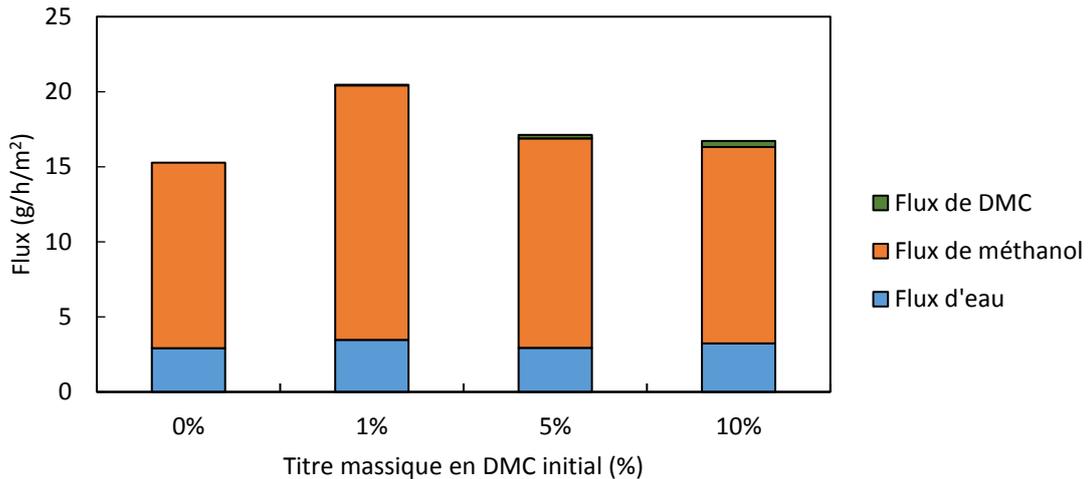


Figure III-34. Flux de DMC, méthanol et eau obtenus pour les expériences de déshydratation PV25 à PV28

Ces conclusions sont également visibles en regardant les sélectivités données dans le Tableau III-19. La sélectivité eau/méthanol est très faible comparée à la sélectivité eau/éthanol qui est d'environ 1000. La sélectivité eau/DMC est bien plus élevée que celle eau/méthanol mais reste plus faible que la sélectivité eau/DEC. Cette différence sera détaillée dans la partie III.5.1.d où les perméances seront comparées.

Tableau III-19. Sélectivités obtenues pour les expériences de déshydratation du ternaire méthanol-DMC-eau (PV25 à PV28)

Titre massique en DMC initiale (%)	$\alpha_{\text{eau/méthanol}}$	$\alpha_{\text{eau/DMC}}$
0,0	81	
0,9	80	210
4,6	83	244
9,7	92	309

La membrane est donc beaucoup moins sélective à l'eau avec le ternaire méthanol-DMC-eau, avec seulement 20 % d'eau obtenu dans le perméat. Pour travailler avec le méthanol, il faudrait alors utiliser une autre membrane plus sélective. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes donc plutôt intéressés à la réaction de carbonatation de l'éthanol, et non du méthanol, où la pervaporation s'applique plus facilement.

III.5.1.c. Le ternaire 1,2-propanediol-PC-eau

Les conditions expérimentales des quatre expériences réalisées avec le ternaire 1,2-propanediol-PC-eau sont détaillées dans le Tableau III-20. Toutes les expériences ont été réalisées à

358 K. Les titres massiques initiaux en eau varient légèrement à cause de la difficulté de la préparation des solutions. En effet, le 1,2-propanediol étant très hygroscopique, le titre massique en eau est souvent supérieur à celui qui était prévu.

Tableau III-20. Conditions initiales des déshydratations réalisées sur les solutions ternaires 1,2-propanediol-PC-eau (PV29 à PV32)

Nom	Température (K)	Durée de l'expérience (h)	Titre massique initiale en eau (%)	Titre massique initiale en PC (%)
PV29	358	6	0,35	1,0
PV30	358	6	0,32	3,4
PV31	358	6	0,29	5,6
PV32	358	6	0,27	12,0

Les flux des trois composés sont donnés sur la Figure III-35. Dans ce cas, la membrane est très sélective puisque nous obtenons environ 90 % d'eau dans le perméat. Les concentrations en carbonate de propylène dans le perméat sont très faibles (moins de 1 % massique). Le flux de 1,2-propanediol n'est pas régulier. Cette irrégularité est sûrement due aux problèmes d'analyse des faibles teneurs en 1,2-propanediol. En effet, le pic de 1,2-propanediol sur la chromatographie a tendance à se dédoubler pour ces faibles concentrations. L'étalonnage pour cette gamme de concentration a dû être refait mais la précision est moins bonne que pour le cas des deux autres alcools. Les sélectivités obtenues pour ces expériences sont très élevées (entre 2000 et 10000). La membrane semble donc adaptée pour la déshydratation de ce ternaire.

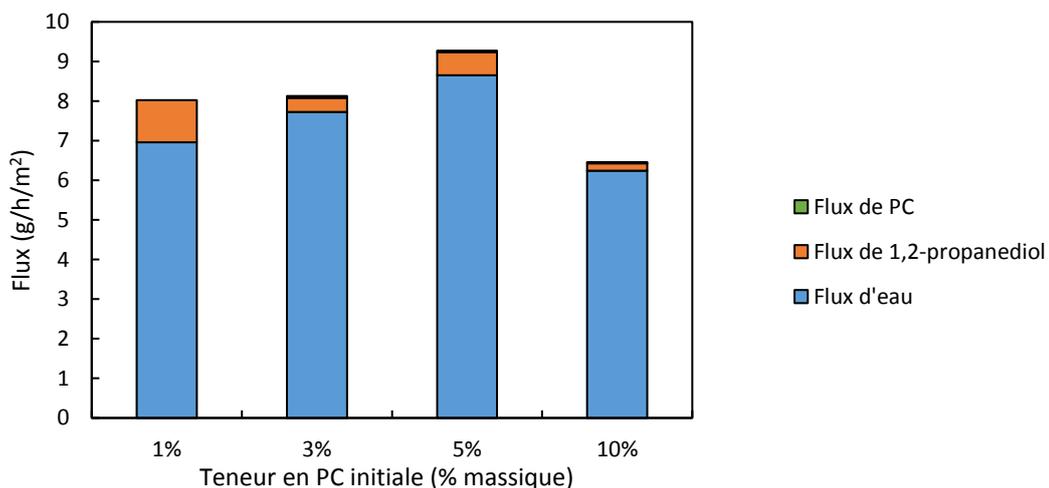


Figure III-35. Flux de 1,2-propanediol, de PC et d'eau obtenus sur les expériences de déshydratations du ternaire 1,2-propanediol-PC-eau (PV24 à PV27)

Les perméances et les gradients de pression sont reportés dans le Tableau III-21. Les températures d'ébullition du PC et du 1,2-propanediol sont respectivement 513 K et 461 K. Les pressions partielles de ces deux composés dans l'alimentation à 358 K sont donc assez faibles ce qui

donne des gradients de pression plus faibles que ceux de l'éthanol ou du méthanol. Les perméances de ces deux composés sont un peu plus élevées que pour les ternaires précédents. Cependant, nous avons vu que les flux étaient plus faibles, cette différence vient de l'écart important des gradients de pressions. La perméance de l'eau ne semble pas impactée par la présence de PC.

Tableau III-21. Gradient de pression et perméance des trois composés 1,2-propanediol, PC et eau pour les expériences PV29 à PV32

% en PC	Δp eau (Pa)	Δp PC (Pa)	Δp 1,2-PPD (Pa)	Pe eau/l (gpu)	Pe PC/l (gpu)	Pe 1,2-PPD/l (gpu)
1,0	663	13	1436	490	0	7,2
3,4	770	39	1412	463	9,9	2,4
5,6	718	60	1391	552	5,4	4,8
12,0	694	111	1336	414	2,0	1,5

Malgré quelques problèmes d'analyses du perméat, les résultats obtenus sur le ternaire 1,2-propanediol-PC-eau sont prometteurs, le flux d'eau est élevé, les sélectivités sont très élevées et la présence de PC n'affecte pas la perméance de l'eau. Les rendements de la réaction de carbonatation du 1,2-propanediol devraient donc pouvoir être améliorés en utilisant la pervaporation avec cette membrane.

III.5.1.d. Comparaison des ternaires

Sur la Figure III-36 sont représentés les flux obtenus pour les trois ternaires pour différents titres initiaux de carbonates (de 0 à 10 %) afin de les comparer. Comme nous l'avons vu dans les parties précédentes, le comportement de la membrane est différent selon le ternaire étudié. Pour une teneur en eau similaire dans l'alimentation (autour de 0,33 % massique), la composition du perméat est assez différente avec 70 % dans le cas de l'éthanol, 90 % dans le cas du 1,2-propanediol et seulement 20 % d'eau pour le méthanol. Le flux total dans le cas du ternaire méthanol-DMC-eau est cependant plus élevé à cause du flux de méthanol élevé. Le flux total dans le cas du 1,2-propanediol est toujours le plus faible mais sa teneur en eau est très élevée. En ce qui concerne les carbonates, les comportements sont plutôt similaires avec très peu de carbonates dans le perméat. Pour notre application de déshydratation du milieu réactionnel, les ternaires éthanol-DEC-eau et 1,2-propanediol-PC-eau semblent être les plus adaptés avec une bonne sélectivité pour l'eau. Pour le ternaire méthanol-DMC-eau, une autre membrane devrait être utilisée afin d'améliorer la sélectivité.

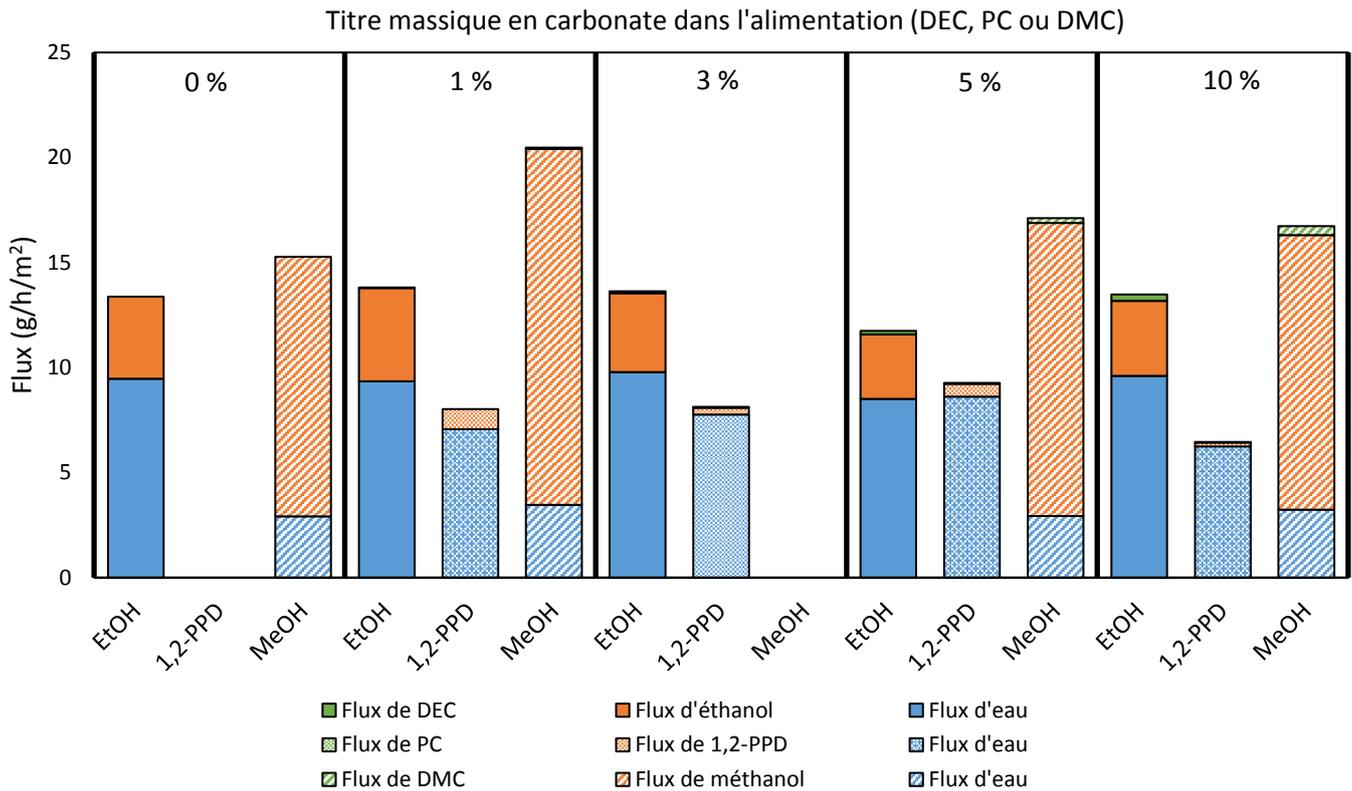


Figure III-36. Comparaison des flux obtenus pour les trois ternaires PV12-14-16-18-20, PV25 à PV28, PV29 à PV32

Cette comparaison des flux donne une première idée de l'efficacité de la membrane en fonction de la composition du mélange. Cependant, cette comparaison n'est que partielle car elle ne prend pas en compte les différences de conditions entre les expériences des ternaires. En effet, les compositions en eau et en carbonate peuvent être légèrement différentes et les températures ne sont pas tout à fait les mêmes. Nous avons donc comparé les gradients de pression et les perméances pour les trois cas avec 10 % de carbonates initialement (PV18, PV28 et PV32) sur la Figure III-37.

Pour l'eau, les gradients de pression sont différents selon le ternaire étudié, ces différences viennent principalement des températures qui sont différentes mais aussi des coefficients binaires eau-alcool. Les perméances sont cependant similaires dans les trois cas avec une légère augmentation pour le cas du méthanol. L'affinité de l'eau pour la membrane est donc similaire pour les trois cas, la différence de flux est principalement due à la différence de gradient de pression. Pour le cas des carbonates, le DEC et le DMC ont des comportements similaires avec des flux de l'ordre de 0,3-0,4 g/h/m². Pour le cas du PC, le gradient de pression est très faible car la pression de vapeur saturante du PC est faible à 358 K. Le flux obtenu est donc très faible même si la perméance est élevée. La plus grosse différence entre les trois ternaires réside essentiellement dans la différence de flux des alcools. Les gradients de pression de l'éthanol et du méthanol sont très élevés mais leurs affinités avec la membrane sont différentes. La perméance de l'éthanol est en effet bien plus faible que celle du

méthanol ce qui explique cette grande différence de flux ($3,2 \text{ g/h/m}^2$ pour l'éthanol et $13,1 \text{ g/h/m}^2$ pour le méthanol). Le flux très faible du 1,2-propanediol s'explique principalement par sa faible pression de vapeur saturante.

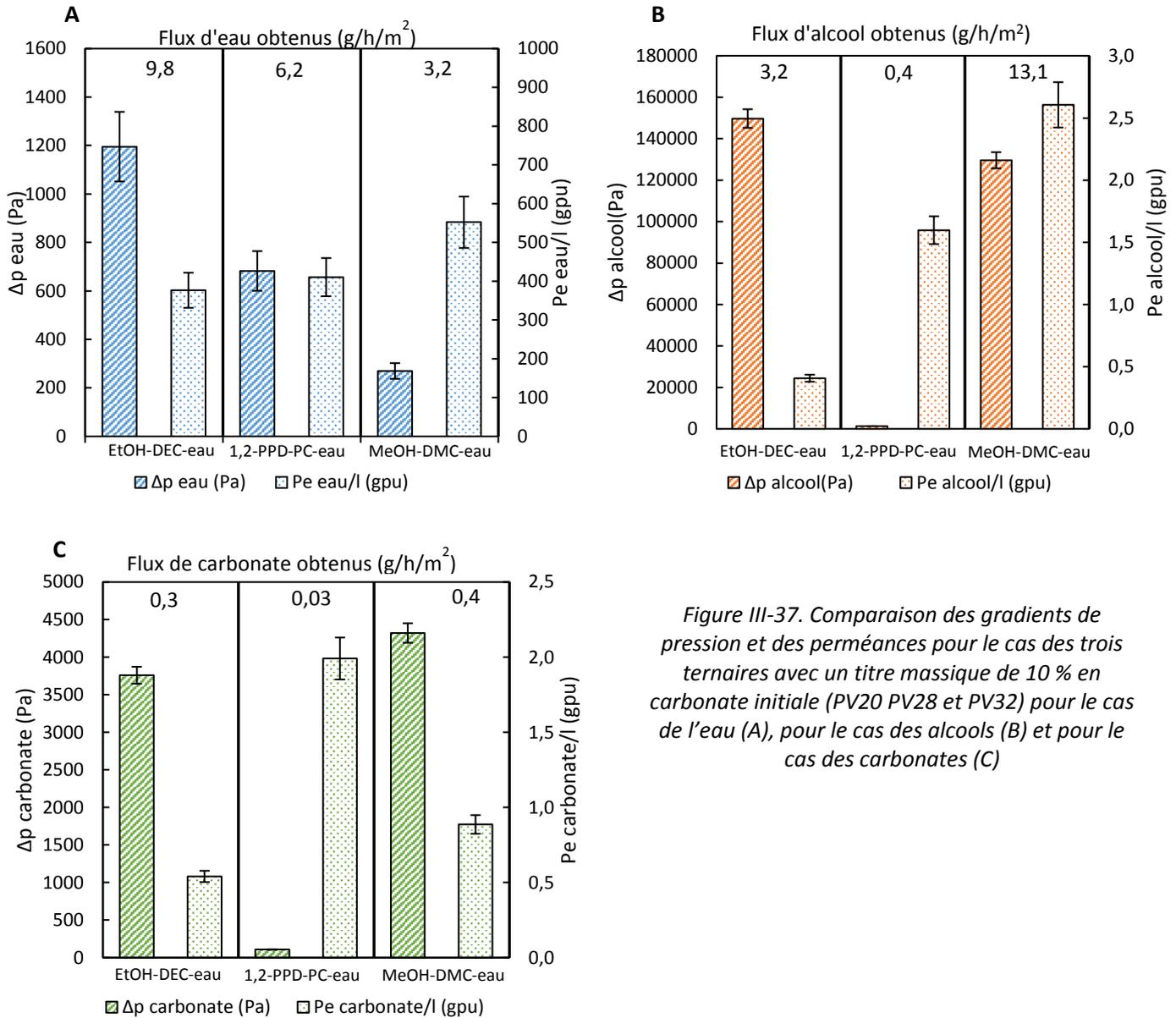


Figure III-37. Comparaison des gradients de pression et des perméances pour le cas des trois ternaires avec un titre massique de 10% en carbonate initial (PV20 PV28 et PV32) pour le cas de l'eau (A), pour le cas des alcools (B) et pour le cas des carbonates (C)

Cette analyse des gradients de pression et des perméances nous permet donc de mieux comparer les expériences sur les ternaires. Le principal problème est la perméance élevée du méthanol avec cette membrane qui ne nous permettra pas de travailler sur l'association de la réaction de carbonatation du méthanol avec la déshydratation. Par contre, la sélectivité de la membrane pour l'eau est bonne pour les deux autres cas ce qui nous conforte dans l'idée que la pervaporation peut être appliquée à ces deux systèmes réactionnels.

Dans le milieu réactionnel étudié, il y a également du CO₂. Dans la prochaine partie, nous verrons donc l'influence de la présence de CO₂ sur la déshydratation.

III.5.2. Influence de la présence de CO₂

Nous avons testé l'influence de la pression au-dessus de la membrane dans le paragraphe III.4.3. Nous avons conclu que la pression n'avait pas d'influence sur le flux d'eau. Dans cette partie, nous allons également travailler sous pression mais avec présence de CO₂. En effet, la réaction se déroule à des pressions plus élevées que 4 bar. Lorsque la solution passera du réacteur à haute pression (20-50 bar) à la partie membranaire (4 bar), les molécules de CO₂ désorberont en partie du liquide. Des expériences ont été réalisées pour voir l'impact de cette désorption sur la déshydratation avec le dispositif 2 (Figure III-22). Ces expériences sont comparées à la déshydratation PV10 où il n'y avait pas de désorption. Les conditions de ces expériences sont données dans le Tableau III-22. Différentes pressions dans le réacteur ont été testées (18 et 24 bar) afin d'avoir différents taux de désorption du CO₂. Certaines réactions s'effectuent à pression plus élevées, mais nous n'avons pas pu tester de pressions supérieures à 24 bar. En effet, au-delà de cette pression, les molécules de CO₂ désorbées sont trop nombreuses et la pompe de circulation n'arrive plus à faire circuler le fluide, majoritairement composé de gaz. Pour résoudre ce problème, il faudrait pouvoir séparer les parties gazeuse et liquide pour récupérer le CO₂ et le réinjecter dans le réacteur. Nous n'avons pas pu mettre en place cette solution au cours de la thèse, mais elle devra être envisagée pour la suite. Nous avons donc travaillé avec des pressions inférieures à 24 bar dans le réacteur.

Tableau III-22. Conditions expérimentales des déshydratations de solutions avec présence de CO₂ (PV10, PV33 et PV34)

Nom	Durée de l'expérience (h)	Titre massique initial en eau (%)	Pression dans le réacteur (bar)	Pression au-dessus de la membrane (bar)
PV10	7	0,403	5,7	4,0
PV33	7	0,380	18	4,0
PV34	6	0,372	24	4,0

La Figure III-38 représente l'évolution du titre massique en eau dans l'alimentation au cours des trois expériences. Lorsque la pression dans le réacteur augmente, la déshydratation de la solution se fait plus lentement. Cette tendance peut s'expliquer par le fait qu'avec la désorption du CO₂, la surface au-dessus de la membrane est recouverte en partie par du liquide et en partie par du CO₂. Plus la pression dans le réacteur augmente, plus il y a de CO₂ gazeux et donc plus le rapport du volume de

liquide sur le volume total est faible. La membrane est donc moins efficace, le flux diminue ce qui ralentit la déshydratation.

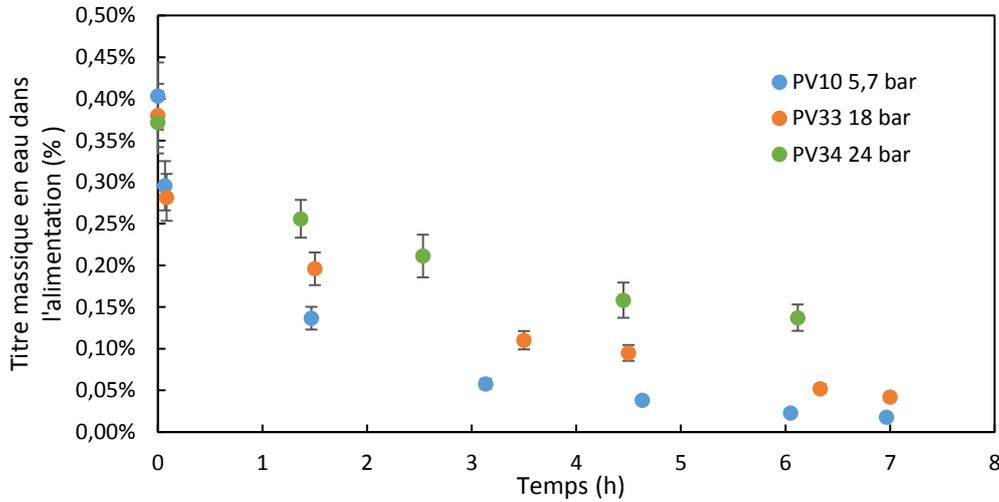


Figure III-38. Evolution du titre massique en eau dans l'alimentation au cours du temps pour les déshydratations PV10, PV33 et PV34

Le flux d'eau est effectivement bien plus faible lorsqu'on augmente la pression dans le réacteur comme on peut le voir sur la Figure III-39. Les flux sont plus que deux fois plus faibles lorsqu'on compare les cas à 5 bar et à 24 bar. La présence de CO₂ impacte donc directement la vitesse de déshydratation. De plus, le CO₂ passe également à travers la membrane. En effet, nous avons noté une baisse de pression de 1,5 bar pour des expériences de 7 h. Il sera donc important de trouver un système de séparation et de compression du CO₂ avant le passage sur la membrane afin d'éviter que celui-ci ne passe à travers la membrane.

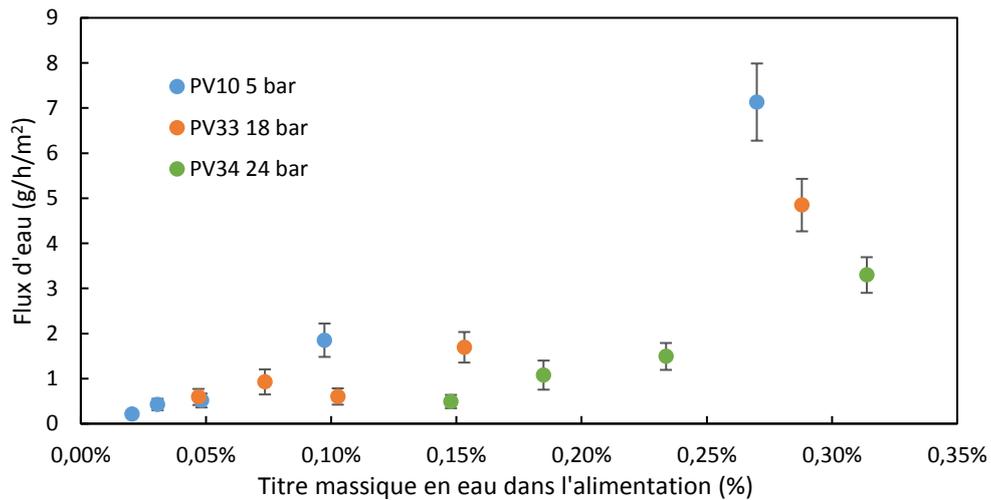


Figure III-39. Flux d'eau obtenus en fonction de la pression dans le réacteur et du titre massique en eau

III.6. Conclusion

Les méthodes de déshydratation étudiées dans la littérature sont nombreuses. La plus développée est l'ajout d'une molécule réagissant directement avec l'eau. Ainsi, l'utilisation de la 2-cyanopyridine donne de très bons résultats même si son utilisation soulève encore quelques problèmes comme la séparation des produits en fin de réaction et leur recyclage. La pervaporation est une méthode de séparation physique et non chimique qui permet d'éviter ces problèmes de séparation. Cette méthode a été très peu étudiée dans la littérature en association avec la réaction de carbonatation des alcools. Cependant, elle est déjà utilisée pour déshydrater des alcools ou pour déplacer des équilibres de réactions d'estérification. Son application dans notre cas d'étude semble donc prometteuse, c'est pourquoi nous avons choisi de la tester sur différents milieux réactionnels modèles pour connaître son potentiel.

L'étude de la déshydratation de solutions éthanol-eau réalisée à des teneurs en eau très faibles a donné des résultats cohérents. En effet, l'augmentation de la température permet effectivement d'augmenter les flux. La pression au-dessus de la membrane entre 1,5 et 4 bar ne semble pas avoir d'influence sur la déshydratation. Par contre, la concentration en eau dans l'alimentation a une influence directe sur les flux d'eau. Plus cette concentration diminue plus le flux d'eau sera faible. Le flux d'éthanol ne semble pas impacter par cette variation de concentration.

La membrane est également plus ou moins sélective à l'eau en fonction du ternaire étudié. Ainsi, le ternaire éthanol-DEC-eau et le ternaire 1,2-propanediol-PC-eau donnent de bons résultats de déshydratation. En revanche, le méthanol a un flux trop important pour pouvoir effectuer de manière efficace la déshydratation du milieu réactionnel. Il faudrait alors choisir une autre membrane pour le ternaire du méthanol. En ce qui concerne le CO₂, son impact est important puisque sa présence diminue les flux en réduisant la surface de contact du liquide avec la membrane. De plus, le CO₂ passe à travers la membrane ce qui diminue la quantité de CO₂ dans le réacteur. Il faudrait donc éviter la circulation du CO₂ sur la membrane en le séparant de la partie liquide et en le comprimant pour le retourner au réacteur avant la séparation membranaire. Cette solution n'a pas pu être mise en place au cours de la thèse mais elle sera à envisager à l'avenir.

Maintenant que nous avons étudié la réaction d'un côté et la pervaporation de l'autre, le chapitre suivant sera consacré au couplage des deux afin de vérifier concrètement l'efficacité de la pervaporation pour le déplacement d'équilibre de la réaction.

Chapitre IV. Couplage de la réaction et de la pervaporation

L'étude paramétrique de la réaction détaillée dans le chapitre II, a permis de déterminer les équilibres thermodynamiques ainsi que de modéliser la cinétique de la réaction. L'étude de la pervaporation décrite dans le chapitre III, a montré que la déshydratation des milieux réactionnels de synthèse du DEC et du PC est possible même pour de très faibles teneurs en eau. Ces premiers résultats prometteurs nous confortent dans l'idée que la pervaporation est une solution efficace pour améliorer les rendements de carbonatation de l'éthanol et du 1,2-propanediol. Ce dernier chapitre est alors consacré à l'étude du couplage de la réaction et de la pervaporation. Dans un premier temps, les résultats de cinq articles associant la réaction de carbonatation des alcools avec la pervaporation seront analysés. Puis, nous détaillerons les résultats obtenus pour le couplage expérimental que nous avons effectué dans le cas de la synthèse de DEC. La modélisation du couplage réalisée à partir des résultats expérimentaux sera ensuite présentée ainsi que des modélisations basées sur des réactions publiées dans la littérature. Une estimation de la consommation énergétique des étapes de purifications des produits sera ensuite détaillée. Enfin, les perspectives de ce travail seront présentées en dernière partie de ce chapitre.

IV.1. Etat de l'art sur le couplage réaction-pervaporation

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre II.1.2.c, à notre connaissance, seulement cinq articles ont été publiés sur l'étude de l'utilisation d'une membrane pour déplacer l'équilibre de la réaction de carbonatation des alcools. Dans cette partie, ces résultats sont présentés de manière plus détaillée. Les articles sont regroupés en deux catégories : les travaux expérimentaux et les simulations.

IV.1.1. Les résultats expérimentaux

Li et al. sont les premiers à avoir travaillé sur un réacteur membranaire en 2003 (Li and Zhong, 2003). La réaction de carbonatation du méthanol se déroule dans un réacteur membranaire tubulaire

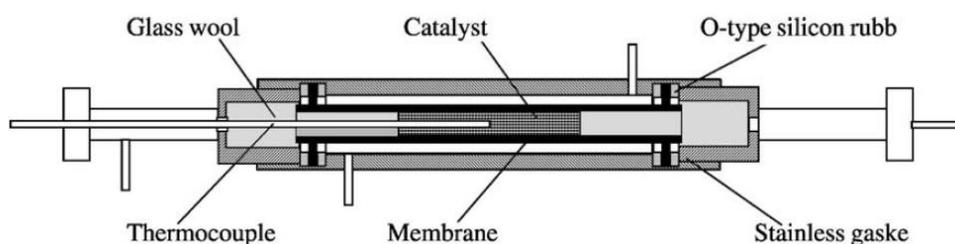


Figure IV-1. Réacteur membranaire utilisé par Li et al., 2003

comme présenté sur la Figure IV-1. L'azote est utilisé comme gaz de balayage autour du réacteur. Trois membranes supportées sur des tubes en céramique ont été testées : une membrane mésoporeuse de silice, une membrane hybride polyimide-silice et une membrane hybride titane-polyimide. Les résultats de conversion et sélectivité sont comparés à des résultats obtenus avec un réacteur conventionnel tubulaire à lit fixe. Le catalyseur utilisé est un catalyseur au cuivre modifié par KF (fluorure de potassium) et supporté sur MgO-SiO₂ (Cu₆KF/MgSiO).

Les conversions et les sélectivités obtenues en fonction des réacteurs et des membranes utilisés sont spécifiées dans le Tableau IV-1. Pour les trois membranes testées, la conversion et la sélectivité ont été améliorées par rapport au réacteur conventionnel. La conversion a alors été augmentée d'environ 2 % et la sélectivité entre 1 et 6 %. L'utilisation d'une membrane permet donc effectivement de déplacer l'équilibre. Cependant, l'amélioration des conversions reste assez faible car les réactifs méthanol et CO₂ passent également à travers la membrane.

Tableau IV-1. Comparaison des conversions et sélectivités obtenues par Li et al. avec les différents réacteurs et membranes

Réacteurs	Conversion du méthanol (%)	Sélectivité du DMC (%)
Réacteur conventionnel	6,6	90,0
Réacteur membranaire Membrane silice	8,1	91,4
Réacteur membranaire Membrane polyimide-silice	9,2	96,0
Réacteur membranaire Membrane titane-polyimide	8,9	93,3

Wang et al. ont également testé l'utilisation d'un réacteur membranaire en continu avec des membranes poreuses pour synthétiser du DEC (Wang et al., 2017). Plusieurs types de membranes avec un diamètre de pores d'environ 5 Å ont été testés avec un catalyseur $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$. La productivité augmente entre l'essai sans membrane et l'essai avec membrane puisqu'il est obtenu respectivement 33 mmol/L/h et 47 mmol/L/h. L'augmentation de la productivité de DEC est intéressante mais les rendements en DEC correspondants restent très faibles : 0,056 % et 0,060 %.

Dibenedetto et al. ont travaillé sur la pervaporation associée à la réaction de carbonatation de l'éthanol (Dibenedetto et al., 2012). Deux procédés ont été testés avec des dispositifs expérimentaux différents. Les premiers essais ont été effectués avec une membrane polymère. Une étude préliminaire sur la déshydratation du milieu réactionnel avec différentes membranes polymères a révélé que la membrane PERVAP 1211 avait la meilleure performance. Cette membrane permet de déshydrater la solution jusqu'à une teneur en eau de 30-50 ppm mais la membrane est également perméable au DEC lorsque sa concentration dans l'alimentation est supérieure à 0,3 %. Le DEC est donc séparé par distillation avant d'entrer dans la cellule membranaire pour éviter le passage du DEC dans le perméat. Le schéma du dispositif expérimental est donné sur la Figure IV-2. Après le réacteur, le fluide est décompressé pour séparer le CO_2 et le recycler. Une distillation permet ensuite la purification du DEC, puis la pervaporation sépare les molécules d'eau de l'éthanol. L'éthanol pur est ensuite recyclé dans le réacteur.

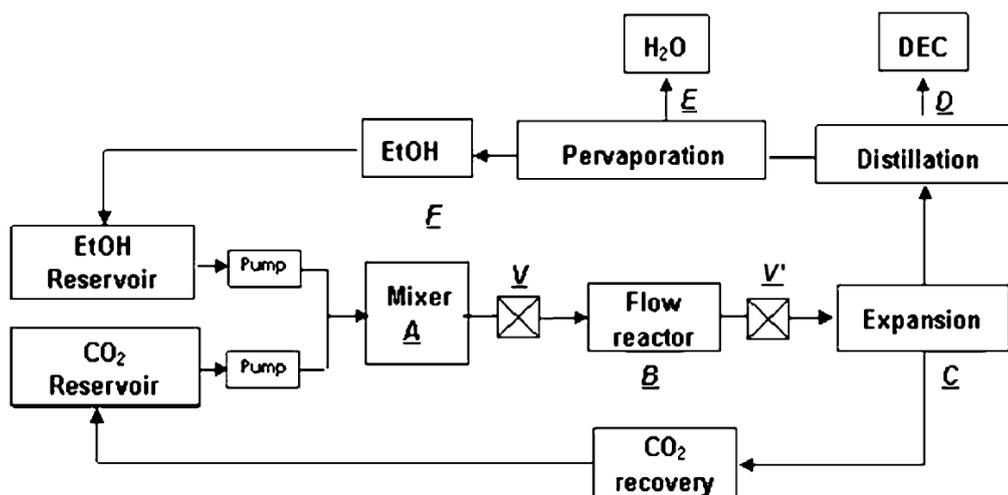


Figure IV-2. Schéma du dispositif expérimental utilisé par Dibenedetto et al. pour tester la membrane PERVAP 1211 associée à la réaction de carbonatation de l'éthanol

La deuxième membrane testée est une membrane tubulaire en céramique de type Na-A. Après séparation, la teneur en eau de la solution peut atteindre 100-150 ppm à 403 K. Cette membrane possède l'avantage de travailler à une température proche de la température utilisée dans le réacteur (408 K) et elle n'est pas perméable au DEC, même pour des concentrations supérieures à 5 %. Cependant, la performance de déshydratation du milieu réactionnel est fortement diminuée par la présence de CO₂. Il est donc important de le séparer du milieu réactionnel avant le passage dans la cellule de pervaporation comme montré sur la Figure III-20.

La carbonatation de l'éthanol est réalisée dans des conditions supercritiques à 408 K et 30 MPa avec le catalyseur Nb₂O₅/CeO₂. Après 8 cycles de circulation avec la cellule membranaire, la conversion d'éthanol a augmenté de 0,9 % à 2,3 % et le DEC obtenu après distillation a une pureté de 90 %. Expérimentalement, l'amélioration des rendements par pervaporation est possible avec différentes membranes. Des adaptations au niveau du procédé, comme la séparation de certains produits avant d'effectuer la déshydratation, doivent cependant être mises en place en fonction de la membrane utilisée.

Dans les trois cas d'étude, l'utilisation d'une membrane a effectivement permis de déshydrater le milieu réactionnel et les conversions ont pu être améliorées. Cependant, les rendements restent encore très faibles.

une pureté de 99 % massique. La consommation énergétique ainsi que le nombre d'étages des colonnes de distillation sont donnés dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2. Consommation énergétique des quatre colonnes de distillation du procédé simulé par Kuenen et al. (Kuenen et al., 2016)

Colonne de distillation	Nombre d'étages théoriques	Energie (MW)
Dist-01	50	14,12
Dist-02	79	5,78
Dist-03	67	2,23
Dist-04	49	2,61

Ces séparations nécessitent des colonnes avec un nombre élevé d'étages et une consommation énergétique élevée notamment pour la première colonne de séparation de DMC formé. L'énergie totale nécessaire pour le procédé est de 13,61 kWh/kg_{DMC produit}, ce qui représente une émission de CO₂ de 1898 kg_{CO2}/h en se basant sur l'utilisation d'énergie renouvelable. Pour que le procédé ne produise pas de CO₂, il faudrait diminuer la demande en énergie de 61 %. Kuenen et al. concluent l'article en expliquant que pour que le procédé devienne rentable et vert, il faudrait augmenter la conversion de 6 à 7 % pour que la composition du milieu soit plus proche de celle de l'azéotrope et ainsi éviter la première distillation.

En 2017, Aresta et al. ont réalisé une autre étude énergétique du procédé (Aresta et al., 2017). L'approche de ces auteurs est différente puisque dans ce cas, ils comparent la consommation énergétique de trois voies de déshydratation du milieu réactionnel : l'utilisation de CO₂ supercritique, l'ajout de CH₃CN comme agent déshydratant et l'utilisation d'un réacteur membranaire. L'énergie nécessaire pour réaliser la réaction est considérée être la même pour les trois cas. Dans un premier temps, la consommation énergétique de la purification du carbonate (DMC ou DEC) est comparée. La purification est divisée en deux étapes, l'une pour séparer le carbonate de l'alcool et l'autre pour séparer l'eau. Le cas du réacteur membranaire est avantageux car l'eau est déjà séparée du système par pervaporation, la colonne de distillation pour séparer l'eau n'est pas nécessaire. Une concentration de 3 % molaire de carbonate est estimée à la sortie du réacteur membranaire en se basant sur les résultats de Dibenedetto et al. (Dibenedetto et al., 2012). Dans un deuxième temps, Aresta et al. prennent en compte l'énergie nécessaire pour mettre en place le procédé de déshydratation : l'énergie pour mettre le CO₂ sous forme supercritique, la consommation énergétique de la séparation du CH₃CN et des sous-produits, et l'énergie liée à la pervaporation. En considérant toutes ces consommations, les auteurs concluent que l'utilisation de la pervaporation est la solution la moins énergivore avec

seulement 0,305 kWh/mol_{DMC produit} soit 3,36 mol_{CO₂ émis}/mol_{DMC produit}. Si on considère le cas où il n'y a pas de déshydratation, 1 % de conversion est obtenue et l'émission de CO₂ s'élève à 9,31 mol_{CO₂ émis}/mol_{DMC produit}. L'utilisation de la pervaporation permet de diviser par trois la consommation énergétique du système.

Les conclusions données dans les deux articles sont très différentes. Kuenen et al. estiment que le procédé n'est pas viable économiquement principalement à cause de la séparation méthanol/DMC. Il faudrait alors augmenter la conversion en DMC de 6-7 % pour baisser la consommation énergétique de la séparation. Aresta et al. comparent différents moyens de déshydratation et concluent que la pervaporation est le procédé le moins énergivore. Ces deux simulations mettent en avant un réel manque de données sur ce procédé hybride. L'étude du couplage nous permettra de conclure sur l'intérêt de cette technique pour cette application. Dans la prochaine partie, les résultats que nous avons obtenus expérimentalement seront détaillés.

IV.2. Expériences de réactions couplées avec la pervaporation

IV.2.1. Matériels et méthodes

Le dispositif expérimental utilisé est le même que le dispositif 2 décrit au chapitre III (Figure III-22). La seule différence est l'utilisation d'un filtre à la sortie du réacteur. En effet, dans ce cas nous réalisons la réaction en même temps que la déshydratation, l'utilisation du catalyseur est nécessaire. Un filtre de 2µm en inox (IDEX A-242) a donc été ajouté sur la canalisation de sortie du réacteur vers le détendeur afin de garder le catalyseur dans le réacteur. Une cuve un peu plus grande a dû être utilisée pour pouvoir mettre en place le filtre. Le volume du réacteur est alors de 140 mL au lieu de 100 mL dans le cas de l'étude paramétrique de la réaction dans le paragraphe II.3.1.b.

Les tests ont été effectués avec la réaction de carbonatation de l'éthanol. En effet, la réaction de synthèse du DEC est celle pour laquelle nous avons le plus de connaissances au niveau cinétique et thermodynamique. De même, les expériences de déshydratation de la solution eau-éthanol ont été plus nombreuses et ont donné de bons résultats. Des tests ont également été réalisés avec la réaction de synthèse de PC mais le filtre n'était pas suffisamment efficace pour séparer le catalyseur avec le 1,2-propanediol. Une légère quantité de catalyseur passait à travers le filtre ce qui empêchait l'utilisation de la boucle de circulation. Le détendeur, la membrane et la pompe sont en effet sensibles à la moindre particule solide. Les expériences ont donc été réalisées uniquement sur la synthèse de DEC.

Deux expériences de couplage de la réaction de carbonatation de l'éthanol et de la pervaporation ont été effectuées. Les conditions opératoires sont données dans le Tableau IV-3. 95 mL

d'éthanol sont ajoutés dans le réacteur au début de l'expérience avec 3,7 g de catalyseur. Le volume de la boucle est de 25 mL. Une fois la circulation en marche, le volume d'éthanol dans le réacteur est alors de 70 mL ce qui correspond à la moitié du volume total du réacteur, comme dans le cas d'étude de la réaction seule (II.3.1.b). La boucle de circulation est au préalable purgée avec un flux de CO₂. La pompe est amorcée avec de l'éthanol. Les cordons chauffants sur la membrane et sur les canalisations sont mis en fonctionnement. Le réacteur est mis sous pression et chauffé à la température souhaitée. Les réactions sont réalisées à 24 bar et 398 K. La pression de 24 bar a été choisie pour les raisons techniques que nous avons expliquées dans la partie III.5.2. Une fois que tous les équipements sont à la température voulue, la circulation démarre avec un débit de 5 mL/min. La pression sur la membrane est réglée à l'aide du détendeur à 4 bar.

Tableau IV-3. Conditions des expériences de couplage réaction/pervaporation avec l'éthanol

Nom	Durée (h)	Température réacteur (K)	Température membrane (K)	Pression réacteur (bar)	Pression membrane (bar)
RPV1	70	398	348	24 -12	4
RPV2	118	398	355	24	4

Les conditions expérimentales de RPV1 et RPV2 sont similaires. Cependant, certaines différences sont à noter :

- La température de la membrane a été augmentée pour RPV2. En effet, nous avons pu mettre en place un cordon chauffant plus puissant, permettant d'obtenir des flux plus importants à travers la membrane.
- La pression dans le réacteur pour RPV1 a baissé au cours de l'expérience en passant de 24 bar à 12 bar au bout de 70 h. Cette baisse s'explique par le passage d'une partie du CO₂ à travers la membrane. Pour l'expérience RPV2, nous avons donc fait le choix de remettre sous pression le réacteur régulièrement (une fois par jour) pour le maintenir à 24 bar.
- La durée de l'expérience est également différente, la réaction RPV2 a été réalisée pendant 118 h.
- Un changement de membrane a été effectué entre l'expérience RPV1 et RPV2. En effet, la membrane de l'expérience RPV1 a été utilisée pendant 6 mois pour faire des déshydratations avec parfois quelques problèmes techniques (pression supérieure à 4 bar, catalyseur passant sur la membrane pouvant provoquer une abrasion ou un colmatage de la membrane). Nous avons donc décidé de changer la membrane pour vérifier les résultats avec une membrane 4100 neuve pour RPV2.

Plusieurs prélèvements ont été réalisés régulièrement au cours des expériences avec la vanne de prélèvement située après la membrane. A chaque fois, deux prélèvements sont effectués, l'un pour la détermination du titre massique en eau à l'aide de la méthode Karl-Fischer et l'autre pour effectuer l'analyse de DEC avec la chromatographie gazeuse en suivant le même protocole que pour la réaction et la pervaporation. Le perméat est également collecté régulièrement afin d'analyser les teneurs en éthanol et DEC par chromatographie gazeuse. Nous avons effectué un bilan en eau en comparant les teneurs en eau obtenues dans le réacteur et dans le perméat et en considérant une mole d'eau produite par mole de DEC produite.

IV.2.2. Résultats des expériences

La conversion en DEC obtenue au cours du temps pour les deux expériences RPV1 et RPV2 est donnée sur la Figure IV-4. Ces conversions sont comparées à celles de la réaction R9, réalisées sans déshydratation dans les mêmes conditions de température (398 K) et de pression (24 bar).

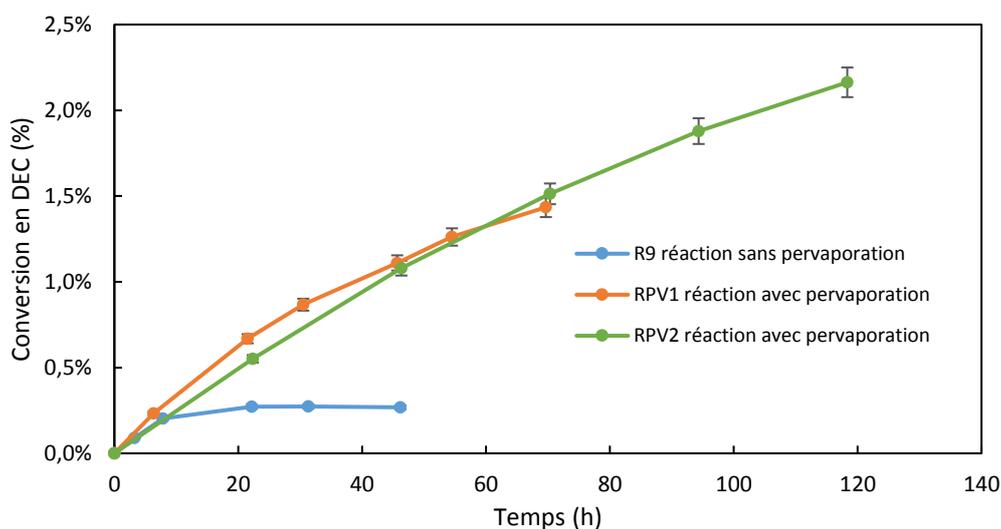


Figure IV-4. Comparaison des conversions obtenues entre le cas de la réaction seule sans pervaporation (R9) et les expériences de couplage réaction + pervaporation (RPV1 et RPV2)

Le palier avec 0,25 % de rendement après 24 h de réaction est bien visible pour la réaction R9. Ce même palier est dépassé pour les deux expériences de couplage réaction/pervaporation. Un rendement de 1,39 % au bout de 70 h est obtenu pour RPV1, le rendement est alors multiplié par 5 par rapport à l'équilibre thermodynamique de la réaction R9. Au bout de 120 h, le rendement passe à 2,16 % soit plus de 8 fois celui de l'équilibre thermodynamique. La conversion ne semble pas atteindre de palier et continue d'augmenter. Ces premiers résultats expérimentaux sont très prometteurs et prouvent que la pervaporation permet effectivement d'améliorer les rendements.

Nous observons une légère différence entre les expériences RPV1 et RPV2. En effet, la cinétique initiale de l'expérience RPV1 semble un peu plus rapide que celle de RPV2. Pourtant, pour l'expérience RPV2, la membrane est neuve et la température de la pervaporation est un peu plus élevée. La conversion en DEC pour RPV2 semble dépasser celle de RPV1 vers 60 h. Pour expliquer ces différences, le titre massique en eau dans le réacteur doit être observé. Sur la Figure IV-5, le titre massique en eau dans le réacteur est représenté au cours du temps pour les deux expériences.

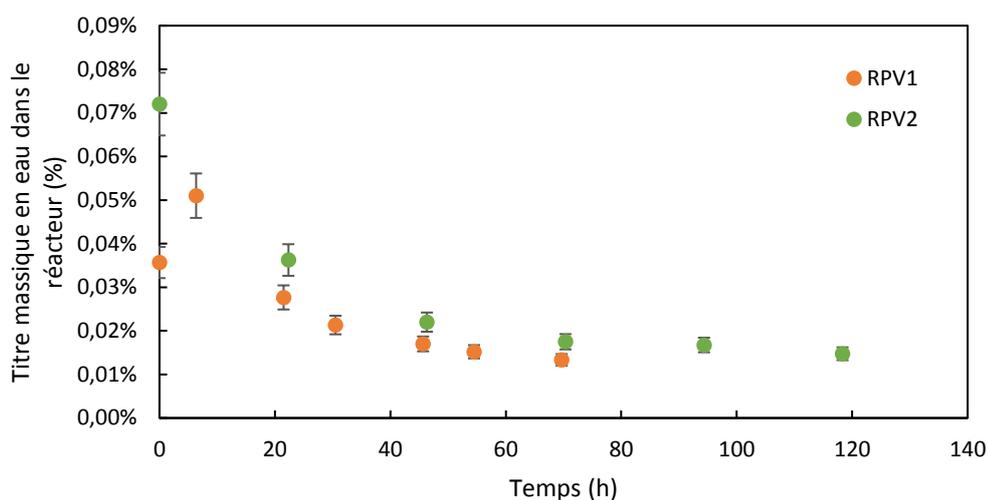


Figure IV-5. Titre massique en eau dans la boucle de circulation au cours des expériences RPV1 et RPV2

La concentration en eau initiale est différente entre les deux expériences. Celle de l'expérience RPV2 est plus élevée avec 0,072 % contre 0,036 % pour RPV1. Cette différence peut être due à un temps plus long de préparation de la solution. L'éthanol étant hygroscopique, il se charge très vite en eau. L'autre hypothèse est que la membrane n'a pas été tout à fait bien nettoyée. Dans ce cas, lors du premier passage sur la membrane, l'éthanol pourrait se charger en eau. Le fait que la concentration initiale en eau soit différente explique que la cinétique initiale varie, la solution RPV2 ayant plus d'eau au départ, la réaction est plus lente. La courbe de l'expérience RPV1 a une forme particulière puisque la teneur en eau commence par augmenter puis diminue. Cette tendance s'explique par une production d'eau au départ par la réaction plus importante que le flux d'eau à travers la membrane.

Les flux d'eau et d'éthanol à travers la membrane pour les deux expériences sont représentés en fonction du titre massique en eau dans le réacteur sur la Figure IV-6. Les flux d'eau pour l'expérience RPV2 sont plus grands que ceux de RPV1. Cette différence peut être due au changement de membrane et également à la température de la membrane plus élevée de 7 K pour RPV2. La différence entre les flux explique pourquoi la conversion en DEC de l'expérience RPV2 dépasse celle de RPV1 après 60 h d'expérience, la déshydratation est plus rapide pour RPV2. En ce qui concerne les flux d'éthanol, pour RPV1, ils semblent légèrement augmenter avec la teneur en eau dans le réacteur alors que pour RPV2, il reste constant. Cette différence de comportement est sûrement due au changement de membrane. En effet, à partir de plusieurs mois d'utilisation, le flux d'éthanol est souvent plus important. Dans les expériences de déshydratation seule que nous avons montrées dans le chapitre III, les flux d'éthanol sont généralement indépendants de la teneur en eau, ce que nous retrouvons avec RPV2.

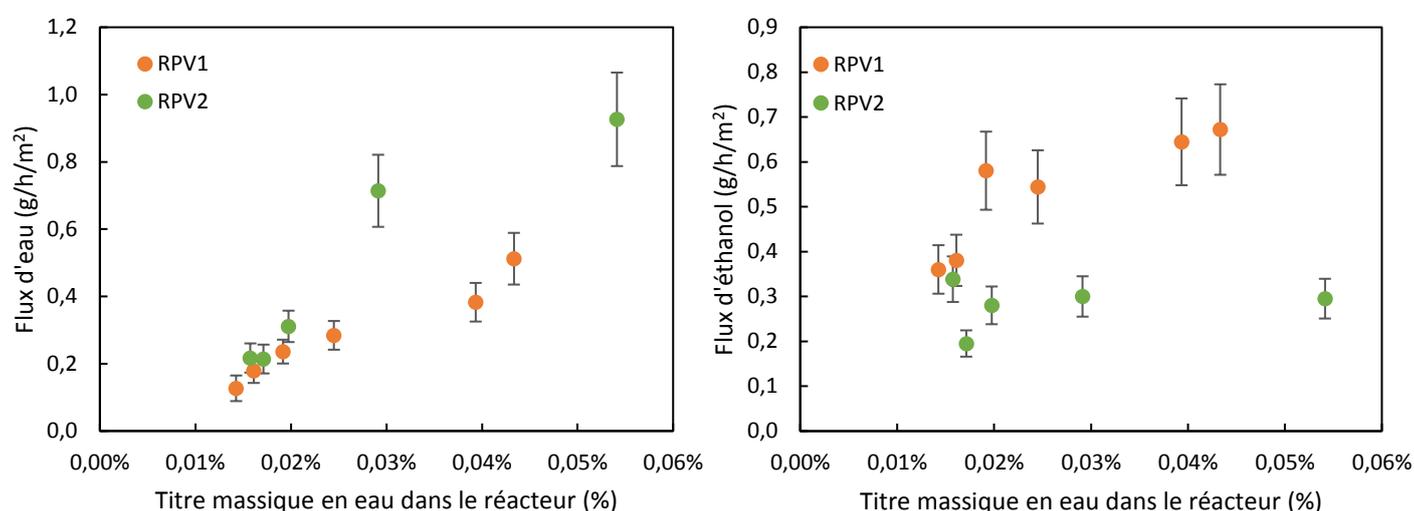


Figure IV-6. Flux d'eau (à gauche) et d'éthanol (à droite) obtenus pour RPV1 et RPV2 en fonction du titre massique en eau dans le réacteur

Les flux de DEC sont représentés sur la Figure IV-7 en fonction de la concentration en DEC dans la boucle de circulation au cours de l'expérience. Les flux sont légèrement différents entre RPV1 et RPV2 mais donnent la même tendance : l'augmentation du flux quand la concentration en DEC augmente dans le réacteur. Cette tendance est la même que celle trouvée lors de l'étude du ternaire éthanol-DEC-eau.

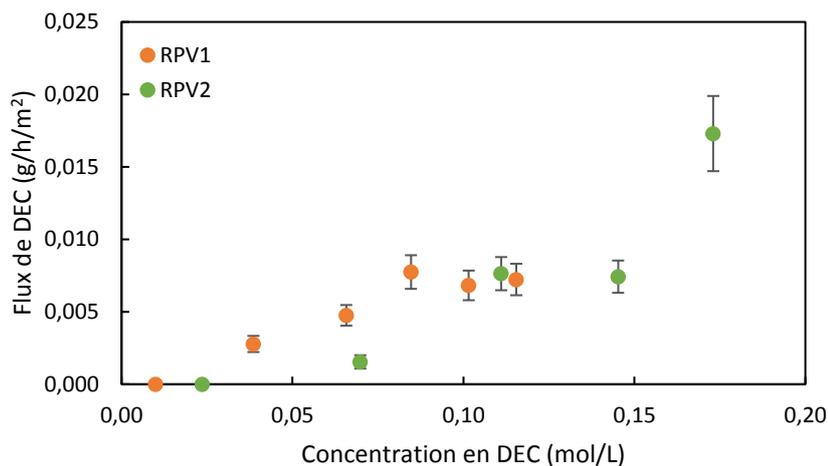


Figure IV-7. Flux de DEC obtenus pour RPV1 et RPV2 en fonction de la concentration en DEC dans le réacteur

Ces premiers résultats sont prometteurs, ils prouvent que la pervaporation est un moyen efficace pour améliorer les rendements de carbonatation de l'éthanol. Les résultats des deux expériences sont très similaires. Les seules différences observées sont liées à la teneur en eau initiale, à la différence de température sur la membrane et au changement de membrane. Afin de prédire la conversion de l'éthanol sur des temps plus longs, le couplage a été modélisé en se basant sur les expériences.

IV.3. Modélisation du couplage réaction/pervaporation

IV.3.1. Méthodes

IV.3.1.a. Bilan matière

Pour modéliser le couplage de la réaction/pervaporation, nous avons effectué un bilan de matière sur le système complet. Ce bilan est décrit avec les Eq IV-1 à Eq IV-3. Les notations utilisées sont décrites dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4. Liste des variables utilisées pour effectuer le bilan matière du couplage réaction/pervaporation

n_{DEC}^r	Nombre de moles de DEC accumulées dans le réacteur
n_{DEC}^{pm}	Nombre de moles de DEC dans le perméat
n_{DEC}^p	Nombre de moles de DEC produites lors de la réaction
$n_{H_2O}^r$	Nombre de moles d'eau accumulées dans le réacteur
$n_{H_2O}^{pm}$	Nombre de moles d'eau dans le perméat
$n_{H_2O}^p$	Nombre de moles d'eau produites lors de la réaction
$n_{H_2O}^i$	Nombres de moles d'eau initiales dans le réacteur
n_{EtOH}^r	Nombre de moles d'éthanol accumulées dans le réacteur
n_{EtOH}^{pm}	Nombre de moles d'éthanol dans le perméat
n_{EtOH}^c	Nombre de moles d'éthanol consommées lors de la réaction
n_{EtOH}^i	Nombres de moles d'éthanol initiales dans le réacteur

$$n_{DEC}^r = n_{DEC}^p - n_{DEC}^{pm} \quad \text{Eq IV-1}$$

$$n_{H_2O}^r = n_{H_2O}^i + n_{H_2O}^p - n_{H_2O}^{pm} \quad \text{Eq IV-2}$$

$$n_{EtOH}^r = n_{EtOH}^i - n_{EtOH}^c - n_{EtOH}^{pm} \quad \text{Eq IV-3}$$

Le bilan consiste à considérer que le nombre de moles de chaque composé dans le réacteur correspond au nombre de moles initiales auquel est ajouté le nombre de moles produites ou consommées lors de la réaction moins le nombre de moles passées à travers la membrane. Ces bilans matières sont vérifiés à chaque instant de l'expérience. En dérivant ces équations au cours du temps, les équations Eq IV-4 à Eq IV-6 sont obtenus. r correspond à la vitesse de réaction en mol/L/h. Cette vitesse est multipliée par le volume V de la solution pour obtenir une vitesse en mol/h. Q_{DEC}^{pm} , $Q_{H_2O}^{pm}$ et Q_{EtOH}^{pm} correspondent aux débits de DEC, d'eau et d'éthanol à travers la membrane en mol/h.

$$\frac{dn_{DEC}^r}{dt} = r \times V - Q_{DEC}^{pm} \quad \text{Eq IV-4}$$

$$\frac{dn_{H_2O}^r}{dt} = r \times V - Q_{H_2O}^{pm} \quad \text{Eq IV-5}$$

$$\frac{dn_{EtOH}^r}{dt} = -2 \times r \times V - Q_{EtOH}^{pm} \quad \text{Eq IV-6}$$

Les conditions initiales utilisées pour résoudre les équations sont données dans le Tableau IV-5. Pour modéliser ce couplage, il est donc nécessaire de connaître la vitesse de formation du DEC et les débits des différents composés à travers la membrane. La partie réactionnelle a été modélisée à l'aide de la cinétique développée dans le paragraphe II.5. La modélisation de la partie membranaire a été réalisée en utilisant des flux à travers la membrane dépendant des concentrations dans le réacteur.

Tableau IV-5. Conditions initiales utilisées pour la modélisation du couplage

n_{DEC}^i	0 mol
$n_{H_2O}^i$	0,0149 mol
n_{EtOH}^i	16,5 mol

IV.3.1.b. Cinétique de la réaction

Pour la partie réactionnelle, nous nous sommes appuyés sur le modèle de Langmuir-Hinshelwood qui donnait les meilleurs résultats. L'expression de la vitesse ainsi que les valeurs des paramètres utilisés sont rappelées dans le Tableau IV-6. La constante d'équilibre utilisée est la même que pour la réaction R9 à 398 K et 24 bar.

Tableau IV-6. Loi de vitesse et paramètres utilisés pour modéliser la cinétique de la réaction de synthèse de DEC

r_A	$k_A \frac{\left(\frac{[EtOH]^2 P_{CO_2}}{C_0^2 P_0} - \frac{[DEC][H_2O]}{K_{eq} C_0^2} \right)}{\left(1 + K_{A1} \frac{P_{CO_2}}{P_0} + K_{A2} \frac{[EtOH]}{C_0} + \frac{[DEC]}{C_0 K_{A4}} + \frac{[H_2O]}{C_0 K_{A5}} \right)^3}$
k0 (mol/L/h)	1,43.10 ¹¹
Ea (kJ/mol)	106
K ₁	0,082
K ₂	0,52
K ₄	0,022
K ₅	0,014
K _{eq}	2,29.10 ⁻⁷ (réaction à 398 K et 24 bar)

IV.3.1.c. Modélisation des débits à travers la membrane

La partie modélisation des débits des différents composés à travers la membrane est complexe car les incertitudes sur les flux sont assez importantes. Les déshydratations que nous avons réalisées dans le chapitre III, ne sont pas tout à fait dans les mêmes gammes de concentration que pour le couplage. En effet, les titres massiques en eau dans le réacteur sont inférieurs à 0,06 % et les concentrations de DEC sont inférieures à 0,15 mol/L. Dans une première approche, nous avons donc choisi d'utiliser les flux obtenus directement lors des expériences. Les données qui nous intéressent sont alors les débits à travers la membrane exprimés en mol/h en fonction des concentrations dans le réacteur en mol/L. La détermination de ces débits est détaillée dans la suite de cette partie.

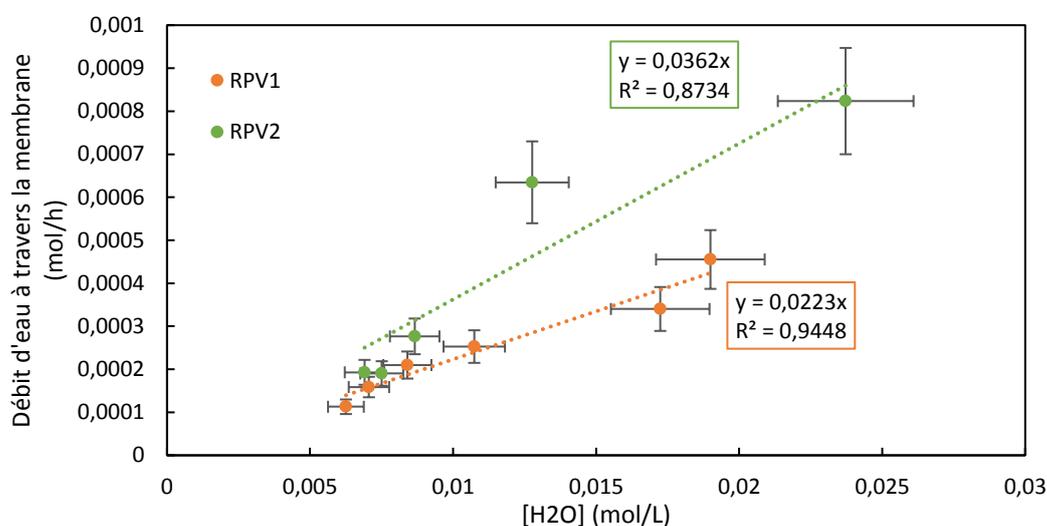


Figure IV-8. Débit d'eau à travers la membrane en fonction de la concentration en eau dans le réacteur pour les expériences RPV1 et RPV2

La Figure IV-8 représente la variation du débit d'eau en fonction de la concentration en eau dans le réacteur pour RPV1 et RPV2. On retrouve le même type de graphe que pour la Figure IV-7, seules les unités changent. Ce graphe nous permet de modéliser le débit d'eau. Nous faisons alors une première hypothèse importante qui est que la déshydratation continuera jusqu'à ce que le titre massique en eau soit nul. Cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée car la mesure précise des concentrations en eau inférieures à 0,007 mol/L n'est pas possible à cause des limites d'analyse de l'appareil et également des propriétés hygroscopiques de l'éthanol. Comme les incertitudes sont assez fortes (15 % pour le débit d'eau et 10 % pour la concentration), nous avons fait le choix de modéliser les débits d'eau par une simple fonction linéaire. En effet, sur cette gamme de concentrations faibles, le comportement linéaire peut convenir avec des coefficients de corrélation de 0,87 et 0,94. Nous obtenons ainsi deux coefficients pour RPV1 et RPV2.

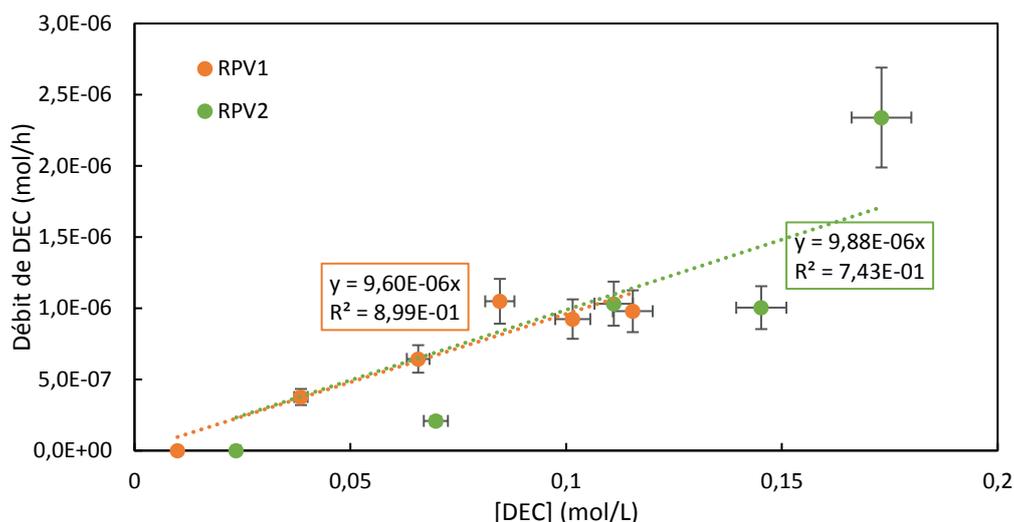


Figure IV-9. Débit de DEC à travers la membrane en fonction de la concentration en DEC dans le réacteur pour les expériences RPV1 et RPV2

La Figure IV-9 représente le débit de DEC à travers la membrane en fonction de la concentration en DEC dans le réacteur. Nous choisissons de modéliser ce débit par une fonction affine. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre III sur l'étude du ternaire éthanol-DEC-eau, le flux de DEC est proportionnel à la concentration dans le réacteur. Le coefficient directeur n'est cependant pas le même car dans ce cas, le CO₂ est présent. La modélisation pour RPV1 est correcte avec un coefficient de corrélation de 0,90, par contre celle de RPV2 n'est pas très cohérente. Nous avons donc choisi pour les deux cas de prendre $9,6 \cdot 10^{-6}$ comme coefficient directeur.

La Figure IV-10 représente le débit d'éthanol à travers la membrane en fonction de la concentration en eau dans le réacteur. Pour le cas RPV1, nous avons choisi de le modéliser par une droite. Comme nous l'avons expliqué plus haut, le débit d'éthanol est quasiment constant pour

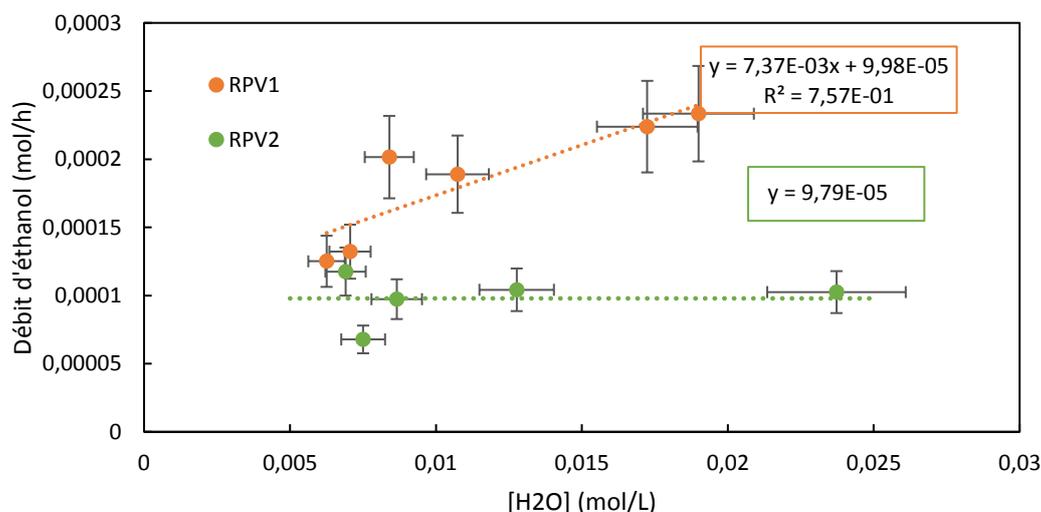


Figure IV-10. Débit d'éthanol en fonction de la concentration d'eau dans le réacteur pour les expériences RPV1 et RPV2

l'expérience RPV2. Nous avons donc décidé de prendre une valeur moyenne à $9,79.10^{-5}$ quelle que soit la concentration en eau.

Le Tableau IV-7 donne la synthèse des débits des trois composés à travers la membrane, utilisés pour les différentes modélisations. Deux cas ont été utilisés pour effectuer la modélisation de l'expérience RPV2. La modélisation 1 utilise les débits déterminés grâce à l'expérience RPV2. Dans la modélisation 2, le débit d'eau utilisé est celui de RPV1, l'objectif de cette simulation est de voir l'influence du débit d'eau sur la concentration en DEC dans le réacteur. En effet, les coefficients de corrélation des modélisations linéaires des débits d'eau ne sont pas très bons (Figure IV-8). L'incertitude sur le calcul du débit d'eau à travers la membrane est donc assez grande. Cependant, ce paramètre a un fort impact sur la conversion et donc sur la concentration de DEC. En utilisant ces deux modélisations, l'impact de la variation du débit d'eau sera mis en avant.

Tableau IV-7. Calculs des débits d'eau, de DEC et d'éthanol à travers la membrane pour les cas RPV1 et RPV2 (modélisation 1 et 2)

	RPV1	RPV2 modélisation 1	RPV2 modélisation 2
Débit d'eau (mol/h)	0,0223 [H2O]	0,0362 [H2O]	0,0223 [H2O]
Débit de DEC (mol/h)	$9,6.10^{-6}$ [DEC]	$9,6.10^{-6}$ [DEC]	$9,6.10^{-6}$ [DEC]
Débit d'éthanol (mol/h)	$7,37.10^{-3}$ [H2O] + $9,98.10^{-5}$	$9,79.10^{-5}$	$9,79.10^{-5}$

Après avoir défini la cinétique et les débits des composés à utiliser, nous avons modélisé le couplage sur Matlab en résolvant les équations différentielles. Ces équations sont données en ANNEXE C. Le CO₂ n'est pas pris en compte dans cette simulation, nous considérons que la réaction a lieu à 24 bar tout au long de l'expérience et qu'aucune molécule de CO₂ ne passe à travers la membrane.

IV.3.2. Modélisation basée sur les expériences

Dans cette partie, les résultats expérimentaux (RPV1 et RPV2) sont comparés aux résultats des modélisations. L'objectif est de valider la modélisation sur le temps des expériences pour ensuite modéliser le couplage sur des durées plus longues.

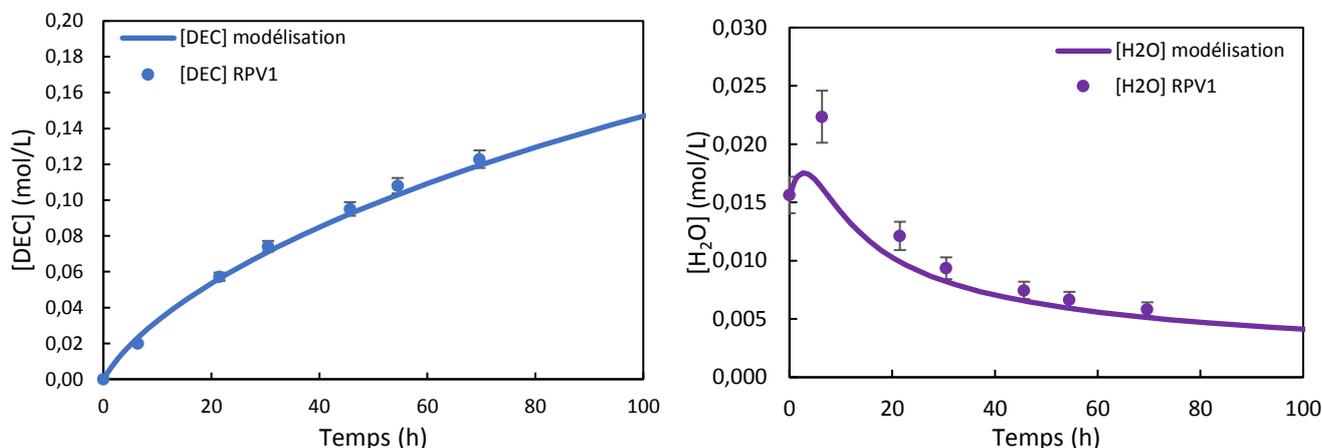


Figure IV-11. Comparaison entre les concentrations de DEC (à gauche) et d'eau (à droite) obtenues expérimentalement pour RPV1 et celles obtenues par modélisation

La Figure IV-11 donne les résultats de la modélisation obtenus pour RPV1 en les comparant aux données expérimentales. Les résultats comparés sont les concentrations de DEC et les concentrations d'eau dans le réacteur. Pour les concentrations en DEC, la modélisation concorde très bien avec les résultats expérimentaux. Pour la teneur en eau, la forme de la courbe est similaire, avec une augmentation de la teneur au départ puis une diminution. On constate un écart assez important pour le deuxième point qui constitue le titre massique le plus élevé. Le débit d'eau utilisé dans les équations différentielles de la modélisation est donc un peu surestimé par rapport à la réalité. Cependant, la teneur en DEC correspond très bien aux données expérimentales, nous avons décidé de garder cette modélisation.

La Figure IV-12 représente les résultats obtenus pour la modélisation 1 de RPV2. Pour les concentrations de DEC, l'allure de la courbe est en accord avec les points expérimentaux mais la modélisation semble conduire à une vitesse de réaction plus rapide que l'expérience. La déshydratation semble en effet un peu trop rapide par rapport à la réalité comme on peut le voir sur la figure de droite où la teneur en eau de la modélisation décroît beaucoup plus rapidement que l'expérience. Nous avons testé une modélisation avec une déshydratation moins rapide en reprenant le débit d'eau de la modélisation de RPV1.

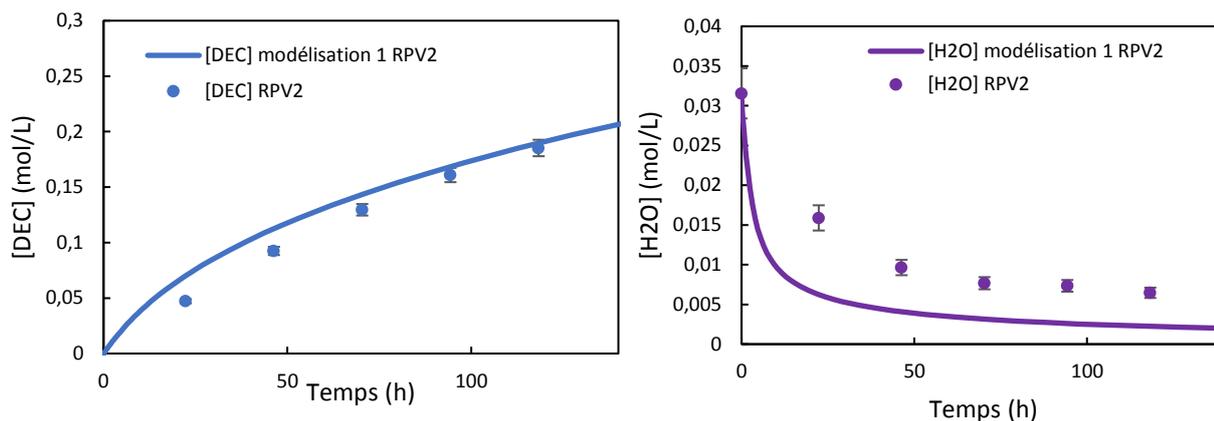


Figure IV-12. Comparaison entre les concentrations de DEC (à gauche) et d'eau (à droite) obtenues expérimentalement et celles obtenues avec la modélisation 1 pour RPV2

La Figure IV-13 représente les résultats obtenus pour la modélisation 2 reprenant le débit d'eau de la modélisation de RPV1. Le calcul du débit d'eau a une influence importante sur les concentrations modélisées. En effet, pour cette modélisation, la teneur en eau se rapproche plus de l'expérience avec une déshydratation moins rapide. Au niveau de la concentration en DEC, la modélisation semble également mieux correspondre même si la concordance n'est pas aussi bonne que pour la modélisation de RPV1.

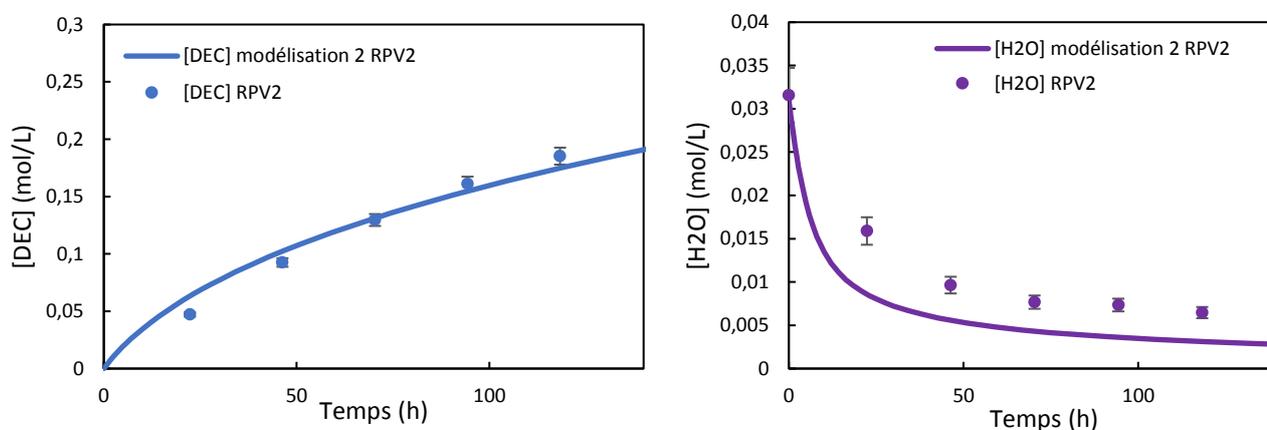


Figure IV-13. Comparaison entre les concentrations de DEC (à gauche) et d'eau (à droite) obtenues expérimentalement et celles obtenues avec la modélisation 2 pour RPV2

Ces premières modélisations donnent des résultats encourageants. En connaissant la cinétique de la réaction et les flux à travers la membrane, il est donc possible de modéliser la conversion en DEC lors du couplage. Une technique plus précise d'analyse de la teneur en eau permettrait cependant d'obtenir des flux plus précis et ainsi améliorer les modélisations.

Nous avons effectué ces modélisations sur une durée d'expérience de 10 000 h afin de prédire la conversion que nous pourrions obtenir avec ce dispositif en supposant que la déshydratation se déroule avec la même tendance pour des concentrations encore plus faibles. La Figure IV-14 représente la quantité de moles de DEC produites au cours du temps (vert) ainsi que les quantités de moles de DEC restées dans le réacteur (orange) et passées dans le perméat (jaune) pour RPV1. La quantité de moles de DEC dans le réacteur correspond donc à la quantité produite moins la quantité dans le perméat. Même si la production de DEC augmente au cours du temps, la quantité restant dans le réacteur diminue au bout de 2000 h car la quantité passant à travers la membrane devient importante. Au bout de 2000 h, un rendement de 6 % est alors atteint et au bout de 10 000 h, le rendement passe à 11 %. La cinétique est trop lente pour que le procédé soit viable, le flux membranaire devient alors majoritaire et le DEC passe à travers la membrane.

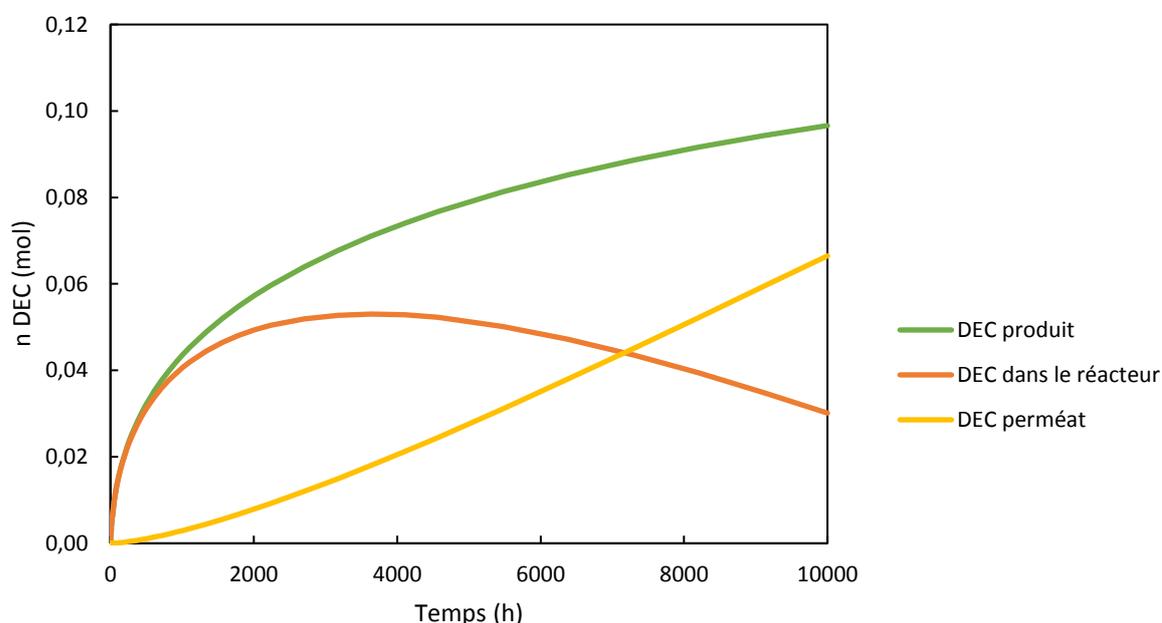


Figure IV-14. Quantité de moles de DEC produites, dans le réacteur et dans le perméat avec la modélisation basée sur RPV1

L'éthanol passe également à travers la membrane, la concentration du réactif diminue donc petit à petit ce qui ralentit la cinétique de la réaction. Les quantités de moles d'éthanol dans le réacteur et dans le perméat sont représentées sur la Figure IV-15. La diminution de la quantité d'éthanol dans le réacteur est donc principalement due à la pervaporation et non à la consommation d'éthanol.

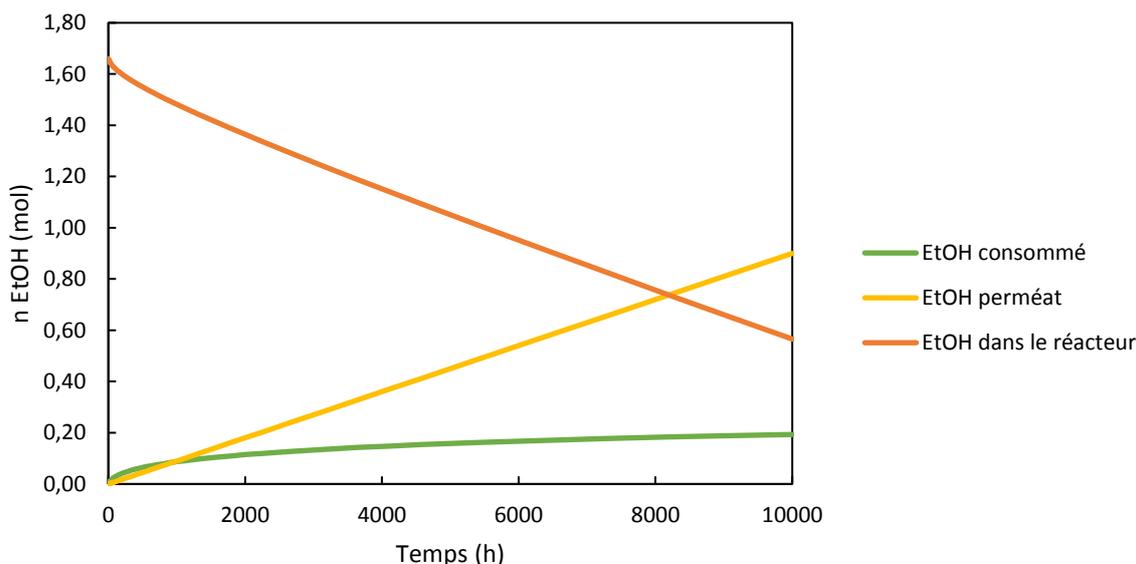


Figure IV-15. Quantité de moles d'éthanol consommées, dans le réacteur et dans le perméat avec la modélisation basée sur RPV1

La Figure IV-16 est une comparaison de la modélisation de RPV1 et de la modélisation 1 de RPV2. Sur un temps long, les deux modélisations sont très similaires. La légère variation du flux d'eau et d'éthanol entre les deux expériences a donc très peu d'impact sur le long terme. Les modélisations suivantes seront basées uniquement sur la modélisation de RPV1.

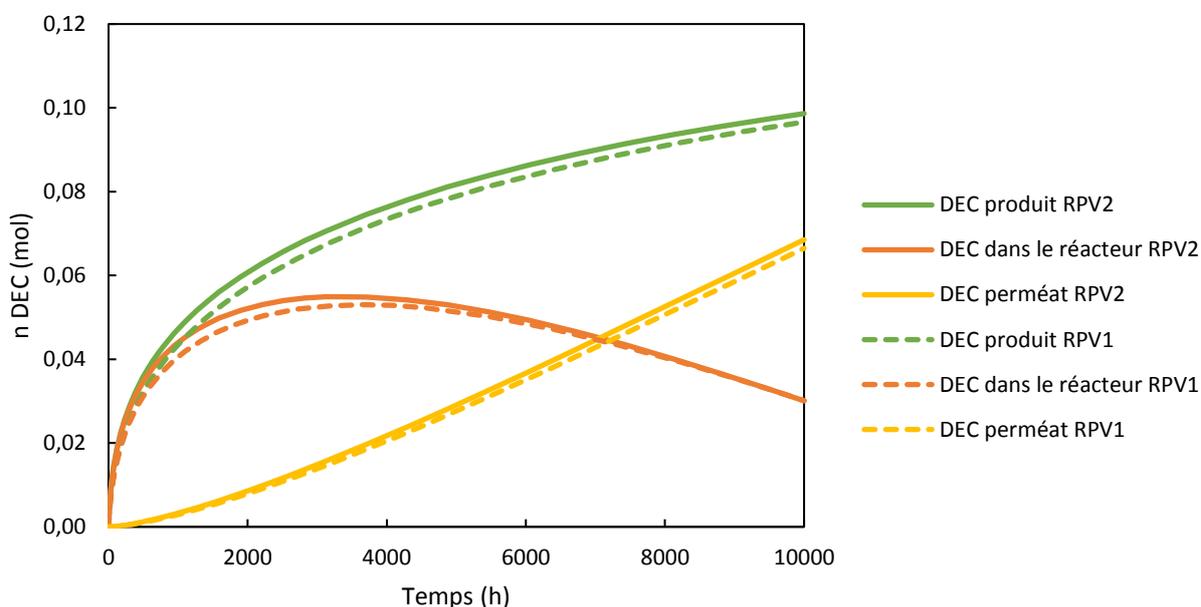


Figure IV-16. Comparaison de la modélisation de RPV1 et de la modélisation 1 de RPV2

Les résultats obtenus grâce à la modélisation mettent en avant les limites de l'utilisation de la pervaporation sur cette réaction. En effet, seulement 11 % de rendement sont atteints au bout de 10 000 h. Ce faible rendement est dû à la cinétique très lente de la réaction et au fait que les molécules

de DEC et d'éthanol passent à travers la membrane. Cependant, les conditions de réaction ne sont pas optimales. En effet, à cause de problèmes techniques, nous n'avons pas pu réaliser la réaction au-dessus de 24 bar, la conversion à l'équilibre n'est alors que de 0,25 %. A 58 bar, la conversion à l'équilibre est supérieure avec 0,44 %, les rendements obtenus avec le couplage auraient sûrement été meilleurs. De plus, nous avons vu dans le chapitre II que certains articles présentent de meilleurs résultats en utilisant des catalyseurs plus performants ou de meilleures conditions. Dans la prochaine partie, nous nous appuyerons donc sur la modélisation pour associer la pervaporation à ces réactions dont l'équilibre thermodynamique est plus élevé.

IV.3.3. Influence des paramètres de réaction et de pervaporation

Afin d'améliorer les rendements, nous pouvons modifier les conditions de la réaction ou améliorer les performances de la pervaporation. Au niveau de la réaction, plusieurs solutions pourraient permettre d'augmenter les rendements. Par exemple, travailler avec des pressions plus élevées permet d'obtenir une conversion à l'équilibre plus grande comme nous l'avons vu dans le chapitre II. Pour pouvoir mettre en place cette solution couplée avec la pervaporation, il serait nécessaire de récupérer le CO₂ à l'aide d'un compresseur avant le passage sur la membrane. Une autre solution est l'utilisation de catalyseurs plus performants qui augmentent la vitesse de réaction comme nous l'avons vu dans le chapitre II. Au niveau de la membrane, l'utilisation d'une plus grande surface membranaire en mettant en série plusieurs modules permettrait une déshydratation plus rapide du milieu réactionnel. D'autres membranes, peut-être plus performantes, pourraient également être synthétisées et testées.

La mise en place de ces solutions au niveau expérimental n'a pas pu être réalisée. Nous avons donc décidé d'appliquer la modélisation du couplage sur différents cas permettant de voir l'influence des modifications sur les rendements. Ces modélisations permettront alors de mettre en avant les modifications les plus intéressantes à mettre en place. Dans un premier temps, nous verrons les résultats de la modélisation appliquée à une réaction à 58 bar au lieu de 24 bar. Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons à l'influence de la surface membranaire. Enfin, nous utiliserons les cinétiques que nous avons développées dans le chapitre II basées sur des résultats expérimentaux de la littérature qui donne de meilleurs rendements. Pour toutes ces modélisations, deux hypothèses principales ont été posées.

La plus forte est de considérer que la déshydratation du milieu réactionnel continue jusqu'au plus faible pourcentage en eau. En effet, les études expérimentales n'ont été réalisées que pour des titres massiques en eau supérieurs à 0,010 %. Les techniques d'analyses utilisées ainsi que l'hygroscopie des solvants ne permettent pas l'analyse de teneurs plus faibles. Or, lors des

modélisations, les teneurs en eau seront plus faibles afin de déplacer continuellement l'équilibre pour améliorer les rendements au cours du temps. Cette différence de gamme d'étude est mise en avant sur la Figure IV-17 où est représenté le titre massique en eau dans le réacteur pour le cas de la modélisation basée sur RPV1. La déshydratation en-dessous d'une teneur en eau de 0,010 % est donc hypothétique.

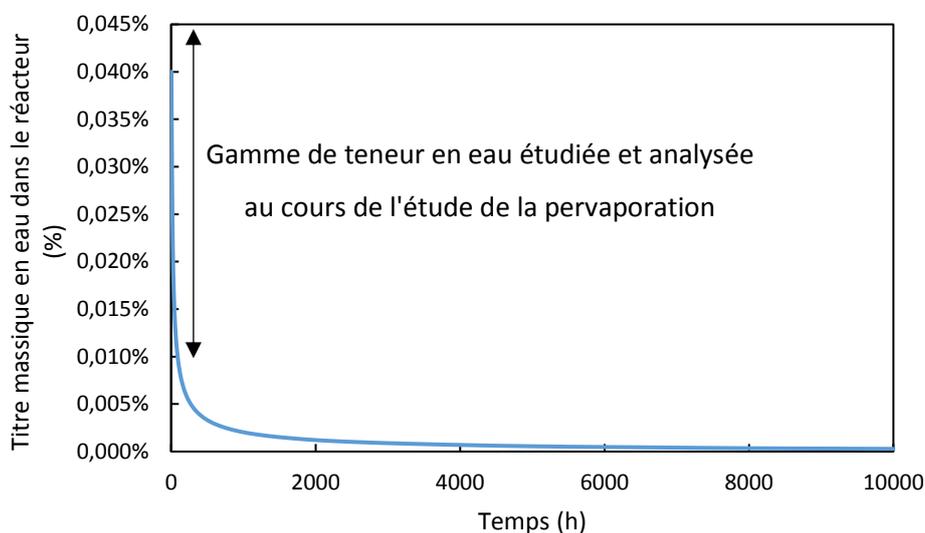


Figure IV-17. Evolution du titre massique en eau dans le réacteur (%) au cours du temps lors de la modélisation basée sur RPV1

Nous supposons également que le flux de DEC évolue toujours linéairement même avec de plus fortes teneurs en DEC dans le réacteur. Ces modélisations restent donc des prévisions et montrent ce qu'il pourrait se produire si la déshydratation fonctionne correctement, même pour des concentrations en eau et en DEC non étudiées expérimentalement.

IV.3.3.a. Influence de la pression

A cause de difficultés techniques, le couplage a été réalisé avec une pression dans le réacteur de 24 bar. Cependant, nous avons vu dans le chapitre II que la pression avait un impact important sur l'équilibre obtenu. En prenant la réaction R1 qui se déroule à 58 bar, 0,44 % de rendement sont obtenus à l'équilibre contre 0,25 % pour R9 à 24 bar. Nous pouvons donc penser qu'en appliquant la pervaporation à la réaction R1, les rendements seront améliorés.

La Figure IV-18 représente les quantités de moles de DEC produites, dans le réacteur et dans le perméat dans le cas des deux simulations du couplage réaction/pervaporation : l'une est basée sur la réaction R1 à 58 bar avec les courbes en pointillés et l'autre est basée sur la réaction R9 à 24 bar avec les courbes en traits pleins. Les deux courbes ont la même allure mais le cas à 58 bar donne effectivement de meilleurs rendements. Ainsi à 2000 h, on peut obtenir une conversion de l'éthanol en DEC de 9 % pour la réaction à 58 bar contre 6 % avec la réaction à 24 bar. Nous pouvons donc

conclure qu'en améliorant les conditions de réaction, le couplage nous permettrait d'obtenir de meilleurs résultats. Cependant, les rendements obtenus ici restent encore très faibles et les temps de réaction sont très longs, il est donc nécessaire de réaliser des améliorations plus importantes.

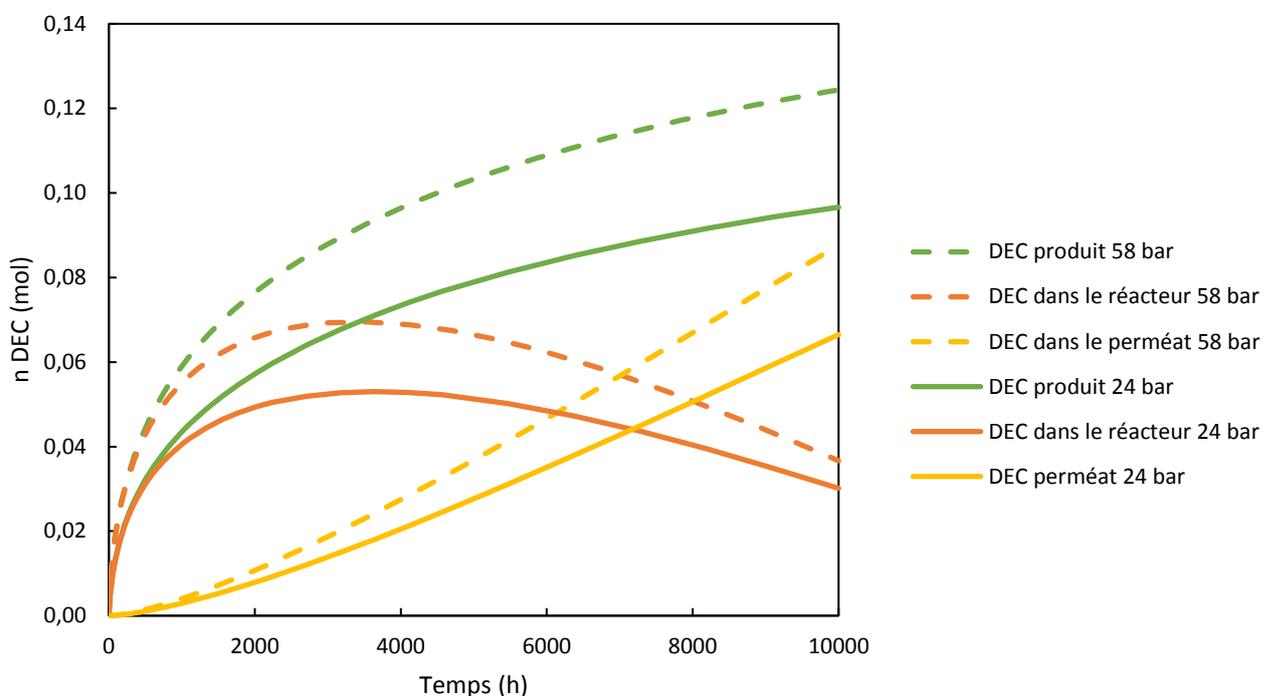


Figure IV-18. Comparaison des résultats des modélisations du couplage réaction/pervaporation réalisées en prenant en compte la réaction R1 à 58 bar (pointillés) et la réaction R9 à 24 bar (traits pleins)

IV.3.3.b. Influence de la surface de la membrane

En augmentant la surface de la membrane, le nombre de moles d'eau transférées sera plus important, ce qui devrait permettre une augmentation plus rapide des rendements. La Figure IV-19 représente les résultats des modélisations obtenus pour le cas classique avec une membrane de $0,016 \text{ m}^2$ (en traits pleins) et le cas avec une surface membranaire 10 fois plus grande (en pointillés). L'échelle de temps est alors 10 fois plus petite que pour les graphes précédents. En effet, pour une aire 10 fois plus grande, la forme de la courbe est similaire au cas classique mais sur une échelle de temps plus réduite (0 à 1000 h). Il n'est pas forcément avantageux d'utiliser une surface membranaire plus grande dans ce cas. En effet, la pervaporation permet d'enlever plus rapidement l'eau mais la cinétique est très lente donc la pervaporation est prédominante et l'amélioration des conversions est faible. Le nombre de moles de DEC et d'éthanol dans le perméat augmente également très vite ce qui diminue la conversion. Au bout de 1000 h, on obtient alors 5,8 % de conversion pour une surface de $0,16 \text{ m}^2$ contre 5,0 % de conversion avec $0,016 \text{ m}^2$.

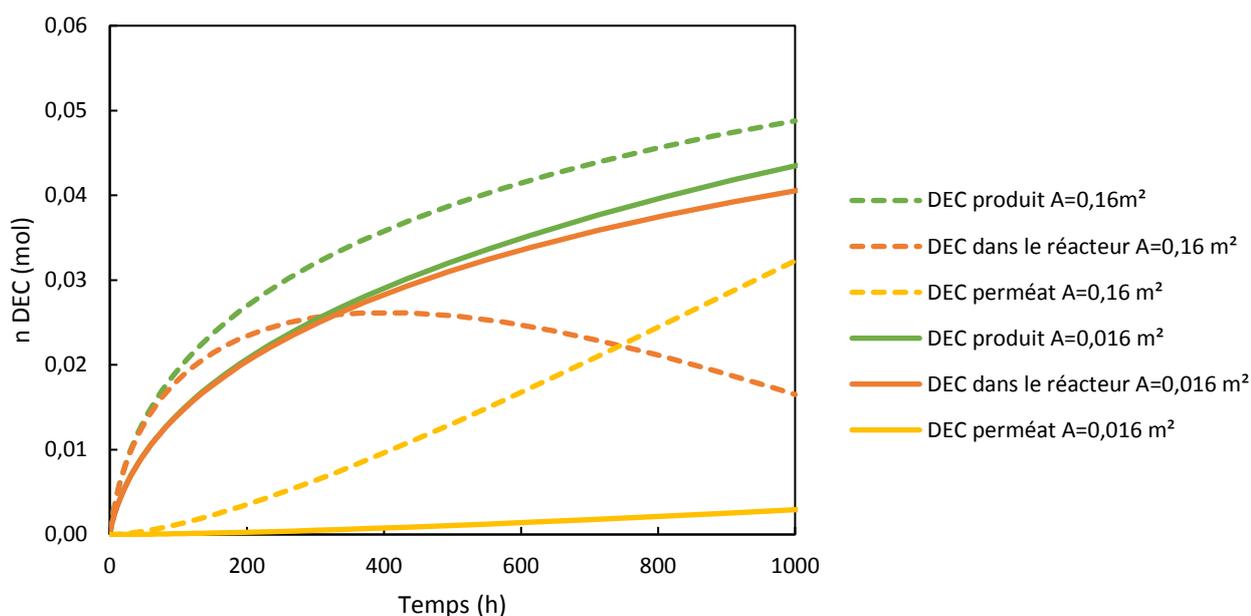


Figure IV-19. Comparaison des résultats des modélisations réaction/pervaporation basées sur la réaction R9 à 24 bar en prenant en compte deux surfaces membranaires différentes : $0,016 \text{ m}^2$ (en traits pleins) et $0,16 \text{ m}^2$ (en pointillés)

La Figure IV-20 représente la comparaison des modélisations réalisées avec une aire de membrane de $0,016 \text{ m}^2$ (traits pleins) et une aire de membrane de $0,0016 \text{ m}^2$ (pointillés). Avec une aire de membrane 10 fois plus petite, le nombre de moles de DEC produites augmente plus lentement mais la quantité de DEC dans le perméat est également plus faible. La conversion est au final plus élevée, mais le temps d'expérience est très long. Au bout de 100 000 h, on arrive alors à 18 % de conversion.

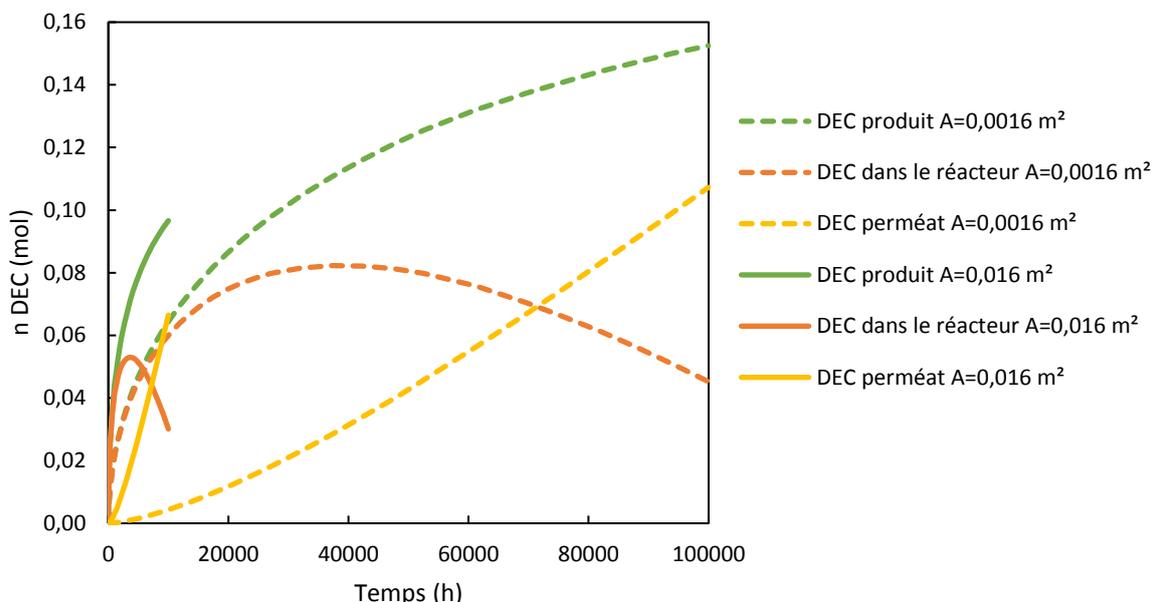


Figure IV-20. Comparaison des résultats des modélisations réaction/pervaporation basées sur la réaction R9 à 24 bar en prenant en compte deux surfaces membranaires différentes : $0,016 \text{ m}^2$ (en traits pleins) et $0,0016 \text{ m}^2$ (en pointillés)

Pour obtenir des rendements intéressants sur des temps beaucoup plus courts, il est donc indispensable d'améliorer les conditions de réaction pour avoir une vitesse de réaction plus rapide.

IV.3.3.c. Influence de la cinétique

Pour avoir une cinétique plus rapide, nous nous sommes appuyés sur les modélisations cinétiques que nous avons réalisées à partir des résultats expérimentaux de Santos et al. et Jiang et al. (Santos et al., 2013; Jiang et al., 2003). Le développement de ces cinétiques a été détaillé dans la partie II.5.3. La Figure IV-21 compare les conversions obtenues sans pervaporation pour les réactions des deux articles avec les conversions obtenues avec R9. Les conditions pour les deux expériences sont détaillées dans le paragraphe II.5.3. Avec l'expérience de Santos et al., la conversion à l'équilibre est de 1 % soit 4 fois plus grande que pour R9. La cinétique est également plus rapide, l'équilibre est atteint au bout de 14 h contre 24 h pour R9. Pour Jiang et al., la conversion à l'équilibre est obtenue en seulement 6 h et s'élève déjà à 4,1 %. L'association de la pervaporation sur ces deux réactions devrait donner de bonnes conversions. Pour appliquer la simulation de la pervaporation à ces réactions, nous

avons ajusté les volumes pour être dans les mêmes conditions que pour l'expérience RPV1. De plus, nous avons supposé que ces réactions se déroulaient pour la synthèse de DEC et non de DMC.

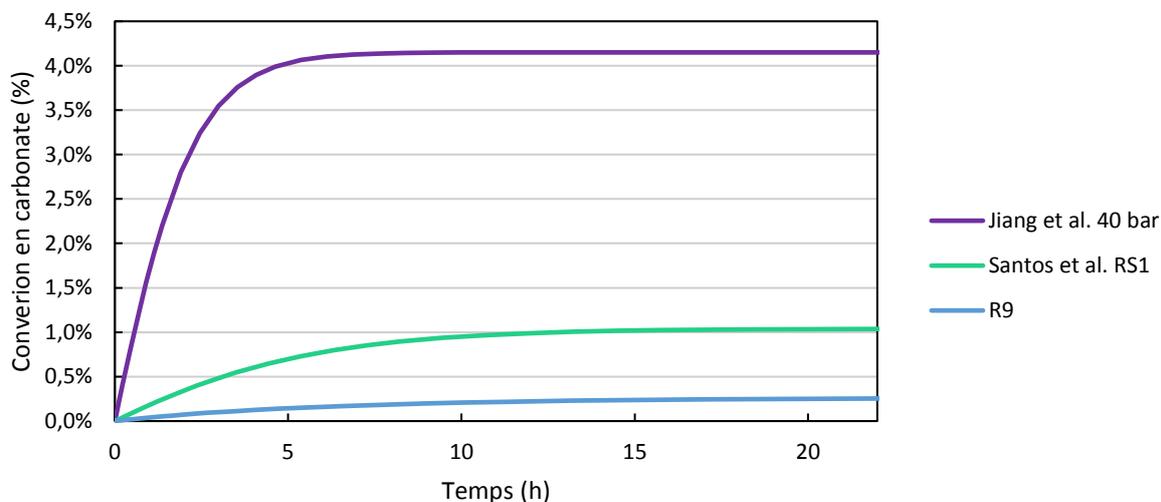


Figure IV-21. Comparaison des conversions obtenues avec R9 avec deux réactions réalisées par Jiang et al. et Santos et al. avec du méthanol

Les simulations du couplage réaction/pervaporation ont donc été réalisées sur ces réactions et comparées à RPV1 (basées sur R9). Les résultats obtenus sur la quantité de DEC produits sont montrés sur la Figure IV-22. Les conversions obtenues avec les simulations basées sur Jiang et al. et Santos et al. sont bien plus grandes que pour RPV1. En effet, au bout de 1000 h, on obtient 22 % et 47 % de conversion pour Santos et al. et Jiang et al. respectivement alors que nous n'obtenons que 5 % pour notre étude expérimentale. L'amélioration des conditions de réaction est donc fondamentale pour améliorer les rendements du couplage.

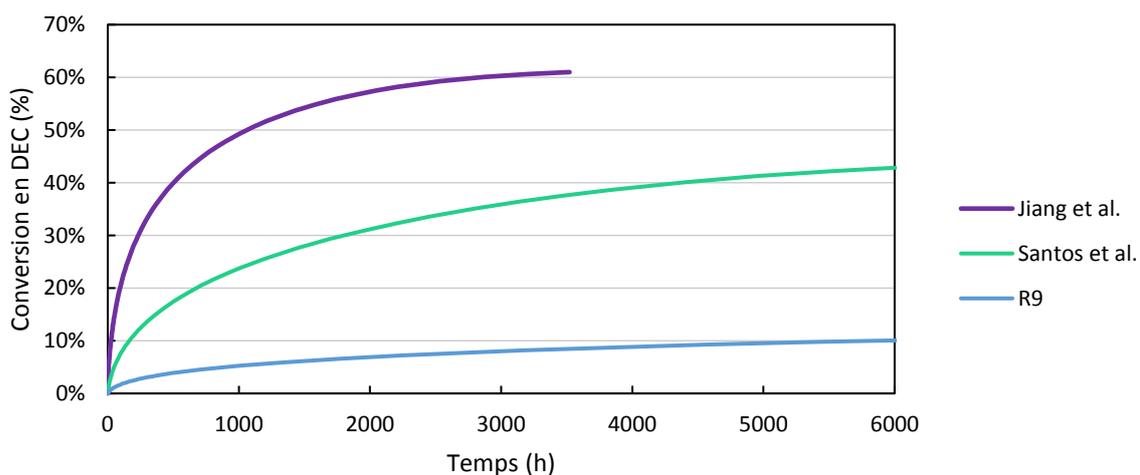


Figure IV-22. Simulations de la production de DEC avec le couplage réaction/pervaporation basées sur trois cas de réaction : la réaction à 40 bar de Jiang et al., RS1 de Santos et al. et R9

Les rendements que l'on peut obtenir sont très intéressants avec plus de 50 % pour la simulation avec le cas de Jiang et al. Cependant, les temps restent très longs avec plus de 1000 h de réaction. La cinétique étant beaucoup plus rapide pour Jiang et al., nous avons décidé de tester une aire membranaire plus grande. La Figure IV-23 donne les résultats obtenus pour la modélisation basée sur la réaction de Jiang et al. avec une aire membranaire de $0,16 \text{ m}^2$ soit dix fois plus grande que celle utilisée dans les expériences. La production de DEC augmente alors beaucoup plus vite que pour la taille classique de membrane. L'aire de la membrane a donc un impact important sur la vitesse de production dans ce cas. En effet, contrairement à notre cas d'étude expérimental, la cinétique de la réaction est beaucoup plus rapide, l'augmentation de la vitesse de déshydratation a donc un impact positif. Finalement, au bout de 50 h, la conversion est déjà de 30 % et elle passe à 50 % à 200 h. Ces rendements sont très intéressants pour des temps qui restent raisonnables.

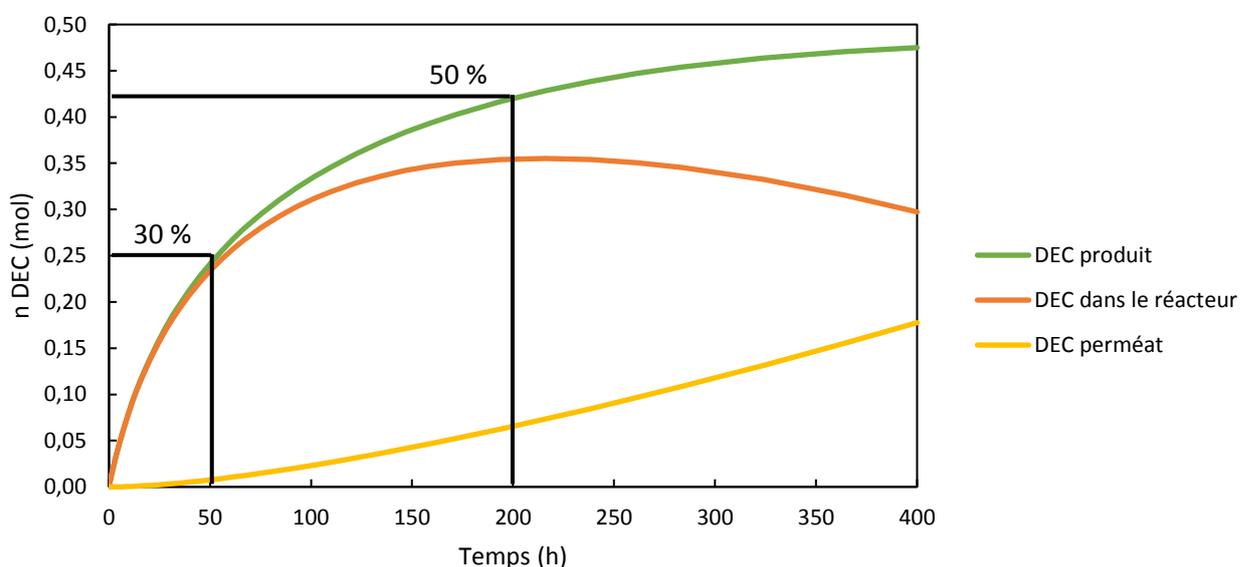


Figure IV-23. Résultats de la modélisation basée sur la réaction de Jiang et al. avec une aire membranaire de $0,16 \text{ m}^2$

La Figure IV-24 représente le titre massique en eau obtenu dans le réacteur pour cette modélisation. Pour un temps de réaction inférieure à 50 h, le titre massique en eau est supérieur à 0,02 %. Pour cette gamme de concentrations, nous avons réalisé les expériences de déshydratations par pervaporation. Pour des compositions plus faibles, les analyses des teneurs en eau sont difficiles, l'incertitude sur les flux est donc plus importante. Nous pouvons donc dire que jusqu'à 50 h, les débits modélisés à travers la membrane ont été vérifiés expérimentalement. Après 50 h, la modélisation se base sur l'hypothèse que la déshydratation continuera jusqu'à ce que toute l'eau soit enlevée du milieu réactionnel. Dans ces conditions, la modélisation du couplage basée sur la réaction de Jiang et al. donnent donc des résultats très intéressants basés principalement sur des gammes de concentrations

en eau que nous avons étudiées expérimentalement contrairement à la modélisation basée sur RPV1 (Figure IV-17).

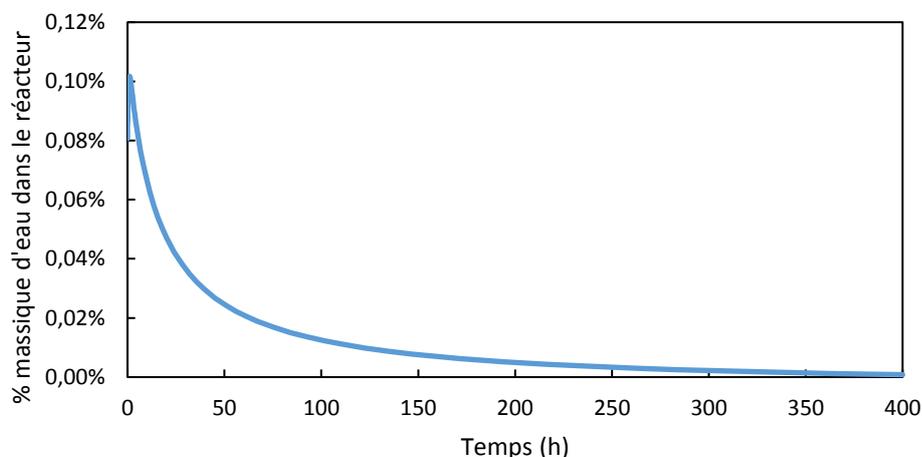


Figure IV-24. Pourcentage massique d'eau dans le réacteur pour la modélisation réaction/pervaporation basée sur la réaction de Jiang et al. avec une aire membranaire de 0,16 m²

Nous avons donc montré qu'il est possible d'améliorer nettement les rendements de DEC pour des temps de réaction raisonnables. Dans la prochaine partie, nous nous intéresserons à la modélisation du couplage réaction/pervaporation pour le cas de la synthèse de carbonate de propylène.

IV.3.4. Modélisation du couplage pour la synthèse du carbonate de propylène

Comme nous l'avons expliqué plus haut, le couplage réaction/pervaporation pour la synthèse de carbonate de propylène n'a pas pu être réalisé expérimentalement. Cependant, l'étude de ce couplage est intéressante car, d'après ce que nous avons vu dans le chapitre III, la membrane est encore plus sélective à l'eau avec le 1,2-propanediol que dans le cas de l'éthanol. Dans cette partie, nous verrons alors la modélisation du couplage réaction/pervaporation appliquée à la synthèse de carbonate de propylène. Comme pour le cas de la synthèse du DEC, la modélisation est basée sur la cinétique de la réaction que nous avons définie dans le chapitre II et sur les flux des différents composés à travers la membrane.

IV.3.4.a. Modélisation des débits des composés à travers la membrane

Cinq expériences de déshydratation de solutions contenant du 1,2-propanediol et de l'eau ont été effectuées (D1 à D5). Ces expériences ont été réalisées avec le dispositif utilisé pour le couplage réaction/pervaporation (Figure III-22). La température utilisée était de 125 °C et la pression de 24 bar dans le réacteur. La pression au-dessus de la membrane était de 4 bar avec une température de 80 °C. Les concentrations en eau étudiées sont inférieures à 0,12 mol/L et peuvent descendre jusqu'à

0,02 mol/L en fin de déshydratation. Lors des réactions, la concentration en eau initiale est de 0,07 mol/L. La gamme de concentrations étudiée correspond donc bien à ce que nous pourrions obtenir comme teneur en eau dans le réacteur si nous faisons le couplage expérimental. Les expériences ont été réalisées sur 24 h et la teneur en eau dans le réacteur a été analysée régulièrement grâce à la méthode Karl-Fischer. Le perméat a été récupéré, pesé et analysé par chromatographie gazeuse au bout des 24 h. Le titre massique en eau dans le réacteur décroît au cours du temps, la déshydratation est donc efficace (Figure IV-25). Comme pour le cas de l'éthanol, cette décroissance n'est pas linéaire, le flux d'eau à travers la membrane dépend de la teneur en eau dans le réacteur.

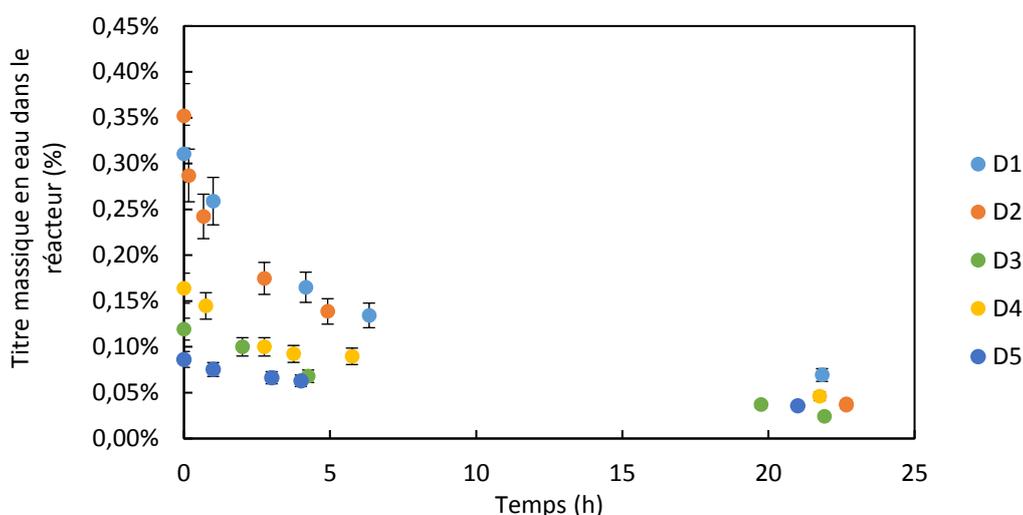


Figure IV-25. Titre massique en eau dans le réacteur en fonction du temps pour les cinq expériences de déshydratation du 1,2-propanediol

La Figure IV-26 représente les débits d'eau obtenus à travers la membrane en fonction de la concentration en eau dans le réacteur pour les cinq expériences de déshydratation réalisées. Les débits d'eau ont été calculés à partir de la teneur en eau dans le réacteur. Le débit décroît lorsque la teneur en eau dans le réacteur diminue. Cette tendance est similaire à celle obtenue avec l'éthanol. Cependant, les débits d'eau sont très variables selon les expériences, aucune tendance claire n'a pu être déterminée. Ces différences dans les débits sont très certainement dues aux analyses des titres massiques en eau. En effet, l'analyse de la teneur en eau dans le 1,2-propanediol était plus difficile que pour l'éthanol. Nous ne pouvons donc pas modéliser de façon précise les flux d'eau à travers la membrane pour ce mélange dans cette gamme de concentration. Comme pour le cas de l'éthanol, nous avons choisi d'approximer les points expérimentaux par une fonction linéaire. Le coefficient de corrélation est faible : 0,7019, il s'agit donc d'une hypothèse forte.

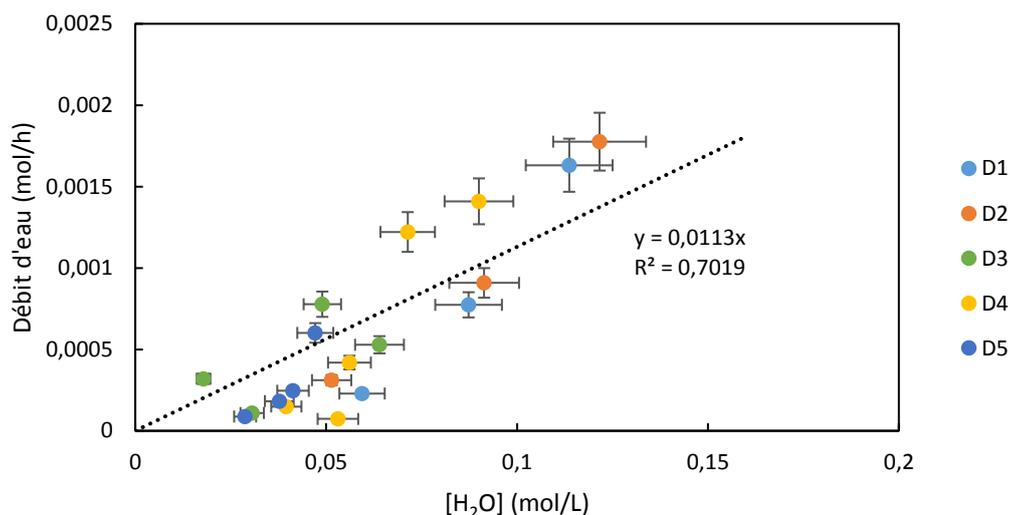


Figure IV-26. Débits d'eau obtenus à travers la membrane pour les cinq déshydratations d'une solution 1,2-propanediol-eau

Lors de ces expériences, le perméat a été analysé. Un titre massique en eau entre 95 et 99 % massique a été obtenu pour les cinq expériences. Nous avons alors posé l'hypothèse que le flux de 1,2-propanediol à travers la membrane correspondait à 5 % massique du flux total. En connaissant le débit d'eau à travers la membrane en fonction de la concentration en eau dans le réacteur, nous en avons déduit le débit de 1,2-propanediol à travers la membrane en fonction de la concentration en eau dans le réacteur.

Pour estimer le débit de carbonate de propylène à travers la membrane, nous nous sommes appuyés sur les déshydratations du ternaire eau-1,2-propanediol-PC réalisées dans le chapitre III (III.5.1.c). Avec 10 % massique de carbonate de propylène dans l'alimentation, la teneur massique de carbonate de propylène dans le perméat était de 0,5 %. En considérant que l'affinité du carbonate de propylène avec la membrane est similaire à celle du 1,2-propanediol, on peut supposer qu'au maximum, avec 100 % de PC dans le réacteur, la teneur en PC dans le perméat pourrait être de 5 % massique. En nous appuyant sur cette hypothèse, nous en avons déduit une équation permettant de définir le débit de PC à travers la membrane en fonction des concentrations de PC et d'eau dans le réacteur.

Les formules permettant le calcul des débits des différents composés à travers la membrane sont données dans le Tableau IV-8.

Tableau IV-8. Formules permettant le calcul des débits d'eau, de 1,2-propanediol et de carbonate de propylène à travers la membrane

Débit d'eau (mol/h)	0,0113[H ₂ O]
Débit de 1,2-propanediol (mol/h)	1,33.10 ⁻⁴ [H ₂ O]
Débit de carbonate de propylène (mol/h)	9,76.10 ⁻⁶ [PC][H ₂ O]

IV.3.4.b. Modélisation du couplage

Pour modéliser le couplage réaction/pervaporation, nous avons utilisé la cinétique de la réaction développée dans le chapitre II. Nous nous sommes appuyés sur la loi de vitesse issue du mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (Tableau IV-9). La constante d'équilibre utilisée est celle que nous avons calculée pour le meilleur cas, c'est-à-dire à 413 K.

Tableau IV-9. Loi de vitesse et paramètres utilisés pour modéliser la cinétique de la réaction de synthèse de carbonate de propylène

r_A	$k_A \frac{\left(\frac{[1,2PPD]P_{CO_2}}{C_0 P_0} - \frac{[PC][H_2O]}{K_{eq} C_0^2} \right)}{\left(1 + K_{A1} \frac{P_{CO_2}}{P_0} + K_{A2} \frac{[1,2PPD]}{C_0} + \frac{[PC]}{C_0 K_{A4}} + \frac{[H_2O]}{C_0 K_{A5}} \right)^2}$
k ₀	5,78.10 ⁹
E _a (kJ/mol)	77,23
K ₁	1,49
K ₂	9,75
K ₄	0,048
K ₅	1,794
Keq (pour le cas de RP1)	2,52.10 ⁻⁵

Les équations différentielles utilisées pour modéliser le couplage ont été construites sur le même modèle que pour le cas de la synthèse de DEC (IV.3.1 et Annexe C). L'équation utilisée pour la cinétique est celle décrite dans le Tableau IV-9 et les débits des composés à travers la membrane ont été définis grâce aux équations du Tableau IV-8.

Les résultats de la modélisation sont montrés sur la Figure IV-27. Comme pour la synthèse du DEC, nous avons représenté les quantités de moles de PC produites, celles qui restent dans le réacteur et celles qui passent à travers la membrane. Contrairement au cas de l'éthanol, la quantité

de PC dans le réacteur augmente continuellement. En effet, une très faible quantité de carbonate de propylène et de 1,2-propanediol passent à travers la membrane ce qui permet de continuer la production de PC dans le réacteur. La conversion atteint alors 3,3 % au bout de 100 h et pourrait atteindre 84 % en 100 000 h.

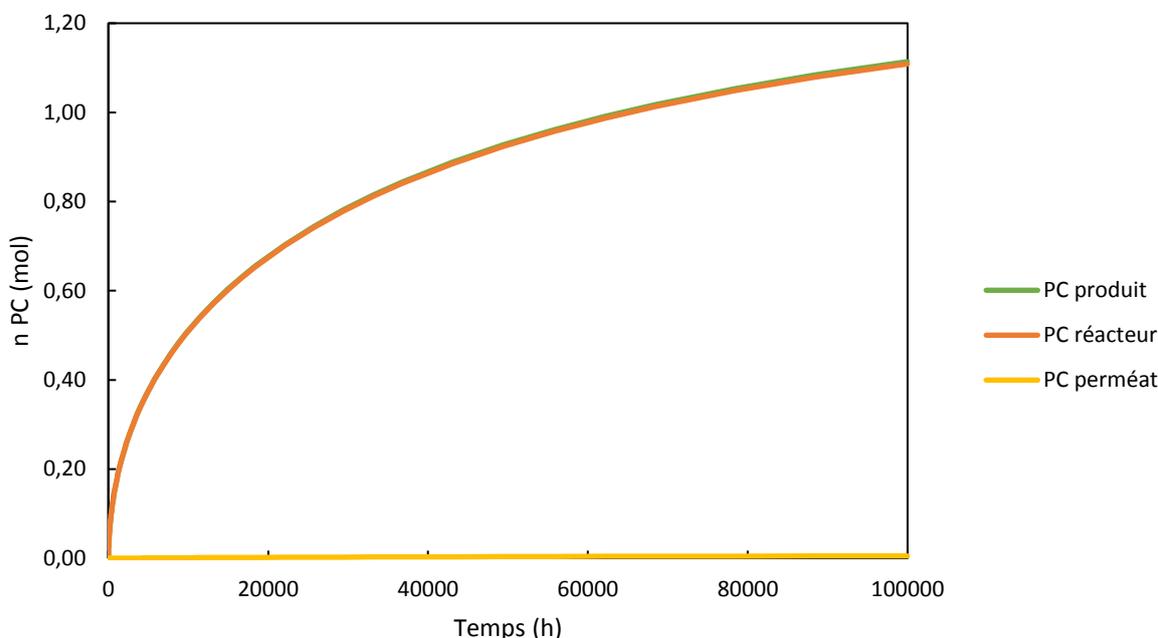


Figure IV-27. Résultats obtenus pour les quantités de PC produit, dans le réacteur et dans le perméat pour la modélisation du couplage réaction/pervaporation

Il est possible d'augmenter la taille de la membrane pour améliorer la vitesse de déshydratation. Contrairement au cas de l'éthanol, cette méthode permet d'augmenter plus vite les rendements sans que le PC et le réactif 1,2-propanediol ne passent en quantité trop importante à travers la membrane. Par exemple, avec une membrane 10 fois plus grande, la conversion est de 91 % en 20 000 h. Le temps de réaction est nettement amélioré mais reste encore très long. Comme pour le cas de l'éthanol, les conditions de réactions doivent être optimisées pour rendre ce procédé viable.

Cet exemple de synthèse du PC montre que si la membrane est plus sélective à l'eau, il est possible d'améliorer les rendements de manière significative sans perdre le réactif et le carbonate dans le perméat. La réaction peut donc continuer sur des temps plus longs. Cette modélisation reste cependant basée sur des hypothèses très fortes, des expériences pour confirmer ces résultats sont donc nécessaires.

Ces modélisations du couplage réaction/pervaporation montrent que la pervaporation peut être une méthode efficace pour améliorer les rendements. Elles montrent également les limites de l'utilisation de cette technique avec le passage du réactif et du produit à travers la membrane.

L'exemple de la modélisation de la synthèse de carbonate de propylène associée à la pervaporation a permis de montrer que dans le cas où la sélectivité de la membrane pour l'eau est plus importante, très peu de réactifs et de carbonates passent à travers la membrane ce qui permet d'améliorer les rendements plus facilement. Cependant, la principale limitation de ce couplage est liée à la réaction elle-même, avec une cinétique lente et un équilibre thermodynamique très bas. L'utilisation de la cinétique développée à partir de résultats obtenus par Jiang et al. a permis de montrer que l'amélioration de la cinétique de la réaction est primordiale pour travailler sur des temps de réaction acceptables.

Dans le cas de la synthèse du DEC, une partie du DEC et de l'éthanol passe à travers la membrane et se retrouve dans le perméat. Selon le temps auquel l'expérience est arrêtée, cette quantité varie. Nous avons donc voulu vérifier s'il était possible de séparer les espèces présentes dans le perméat afin de les réutiliser. Une simulation sous Aspen Plus a alors été effectuée pour travailler sur les étapes de séparation. Les résultats de cette simulation sont donnés dans la partie suivante.

IV.4. Simulation du procédé complet

IV.4.1. Objectif de la simulation

La simulation que nous avons réalisée a pour objectif principal d'étudier sur les étapes de séparations. En effet, la séparation des composés du perméat est primordiale. Comme nous l'avons vu lors des modélisations, même si la membrane est sélective à l'eau, une partie du DEC et de l'éthanol passe à travers la membrane. Plus les conversions sont élevées, plus le flux de DEC à travers la membrane est important. Cette concentration dans le perméat peut être problématique si la séparation des produits présents dans le perméat n'est pas faisable. Dans ce cas, le DEC et l'éthanol seraient perdus. La simulation permettra d'étudier théoriquement que cette séparation est possible et d'estimer sa consommation énergétique.

La séparation de l'éthanol et du DEC dans le rétentat a été très peu étudiée dans la littérature. Elle a été réalisée expérimentalement par Dibenedetto et al. qui obtiennent par simple distillation le DEC avec une pureté de 90 % (Dibenedetto et al., 2012). Aresta et al. ont également réalisé une simulation sous Aspen Plus pour estimer l'énergie nécessaire à cette séparation, cependant aucun détail n'est donné quant à la distillation (Aresta et al., 2017). Une simulation rigoureuse est donc nécessaire afin de vérifier la viabilité du procédé en considérant ces séparations.

Kuennen et al. ont réalisé une simulation similaire avec le cas de la synthèse de DMC à partir de méthanol (Kuennen et al., 2016). La séparation du méthanol et du DMC était alors très énergivore en raison de la présence d'un azéotrope. Une distillation extractive était nécessaire ce qui augmentait

considérablement la consommation d'énergie. La conclusion de Kuenen et al. était donc plutôt négative sur l'utilisation de la pervaporation pour la synthèse de DMC, le rendement n'était pas suffisamment amélioré pour que le procédé soit rentable économiquement. Afin de comparer les énergies nécessaires pour effectuer les séparations, nous avons choisi les mêmes critères de production que Kuenen et al. : la production de 20 kt/an de DEC avec une pureté supérieure à 99 % massique.

IV.4.2. Les données thermodynamiques

Pour la simulation des étapes de séparations, le modèle NRTL a été choisi. En effet, ce modèle est adapté à notre mélange polaire, non électrolytique et en-dessous de 10 bar pour les procédés de séparation selon les recommandations d'Eric Carlson. Les coefficients NRTL des binaires éthanol-DEC, éthanol-eau et DEC-eau ont été déterminés dans le chapitre III. Ils sont rappelés dans le Tableau IV-10. Les courbes d'équilibre liquide-vapeur simulées à l'aide du logiciel Aspen Plus sont comparées avec celles de la littérature sur la Figure IV-28. Une erreur quadratique moyenne est calculée entre les données simulées sur Aspen et les données de la littérature. Une erreur inférieure à 10 est considérée comme acceptable (Al-Malah, 2016). Le binaire éthanol-eau a été très étudié, une erreur quadratique moyenne de 3 a été obtenue (figure B) (Lai et al., 2014; Li et al., 2012). Pour le binaire éthanol-DEC, peu de données sont répertoriées dans la base NIST, nous avons alors effectué une régression sur Aspen avec les données de Rodriguez et al. qui donnent des résultats cohérents (figure A) avec une erreur quadratique moyenne de 5 (Rodríguez et al., 2003). Le binaire DEC-eau n'a quasiment pas été étudié, un seul article fournissant les données pour un isotherme à 353 K (Arango and Villa, 2013) a été trouvé. Les résultats de la régression sont un peu plus éloignés de la littérature, comparés aux deux cas précédents mais ils restent cohérents avec une erreur quadratique moyenne de 21 (figure C).

Tableau IV-10. Coefficients NRTL modifiés utilisés pour modéliser les binaires du mélange éthanol-DEC-eau

Ethanol-DEC	a₁₂	a₂₁	b₁₂	b₂₁	α	Régression à partir des résultats de Rodríguez et al., 2003
	14,71	-4,63	-4700	1538	0,3	
Ethanol-eau	a₁₃	a₃₁	b₁₃	b₃₁	α	Données Aspen vérifiées avec les résultats de Lai et al., 2014; Li et al., 2012
	-0,8	3,458	246,2	-586	0,3	
DEC-eau	a₂₃	a₃₂	b₂₃	b₃₂	α	Régression à partir des résultats de Arango and Villa, 2013
	27,13	30,92	-9101	-10000	0,3	

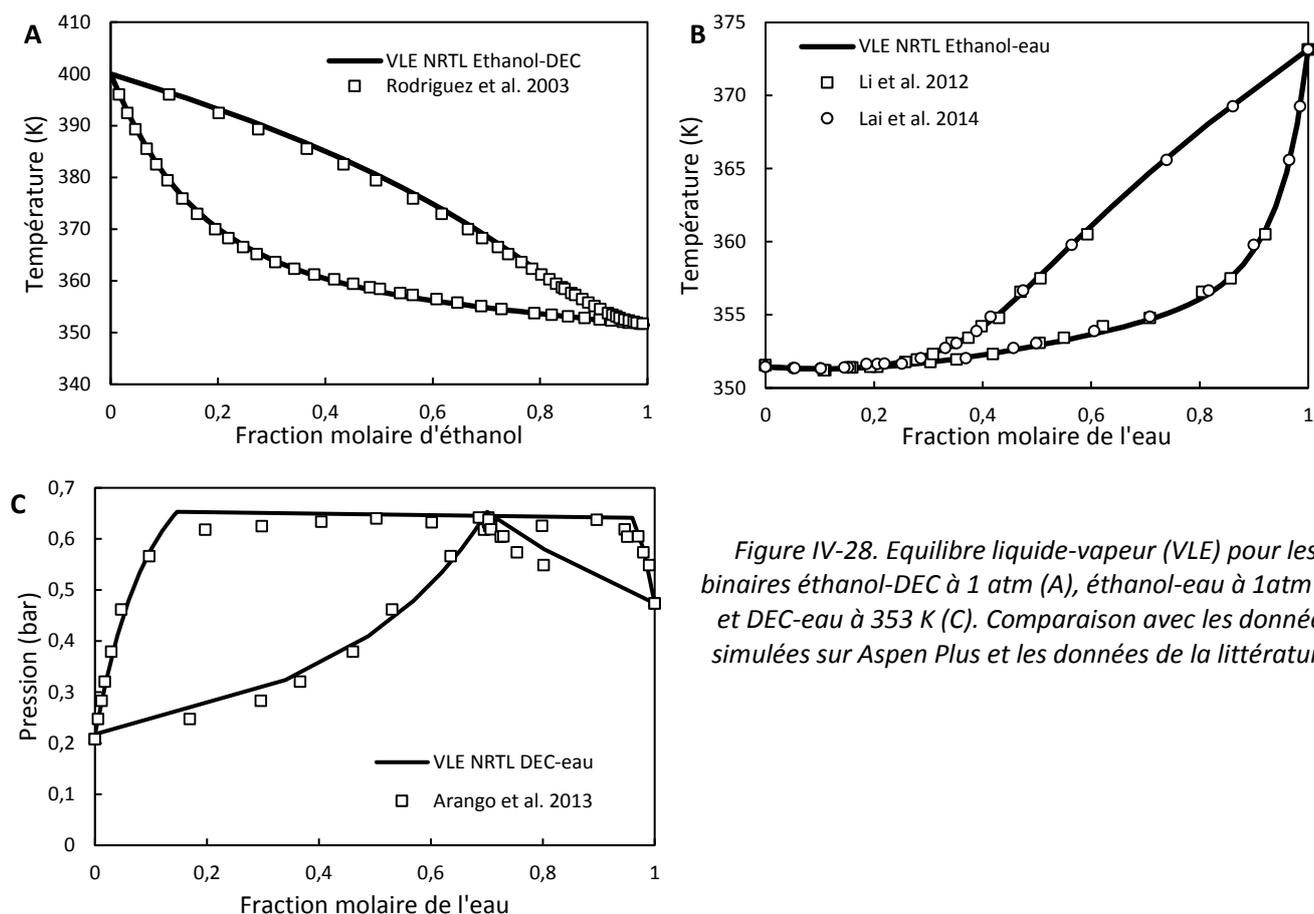


Figure IV-28. Equilibre liquide-vapeur (VLE) pour les binaires éthanol-DEC à 1 atm (A), éthanol-eau à 1 atm (B) et DEC-eau à 353 K (C). Comparaison avec les données simulées sur Aspen Plus et les données de la littérature.

Le binaire éthanol-DEC ne présente pas d'azéotrope, la séparation des deux composés par distillation simple est possible et devrait pouvoir se réaliser assez simplement. Le binaire éthanol-eau possède un azéotrope, la séparation de ces deux espèces sera donc plus compliquée. Cependant, il s'agit d'une séparation bien connue et des solutions ont déjà été trouvées pour purifier l'éthanol, notamment l'utilisation d'un procédé couplé distillation/pervaporation. La séparation du binaire DEC-eau semble plus complexe avec la présence d'un hétéroazéotrope. Cependant, dans le procédé étudié, aucun flux ne sera composé uniquement de DEC et d'eau, une quantité non négligeable d'éthanol sera toujours présente dans le perméat. Cette séparation sera donc à étudier plus en détail.

Le CO_2 est également présent dans le procédé. Les coefficients de Henry du CO_2 avec les trois composés ont alors été définis. L'équation d'Aspen Plus (Eq IV-7) a été utilisée pour calculer ces coefficients en fonction de la température.

$$\ln He_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij} T + \frac{e_{ij}}{T^2} \quad \text{Eq IV-7}$$

Pour le coefficient de Henry entre le CO₂ et l'éthanol, les coefficients a à b ont été définis à partir des mesures de solubilité que nous avons détaillées dans le chapitre II. Le logarithme du coefficient de Henry du CO₂ dans l'éthanol est représenté sur la Figure IV-29 en fonction de l'inverse de la température. Une régression avec un polynôme d'ordre 2 donne un coefficient de corrélation de 1. Nous avons donc utilisé cette équation pour modéliser les coefficients de Henry du CO₂ avec l'éthanol en fonction de la température.

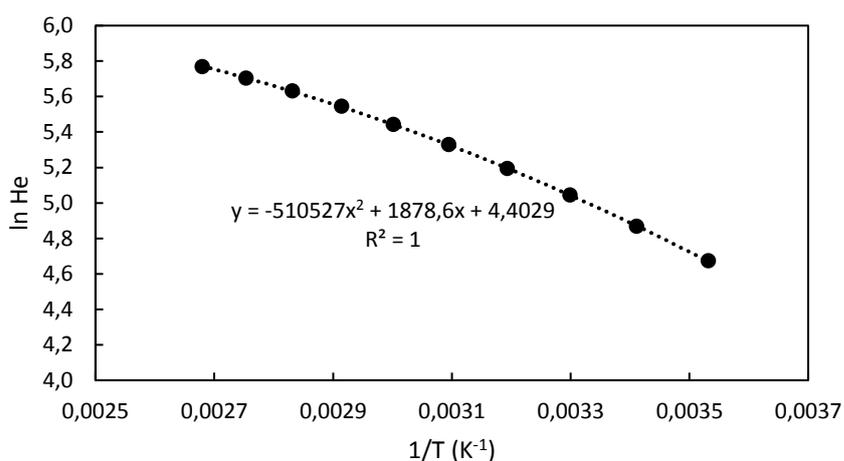


Figure IV-29. Logarithme du coefficient de Henry du CO₂ dans l'éthanol en fonction de l'inverse de la température

Les coefficients utilisés pour modéliser la solubilité du CO₂ dans les différents solvants sont détaillés dans le Tableau IV-11. Les coefficients entre le CO₂ et l'eau sont donnés par Aspen et ils ont été vérifiés par Cherif et al. (Cherif et al.). Les coefficients utilisés pour le CO₂ et le DEC sont ceux déterminés par Anouti et al. (Anouti et al., 2012).

Tableau IV-11. Coefficients permettant de calculer les coefficients de Henry du CO₂ avec l'éthanol, le DEC et l'eau

	a_{ij}	b_{ij}	c_{ij}	d_{ij}	e_{ij}
CO₂-éthanol	4,4029	1878,6	0	0	-510527
CO₂-DEC	8,323	-1080,3	0	0	-52814
CO₂-eau	159,865	-8741,55	-21,669	0,0011	0

IV.4.3. Les étapes du procédé

Le schéma du procédé utilisé pour modéliser la synthèse de DEC est représenté sur la Figure IV-30. Les différentes étapes sont détaillées dans cette partie.

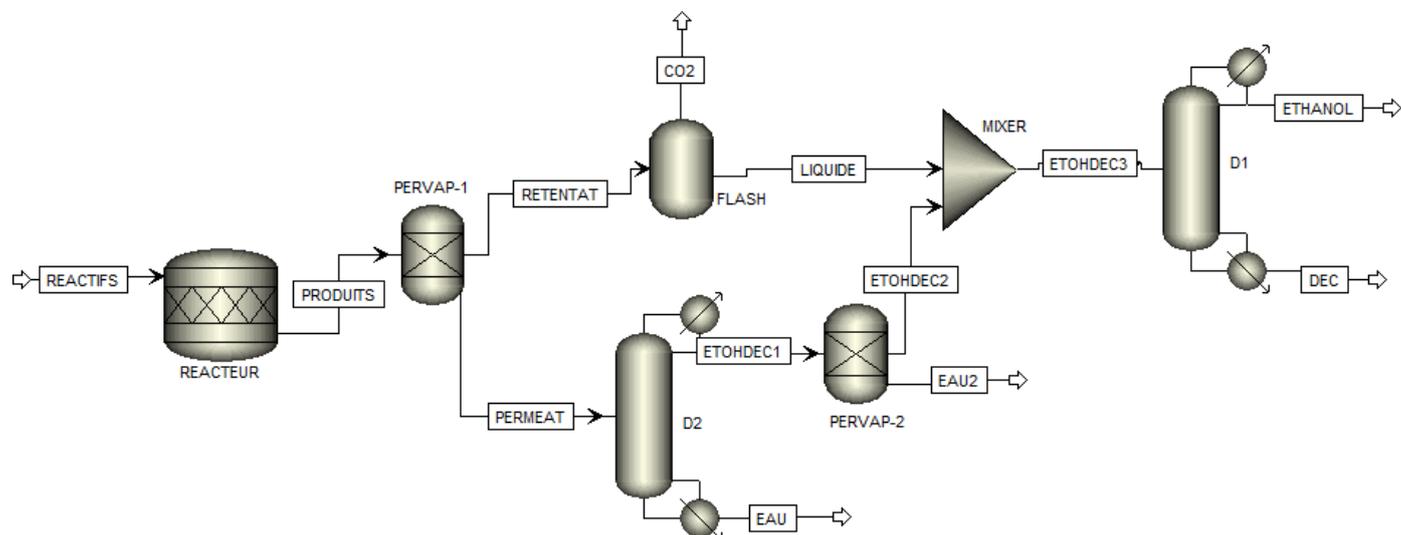


Figure IV-30. Schéma du procédé utilisé pour la simulation de la synthèse de DEC à partir de CO₂ et d'éthanol en utilisant la pervaporation pour déshydrater le milieu réactionnel

IV.4.3.a. La boucle réaction/pervaporation

Il n'existe pas de module permettant la modélisation de la pervaporation sur Aspen Plus. Comme nous nous intéressons principalement à la partie séparation des produits, la partie réaction/pervaporation a été modélisée de manière simplifiée. Nous nous sommes basés sur les résultats de la modélisation réalisée avec les données expérimentales de Jiang et al. représentés graphiquement sur la Figure IV-23. Différents points de fonctionnement ont été définis pour différents temps de réaction. Nous pouvons alors définir la conversion et la composition des flux de rétentat et de perméat. Un simple réacteur « Rstoic » a alors été utilisé. Ce réacteur est le plus simple sur Aspen Plus, il permet d'imposer une conversion quelles que soient les conditions d'entrée. Pour la pervaporation, un séparateur nous a permis de définir les flux de rétentat et de perméat. L'étude des cas correspondant à différents temps de réaction nous permettra de voir l'impact des différentes compositions de rétentat et de perméat sur les séparations.

IV.4.3.b. La séparation du rétentat

Dans une première approche, nous avons considéré que le CO₂ ne passait pas à travers la membrane, toutes les molécules de CO₂ seront donc présentes dans le rétentat. L'impact de la présence de CO₂ dans le perméat sera cependant étudiée dans la partie IV.4.4.d. Dans le rétentat, nous retrouvons donc majoritairement de l'éthanol, du DEC et du CO₂. Dans un premier temps, le CO₂ est

séparé du mélange à l'aide d'un séparateur gaz-liquide à 298 K et 1 bar. Le flux de CO₂ pourra alors être recyclé au réacteur. L'éthanol et le DEC restant sont ensuite séparés grâce à une colonne de distillation. Une colonne « RadFrac » a été utilisée afin d'optimiser les caractéristiques de la colonne. Ce type de colonne est celui qui permet de réaliser les simulations de distillation les plus rigoureuses. Nous n'avons trouvé aucune donnée dans la littérature sur le nombre de plateaux et le taux de reflux d'une distillation pour la séparation éthanol/DEC. Une analyse de sensibilité pour obtenir une teneur massique en DEC de 99 % a donc été réalisée en faisant varier le taux de reflux, le nombre de plateaux, l'étage d'alimentation et le flux de distillat. L'éthanol purifié pourra ensuite retourner directement au réacteur pour être utilisé comme réactif.

IV.4.3.c. La séparation du perméat

Le perméat est principalement constitué d'éthanol et d'eau avec une faible quantité de DEC. L'éthanol et l'eau formant un azéotrope, une simple distillation ne permet pas de séparer ces deux composés. Nous avons choisi d'utiliser une méthode de séparation bien développée dans la littérature et connue pour être peu énergivore : l'association de la distillation et de la pervaporation (Khalid et al., 2019). Nous nous sommes appuyés sur la publication de Kunnakorn et al. qui ont modélisé cette séparation (Kunnakorn et al., 2013).

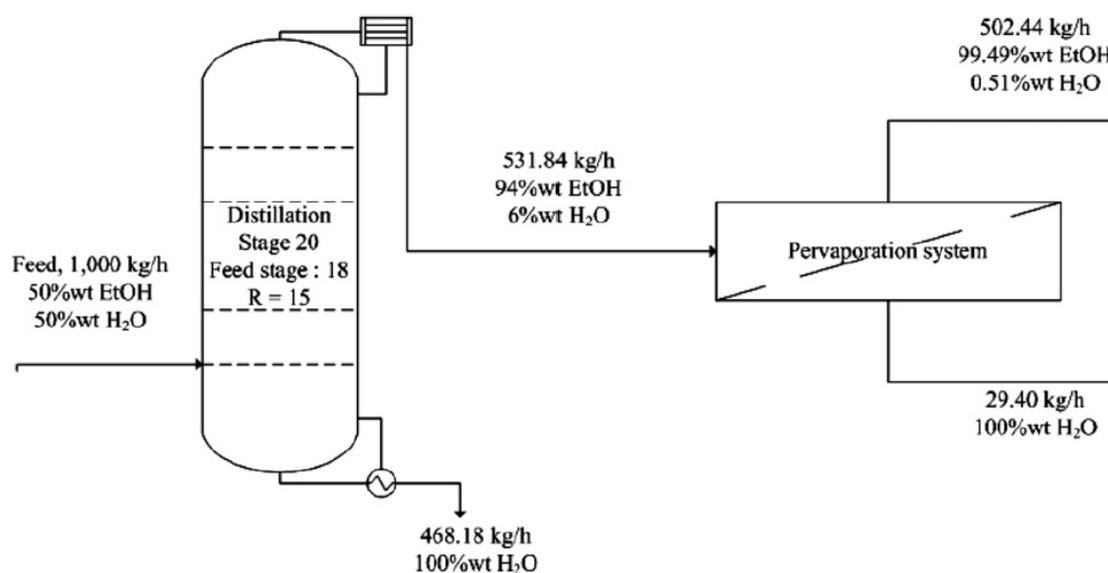


Figure IV-31. Séparation d'un mélange eau-éthanol par un procédé hybride distillation/pervaporation (Kunnakorn et al., 2013)

La Figure IV-31 représente la séparation hybride étudiée par ces auteurs pour un mélange équimassique d'eau et d'éthanol. La première distillation permet d'atteindre l'azéotrope avec 94 % massique d'éthanol. Une pervaporation avec une membrane à base de zéolithe est ensuite utilisée pour purifier l'éthanol à 99,5 % massique. La teneur en eau dans le perméat est alors de 100 %, la membrane est donc totalement sélective. Kunnakorn et al. comparent ce dispositif à une distillation

utilisant le benzène comme agent de séparation. L'économie d'énergie est alors de 52,4 % en utilisant le procédé distillation/pervaporation.

Cette séparation a été appliquée au perméat en prenant en compte la faible quantité de DEC qui aura un impact sur l'azéotrope. Nous avons posé l'hypothèse que, comme pour l'éthanol, le DEC ne passait pas à travers la membrane. En effet, lors de notre étude du ternaire éthanol-DEC-eau, la sélectivité eau/DEC obtenue était supérieure à celle eau/éthanol. Nous considérons donc que si l'éthanol ne passe pas à travers la membrane, le DEC non plus.

IV.4.4. Résultats

Cinq cas de simulations correspondant à des temps de réactions différents et donc à des conversions différentes ont été étudiées (Tableau IV-12). Les conversions sont basées sur le cas de la modélisation du couplage réalisée à partir des données de Jiang et al. (Figure IV-23). Dans un premier temps, nous présenterons en détails les résultats obtenus à 50 h de réaction avec une conversion de 29 % (cas 2). Dans une deuxième partie, nous comparerons l'énergie nécessaire pour effectuer les séparations du rétentat et du perméat pour les 5 valeurs de conversion (cas 1 à 5). Ensuite, les possibilités de recyclage des flux d'éthanol et de CO₂ purifiés en entrée du réacteur seront étudiées. Dans une dernière partie, nous nous intéresserons à la présence de CO₂ dans le perméat.

Tableau IV-12. Temps de réaction et conversions de l'éthanol en DEC pour les cinq cas d'étude utilisés pour la simulation

	Cas 1	Cas 2	Cas 3	Cas 4	Cas 5
Conversion (%)	19 %	29 %	37 %	47 %	56 %
Temps (h)	24	50	84	170	324

IV.4.4.a. Simulation du cas 2 (29 % de conversion)

Pour la simulation réalisée en prenant le cas de 29 % de conversion (cas 2), les compositions des différents éléments sont détaillées dans le Tableau IV-13. Ils se décomposent en trois parties : les flux correspondant à la partie réaction/pervaporation, ceux liés à la séparation du perméat et ceux liés à la séparation du rétentat.

Tableau IV-13. Paramètres obtenus par simulation sous Aspen pour le cas d'une réaction à 29 % de conversion

	Ethanol (%mol)	CO ₂ (%mol)	Eau (%mol)	DEC (%mol)	Débit total (kmol/h)	T (K)	P (bar)
Réactifs	44,4	55,5	0,1	0	333,0	373	40
Produits	33,7	52,4	7,0	6,9	311,6	373	40
Perméat	35,9	0,0	61,7	2,4	35,1	298	1
EtOHDEC 1	66,7	0,0	28,9	4,4	18,9	352	1
Eau 1	0,0	0,0	100	0	16,2	373	1
EtOHDEC 2	92,5	0,0	1,4	6,1	13,6	343	1
Eau 2	0,0	0,0	100	0	5,2	343	1
Rétentat	33,4	59,1	0,0	7,5	276,4	373	40
CO₂	6,2	93,6	0,0	0,2	173,6	298	1
Liquide	79,4	0,8	0,1	19,7	102,8	298	1
EtOHDEC 3	80,9	0,7	0,2	18,2	116,4	303	1
Ethanol	98,5	0,9	0,3	0,3	95,0	283	1
DEC	2,4	0,0	0,0	97,6	21,4	393	1

Réaction/pervaporation : Les pourcentages molaires en entrée correspondent à ceux utilisés par Jiang et al. Le débit d'entrée de 333 kmol/h est calculé pour obtenir 20 kt/an de DEC en sortie. Le flux « *produits* » correspond à ce qui est produit par la réaction lorsque nous appliquons 29 % de rendement. Ce flux est ensuite séparé en deux flux « *rétentat* » et « *perméat* » dont les compositions ont été calculées grâce à la modélisation de la pervaporation. Dans ce cas, nous avons 35 kmol/h de débit de perméat avec 62 % d'eau et 276 kmol/h de rétentat avec 7,5 % de DEC. On remarque que dans le perméat, il y a 2,4 % de DEC ce qui correspond à 0,84 kmol/h de DEC. Nous avons fait le choix de récupérer cette quantité de DEC. La séparation des produits est donc effectuée des deux côtés : perméat et rétentat.

Séparation du perméat : Dans un premier temps, les molécules d'eau du perméat sont séparées en utilisant une distillation. Cette distillation D2 permet d'obtenir l'azéotrope formé par les 3 espèces éthanol-eau-DEC. Nous réduisons alors le titre massique en eau de 61,7 % à 28,9 %. Aucune impureté n'est présente dans l'eau en sortie de colonne. La pervaporation, basée sur les travaux de Kunnakorn et al., permet ensuite d'enlever les molécules d'eau restantes. La déshydratation est alors réalisée jusqu'à obtenir 0,5 % massique d'eau dans le rétentat « EtOHDEC 2 ». Nous considérons qu'aucune

molécule d'éthanol ou de DEC ne passe à travers la membrane. Un fluide contenant 6,1 % molaire de DEC est alors obtenu.

Séparation du rétentat : La séparation du CO₂ s'effectue grâce à un séparateur gaz-liquide à 298 K et 1 bar. Le CO₂ obtenu contient encore 6,2 % molaire d'éthanol et très peu de DEC. La partie liquide est ensuite mélangée avec le perméat déshydraté (« EtOHDEC2 »). Le mélange éthanol-DEC obtenu contient 18,2 % de DEC (« EtOHDEC3 »). La distillation 1 permet de purifier le DEC à 99 % massique.

Les distillations ont été simulées avec le module « RadFrac » en utilisant un condenseur total. Le taux de reflux, le nombre d'étages théoriques, la position de l'étage d'alimentation et le flux de distillat ont été optimisés en réalisant une étude de sensibilité. La distillation 2, servant à séparer le perméat a été réalisée pour obtenir le mélange azéotropique. La teneur en eau obtenue dans le distillat (28,9 % molaire) est alors un peu plus élevée que pour le mélange eau-éthanol seul (14 % molaire). Cette différence est due à la présence de DEC qui modifie l'azéotrope. La distillation 1 a été optimisée pour obtenir 99 % massique de DEC dans le rebouilleur et moins de 1 % massique de DEC dans le distillat.

Le Tableau IV-14 présente les paramètres obtenus après optimisation des deux distillations. Avec des nombres d'étages de 14 et 20 et des taux de reflux de 3, ces deux distillations semblent avoir des dimensionnements corrects pour une distillation classique. En comparaison, Kuenen et al. ont dimensionné leurs colonnes de distillation pour la séparation des produits de la synthèse de DMC avec plus de 50 étages. L'énergie nécessaire pour la distillation 1, notée D1, est bien plus importante que pour la distillation 2. En effet, le flux traité par D1 (116 kmol/h) est plus élevé que pour la distillation 2 (35 kmol/h). De plus, la D1 permet une purification à 99 % massique du DEC alors que la distillation 2, notée D2, n'est que la première étape de la séparation du perméat jusqu'à l'azéotrope.

Tableau IV-14. Paramètres utilisés pour les deux distillations

	Distillation 1	Distillation 2
Nombre d'étages théoriques	14	20
Etage d'alimentation	8	17
Taux de reflux	3	3
Energie du rebouilleur (MW)	5,27	1,00
Energie du condenseur (MW)	5,05	0,87

Pour compléter l'estimation de la consommation d'énergie de la partie séparation des produits, nous devons également prendre en compte la 2^{ème} pervaporation qui se situe après la

distillation 2. Cette pervaporation permet de retirer les dernières molécules d'eau qui n'ont pas pu être séparées lors de la distillation. Pour ce faire, nous avons estimé l'énergie consommée par la pervaporation comme étant l'énergie nécessaire pour vaporiser le perméat et ensuite le condenser. Nous avons considéré que l'énergie de la pompe à vide était alors négligeable comme pour beaucoup d'exemples de la littérature (Clément and Jonquières, 2001; Kunnakorn et al., 2013; Nagy et al., 2015; Shao and Kumar, 2011). Dans notre cas d'étude, le perméat n'est constitué que d'eau avec une enthalpie de vaporisation de 2,33 MJ/kg d'eau (Nagy et al., 2015). Le débit de perméat est de 5,2 kmol d'eau/h soit 93,6 kg d'eau/h. L'énergie nécessaire à sa vaporisation est donc de 0,06 MW. L'énergie pour la condensation est la même au signe près. L'énergie nécessaire pour la séparation par pervaporation est donc de 0,12 MW.

Les résultats sont donnés ici pour un cas d'étude particulier avec 29 % de conversion. Cependant, l'énergie nécessaire pour séparer les produits peut être différente selon le cas étudié. En effet, si la réaction est réalisée sur un temps plus long, la conversion sera améliorée mais les concentrations dans le perméat et dans le rétentat seront différentes. Dans la partie suivante, nous étudierons différents cas en faisant varier les conversions pour voir l'impact de ce changement sur la consommation énergétique des étapes de séparation.

IV.4.4.b. L'estimation de la consommation énergétique sur plusieurs cas d'études

Cinq simulations ont été réalisées en prenant des conversions différentes. Pour calculer les conversions et les concentrations dans le rétentat et dans le perméat, nous nous sommes toujours basés sur la modélisation réalisée à partir des résultats de Jiang et al. Les conditions pour les différents cas d'étude sont détaillées dans le Tableau IV-15 et les flux obtenus pour le rétentat et le perméat sont représentés sur la Figure IV-32.

Tableau IV-15. Conditions des 5 cas d'étude

		Cas 1	Cas 2	Cas 3	Cas 4	Cas 5
Conversion (%)		19 %	29 %	37 %	47 %	56 %
Temps (h)		24	50	84	170	324
Débit du rétentat (kmol/h)		448,8	276,5	199,3	140,6	100,2
Rétentat (% molaire)	Ethanol	37,9	33,4	29,4	21,6	11,6
	CO ₂	57,4	59,1	60,6	65,2	73,3
	Eau	0,05	0,03	0,02	0,01	0,00
	DEC	4,7	7,4	9,9	13,2	15,2
Débit du perméat (kmol/h)		32,3	35,1	35,3	41,7	49,1
Perméat (% molaire)	Ethanol	32,7	35,9	36,6	41,6	44,3
	Eau	66,4	61,7	60,1	51,8	43,5
	DEC	0,9	2,4	3,37	6,6	12,2

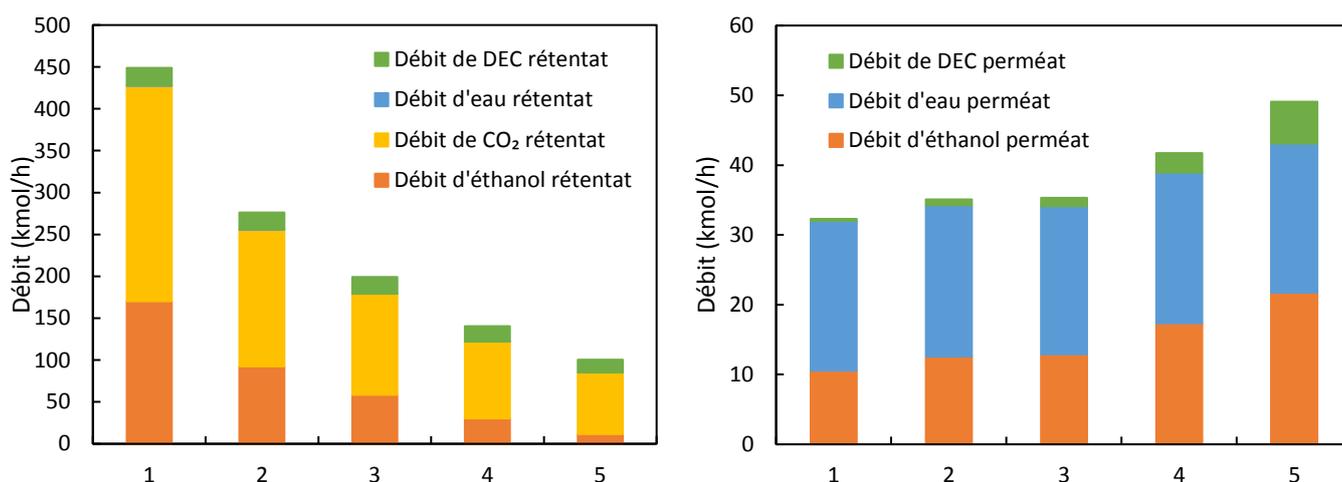


Figure IV-32. Flux des différents composés obtenus dans le rétentat et dans le perméat pour les différents cas d'étude

La conversion augmente entre le cas 1 et le cas 5. Nous avons réalisé les simulations pour le même débit de DEC produit : 20 kt/an. Comme la conversion augmente, le débit total de réactifs en entrée du réacteur diminue. Le débit du rétentat diminue fortement alors que le débit de perméat augmente. Cette tendance correspond bien à ce que nous avons vu dans la modélisation : plus le temps de réaction est long, plus la quantité de perméat cumulée est grande. La teneur en DEC augmente également dans le perméat avec 12 % obtenue dans le cas 5. Ces différences de compositions vont influencer la consommation d'énergie nécessaire pour séparer les produits. Les estimations des

énergies pour les deux distillations et la pervaporation 2 sont données dans le Tableau IV-16 et représentés sur la Figure IV-33.

Tableau IV-16. Energie nécessaire pour les étapes de séparations pour les différents cas d'études

Energie (MJ/kg de DEC)	Distillation 1		Distillation 2		Pervaporation	Total
	Rebouilleur	Condenseur	Rebouilleur	Condenseur		
Cas 1 (19 %)	12,98	12,65	1,06	0,93	0,12	27,73
Cas 2 (29 %)	7,68	7,36	1,46	1,27	0,17	17,93
Cas 3 (37 %)	5,50	5,17	1,65	1,43	0,22	13,97
Cas 4 (47 %)	3,74	3,47	2,57	2,22	0,37	12,38
Cas 5 (56 %)	3,34	3,12	3,73	3,19	0,48	13,86

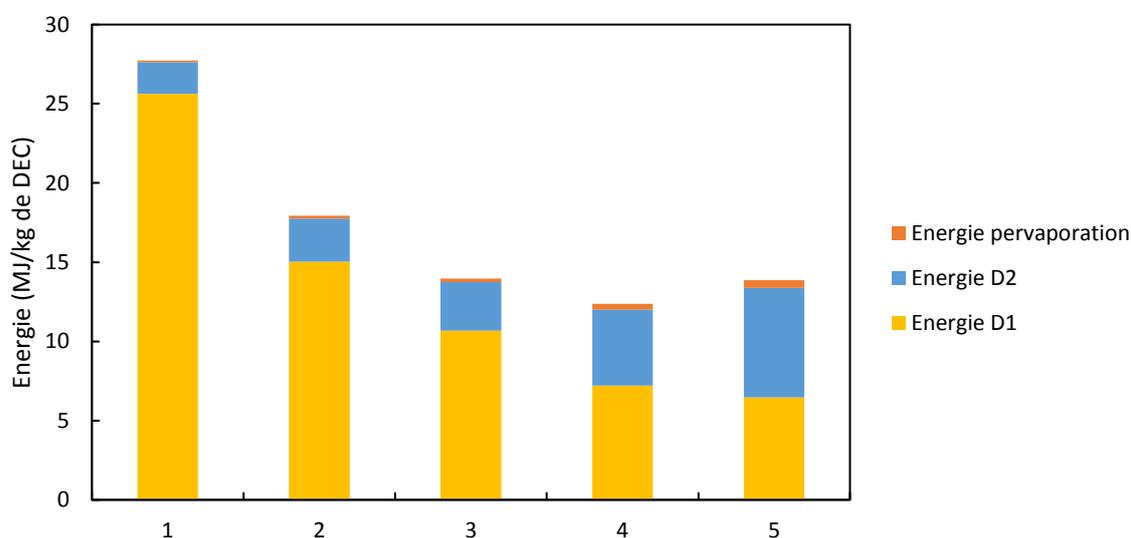


Figure IV-33. Energies nécessaires pour la distillation 1, la distillation 2 et la pervaporation en MJ/kg de DEC pour les 5 cas d'étude

Pour les 5 cas, les caractéristiques de chaque distillation (taux de reflux, nombre d'étages et étage d'alimentation) sont restées les mêmes sauf pour le cas 5 où le taux de reflux de la distillation est de 4. En effet, nous avons fixé comme critère d'obtenir 99 % massique de DEC en pied de colonne et moins de 1 % de DEC dans le distillat. Pour le cas 5, un taux de reflux de 3 donnait une teneur en DEC de 1,12 % massique dans le distillat, nous avons donc choisi un taux de reflux de 4 qui permet de respecter les critères.

Les énergies consommées varient en fonction de la conversion. L'énergie de la distillation 1 diminue quand la conversion augmente car le débit total est globalement plus faible. Cependant, l'énergie de la distillation 2 et de la pervaporation augmentent car le débit de perméat est plus élevé et la teneur en DEC augmente. Au total, l'énergie nécessaire à ces deux séparations diminue

globalement jusqu'au cas 4 (47 % de conversion) puis augmente légèrement pour le cas 5 (56 % de conversion). Le choix de la conversion devra donc prendre en compte ces variations de consommation d'énergie pour purifier le DEC. En plus de cette énergie, une étude plus détaillée de la consommation énergétique de la partie réaction/pervaporation sera nécessaire. En effet, l'énergie nécessaire pour cette étape va varier selon les cas avec des réactions de plus en plus longues et une quantité plus importante de perméat qui nécessite une énergie plus élevée pour la vaporisation.

Cette première analyse donne une approximation de l'énergie nécessaire pour la séparation des produits. Une simulation plus poussée sera nécessaire pour affiner les calculs en prenant en compte la partie réactionnelle.

IV.4.4.c. La recirculation des réactifs

Le CO₂ et l'éthanol obtenus peuvent être recyclés et renvoyés au réacteur comme montré sur la Figure IV-34. Cette étape est nécessaire pour que le procédé soit rentable. Dans notre cas simplifié de simulation, la conversion et la séparation membranaire sont indépendantes de la composition du flux d'entrée. En réalisant cette simulation, nous n'avons pas pu mettre en avant de changements importants. Cependant, la présence d'une faible quantité de DEC (0,2 % molaire) dans le flux de CO₂ et la présence de DEC (0,3 % molaire) et d'eau (0,2 % molaire) dans le flux d'éthanol peuvent avoir une influence sur la conversion et sur la pervaporation. Les conversions obtenues dans le cas d'un recyclage seront donc peut-être légèrement plus faibles que prévues. Cependant, le gain économique dû à cette recirculation est important. En effet, avec seulement 29 % de conversion pour le cas 2, la quantité de CO₂ et d'éthanol n'ayant pas réagi est très importante. Le recyclage permettrait d'utiliser un débit de réactifs en amont beaucoup moins important en passant de 333 kmol/h à 64 kmol/h en flux d'entrée pour le cas 2. Le recyclage est donc nécessaire, la présence de très faible quantité de DEC et d'eau dans les flux recirculés devraient avoir une influence négligeable sur la conversion.

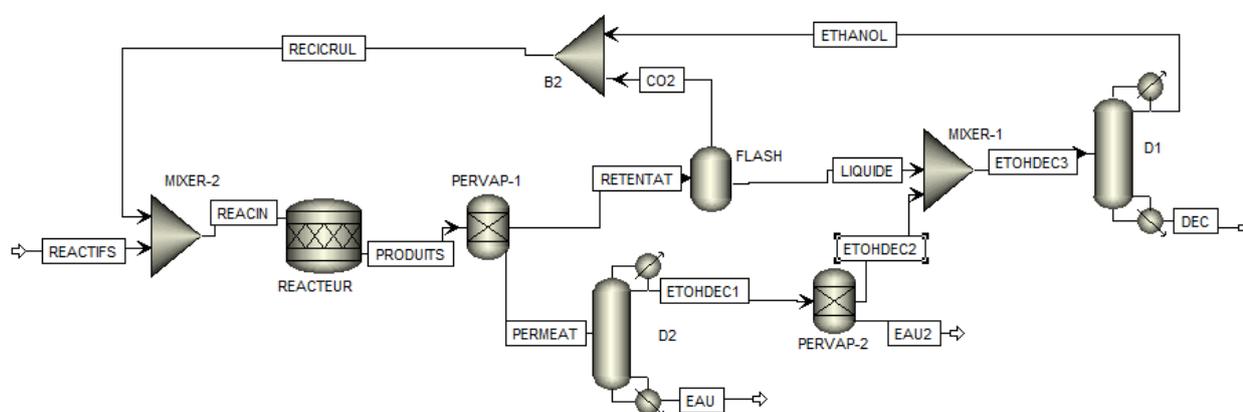


Figure IV-34. Schéma du procédé avec recirculation des flux d'éthanol et de CO₂

IV.4.4.d. Impact de la présence de CO₂

Comme nous l'avons mentionné plus haut, nous avons supposé que le CO₂ restait totalement dans le rétentat. Dans ce cas, la séparation du CO₂ est effectuée par un séparateur gaz-liquide dans le rétentat et aucune séparation n'est nécessaire dans le perméat. Cependant, nous avons constaté au cours de nos expériences d'association de la réaction et de la pervaporation, qu'une partie assez importante de CO₂ passe à travers la membrane. En effet, nous avons perdu 4 bar de CO₂ en 24 h. De plus, pour la modélisation, nous avons choisi d'utiliser une aire de membrane 10 fois plus importante. La quantité de CO₂ perdu dans le perméat serait alors très importante. Dans la simulation de Kuenen et al., une sélectivité H₂O/CO₂ de 1000 a été choisie en se basant sur les travaux de Khan et al. (Khan et al., 2011). Dans ce cas, environ 1 % du CO₂ passe à travers la membrane. Nous avons effectué des tests de modélisation avec cette quantité de CO₂ dans le perméat. Dans ce cas, la séparation se fait assez facilement. Le CO₂ en entrée de la distillation 2 se retrouve dans le distillat avec l'éthanol et le DEC. Pour la distillation 1, le CO₂ se retrouve également avec l'éthanol dans le distillat, il pourra donc être recyclé avec l'éthanol. Tant que la quantité de CO₂ reste faible dans le perméat, il est possible de le séparer simplement sans ajouter d'étapes. Si la quantité devenait trop importante, un séparateur gaz-liquide devrait être mis en place avant la distillation 2 pour le recycler.

Cette première simulation réalisée sur le procédé complet de synthèse et de purification du DEC donne de premiers résultats intéressants. La séparation du DEC et de l'éthanol a été réalisée par distillation simple. Cette séparation est un réel avantage par rapport à la séparation du DMC et du méthanol modélisée par Kuenen et al. en utilisant une distillation extractive très énergivore. La séparation des produits présents dans le perméat semble également possible en s'appuyant sur une séparation éthanol/eau utilisant un procédé hybride distillation/pervaporation. La recirculation du CO₂ et de l'éthanol est nécessaire pour rendre le procédé viable. Ces premiers résultats sur la séparation des produits sont prometteurs. Une amélioration de la modélisation est cependant nécessaire pour faire un bilan énergétique plus global.

IV.5. Pistes d'amélioration

Ce travail sur le couplage de la réaction de synthèse des carbonates organiques avec la pervaporation afin d'améliorer les rendements donne de premiers résultats prometteurs. En effet, nous avons montré expérimentalement que la pervaporation permettait effectivement de déshydrater le milieu réactionnel et donc d'améliorer de manière significative les rendements. La modélisation basée sur les données réactionnelles de la littérature montre qu'en améliorant les conditions de réaction, les rendements peuvent devenir bien plus importants. La simulation a permis de montrer que la séparation des produits peut être réalisée à la fois dans le rétentat et dans le perméat. La

présence de DEC dans le perméat n'est donc pas un problème puisqu'il peut être récupéré et purifié. Ce premier travail aussi complet sur le sujet donne une première base sur l'étude de ce couplage. Cependant, de nombreuses améliorations sont à réaliser pour approfondir les recherches dans le domaine afin de développer ce procédé au niveau industriel. Dans cette partie, nous verrons donc les pistes de recherche que nous avons dégagées pour améliorer ce procédé.

IV.5.1. Au niveau réactionnel

IV.5.1.a. Utilisation d'un autre catalyseur

La première méthode pour améliorer la cinétique est d'utiliser un autre catalyseur. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, de nombreux catalyseurs ont été testés dans la littérature. De notre côté, nous avons choisi un catalyseur simple, commercial et peu cher : l'oxyde de cérium. L'objectif de la thèse n'était pas de développer de nouveaux catalyseurs mais plutôt de montrer que la pervaporation était une solution possible et intéressante pour améliorer les rendements de cette réaction. Cependant, la cinétique avec l'oxyde de cérium est très lente et comme nous l'avons vu dans la partie II.5, l'amélioration de la cinétique de la réaction est nécessaire pour obtenir des rendements intéressants avec la pervaporation. Des catalyseurs comme les solutions solides $Ce_xZr_{1-x}O_2$ pourraient permettre d'améliorer la cinétique (Kumar et al., 2016; Wang et al., 2009). De même, l'ajout d'acide phosphorique sur l'oxyde de zirconium H_3PO_4/ZrO_2 , permet une nette amélioration des rendements par rapport au catalyseur classique ZrO_2 (Ikeda et al., 2001). Le catalyseur qui semble le plus performant est celui de Jiang et al. $H_3PW_{12}O_4/ZrO_2$ avec 4 % de rendement obtenus en seulement 4 h (Jiang et al., 2003). Nous avons alors basé notre modélisation sur cette cinétique. Les possibilités pour améliorer les rendements de DMC ont donc été largement étudiées dans la littérature. Une étude expérimentale serait alors nécessaire pour vérifier que ces catalyseurs sont également efficaces pour la synthèse de DEC et d'autres carbonates.

La conversion est un paramètre important mais il est également important de faire une étude de la désactivation du catalyseur. Nous avons réalisé deux expériences pour montrer que le catalyseur ne se désactive pas. Cependant, en utilisant la pervaporation, des conversions plus élevées seront obtenues, la robustesse des catalyseurs doit donc être testée sur des temps plus longs de réaction. Par exemple, Aresta et al. ont montré qu'au bout de 5 utilisations de l'oxyde de cérium commercial, le catalyseur était complètement désactivé. L'ajout d'aluminium pourrait permettre de pallier ce problème (Aresta et al., 2010b). La sélectivité doit également être vérifiée. En effet, même si pour de faibles conversions nous n'avons obtenu aucun sous-produits détectables, l'amélioration des rendements pourraient faire apparaître la présence de sous-produits.

IV.5.1.b. L'utilisation d'autres conditions de réactions

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, l'enthalpie de la réaction est négative, la réaction est légèrement exothermique. L'augmentation de la température permettra alors d'améliorer la cinétique mais pas l'équilibre thermodynamique. Il n'est donc pas nécessaire de travailler avec des températures supérieures à 423 K. Cependant, la pression utilisée peut permettre d'améliorer significativement les rendements. En effet, nous avons utilisé des pressions relativement faibles par rapport à celles utilisées dans la littérature. Par exemple, Santos et al. utilisent des pressions de 200 bar. Leur cinétique est alors plus rapide qu'avec nos conditions et leurs équilibres thermodynamiques donnent de meilleurs rendements que les nôtres (Santos et al., 2013). Santos et al. utilisent des conditions supercritiques, dans ce cas, les réactifs et les produits sont dans la même phase ce qui permet d'améliorer les rendements. En effet, Hou et al. ont travaillé sur l'impact du changement de phase du milieu réactionnel sur la conversion. Ils ont montré que la cinétique est plus rapide pour les conditions au-delà des conditions supercritiques et le rendement à l'équilibre le plus élevé a été trouvé pour les conditions supercritiques (Hou et al., 2002).

IV.5.1.c. Autres réactions d'études

Au cours de la thèse, nous avons choisi d'étudier la synthèse de carbonate de diéthyle (linéaire) et de carbonate de propylène (cyclique). Ces deux exemples ont été choisis pour la faible toxicité des produits utilisés mais également pour leur intérêt au niveau industriel comme nous l'avons vu dans le chapitre I. Cependant, les synthèses d'autres carbonates organiques pourraient être testées. Honda et al. ont testé la synthèse de nombreux carbonates linéaires (Honda et al., 2014c) et cycliques (Honda et al., 2014b) en utilisant la 2-cyanopyridine comme agent déshydratant (Figure III-7). Les rendements varient alors entre 33 et 96 % selon l'alcool utilisé. Une étude plus approfondie de la cinétique et de la thermodynamique de ces réactions pourrait donc être intéressante pour mettre en évidence les réactions les plus favorables. L'étude de la synthèse de carbonate de glycérol serait également très intéressante puisque cette molécule est recherchée pour ses nombreuses applications potentielles et ses bonnes propriétés physico-chimiques comme montré sur la Figure IV-35 (Sonnati et al., 2013). La synthèse à partir de CO₂ et de glycérol permettrait d'utiliser deux sous-produits. Elle a déjà été testée dans la littérature mais elle est également limitée par la thermodynamique, une déshydratation est nécessaire pour améliorer les rendements (Aresta et al., 2006b; Li and Wang, 2011). Le couplage de la pervaporation à cette réaction pourrait donc permettre d'améliorer les rendements.

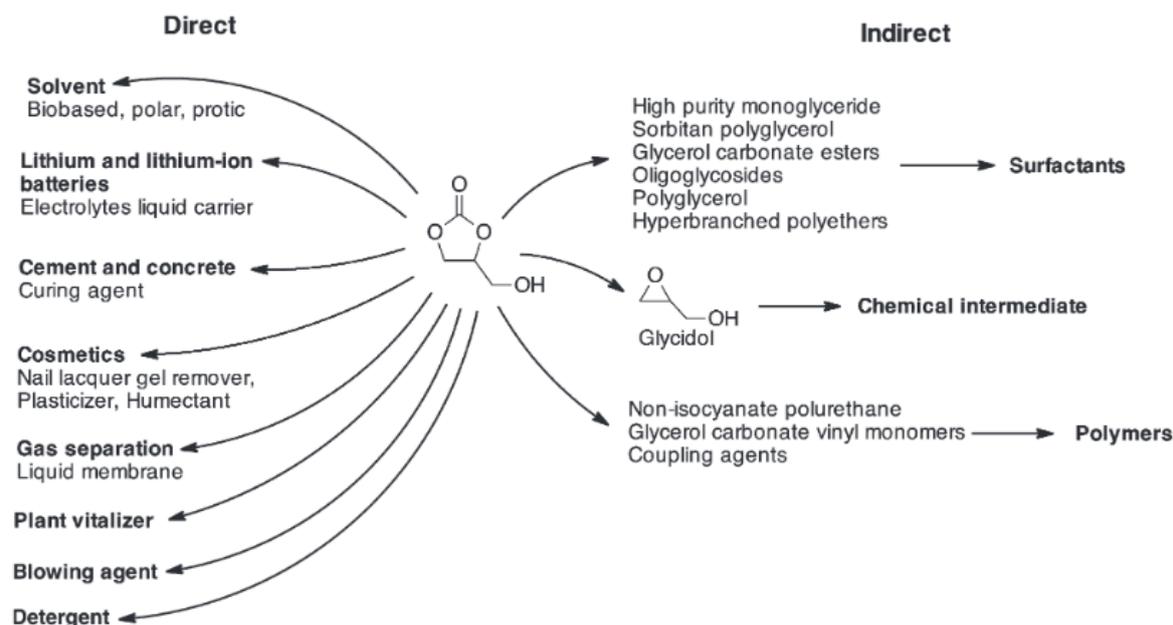


Figure IV-35. Applications directes et indirectes du carbonate de glycérol (Sonnati et al., 2013)

D'autres synthèses à partir de CO_2 pourraient être améliorées par pervaporation. Par exemple, la synthèse de carbamates cycliques ou d'urées cycliques suit le même schéma de réaction que la synthèse de carbonate cycliques comme on peut le voir sur la Figure IV-36 (Tamura et al., 2014). La réaction est également limitée thermodynamiquement, une déshydratation par pervaporation pourrait donc être envisagée. Les carbamates cycliques et l'urée cyclique sont des intermédiaires chimiques utilisés dans de nombreux domaines comme la synthèse de médicaments, de teintures ou d'additifs dans les plastiques. La synthèse à partir de CO_2 est prometteuse car elle permettrait de

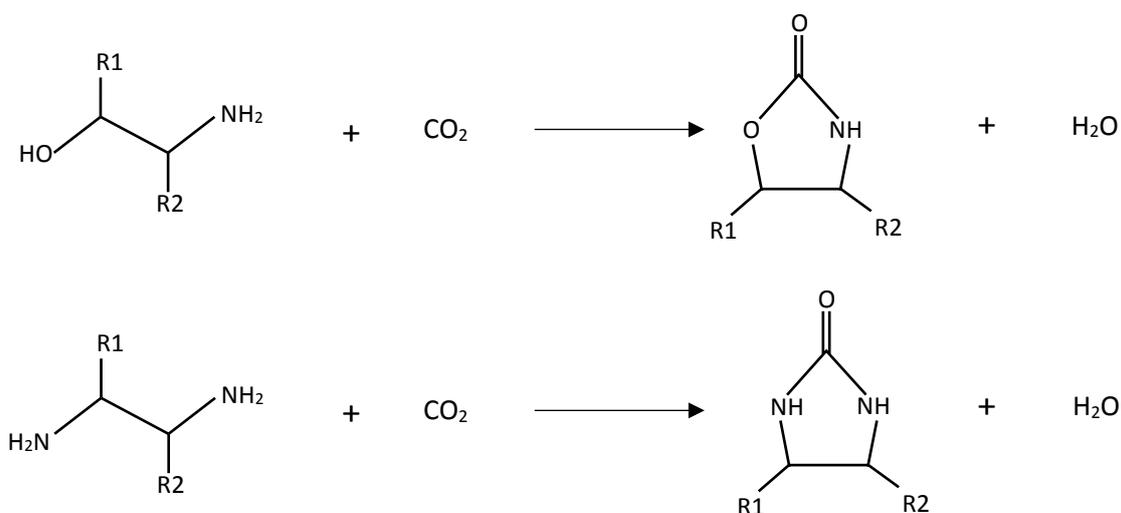


Figure IV-36. Synthèse de carbamate à partir d'aminoalcools et de CO_2 (en haut) et synthèse d'urée cyclique à partir de diamine et de CO_2 (en bas)

remplacer la synthèse actuelle utilisant de nombreux produits toxiques comme le phosgène (Tamura et al., 2013a, 2013b).

L'application de la pervaporation à la synthèse de DEC et de PC ne sont donc que des exemples et le potentiel de ce procédé est bien plus vaste. Cependant, des études plus approfondies seront nécessaires pour mettre en avant les synthèses les plus prometteuses.

IV.5.2. Au niveau de l'étape de pervaporation

IV.5.2.a. Amélioration de la sélectivité des membranes

Dans le cadre de notre étude, une membrane commerciale permettant la déshydratation des solvants comme l'éthanol a été utilisée. Cette membrane permet d'obtenir de bons flux dans le cas de l'éthanol et du 1,2-propanediol. Cependant, pour les faibles teneurs en eau étudiées, l'éthanol et le DEC passent à travers la membrane. Le développement d'une membrane plus sélective pour ces faibles teneurs permettrait une déshydratation plus efficace mais nous n'avons trouvé aucun article s'intéressant à cette gamme de concentrations. Il serait également possible de travailler sur la synthèse de DMC en utilisant d'autres membranes plus spécifiques à cette application. En effet, les membranes classiques de déshydratation de l'éthanol ne sont souvent pas efficaces pour le mélange méthanol/eau mais de nombreuses recherches se développent sur l'utilisation de membranes plus adaptées à ce mélange (Haaz and Toth, 2018; Liu et al., 2008).

IV.5.2.b. Utilisation de membranes permettant la séparation du carbonate

L'utilisation d'une membrane sélective pour séparer le carbonate du milieu réactionnel serait une solution très intéressante. De cette façon, le perméat récupéré aurait une teneur élevée en DEC, la purification serait alors plus facile. L'équilibre serait déplacé de la même manière qu'en soutirant l'eau. La séparation du carbonate par pervaporation est cependant très peu étudiée. Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, quelques auteurs travaillent sur la séparation du DMC à partir de solution méthanol-DMC pour dépasser l'azéotrope formé par ces deux molécules. La séparation fonctionne mais les sélectivités restent pour l'instant assez faibles (Číhal et al., 2019; Vopička et al., 2017; Wang et al., 2011a; Zhou et al., 2014). A notre connaissance, aucun article ne s'intéresse à la séparation du DEC d'un mélange éthanol/DEC. La séparation du carbonate étant plus complexe que la séparation de l'eau, une étude approfondie serait nécessaire pour synthétiser des membranes permettant cette séparation.

IV.5.2.c. Amélioration de la précision des analyses des concentrations d'eau

Pour les expériences présentées dans ce travail, les échantillons ont été prélevés dans des flacons puis analysés par la méthode Karl-Fischer. Cette méthode permet d'analyser des concentrations en eau faibles. Cependant, les solvants utilisés étant très hygroscopiques, la teneur en eau dans le solvant augmente très vite s'il est mis à l'air, par exemple, au moment du prélèvement et/ou de l'analyse. Une analyse par chromatographie gazeuse permettrait d'obtenir des résultats plus précis. De plus, elle pourrait être placée directement en ligne sur le procédé à la sortie de la vanne de prélèvement ce qui éviterait tout contact de l'échantillon avec l'air. On pourrait également penser à travailler en atmosphère contrôlée avec une boîte à gants par exemple.

IV.5.2.d. Modélisation de la pervaporation

Une modélisation plus poussée de la déshydratation par pervaporation serait nécessaire pour améliorer la modélisation du couplage réaction/pervaporation. Plusieurs approches existent pour modéliser les 3 étapes de sorption-diffusion-désorption. Lipnizki et al. ont réalisé une revue listant les différents modèles existants pour modéliser la pervaporation avec des membranes organiques (Lipnizki and Trägårdh, 2001). Ils dénombrent huit modèles pour la sorption, quatre pour la diffusion et neuf modèles globaux. Il existe donc une grande diversité de modèles qui permettent de s'adapter à différents types de membranes (Serval, 2014a). Cette modélisation plus précise de la pervaporation des milieux réactionnels étudiés nous permettrait d'avoir un outil pour choisir les membranes et les conditions les plus adaptées. Associer à la modélisation de la cinétique de la réaction, elle permettrait de prédire plus précisément le couplage.

IV.5.3. Au niveau du couplage réaction/pervaporation

IV.5.3.a. Expériences supplémentaires

Par manque de temps et à cause de certains problèmes techniques, le nombre d'expériences de couplage a été limité. Il serait intéressant de faire des couplages avec différentes concentrations de DEC initiales. Ces expériences permettraient de vérifier que la pervaporation améliore les rendements même lorsque la conversion est déjà élevée. Ces expériences pourraient alors consolider la modélisation du couplage.

IV.5.3.b. Amélioration du procédé

Le procédé que nous avons utilisé nous a permis de prouver que la pervaporation est une solution efficace pour améliorer les rendements de la réaction. Cependant, ce procédé doit être amélioré pour pallier différents problèmes. Le principal problème auquel nous avons été confrontés

est la présence de CO₂. En effet, les membranes classiques en alcool polyvinylique ne doivent pas être utilisées sous haute pression. Dans notre cas, un maximum de 4 bar ne devait pas être dépassé. En utilisant un détendeur à la sortie du réacteur, le CO₂ solubilisé dans l'éthanol se désorbe ce qui rend la circulation plus difficile. De plus, dans notre cas, une partie du CO₂ passe à travers la membrane.

Face à ce problème, plusieurs solutions pourraient être mises en place. La première consiste à séparer le CO₂ désorbé de la partie liquide pour le comprimer et le renvoyer dans le réacteur. Un surpresseur serait alors nécessaire pour comprimer le CO₂ de 4 bar à plus de 50 bar. Nous avons effectué quelques tests avec cette technique en utilisant un réservoir tampon permettant la séparation gaz-liquide. Le dispositif est schématisé sur la Figure IV-37. Un déverseur a été mis en place afin de garder la pression dans le réacteur à 50 bar, puis une réserve pour séparer le gaz du liquide et enfin, un compresseur pour remettre le CO₂ sous pression. Cependant, le compresseur que nous avons à notre disposition n'était pas adapté, après quelques essais nous avons choisi de travailler à plus basse pression sans compresseur. Un surpresseur plus adapté est donc nécessaire pour mettre ce procédé en œuvre.

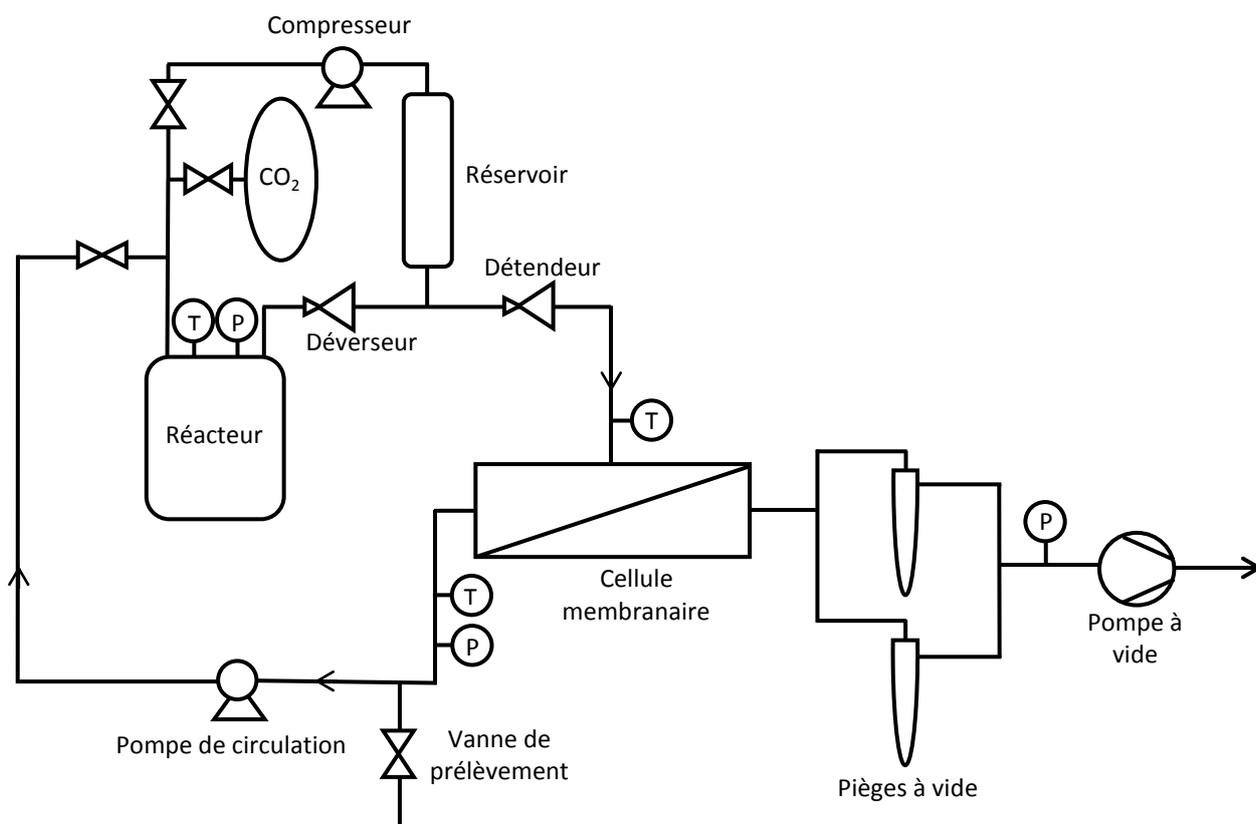


Figure IV-37. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour tester la séparation du CO₂

La deuxième possibilité serait d'utiliser une membrane pouvant être utilisée avec une pression plus élevée en amont. Cette solution serait beaucoup plus intéressante au niveau énergétique. La résistance mécanique de la membrane dépend du support et de la couche active. La cellule de pervaporation doit également être adaptée pour résister à ces pressions élevées. La pervaporation n'est généralement pas étudiée pour des pressions en amont de la membrane de l'ordre de 50 bar. En effet, les principales applications de la pervaporation ne nécessitent pas ces conditions. Cependant, certaines membranes de pervaporation sont parfois utilisées pour faire de la nanofiltration (OSN : organic solvent nanofiltration) (Ben Soltane et al., 2013; Mahbub et al., 2019). Dans ce cas, des pressions jusqu'à 100 bar ont été étudiées en amont de membranes denses. Une étude plus poussée sur des membranes et des cellules de pervaporation adaptées serait nécessaire.

L'autre problème auquel nous avons dû faire face est la filtration du catalyseur. En effet, l'oxyde de cérium est un catalyseur sous forme de poudre très fine de quelques μm . Nous avons donc utilisé un filtre en inox avec un diamètre de pores de 2 μm . Pour les expériences de réaction avec l'éthanol, le filtre a très bien fonctionné. Cependant, une partie du catalyseur passait à travers le filtre lorsque nous avons essayé avec le 1,2-propanediol. Cette différence peut être due à la différence de viscosité des deux composés. L'idéal pour éviter ces problèmes serait d'utiliser un catalyseur sous forme de granulé. La séparation entre le liquide et le solide serait alors plus facile.

Pour aller plus loin dans le procédé, il serait intéressant de travailler avec un réacteur combiné avec la pervaporation qui éviterait la boucle de circulation entre le réacteur et la cellule de pervaporation. Un procédé en continu pourrait être envisagé en utilisant un réacteur similaire à celui de Li et al. (Figure IV-1). Le réacteur utilisé est un réacteur piston muni d'une membrane circulaire le long de la paroi. Dans ce cas, une membrane résistante à la pression utilisée lors de la synthèse (60 bar) et au contact avec le catalyseur serait nécessaire pour que la pervaporation puisse avoir lieu dans le réacteur.

IV.5.3.c. Simulation du procédé

La simulation sous Aspen Plus que nous avons réalisée n'est qu'un point de départ. Elle permet effectivement d'avoir une première estimation de la consommation énergétique des étapes de séparation. Cependant, comme nous l'avons vu, elle n'est pas complète. Il faudrait modéliser la partie pervaporation de manière plus précise afin de pouvoir simuler la boucle de circulation réacteur/pervaporation. L'estimation énergétique réelle du procédé complet pourrait alors être réalisée. Un bilan économique et un bilan sur le CO_2 émis devront alors être réalisés afin de vérifier la viabilité du procédé. Ce bilan pourra être comparé à la simulation de Kuenen et al. dont la conclusion sur le procédé de synthèse du DMC était plutôt négative à cause de la séparation du mélange méthanol/DMC

formant un azéotrope (Kuenen et al., 2016). Il pourra également être comparé à l'analyse économique réalisée par Choi et al. sur la synthèse de DMC utilisant la 2-cyanopyridine comme agent déshydratant (Choi and Han, 2016). Leur conclusion est que le procédé n'est pas viable à cause d'une consommation énergétique élevée de la séparation de la 2-cyanopyridine qui représente 80 % de la consommation totale du procédé. Une modélisation complète de notre procédé permettrait donc de vérifier que la consommation énergétique est plus faible que dans ces deux exemples.

Pour finir, une analyse de cycle de vie doit être réalisée pour vérifier que le procédé pourrait être développé à l'échelle industrielle. Une telle analyse a déjà été réalisée pour la production de DMC à partir de phosgène qui est la voie de synthèse actuelle et la production à partir d'urée (Aresta and Galatola, 1999). Il serait donc intéressant de faire cette étude sur notre réaction pour pouvoir les comparer. De récentes études donnent des méthodes et mettent en avant les erreurs à éviter lors d'une analyse de cycle de vie d'une réaction de valorisation du CO₂ (Aresta and Galatola, 1999; Assen et al., 2013). Grâce à cette analyse, une estimation du CO₂ évité en comparaison avec la synthèse classique pourra être réalisée pour montrer le potentiel de ce procédé au niveau environnemental.

IV.6. Conclusion

Très peu d'études ont été réalisées dans la littérature sur le couplage de la réaction de carbonatation des alcools avec la pervaporation. De plus, les conclusions qui y sont apportées sont différentes d'un article à l'autre. Ce travail sur le couplage permet donc d'enrichir les connaissances sur ce procédé. Expérimentalement, deux expériences de couplage ont été réalisées sur la synthèse de DEC. Les rendements ont pu être augmentés jusqu'à 8 fois par rapport à l'équilibre thermodynamique sans pervaporation, ce qui est très encourageant. La modélisation réalisée sur des temps plus longs de réaction a mis en évidence les limites de ce couplage. Comme la cinétique de la réaction est lente et qu'une partie du DEC et de l'éthanol passe à travers la membrane, les temps de réaction sont trop longs et la quantité de DEC dans le réacteur décroît au bout d'un certain temps. Pour que le procédé soit viable, il est nécessaire d'optimiser la cinétique de la réaction et d'améliorer la sélectivité de la membrane. En utilisant la cinétique développée sur les expériences de Jiang et al., un rendement de 29 % en 50 h pourrait être obtenu d'après la modélisation, ce qui représente un progrès énorme. La modélisation réalisée sur le cas de la synthèse de PC montre que si la membrane est plus sélective, la quantité de PC dans le réacteur continue d'augmenter pendant tout le temps de réaction. La simulation réalisée sur Aspen Plus permet de donner une première approche des étapes de séparations du rétentat et du perméat. Ces étapes peuvent être réalisées par de simples distillations et une pervaporation. Les premières conclusions sont donc prometteuses et de nombreuses

améliorations peuvent être apportées à ce premier travail que ce soit au niveau de la réaction, de la pervaporation ou du procédé de couplage.

Conclusion générale

Conclusion

Les travaux présentés dans ce mémoire ont porté sur l'étude de la synthèse des carbonates organiques à partir d'alcools et de CO₂ et de son intensification par pervaporation. La réaction de carbonatation a été choisie parmi de nombreuses réactions de valorisation du CO₂ pour plusieurs raisons :

- Chimie de substitution : la synthèse des carbonates par réaction du CO₂ avec des alcools pouvant être synthétisés à partir de biomasse pourrait permettre le remplacement de la synthèse classique utilisant du phosgène.
- Faisabilité au laboratoire : l'étude de cette réaction a pu être réalisée avec les équipements disponibles au laboratoire.
- Intérêt du produit : les carbonates ont de nombreuses applications potentielles de par leur faible toxicité et leurs bonnes propriétés physico-chimiques.

Par une analyse bibliographique, nous avons mis en évidence l'existence d'un grand nombre de catalyseurs testés sur cette réaction mais également un manque de données sur la thermodynamique et la cinétique de la réaction. Pour répondre à ce besoin, deux réactions ont été étudiées : la réaction de synthèse de carbonate de diéthyle et celle de carbonate de propylène. Les équilibres thermodynamiques de ces réactions ont été définis expérimentalement pour la première fois pour différentes conditions de température, de pression et de concentration initiale. Ces constantes déterminées expérimentalement sont dans le même ordre de grandeur que celles calculées à partir des données théoriques de la littérature. Un écart a cependant pu être observé pour les deux réactions. Cet écart peut s'expliquer par le fait que la pression a une légère influence sur ces constantes. De plus, les incertitudes sur les données théoriques de la littérature sont parfois importantes ce qui a un impact non négligeable sur le calcul des constantes d'équilibre.

Les cinétiques de ces deux réactions ont été développées en se basant sur des mécanismes construits à partir de données de la littérature. Les résultats obtenus sont cohérents, avec des déviations moyennes inférieures à 10 % pour les différents mécanismes. Dans les deux cas, le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood donne la loi de vitesse qui permet d'obtenir la modélisation la plus proche des points expérimentaux. Les énergies d'activation sont de 106 kJ/mol et 77 kJ/mol pour la synthèse de DEC et de PC respectivement. Ces énergies sont proches de celles que nous avons

estimées grâce à l'étude de la cinétique initiale (97 et 76 kJ/mol). Cette cinétique a été utilisée pour modéliser les données expérimentales obtenues dans deux articles (Jiang et al., 2003; Santos et al., 2013).

Une étude bibliographique sur les moyens de déshydratation permettant une amélioration des rendements de synthèse des carbonates a été réalisée. La principale méthode utilisée est basée sur l'ajout d'un agent déshydratant qui réagit avec l'eau dans le milieu réactionnel. Cette technique donne de bons résultats notamment avec l'utilisation de la 2-cyanopyridine. Elle soulève également certains problèmes sur la séparation des produits en fin de réaction et la réutilisation du produit formé : la 2-picolinamide. La pervaporation, qui est une technique de déshydratation physique, permet d'éviter ces problèmes. Ce procédé de séparation membranaire n'a quasiment pas été étudié dans la littérature en association avec cette réaction. Une étude de faisabilité a alors été réalisée sur des mélanges réactionnels modèles. Deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés. Le premier permet l'étude de mélanges liquides sans présence de CO₂, le second a été utilisé pour étudier l'impact de la pression et de la présence de CO₂ sur les flux à travers la membrane. Pour chaque expérience, les flux et les sélectivités ont été calculés. Les flux ont été décomposés en deux termes : la perméance qui représente les propriétés intrinsèques de la membrane et le gradient de pression qui est la force motrice du transfert. Ces paramètres ont été comparés entre les expériences.

Dans une première partie, l'étude de la pervaporation de solutions éthanol-eau a été réalisée. L'influence de la température sur la pervaporation d'un mélange avec 0,33 % massique d'eau pour des températures comprises entre 340 K et 360 K a été étudiée. Les flux d'eau et d'éthanol augmentent avec la température alors que la sélectivité baisse. Les flux semblent suivre la loi d'Arrhénius sur cette gamme de température. Les énergies d'activations ont été estimées pour l'eau et l'éthanol à 37 et 69 kJ/mol respectivement. Cette différence entre les deux énergies explique la diminution de la sélectivité. La température ne semble pas affecter les perméances de l'eau et de l'éthanol. Les différences de flux observées sont liées principalement à l'augmentation du différentiel de pression avec la température. Des expériences avec des titres massiques en eau entre 0,14 % et 0,01 % ont été réalisées. Le flux d'eau à travers la membrane diminue quand la teneur en eau dans l'alimentation décroît. Cette tendance est principalement due à la décroissance du gradient de pression, la perméance ne semble pas affectée par la teneur en eau. Le flux d'éthanol est quant à lui constant quelle que soit la teneur en eau. La variation du gradient de pression est en effet négligeable par rapport à celle de l'eau. Une étude de l'influence de la pression au-dessus de la membrane entre 1,5 et 4 bar a montré que ce paramètre n'avait aucun impact sur les flux.

Dans une deuxième partie, l'influence de la présence de carbonates et de CO_2 a été étudiée. Des expériences de pervaporation de trois ternaires ont été réalisées : éthanol-DEC-eau, méthanol-DMC-eau et 1,2-propanediol-PC-eau. Pour les trois cas, la présence de carbonates a peu d'impact sur les flux d'eau et d'alcool. Par contre, la teneur en carbonates dans le perméat augmente quand sa concentration augmente dans l'alimentation. Même si cette quantité de carbonate passant à travers la membrane est faible, elle doit être prise en compte dans le cas du procédé couplé. La comparaison des flux obtenus dans les trois cas de ternaire a permis de montrer que la déshydratation des milieux réactionnels de synthèse de DEC et de PC semble applicable à la réaction pour déplacer l'équilibre. En effet, les flux d'eau sont assez importants et les teneurs en eau dans le perméat sont élevées (70 et 95 %). Par contre, la déshydratation de solutions contenant du méthanol est difficile avec cette membrane. En effet, le perméat ne contient que 20 % massique d'eau ce qui rend ce procédé non viable pour ce cas de ternaire. La présence de CO_2 au-dessus de la membrane a tendance à diminuer les flux à travers la membrane. De plus, une quantité non négligeable de CO_2 passe à travers la membrane. Ces problèmes n'ont pas pu être résolus au cours de ce travail de thèse mais une solution devra être trouvée pour améliorer les flux.

Les résultats de l'étude du couplage réaction/pervaporation ont été détaillés dans le chapitre IV de ce manuscrit. Deux expériences associant la réaction de synthèse de DEC avec la pervaporation ont été réalisées. Dans les deux cas, les rendements ont été nettement améliorés par rapport à l'équilibre thermodynamique obtenu sans pervaporation. Dans le meilleur cas, le rendement est multiplié par huit en passant de 0,25 % sans déshydratation à plus de 2 % avec le couplage au bout de 120 h. Une modélisation de ce couplage a été réalisée en se basant sur la cinétique définie dans le chapitre II et les flux à travers la membrane obtenus au cours de ces expériences. Cette modélisation est très proche des données expérimentales. Les modélisations ont alors été réalisées sur des temps plus longs pour voir l'influence de la pervaporation sur le long terme en prenant en compte les flux de DEC et d'éthanol à travers la membrane. Au bout d'un certain temps de réaction, la pervaporation prend le dessus sur la cinétique de la réaction et la teneur en DEC dans le réacteur diminue. La modélisation met alors en avant la limite principale de ce couplage avec des temps de réactions qui sont beaucoup trop longs. En utilisant la cinétique réalisée à partir des expériences de Jiang et al. et en multipliant l'aire de la membrane par 10, il est possible, d'après la modélisation, d'obtenir des rendements bien plus élevés pour des temps de réactions corrects. Un rendement de 29 % a alors été obtenu au bout de 50 h de réaction. La modélisation appliquée au cas du 1,2-propanediol donne des résultats prometteurs. En effet, la membrane étant plus sélective à l'eau dans le cas du 1,2-propanediol, le perméat obtenu ne contient quasiment que de l'eau. La cinétique de la réaction n'est donc pas arrêtée par le manque de réactif dans le réacteur et la conversion continue d'augmenter.

Dans le cas de la synthèse de DEC, une certaine quantité de ce carbonate se retrouve dans le perméat avec de l'éthanol et de l'eau. Une étude sous Aspen Plus concernant la séparation des produits présents dans le rétentat et dans le perméat a été réalisée afin de tester la faisabilité du procédé complet. Il est en effet nécessaire de récupérer le CO₂ et l'éthanol n'ayant pas réagi afin de les recycler pour rendre le procédé rentable. Le CO₂ est alors séparé par un séparateur gaz-liquide dans le rétentat. La purification du DEC est réalisée dans le rétentat à l'aide d'une distillation simple. La séparation du perméat est plus complexe à cause de l'azéotrope entre l'eau et l'éthanol. La simulation a été réalisée en se basant sur une technique de séparation ayant fait ses preuves : un procédé hybride distillation/pervaporation. Une première analyse économique a été réalisée sur les étapes de séparation afin de montrer l'influence du point de fonctionnement de la réaction choisi sur les étapes de séparation.

Ce premier travail aussi complet sur l'association de la réaction de carbonatation des alcools avec la pervaporation donne de premiers résultats encourageants. En effet, il a été prouvé que la pervaporation permet effectivement d'améliorer les rendements de la réaction. Cependant, les modélisations mettent en évidence que la vitesse de réaction n'est pas suffisante pour que ce procédé de couplage soit viable. Les conditions de réaction et de pervaporation doivent donc être améliorées pour diminuer le temps de synthèse. La simulation sous Aspen Plus a permis de montrer que la séparation des produits était faisable assez simplement et sans un apport trop important en énergie. Ce travail est une première approche sur le sujet et de nombreuses perspectives sont possibles afin d'améliorer ce procédé.

Perspectives

Afin de poursuivre ce travail, certains points expérimentaux devront être améliorés. Premièrement, les analyses de la teneur en eau devront être plus précises. Ces analyses pourraient être réalisées à l'aide d'une chromatographie avec une colonne adaptée. Les solvants étant très hygroscopiques, il faudrait également éviter le contact de l'échantillon prélevé avec l'air. L'appareil d'analyse devrait alors être utilisé directement en ligne sur le procédé à la sortie du prélèvement. Les expériences pourraient également être réalisées dans une atmosphère contrôlée dans une boîte à gants par exemple.

L'utilisation d'un catalyseur plus performant permettrait d'améliorer la cinétique de la réaction. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, de nombreux catalyseurs ont déjà été testés sur la réaction. Il pourrait alors être intéressant de tester le catalyseur utilisé par Jiang et al. qui donne de très bons rendements (Jiang et al., 2003). Une étude détaillée permettrait de faire une analyse de la

thermodynamique et de la cinétique de la réaction avec ce catalyseur et de comprendre pourquoi l'équilibre de la réaction semble plus élevé avec ce catalyseur.

Les performances de la pervaporation pourraient également être améliorées en utilisant des membranes plus adaptées à chaque solvant. En effet, comme nous l'avons vu avec le cas du 1,2-propanediol, le couplage sera plus efficace si la membrane est plus sélective à l'eau. Une étude plus spécifique de chaque milieu réactionnel serait alors nécessaire. Des membranes commerciales mais aussi des membranes synthétisées pourraient être testées. Il sera également nécessaire de travailler sur une membrane non perméable au CO₂ afin d'éviter l'étape de séparation du CO₂ avant le passage sur la membrane, qui serait très coûteux en énergie. L'étude de l'influence de la pression en amont des membranes doit également être réalisée. Pour cela, les supports des membranes et la cellule membranaire doivent être adaptés pour supporter des pressions jusqu'à 60 bar. La disposition des modules membranaires peut également avoir une influence sur les flux à travers la membrane. Différentes configurations pourraient être testées en plaçant les modules en parallèle ou en cascade.

Après avoir défini des membranes utilisables sous des pressions élevées, il serait intéressant de travailler avec un réacteur membranaire. La réaction et la pervaporation se dérouleraient alors dans le même réacteur, la boucle de circulation ne serait plus nécessaire. Ce réacteur demanderait également une étude de la résistance de la membrane par rapport au catalyseur. Un catalyseur sous forme de granulé devrait sûrement être utilisé pour éviter la détérioration de la membrane par le catalyseur sous forme de poudre. Il serait ensuite intéressant de travailler avec un réacteur tubulaire en continu. Dans ce cas la membrane serait placée autour du réacteur et le catalyseur pourrait être placé en lit fixe.

Grâce à ces expériences complémentaires, la modélisation du couplage pourra être améliorée. Une étude plus poussée du mécanisme devra être réalisée pour valider la loi de vitesse de la réaction. La pervaporation pourrait être modélisée de manière plus précise. Il existe en effet un grand nombre de modèles pour la pervaporation qui dépendent du type de membrane utilisé. La modélisation devra également prendre en compte la présence de CO₂.

La simulation proposée dans ce manuscrit est une première approche sur la faisabilité des étapes de séparation. Une simulation plus complète pourrait être réalisée en prenant en compte la modélisation du couplage de la réaction et de la pervaporation. Il serait alors possible de faire une analyse énergétique complète et de faire un bilan environnemental et économique pour discuter de la viabilité du procédé complet et le comparer à d'autres systèmes de déshydratation existants comme l'utilisation de 2-cyanopyridine.

Enfin, le travail réalisé dans cette thèse comporte plusieurs parties qui pourraient être utilisées indépendamment. L'étude de la thermodynamique et de la cinétique de la réaction pourra permettre d'étudier et de comprendre le déplacement d'équilibre réalisé avec d'autres moyens de déshydratation. L'étude de la pervaporation des solutions ternaires peut permettre de travailler sur la déshydratation des carbonates. Les résultats du couplage de la réaction et de la pervaporation montrent que la pervaporation est une solution efficace pour déplacer les équilibres. Cette technique pourra alors être réutilisée et appliquée à d'autres réactions.

Références

- Abbasi, T., and Abbasi, S.A. (2011). 'Renewable' hydrogen: Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 3034–3040.
- ADEME (2010). Panorama des voies de valorisation du CO₂.
- ADEME (2011). Feuille de route R&D de la filière chimie du végétal. ADEME.
- ADEME (2014a). Valorisation chimique CO₂-état des lieux.
- ADEME (2014b). Panorama du marché du polyuréthane et état de l'art de ses techniques de recyclage.
- ADEME (2016). Mix électrique 100% renouvelable ? Analyses et optimisations. ADEME.
- ADEME (2018). Fiche technique L'hydrogène dans la transition énergétique.
- ADEME (2019). Négociations internationales sur le climat.
- Allaoui, L.A., and Aouissi, A. (2006). Effect of the Brønsted acidity on the behavior of CO₂ methanol reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 259, 281–285.
- Al-Malah, K.I.M. (2016). Aspen Plus: Chemical Engineering Applications.
- Almusaiteer, K. (2009). Synthesis of dimethyl carbonate (DMC) from methanol and CO₂ over Rh-supported catalysts. *Catalysis Communications* 10, 1127–1131.
- Alrafei, B., Polaert, I., Ledoux, A., and Azzolina-Jury, F. (2019). Remarkably stable and efficient Ni and Ni-Co catalysts for CO₂ methanation. *Catalysis Today*, article in press.
- Ambrose, D., and Sprake, C.H.S. (1970). Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXV. Vapour pressures and normal boiling temperatures of aliphatic alcohols. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2, 631–645.
- Anouti, M., Dougassa, Y.R., Tessier, C., El Ouatani, L., and Jacquemin, J. (2012). Low pressure carbon dioxide solubility in pure electrolyte solvents for lithium-ion batteries as a function of temperature. Measurement and prediction. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 50, 71–79.
- Aouini, I. (2012). Captage du dioxyde de carbone en postcombustion : Application à un incinérateur de déchets industriels : Etude expérimentale à l'échelle pilote. Thèse. Insa de Rouen Normandie.
- Aouissi, A., Apblett, A.W., AL-Othman, Z.A., and Al-Amro, A. (2010). Direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide using heteropolyoxometalates: the effects of cation and addenda atoms. *Transition Met Chem* 35, 927–931.
- Aptel, P., Drioli, E., and Favre, E. (2019). In memory of professor Jean-Néel (1925–2019). *Journal of Membrane Science* 582, 454–455.
- Arango, I.C., and Villa, A.L. (2013). Isothermal vapor – liquid and vapor–liquid–liquid equilibrium for the ternary system ethanol+water+diethyl carbonate and constituent binary systems at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria* 339, 31–39.

- Arbeláez, O., Hernández, E., González, L.-M., Bustamante, F., and Villa, A.-L. (2019). Enhanced Conversion in the Direct Synthesis of Diethyl Carbonate from Ethanol and CO₂ by Process Intensification. *Chemical Engineering & Technology* 42, 1135–1143.
- Aresta, M., and Galatola, M. (1999). Life cycle analysis applied to the assessment of the environmental impact of alternative synthetic processes. The dimethylcarbonate case: part 1. *Journal of Cleaner Production* 7, 181–193.
- Aresta, M., Dibenedetto, A., Fracchiolla, E., Giannoccaro, P., Pastore, C., Pápai, I., and Schubert, G. (2005). Mechanism of Formation of Organic Carbonates from Aliphatic Alcohols and Carbon Dioxide under Mild Conditions Promoted by Carbodiimides. DFT Calculation and Experimental Study. *J. Org. Chem.* 70, 6177–6186.
- Aresta, M., Dibenedetto, A., Pastore, C., Pápai, I., and Schubert, G. (2006a). Reaction mechanism of the direct carboxylation of methanol to dimethylcarbonate: experimental and theoretical studies. *Top Catal* 40, 71–81.
- Aresta, M., Dibenedetto, A., Nocito, F., and Pastore, C. (2006b). A study on the carboxylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide: The role of the catalyst, solvent and reaction conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 257, 149–153.
- Aresta, M., Dibenedetto, A., Pastore, C., Cuocci, C., Aresta, B., Cometa, S., and De Giglio, E. (2008). Cerium(IV)oxide modification by inclusion of a hetero-atom: A strategy for producing efficient and robust nano-catalysts for methanol carboxylation. *Catalysis Today* 137, 125–131.
- Aresta, M., Dibenedetto, A., Nocito, F., Angelini, A., Gabriele, B., and De Negri, S. (2010a). Synthesis and characterization of a novel polystyrene-tethered niobium methoxo species. Its application in the CO₂-based carboxylation of methanol to afford dimethyl carbonate. *Applied Catalysis A: General* 387, 113–118.
- Aresta, M., Dibenedetto, A., Pastore, C., Angelini, A., Aresta, B., and Pápai, I. (2010b). Influence of Al₂O₃ on the performance of CeO₂ used as catalyst in the direct carboxylation of methanol to dimethylcarbonate and the elucidation of the reaction mechanism. *Journal of Catalysis* 269, 44–52.
- Aresta, M., Dibenedetto, A., and Quaranta, E. (2016). State of the art and perspectives in catalytic processes for CO₂ conversion into chemicals and fuels: The distinctive contribution of chemical catalysis and biotechnology. *Journal of Catalysis* 343, 2–45.
- Aresta, M., Dibenedetto, A., and Dutta, A. (2017). Energy issues in the utilization of CO₂ in the synthesis of chemicals: The case of the direct carboxylation of alcohols to dialkyl-carbonates. *Catalysis Today* 281, Part 2, 345–351.
- Assen, N. von der, Jung, J., and Bardow, A. (2013). Life-cycle assessment of carbon dioxide capture and utilization: avoiding the pitfalls. *Energy Environ. Sci.* 6, 2721–2734.
- Aymes, D., Ballivet-Tkatchenko, D., Jeyalakshmi, K., Saviot, L., and Vasireddy, S. (2009). A comparative study of methanol carbonation on unsupported SnO₂ and ZrO₂. *Catalysis Today* 147, 62–67.
- Baffes, J., Kose, M.A., Ohnsorge, F., and Stocker, M. (2015). The Great Plunge in Oil Prices: Causes, Consequences, and Policy Responses. World Bank Group.
- Bähr, M., and Mülhaupt, R. (2012). Linseed and soybean oil-based polyurethanes prepared via the non-isocyanate route and catalytic carbon dioxide conversion. *Green Chem.* 14, 483–489.

- Baker, R.W., Wijmans, J.G., and Huang, Y. (2010). Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data. *Journal of Membrane Science* 348, 346–352.
- Balland, L., Mouhab, N., Alexandrova, S., Cosmao, J.-M., and Estel, L. (1999). Determination of Kinetic and Energetic Parameters of Chemical Reactions in a Heterogeneous Liquid/Liquid System. *Chemical Engineering & Technology* 22, 321–329.
- Ballivet-Tkatchenko, D., dos Santos, J.H.Z., Philippot, K., and Vasireddy, S. (2011a). Carbon dioxide conversion to dimethyl carbonate: The effect of silica as support for SnO₂ and ZrO₂ catalysts. *Comptes Rendus Chimie* 14, 780–785.
- Ballivet-Tkatchenko, D., Bernard, F., Demoisson, F., Plasseraud, L., and Sanapureddy, S.R. (2011b). Tin-Based Mesoporous Silica for the Conversion of CO₂ into Dimethyl Carbonate. *ChemSusChem* 4, 1316–1322.
- Bansode, A., and Urakawa, A. (2014). Continuous DMC Synthesis from CO₂ and Methanol over a CeO₂ Catalyst in a Fixed Bed Reactor in the Presence of a Dehydrating Agent. *ACS Catal.* 4, 3877–3880.
- Ben Soltane, H., Roizard, D., and Favre, E. (2013). Effect of pressure on the swelling and fluxes of dense PDMS membranes in nanofiltration: An experimental study. *Journal of Membrane Science* 435, 110–119.
- van Bennekom, J.G., Venderbosch, R.H., and Heeres, H.J. (2013). Biomethanol from glycerol. INTECH.
- Bezanehtak, K., Combes, G.B., Dehghani, F., Foster, N.R., and Tomasko, D.L. (2002). Vapor–Liquid Equilibrium for Binary Systems of Carbon Dioxide + Methanol, Hydrogen + Methanol, and Hydrogen + Carbon Dioxide at High Pressures. *J. Chem. Eng. Data* 47, 161–168.
- Binning, R., Lee, R., Jennings, J., and Martin, E. (1961). Separation of Liquid Mixtures by Permeation. *Ind. Eng. Chem.* 53, 45–50.
- BioMCN Process | BioMCN : <https://www.biomcn.eu/>.
- Blattmann, H., Fleischer, M., Bähr, M., and Mülhaupt, R. (2014). Isocyanate- and Phosgene-Free Routes to Polyfunctional Cyclic Carbonates and Green Polyurethanes by Fixation of Carbon Dioxide. *Macromol. Rapid Commun.* 35, 1238–1254.
- Bolto, B., Hoang, M., and Xie, Z. (2011). A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by pervaporation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 50, 227–235.
- Bridgeman, O.C., and Aldrich, E.W. (1964). Vapor Pressure Tables for Water. *J. Heat Transfer* 86, 279–286.
- Bruhn, T., Naims, H., and Olfe-Kräutlein, B. (2016). Separating the debate on CO₂ utilisation from carbon capture and storage. *Environmental Science & Policy* 60, 38–43.
- Burk, R.M., and Roof, M.B. (1993). A safe and efficient method for conversion of 1,2- and 1,3-diols to cyclic carbonates utilizing triphosgene. *Tetrahedron Letters* 34, 395–398.
- Büttner, H., Grimmer, C., Steinbauer, J., and Werner, T. (2016). Iron-Based Binary Catalytic System for the Valorization of CO₂ into Biobased Cyclic Carbonates. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 4, 4805–4814.
- Byrne, C.M., Allen, S.D., Lobkovsky, E.B., and Coates, G.W. (2004). Alternating Copolymerization of Limonene Oxide and Carbon Dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 11404–11405.

- Cai, Q., Lu, B., Guo, L., and Shan, Y. (2009). Studies on synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide. *Catalysis Communications* 10, 605–609.
- Cai, X., Zheng, J.L., Wärnå, J., Salmi, T., Taouk, B., and Leveneur, S. (2017). Influence of gas-liquid mass transfer on kinetic modeling: Carbonation of epoxidized vegetable oils. *Chemical Engineering Journal* 313, 1168–1183.
- Carbon Recycling International : <https://www.carbonrecycling.is/>
- Carbon Tracker (2011). Unburnable Carbon: Are the World's Financial Markets Carrying a Carbon Bubble?
- Chang, C.J., Day, C.-Y., Ko, C.-M., and Chiu, K.-L. (1997). Densities and P-x-y diagrams for carbon dioxide dissolution in methanol, ethanol, and acetone mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 131, 243–258.
- Chapman, P.D., Oliveira, T., Livingston, A.G., and Li, K. (2008). Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation. *Journal of Membrane Science* 318, 5–37.
- Chen, J., Huang, J., Li, J., Zhan, X., and Chen, C. (2010). Mass transport study of PVA membranes for the pervaporation separation of water/ethanol mixtures. *Desalination* 256, 148–153.
- Chen, L., Wang, S., Zhou, J., Shen, Y., Zhao, Y., and Ma, X. (2014). Dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol over CeO₂ versus over ZrO₂: comparison of mechanisms. *RSC Adv.* 4, 30968–30975.
- Cherif, H., Coquelet, C., Stringari, P., Clodic, D., Pellegrini, L., Moioli, S., and Langè, S. (2016) Experimental and Simulation Results for the Removal of H₂S from Biogas by Means of Sodium Hydroxide in Structured Packed Columns. ICBST 2016 : 18th International Conference on Biogas Science and Technology , Paris, France
- Chernyak, Y. (2008). Phase Equilibria in Binary Mixtures of Water with Cyclic Alkylene Carbonates. *J. Chem. Eng. Data* 53, 603–606.
- Choi, J., and Han, jeehoon (2016). Process development and economic analysis of carbon dioxide to dimethyl carbonate. 12th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics 2016
- Choi, J.Kwon., and Joncich, M.J. (1971). Heats of combustion, heats of formation, and vapor pressures of some organic carbonates. Estimation of carbonate group contribution to heat of formation. *J. Chem. Eng. Data* 16, 87–90.
- Choi, J.-C., He, L.-N., Yasuda, H., and Sakakura, T. (2002). Selective and high yield synthesis of dimethyl carbonate directly from carbon dioxide and methanol. *Green Chem.* 4, 230–234.
- Choi, Y.H., Jang, Y.J., Park, H., Kim, W.Y., Lee, Y.H., Choi, S.H., and Lee, J.S. (2017). Carbon dioxide Fischer-Tropsch synthesis: A new path to carbon-neutral fuels. *Applied Catalysis B: Environmental* 202, 605–610.
- Chyliński, K., and Gregorowicz, J. (1998). Solubilities of 1-propanol and 1,2-propanediol in supercritical carbon dioxide. New analytical procedure and measurements. *Fluid Phase Equilibria* 143, 163–172.
- Číhal, P., Vopička, O., Durďáková, T.-M., Budd, P.M., Harrison, W., and Friess, K. (2019). Pervaporation and vapour permeation of methanol – dimethyl carbonate mixtures through PIM-1 membranes. *Separation and Purification Technology* 217, 206–214.
- Clément, R., and Jonquière, A. (2001). Pervaporation. *Techniques de l'Ingénieur*.

- Clément, R., Jonquières, A., and Lochon, P. (1999). Etat de l'art sur la pervaporation et la perméation de vapeur.
- Contreras Moreno, V. (2016). Captage et valorisation du CO₂ par voie chimique : application à la synthèse de carbonates cycliques à partir d'époxydes. INSA de Rouen. Thèse.
- Coquelet, C., and Richon, D. (2007). Propriétés thermodynamiques-Détermination pour les fluides purs. Techniques de l'ingénieur.
- Cui, Z., Li, Z., Gao, Z., Zhang, R., and Li, J. (1994). Vapor -Liquid Equilibrium for Water - 1,2-Propanediol Binary System at 101.235 KPa. Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao 8.
- Da Silva, E., Dayoub, W., Mignani, G., Raoul, Y., and Lemaire, M. (2012). Propylene carbonate synthesis from propylene glycol, carbon dioxide and benzonitrile by alkali carbonate catalysts. Catalysis Communications 29, 58–62.
- Dalmolin, I., Skovroinski, E., Biasi, A., Corazza, M.L., Dariva, C., and Oliveira, J.V. (2006). Solubility of carbon dioxide in binary and ternary mixtures with ethanol and water. Fluid Phase Equilibria 245, 193–200.
- Darensbourg, D.J., Chung, W.-C., Arp, C.J., Tsai, F.-T., and Kyran, S.J. (2014). Copolymerization and Cycloaddition Products Derived from Coupling Reactions of 1,2-Epoxy-4-cyclohexene and Carbon Dioxide. Postpolymerization Functionalization via Thiol–Ene Click Reactions. Macromolecules 47, 7347–7353.
- De Falco, M., Capocelli, M., and Centi, G. (2016). Dimethyl ether production from CO₂ rich feedstocks in a one-step process: Thermodynamic evaluation and reactor simulation. Chemical Engineering Journal 294, 400–409.
- Décultot, M., Ledoux, A., Fournier-Salaün, M.-C., and Estel, L. (2019a). Solubility of CO₂ in methanol, ethanol, 1,2-propanediol and glycerol from 283.15 K to 373.15 K and up to 6.0 MPa. The Journal of Chemical Thermodynamics 138, 67–77.
- Décultot, M., Ledoux, A., Fournier-Salaün, M.-C., and Estel, L. (2019b). Organic carbonates synthesis improved by pervaporation for CO₂ utilisation. Green Processing and Synthesis 8, 496–506.
- Diban, N., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Urtiaga, A., and Ortiz, I. (2013a). Membrane Reactors for in Situ Water Removal: A Review of Applications. Ind. Eng. Chem. Res. 52, 10342–10354.
- Diban, N., Urtiaga, A.M., Ortiz, I., Ereña, J., Bilbao, J., and Aguayo, A.T. (2013b). Influence of the membrane properties on the catalytic production of dimethyl ether with in situ water removal for the successful capture of CO₂. Chemical Engineering Journal 234, 140–148.
- Dibenedetto, A., and Angelini, A. (2014). Synthesis of Organic Carbonates. Advances in Inorganic Chemistry 66, 25.
- Dibenedetto, A., Aresta, M., Angelini, A., Ethiraj, J., and Aresta, B.M. (2012). Synthesis, Characterization, and Use of NbV/CeIV-Mixed Oxides in the Direct Carboxylation of Ethanol by using Pervaporation Membranes for Water Removal. Chem. Eur. J. 18, 10324–10334.
- Diop, A., Ben Talouba, I., Bolland, L., and Mouhab, N. (2019). Thermal characterization of a biodiesel nitration: Bio-additive's synthesis by calorimetric methods. Thermochimica Acta 673, 138–146.
- Du, Y., He, L.-N., and Kong, D.-L. (2008). Magnesium-catalyzed synthesis of organic carbonate from 1,2-diol/alcohol and carbon dioxide. Catalysis Communications 9, 1754–1758.
- Dumergues, L., Favier, B., and Alvaro Claver, R. (2014). Les filières de valorisation du CO₂- état de l'art et avis des experts.

- Dumergues, L. (2016). Valorisation du CO₂ - Partie 2 : voies par transformations chimiques. Techniques de l'Ingénieur.
- Dumont, J.-M. (2007). Polycarbonates. Techniques de l'Ingénieur.
- Dwivedi, A., Gudi, R., and Biswas, P. (2016). Sensitivity based optimization of the Tri-reforming based CO₂ valorization process. *IFAC-PapersOnLine* 49, 359–364.
- Enthaler, S., Langermann, J. von, and Schmidt, T. (2010). Carbon dioxide and formic acid —the couple for environmental-friendly hydrogen storage ? *Energy & Environmental Science* 3, 1207–1217.
- Eta, V., Mäki-Arvela, P., Leino, A.-R., Kordás, K., Salmi, T., Murzin, D.Yu., and Mikkola, J.-P. (2010). Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide: Circumventing Thermodynamic Limitations. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 9609–9617.
- Eta, V., Mäki-Arvela, P., Wärnå, J., Salmi, T., Mikkola, J.-P., and Murzin, D.Yu. (2011a). Kinetics of dimethyl carbonate synthesis from methanol and carbon dioxide over ZrO₂–MgO catalyst in the presence of butylene oxide as additive. *Applied Catalysis A: General* 404, 39–46.
- Eta, V., Mäki-Arvela, P., Salminen, E., Salmi, T., Murzin, D.Yu., and Mikkola, J.-P. (2011b). The Effect of Alkoxide Ionic Liquids on the Synthesis of Dimethyl Carbonate from CO₂ and Methanol over ZrO₂–MgO. *Catal Lett* 141, 1254.
- Fan, B., Zhang, J., Li, R., and Fan, W. (2008). In Situ Preparation of Functional Heterogeneous Organotin Catalyst Tethered on SBA-15. *Catal Lett* 121, 297–302.
- Fan, B., Li, H., Fan, W., Zhang, J., and Li, R. (2010). Organotin compounds immobilized on mesoporous silicas as heterogeneous catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide. *Applied Catalysis A: General* 372, 94–102.
- Fan, B., Li, H., Fan, W., Qin, Z., and Li, R. (2011). Direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide over organotin-functionalized mesoporous benzene-silica. *Pure and Applied Chemistry* 84, 663–673.
- Fang, S., and Fujimoto, K. (1996). Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol catalyzed by base. *Applied Catalysis A: General* 142, L1–L3.
- Federsel, C., Jackstell, R., and Beller, M. (2010). State-of-the-Art Catalysts for Hydrogenation of Carbon Dioxide. *Angewandte Chemie International Edition* 49, 6254–6257.
- Fendu, E.M., and Oprea, F. (2014). Vapor–liquid equilibrium for propylene glycols binary systems: Experimental data and regression. *Fluid Phase Equilibria* 382, 244–253.
- Fouih, Y.E., and Bouallou, C. (2013). Recycling of Carbon Dioxide to Produce Ethanol. *Energy Procedia* 37, 6679–6686.
- Friend, D.G., Frurip, D.J., Lemmon, E.W., Morrison, R.E., Olson, J.D., and Wilson, L.C. (2005). Establishing benchmarks for the Second Industrial Fluids Simulation Challenge. *Fluid Phase Equilibria* 236, 15–24.
- Fu, Z., Zhong, Y., Yu, Y., Long, L., Xiao, M., Han, D., Wang, S., and Meng, Y. (2018). TiO₂-Doped CeO₂ Nanorod Catalyst for Direct Conversion of CO₂ and CH₃OH to Dimethyl Carbonate: Catalytic Performance and Kinetic Study. *ACS Omega* 3, 198–207.
- Fukuoka, S., Kawamura, M., Komiyama, K., Tojo, M., Hachiya, H., Hasegawa, K., Aminaka, M., Okamoto, H., Fukawa, I., and Konno, S. (2003). A novel non-phosgene polycarbonate production process using by-product CO₂ as starting material. *Green Chem.* 5, 497–507.
- Gale, J. (2016). Power and CO₂ emissions to methanol. IEAGHG.

- Galicia-Luna, L.A., Ortega-Rodriguez, A., and Richon, D. (2000). New Apparatus for the Fast Determination of High-Pressure Vapor–Liquid Equilibria of Mixtures and of Accurate Critical Pressures. *J. Chem. Eng. Data* *45*, 265–271.
- Galindo Cifre, P., and Badr, O. (2007). Renewable hydrogen utilisation for the production of methanol. *Energy Conversion and Management* *48*, 519–527.
- Galvão, A.C., and Francesconi, A.Z. (2010). Methane and carbon dioxide solubility in 1,2-propylene glycol at temperatures ranging from 303 to 423 K and pressures up to 12 MPa. *Fluid Phase Equilibria* *289*, 185–190.
- Gardner, P.J., and Hussain, K.S. (1972). The standard enthalpies of formation of some aliphatic diols. *The Journal of Chemical Thermodynamics* *4*, 819–827.
- Ge, H., Jing, Y., and Yang, X. (2016). Computational Design of Cobalt Catalysts for Hydrogenation of Carbon Dioxide and Dehydrogenation of Formic Acid. *Inorg. Chem.*
- GENCOMM GENerating energy secure COMMunities <http://www.nweurope.eu/projects/project-search/gencomm-generating-energy-secure-communities/>.
- George, J., Patel, Y., Pillai, S.M., and Munshi, P. (2009). Methanol assisted selective formation of 1,2-glycerol carbonate from glycerol and carbon dioxide using nBu₂SnO as a catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* *304*, 1–7.
- GIEC (2014). 5ème rapport du GIEC sur les changements climatiques et leurs évolutions futures.
- GIEC (2018). Il est encore temps ! 3 leçons à retenir pour limiter le réchauffement climatique à 1,5 °C.
- Giordano, L., Roizard, D., and Favre, E. (2018). Life cycle assessment of post-combustion CO₂ capture: A comparison between membrane separation and chemical absorption processes. *International Journal of Greenhouse Gas Control* *68*, 146–163.
- Global CO₂ Initiative (2016). Global Roadmap for Implementing CO₂ Utilization
- Greenlaw, F.W., Shelden, R.A., and Thompson, E.V. (1977). Dependence of diffusive permeation rates on upstream and downstream pressures: II. Two component permeant. *Journal of Membrane Science* *2*, 333–348.
- Gregory, G.L., Jenisch, L.M., Charles, B., Kociok-Köhn, G., and Buchard, A. (2016). Polymers from Sugars and CO₂: Synthesis and Polymerization of a d-Mannose-Based Cyclic Carbonate. *Macromolecules* *49*, 7165–7169.
- Gui, X., Tang, Z., and Fei, W. (2011). Solubility of CO₂ in Alcohols, Glycols, Ethers, and Ketones at High Pressures from (288.15 to 318.15) K. *J. Chem. Eng. Data* *56*, 2420–2429.
- Gupta, A., and Verma, J.P. (2015). Sustainable bio-ethanol production from agro-residues: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* *41*, 550–567.
- Gwinner, B., Roizard, D., Lapicque, F., Favre, E., Cadours, R., Boucot, P., and Carrette, P.-L. (2006). CO₂ Capture in Flue Gas: Semiempirical Approach to Select a Potential Physical Solvent. *Ind. Eng. Chem. Res.* *45*, 5044–5049.
- Haaz, E., and Toth, A.J. (2018). Methanol dehydration with pervaporation: Experiments and modelling. *Separation and Purification Technology* *205*, 121–129.
- Hauenstein, O., Reiter, M., Agarwal, S., Rieger, B., and Greiner, A. (2016a). Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency. *Green Chemistry* *18*, 760–770.

- Hauenstein, O., Agarwal, S., and Greiner, A. (2016b). Bio-based polycarbonate as synthetic toolbox. *Nature Communications* 7, 11862.
- Hofmann, H.J., Brandner, A., and Claus, P. (2012). Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate by Carboxylation of Methanol on Ceria-Based Mixed Oxides. *Chemical Engineering & Technology* 35, 2140–2146.
- Honda, M., Suzuki, A., Noorjahan, B., Fujimoto, K., Suzuki, K., and Tomishige, K. (2009). Low pressure CO₂ to dimethyl carbonate by the reaction with methanol promoted by acetonitrile hydration. *Chemical Communications* 30, 4596–4598.
- Honda, M., Kuno, S., Begum, N., Fujimoto, K., Suzuki, K., Nakagawa, Y., and Tomishige, K. (2010). Catalytic synthesis of dialkyl carbonate from low pressure CO₂ and alcohols combined with acetonitrile hydration catalyzed by CeO₂. *Applied Catalysis A: General* 384, 165–170.
- Honda, M., Kuno, S., Sonehara, S., Fujimoto, K., Suzuki, K., Nakagawa, Y., and Tomishige, K. (2011). Tandem Carboxylation-Hydration Reaction System from Methanol, CO₂ and Benzotrile to Dimethyl Carbonate and Benzamide Catalyzed by CeO₂. *ChemCatChem* 3, 365–370.
- Honda, M., Tamura, M., Nakagawa, Y., Sonehara, S., Suzuki, K., Fujimoto, K., and Tomishige, K. (2013). Ceria-Catalyzed Conversion of Carbon Dioxide into Dimethyl Carbonate with 2-Cyanopyridine. *ChemSusChem* 6, 1341–1344.
- Honda, M., Tamura, M., Nakagawa, Y., and Tomishige, K. (2014a). Catalytic CO₂ conversion to organic carbonates with alcohols in combination with dehydration system. *Catalysis Science & Technology* 4, 2830–2845.
- Honda, M., Tamura, M., Nakao, K., Suzuki, K., Nakagawa, Y., and Tomishige, K. (2014b). Direct Cyclic Carbonate Synthesis from CO₂ and Diol over Carboxylation/Hydration Cascade Catalyst of CeO₂ with 2-Cyanopyridine. *ACS Catal.* 4, 1893–1896.
- Honda, M., Tamura, M., Nakagawa, Y., Nakao, K., Suzuki, K., and Tomishige, K. (2014c). Organic carbonate synthesis from CO₂ and alcohol over CeO₂ with 2-cyanopyridine: Scope and mechanistic studies. *Journal of Catalysis* 318, 95–107.
- Hong, J.H., and Kobayashi, R. (1988). Vapor–liquid equilibrium studies for the carbon dioxide–methanol system. *Fluid Phase Equilibria* 41, 269–276.
- Hou, Z., Han, B., Liu, Z., Jiang, T., and Yang, G. (2002). Synthesis of dimethyl carbonate using CO₂ and methanol: enhancing the conversion by controlling the phase behavior. *Green Chem.* 4, 467–471.
- Huang, S., Yan, B., Wang, S., and Ma, X. (2015). Recent advances in dialkyl carbonates synthesis and applications. *Chemical Society Reviews* 44, 3079–3116.
- Huntsman JEFFSOL Alkylene Carbonates. 36.
- IEA (2013). *Technology Roadmap: Carbon Capture and Storage* (OECD Publishing).
- IEA (2014). *What lies in store for CCS ?*
- IEA (2015). *Energy and Climate Change*.
- IEA (2018). *The Future of Petrochemicals*.
- IFPEN (2016). *La valorisation chimique du CO₂, Panorama 2016*.

- Ikeda, Y., Asadullah, M., Fujimoto, K., and Tomishige, K. (2001). Structure of the Active Sites on $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{ZrO}_2$ Catalysts for Dimethyl Carbonate Synthesis from Methanol and Carbon Dioxide. *J. Phys. Chem. B* *105*, 10653–10658.
- INERIS (2010). Etat des connaissances sur les risques liés au stockage géologique du CO_2 .
- Jiang, C., Guo, Y., Wang, C., Hu, C., Wu, Y., and Wang, E. (2003). Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide in the presence of polyoxometalates under mild conditions. *Applied Catalysis A: General* *256*, 203–212.
- Jonquière, A., Clément, R., Lochon, P., Néel, J., Dresch, M., and Chrétien, B. (2002). Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries. *Journal of Membrane Science* *206*, 87–117.
- Jonquière, A., Arnal-Hérault, C., and Babin, J. (2013). Pervaporation. In *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, (Eric M.V.Hoeck and Volodymyr V. Tarabara)
- Joung, S.N., Yoo, C.W., Shin, H.Y., Kim, S.Y., Yoo, K.-P., Lee, C.S., and Huh, W.S. (2001). Measurements and correlation of high-pressure VLE of binary CO_2 -alcohol systems (methanol, ethanol, 2-methoxyethanol and 2-ethoxyethanol). *Fluid Phase Equilibria* *185*, 219–230.
- Jouny, M., Luc, W., and Jiao, F. (2018). General Techno-Economic Analysis of CO_2 Electrolysis Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* *57*, 2165–2177.
- Jyoti, G., Keshav, A., and Anandkumar, J. (2015). Review on Pervaporation: Theory, Membrane Performance, and Application to Intensification of Esterification Reaction. *Journal of Engineering*, vol. 2015, Article ID 927068
- Kariznovi, M., Nourozieh, H., and Abedi, J. (2013). Experimental measurements and predictions of density, viscosity, and carbon dioxide solubility in methanol, ethanol, and 1-propanol. *The Journal of Chemical Thermodynamics* *57*, 408–415.
- Khalid, A., Aslam, M., Qyyum, M.A., Faisal, A., Khan, A.L., Ahmed, F., Lee, M., Kim, J., Jang, N., Chang, I.S., et al. (2019). Membrane separation processes for dehydration of bioethanol from fermentation broths: Recent developments, challenges, and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* *105*, 427–443.
- Khan, A.L., Li, X., and Vankelecom, I.F.J. (2011a). Mixed-gas CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 separation with sulfonated PEEK membranes. *Journal of Membrane Science* *372*, 87–96.
- Kindermann, N., Jose, T., and Kleij, A.W. (2017). Synthesis of Carbonates from Alcohols and CO_2 . *Top Curr Chem (Z)* *375*, 15.
- Kizlink, J. (1993). Synthesis of Dimethyl Carbonate from Carbon Dioxide and Methanol in the Presence of Organotin Compounds. *Collect. Czech. Chem. Commun.* *58*, 1399–1402.
- Kizlink, J., and Pastucha, I. (1995). Preparation of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide in the Presence of Sn(IV) and Ti(IV) Alkoxides and Metal Acetates. *Collect. Czech. Chem. Commun.* *60*, 687–692.
- Knauth, P., and Sabbah, R. (1990). Energetics of inter. and intramolecular bonds in alkanediols. iv. the thermochemical study of 1,2-alkanediols at 298.15 K. *Thermochimica Acta* *164*, 145–152.
- Kober, P.A. (1917). Pervaporation, Perstillation and Percrystallization.1. *J. Amer. Chem. Soc.* *39*, 944–948.

- Koepf, E., Villasmil, W., and Meier, A. (2016). Demonstration of a 100-kWth high-temperature solar thermochemical reactor pilot plant for ZnO dissociation. *AIP Conference Proceedings* 1734, 120005.
- Kosugi, Y., Imaoka, Y., Gotoh, F., Rahim, M.A., Matsui, Y., and Sakanishi, K. (2003). Carboxylations of alkali metal phenoxides with carbon dioxide. *Org. Biomol. Chem.* 1, 817–821.
- Kretschmer, C.B., and Wiebe, Richard. (1949). Liquid-Vapor Equilibrium of Ethanol–Toluene Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 71, 1793–1797.
- Kuennen, H.J., Mengers, H.J., Nijmeijer, D.C., van der Ham, A.G.J., and Kiss, A.A. (2016). Techno-economic evaluation of the direct conversion of CO₂ to dimethyl carbonate using catalytic membrane reactors. *Computers & Chemical Engineering* 86, 136–147.
- Kumar, P., With, P., Srivastava, V.C., Shukla, K., Gläser, R., and Mishra, I.M. (2016a). Dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide using ceria–zirconia catalysts prepared using a templating method: characterization, parametric optimization and chemical equilibrium modeling. *RSC Adv.* 6, 110235–110246.
- Kunnakorn, D., Rirkomboon, T., Siemanond, K., Aungkavattana, P., Kuanchertchoo, N., Chuntanalerg, P., Hemra, K., Kulprathipanja, S., James, R.B., and Wongkasemjit, S. (2013). Techno-economic comparison of energy usage between azeotropic distillation and hybrid system for water–ethanol separation. *Renewable Energy* 51, 310–316.
- La, K.W., Jung, J.C., Kim, H., Baeck, S.-H., and Song, I.K. (2007). Effect of acid–base properties of H₃PW₁₂O₄₀/Ce_xTi_{1-x}O₂ catalysts on the direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide: A TPD study of H₃PW₁₂O₄₀/Ce_xTi_{1-x}O₂ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 269, 41–45.
- Lai, H.-S., Lin, Y.-F., and Tu, C.-H. (2014). Isobaric (vapor+liquid) equilibria for the ternary system of (ethanol+water+1,3-propanediol) and three constituent binary systems at P=101.3kPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 68, 13–19.
- Lee, H.J., Park, S., Song, I.K., and Jung, J.C. (2011a). Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide over Ga₂O₃/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ Catalysts: Effect of Acidity and Basicity of the Catalysts. *Catal Lett* 141, 531–537.
- Lee, H.J., Park, S., Jung, J.C., and Song, I.K. (2011b). Direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide over H₃PW₁₂O₄₀/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: Effect of acidity of the catalysts. *Korean J. Chem. Eng.* 28, 1518–1522.
- Leino, E., Mäki-Arvela, P., Etsä, V., Murzin, D.Yu., Salmi, T., and Mikkola, J.-P. (2010). Conventional synthesis methods of short-chain dialkylcarbonates and novel production technology via direct route from alcohol and waste CO₂. *Applied Catalysis A: General* 383, 1–13.
- Leino, E., Mäki-Arvela, P., Eränen, K., Tenho, M., Murzin, D.Yu., Salmi, T., and Mikkola, J.-P. (2011). Enhanced yields of diethyl carbonate via one-pot synthesis from ethanol, carbon dioxide and butylene oxide over cerium (IV) oxide. *Chemical Engineering Journal* 176–177, 124–133.
- Leu, A.-D., Chung, S.Y.-K., and Robinson, D.B. (1991). The equilibrium phase properties of (carbon dioxide + methanol). *The Journal of Chemical Thermodynamics* 23, 979–985.
- Li, C.-F., and Zhong, S.-H. (2003). Study on application of membrane reactor in direct synthesis DMC from CO₂ and CH₃OH over Cu–KF/MgSiO catalyst. *Catalysis Today* 82, 83–90.
- Li, J., and Wang, T. (2011). Chemical equilibrium of glycerol carbonate synthesis from glycerol. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 43, 731–736.

- Li, C., van Berkel, S., Sablong, R.J., and Koning, C.E. (2016). Post-functionalization of fully biobased poly(limonene carbonate)s: Synthesis, characterization and coating evaluation. *European Polymer Journal* 85, 466–477.
- Li, D., Fang, W., Xing, Y., Guo, Y., and Lin, R. (2009). Effects of dimethyl or diethyl carbonate as an additive on volatility and flash point of an aviation fuel. *Journal of Hazardous Materials* 161, 1193–1201.
- Li, Q., Zhu, W., Wang, H., Ran, X., Fu, Y., and Wang, B. (2012). Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium for the Ethanol + Water + 1,3-Dimethylimidazolium Dimethylphosphate System at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data* 57, 696–700.
- Li, Q., Zhang, S., Ding, B., Cao, L., Liu, P., Jiang, Z., and Wang, B. (2014). Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium for Methanol + Dimethyl Carbonate + Trifluoromethanesulfonate-based Ionic Liquids at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data* 59, 3488–3494.
- Lipnizki, F., and Trägårdh, G. (2001). Modelling of Pervaporation: Models to Analyze and Predict the Mass Transport in Pervaporation. *Separation and Purification Methods* 30, 49–125.
- Liu, J., Li, Y., Zhang, J., and He, D. (2016). Glycerol carbonylation with CO₂ to glycerol carbonate over CeO₂ catalyst and the influence of CeO₂ preparation methods and reaction parameters. *Applied Catalysis A: General* 513, 9–18.
- Liu, X., Sun, Y., and Deng, X. (2008). Studies on the pervaporation membrane of permeation water from methanol/water mixture. *Journal of Membrane Science* 325, 192–198.
- Lujala, P. (2010). The Spoils of Nature: Armed Civil Conflict and Rebel Access to Natural Resources. *Journal of Peace Research* 47, 15–28.
- Mahbub, M., Hervé, S., Halima, A.-M., and Roizard, D. Investigation of OSN properties of PDMS membrane for the retention of dilute solutes with potential industrial applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 48359.
- Marin, C.M., Li, L., Bhalkikar, A., Doyle, J.E., Zeng, X.C., and Cheung, C.L. (2016). Kinetic and mechanistic investigations of the direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide over ceria nanorod catalysts. *Journal of Catalysis* 340, 295–301.
- Marinas, A., Bruijninx, P., Ftouni, J., Urbano, F.J., and Pinel, C. (2015). Sustainability metrics for a fossil- and renewable-based route for 1,2-propanediol production: A comparison. *Catalysis Today* 239, 31–37.
- Mathuni, T., Kim, J.-I., and Park, S.-J. (2011). Phase Equilibrium and Physical Properties for the Purification of Propylene Carbonate (PC) and γ -Butyrolactone (GBL). *J. Chem. Eng. Data* 56, 89–96.
- Matzen, M., and Demirel, Y. (2016). Methanol and dimethyl ether from renewable hydrogen and carbon dioxide: Alternative fuels production and life-cycle assessment. *Journal of Cleaner Production* 139, 1068–1077.
- Medina-Gonzalez, Y., Tassaing, T., Camy, S., and Condoret, J.-S. (2013). Phase equilibrium of the CO₂/glycerol system: Experimental data by in situ FT-IR spectroscopy and thermodynamic modeling. *The Journal of Supercritical Fluids* 73, 97–107.
- MethylCentre Methycentre | Le Concept <https://methycentre.eu/concept/>.

- Miao, X., Fischmeister, C., Bruneau, C., and Dixneuf, P.H. (2008). Dimethyl Carbonate: An Eco-Friendly Solvent in Ruthenium-Catalyzed Olefin Metathesis Transformations. *ChemSusChem* 1, 813–816.
- Michaels, A.S. (1995). Effects of feed-side solute polarization on pervaporative stripping of volatile organic solutes from dilute aqueous solution: a generalized analytical treatment. *Journal of Membrane Science* 101, 117–126.
- Miyano, Y., and Fujihara, I. (2004). Henry's constants of carbon dioxide in methanol at 250–500 K. *Fluid Phase Equilibria* 221, 57–62.
- Mmongoyo, J.A., Mgani, Q.A., Mdachi, S.J.M., Pogorzelec, P.J., and Cole-Hamilton, D.J. (2012). Synthesis of a kairomone and other chemicals from cardanol, a renewable resource. *European Journal of Lipid Science and Technology* 114, 1183–1192.
- Mohabeer, C.C.D. (2018). Bio-oil production by pyrolysis of biomass coupled with a catalytic de-oxygenation treatment. Thèse. INSA Rouen Normandie.
- Monteiro, J.G.M.-S., Araújo, O. de Q.F., and Medeiros, J.L. de (2009). Sustainability metrics for eco-technologies assessment, part I: preliminary screening. *Clean Techn Environ Policy* 11, 209–214.
- Moret, S., Dyson, P.J., and Laurenczy, G. (2014). Direct synthesis of formic acid from carbon dioxide by hydrogenation in acidic media. *Nature Communications* 5, 4017.
- Moureu, H., and Dode, M. (1937). Heats of formation of ethylene oxide, of ethanediol and some of their homologs. *Bulletin de La Société Chimique de France* 4, 367.
- Mutlu, H., Hofsaß, R., Montenegro, R.E., and Meier, M.A.R. (2013). Self-metathesis of fatty acid methyl esters: full conversion by choosing the appropriate plant oil. *RSC Adv.* 3, 4927–4934.
- Nagy, E., Mizsey, P., Hancsók, J., Boldyryev, S., and Varbanov, P. (2015). Analysis of energy saving by combination of distillation and pervaporation for biofuel production. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 98, 86–94.
- Namboodiri, V.V., and Vane, L.M. (2007). High permeability membranes for the dehydration of low water content ethanol by pervaporation. *Journal of Membrane Science* 306, 209–215.
- NASA's Goddard Institute for Space Studies (GISS) Data. GISS: GISS Surface Temperature Analysis (v4): Analysis Graphs and Plots.
- Nasirzadeh, K., Neueder, R., and Kunz, W. (2005). Vapor Pressures of Propylene Carbonate and N,N-Dimethylacetamide. *J. Chem. Eng. Data* 50, 26–28.
- Néel, J., Aptel, P., and Clément, R. (1985). Basic aspects of pervaporation. *Desalination* 53, 297–326.
- NIST "NIST Chemistry Webbook", NIST Standard reference database n°69.
- North, M., Pasquale, R., and Young, C. (2010). Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂. *Green Chem.* 12, 1514–1539.
- NOVOMER Polypropiolactone | Novomer <https://www.novomer.com/>.
- Nunes, A.V.M., Carrera, G.V.S.M., Najdanovic-Visak, V., and Nunes da Ponte, M. (2013). Solubility of CO₂ in glycerol at high pressures. *Fluid Phase Equilibria* 358, 105–107.
- Ohgaki, K., and Katayama, T. (1976). Isothermal vapor-liquid equilibrium data for binary systems containing carbon dioxide at high pressures: methanol-carbon dioxide, n-hexane-carbon

- dioxide, and benzene-carbon dioxide systems. *Journal of Chemical and Engineering Data* **21**, 53–55.
- Olah, G.A., Török, B., Joschek, J.P., Bucsi, I., Esteves, P.M., Rasul, G., and Surya Prakash, G.K. (2002). Efficient Chemoselective Carboxylation of Aromatics to Arylcarboxylic Acids with a Superelectrophilically Activated Carbon Dioxide–Al₂Cl₆/Al System. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11379–11391.
- Olajire, A.A. (2013). Valorization of greenhouse carbon dioxide emissions into value-added products by catalytic processes. *Journal of CO₂ Utilization* **3–4**, 74–92.
- Ong, Y.K., Shi, G.M., Le, N.L., Tang, Y.P., Zuo, J., Nunes, S.P., and Chung, T.-S. (2016). Recent membrane development for pervaporation processes. *Progress in Polymer Science* **57**, 1–31.
- Ostonen, A., Sapei, E., Uusi-Kyyny, P., Klemelä, A., and Alopaeus, V. (2014). Measurements and modeling of CO₂ solubility in 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-ene—Glycerol solutions. *Fluid Phase Equilibria* **374**, 25–36.
- Pandian, M., Sivapirakasam, S.P., and Udayakumar, M. (2010). Investigations on emission characteristics of the pongamia biodiesel–diesel blend fuelled twin cylinder compression ignition direct injection engine using exhaust gas recirculation methodology and dimethyl carbonate as additive. *Journal of Renewable and Sustainable Energy* **2**, 043110.
- Peng, B., Dou, H., Shi, H., Ember, E.E., and Lercher, J.A. (2018). Overcoming Thermodynamic Limitations in Dimethyl Carbonate Synthesis from Methanol and CO₂. *Catal Lett* **148**, 1914–1919.
- Pérez-Fortes, M., Schöneberger, J.C., Boulamanti, A., Harrison, G., and Tzimas, E. (2016). Formic acid synthesis using CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental evaluation and market potential. *International Journal of Hydrogen Energy* **41**, 16444–16462.
- Polaert, I., Delmotte, M., Benamara, N., and Estel, L. (2018). The effect of heat properties of metallic or dielectric containers on thermal yield and energy efficiency in microwave heating applications. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* **126**, 1–7.
- Renon, H., and Prausnitz, J.M. (1968). Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal* **14**, 135–144.
- Rodríguez, A., Canosa, J., Domínguez, A., and Tojo, J. (2003). Isobaric Phase Equilibria of Diethyl Carbonate with Five Alcohols at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data* **48**, 86–91.
- Rokicki, G., Parzuchowski, P.G., and Mazurek, M. (2015). Non-isocyanate polyurethanes: synthesis, properties, and applications. *Polym. Adv. Technol.* **26**, 707–761.
- Safarov, J., Kul, I., Talibov, M., Shahverdiyev, A., and Hassel, E. (2015). Vapor Pressures and Activity Coefficients of Methanol in Binary Mixtures with 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *J. Chem. Eng. Data* **60**, 1648–1663.
- Sakakura, T., and Kohno, K. (2009). The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide. *Chem. Commun.* 1312–1330.
- Santos, B.A.V., Pereira, C.S.M., Silva, V.M.T.M., Loureiro, J.M., and Rodrigues, A.E. (2013). Kinetic study for the direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO₂ over CeO₂ at high pressure conditions. *Applied Catalysis A: General* **455**, 219–226.
- Sauermann, P., Holzapfel, K., Oprzynski, J., Kohler, F., Poot, W., and de Loos, T.W. (1995). The p_gT properties of ethanol + hexane. *Fluid Phase Equilibria* **112**, 249–272.

- Schwinghammer, S., Siebenhofer, M., and Marr, R. (2006). Determination and modelling of the high-pressure vapour–liquid equilibrium carbon dioxide–methyl acetate. *The Journal of Supercritical Fluids* *38*, 1–6.
- Secuianu, C., Feroiu, V., and Geană, D. (2008). Phase behavior for carbon dioxide+ethanol system: Experimental measurements and modeling with a cubic equation of state. *The Journal of Supercritical Fluids* *47*, 109–116.
- Secuianu, C., Feroiu, V., and Geana, D. (2009). Phase equilibria experiments and calculations for carbon dioxide + methanol binary system. *Central European Journal of Chemistry* *7*, 1–7.
- Servel, C. (2014a). Potentialité de la pervaporation dans les procédés hybrides de séparation. Thèse. Université de Lorraine.
- Servel, C., Roizard, D., Favre, E., and Horbez, D. (2014b). Improved Energy Efficiency of a Hybrid Pervaporation/Distillation Process for Acetic Acid Production: Identification of Target Membrane Performances by Simulation. *Ind. Eng. Chem. Res.* *53*, 7768–7779.
- Shao, P., and Huang, R.Y.M. (2007). Polymeric membrane pervaporation. *Journal of Membrane Science* *287*, 162–179.
- Shao, P., and Kumar, A. (2011). Process energy efficiency in pervaporative and vacuum membrane distillation separation of 2,3-butanediol. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* *89*, 1255–1265.
- Shukla, K., and Srivastava, V.C. (2016). Diethyl carbonate: critical review of synthesis routes, catalysts used and engineering aspects. *RSC Adv.* *6*, 32624–32645.
- Shukla, K., and Srivastava, V.C. (2018). Synthesis of diethyl carbonate from ethanol through different routes: A thermodynamic and comparative analysis. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* *96*, 414–420.
- Sijbesma, H., Nymeijer, K., van Marwijk, R., Heijboer, R., Potreck, J., and Wessling, M. (2008). Flue gas dehydration using polymer membranes. *Journal of Membrane Science* *313*, 263–276.
- Silva, V.S., Ruffmann, B., Vetter, S., Mendes, A., Madeira, L.M., and Nunes, S.P. (2005). Characterization and application of composite membranes in DMFC. *Catalysis Today* *104*, 205–212.
- Singh, R.J., Bodea, C., and Higashijima, M. (2014). Oil and Civil Conflict: Can Public Spending Have a Mitigation Effect? *World development* *78*, 1-12.
- Sirajunnisa, A.R., and Surendhiran, D. (2016). Algae – A quintessential and positive resource of bioethanol production: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* *66*, 248–267.
- Škerget, M., Čuček, D., and Knez, Ž. (2014). Phase equilibria of the propylene glycol/CO₂ and propylene glycol/ethanol/CO₂ systems. *The Journal of Supercritical Fluids* *95*, 129–136.
- Sommer, S., and Melin, T. (2005). Performance evaluation of microporous inorganic membranes in the dehydration of industrial solvents. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* *44*, 1138–1156.
- Sonnati, M.O., Amigoni, S., Givenchy, E.P.T. de, Darmanin, T., Choulet, O., and Guittard, F. (2013). Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: synthesis, reactivity, properties and applications. *Green Chem.* *15*, 283–306.
- Sovová, H., Jez, J., and Khachatryan, M. (1997). Solubility of squalane, dinonyl phthalate and glycerol in supercritical CO₂. *Fluid Phase Equilibria* *137*, 185–191.

- Stefansson, B. (2015). Power and CO₂ emissions to methanol.
- Steiner, D., Ivison, L., Goralski, C.T., Appell, R.B., Gojkovic, J.R., and Singaram, B. (2002). A facile and efficient method for the kinetic separation of commercially available cis- and trans-limonene epoxide. *Tetrahedron: Asymmetry* *13*, 2359–2363.
- Stoian, D., Bansode, A., Medina, F., and Urakawa, A. (2017). Catalysis under microscope: Unraveling the mechanism of catalyst de- and re-activation in the continuous dimethyl carbonate synthesis from CO₂ and methanol in the presence of a dehydrating agent. *Catalysis Today* *283*, 2–10.
- Stoian, D., Medina, F., and Urakawa, A. (2018). Improving the Stability of CeO₂ Catalyst by Rare Earth Metal Promotion and Molecular Insights in the Dimethyl Carbonate Synthesis from CO₂ and Methanol with 2-Cyanopyridine. *ACS Catal.* *8*, 3181–3193.
- Stull, D.R. (1947). Vapor Pressure of Pure Substances. *Organic and Inorganic Compounds. Ind. Eng. Chem.* *39*, 517–540.
- Su, X., Lin, W., Cheng, H., Zhang, C., Wang, ying, Yu, X., Wu, Z., and Zhao, F. (2017). Metal-free catalytic conversion of CO₂ and glycerol to glycerol carbonate. *Green Chemistry* *19*, 1775–1781.
- Takeuchi, S., Fukutsuka, T., Miyazaki, K., and Abe, T. (2013). Electrochemical lithium ion intercalation into graphite electrode in propylene carbonate-based electrolytes with dimethyl carbonate and calcium salt. *Journal of Power Sources* *238*, 65–68.
- Tamboli, A.H., Chaugule, A.A., and Kim, H. (2017). Catalytic developments in the direct dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol. *Chemical Engineering Journal* *323*, 530–544.
- Tamboli, A.H., Chaugule, A.A., Gosavi, S.W., and Kim, H. (2018). Ce_xZr_{1-x}O₂ solid solutions for catalytic synthesis of dimethyl carbonate from CO₂: Reaction mechanism and the effect of catalyst morphology on catalytic activity. *Fuel* *216*, 245–254.
- Tamura, M., Honda, M., Noro, K., Nakagawa, Y., and Tomishige, K. (2013a). Heterogeneous CeO₂-catalyzed selective synthesis of cyclic carbamates from CO₂ and aminoalcohols in acetonitrile solvent. *Journal of Catalysis* *305*, 191–203.
- Tamura, M., Noro, K., Honda, M., Nakagawa, Y., and Tomishige, K. (2013b). Highly efficient synthesis of cyclic ureas from CO₂ and diamines by a pure CeO₂ catalyst using a 2-propanol solvent. *Green Chemistry* *15*, 1567–1577.
- Tamura, M., Honda, M., Nakagawa, Y., and Tomishige, K. (2014). Direct conversion of CO₂ with diols, aminoalcohols and diamines to cyclic carbonates, cyclic carbamates and cyclic ureas using heterogeneous catalysts. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* *89*, 19–33.
- Tamura, M., Ito, K., Honda, M., Nakagawa, Y., Sugimoto, H., and Tomishige, K. (2016). Direct Copolymerization of CO₂ and Diols. *Scientific Reports* *6*, 24038.
- Tomishige, K., and Kunimori, K. (2002). Catalytic and direct synthesis of dimethyl carbonate starting from carbon dioxide using CeO₂-ZrO₂ solid solution heterogeneous catalyst: effect of H₂O removal from the reaction system. *Applied Catalysis A: General* *237*, 103–109.
- Tomishige, K., Sakaihorii, T., Ikeda, Y., and Fujimoto, K. (1999). A novel method of direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide catalyzed by zirconia. *Catalysis Letters* *58*, 225–229.

- Tomishige, K., Ikeda, Y., Sakaihorii, T., and Fujimoto, K. (2000). Catalytic properties and structure of zirconia catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide. *Journal of Catalysis* *192*, 355–362.
- Tomishige, K., Furusawa, Y., Ikeda, Y., Asadullah, M., and Fujimoto, K. (2001). CeO₂–ZrO₂ Solid Solution Catalyst for Selective Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide. *Catalysis Letters* *76*, 71–74.
- Tomishige, K., Tamura, M., and Nakagawa, Y. (2019). CO₂ Conversion with Alcohols and Amines into Carbonates, Ureas, and Carbamates over CeO₂ Catalyst in the Presence and Absence of 2-Cyanopyridine. *The Chemical Record* *19*, 1–27.
- de la Torre, J., Cháfer, A., Berna, A., and Muñoz, R. (2006). Liquid–liquid equilibria of the system dimethyl carbonate+methanol+water at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria* *247*, 40–46.
- Tusel, G.F., and Brüsckhe, H.E.A. (1985). Use of pervaporation systems in the chemical industry. *Desalination* *53*, 327–338.
- Uragami, T., Kishimoto, J., and Miyata, T. (2012). Membrane reactor for acceleration of esterification using a special ionic liquid with reaction and separation and microwave heating. *Catalysis Today* *193*, 57–63.
- Van Baelen, D., Van der Bruggen, B., Van den Dungen, K., Degreve, J., and Vandecasteele, C. (2005). Pervaporation of water–alcohol mixtures and acetic acid–water mixtures. *Chemical Engineering Science* *60*, 1583–1590.
- Vane, L.M. (2019). Review: membrane materials for the removal of water from industrial solvents by pervaporation and vapor permeation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* *94*, 343–365.
- Vasil'ev, I.A., Korkhov, A.D., Minkin, D.M., Rabinovich, I.B., Sheiman, M.S., and Nistratov, V.P. (1976). Heat capacity and thermodynamic functions of propylene carbonate. *Thermodynamika Organ. Soedin.* *5*, 21–25.
- Vasil'eva, T.F., Zhil'tosova, E.N., and Vvedenski, A.A. (1972). Enthalpies of combustion of alkylene carbonates. *Russ. J. Phys. Chem.* *46*, 316.
- Verevkin, S.P., Emel'yanenko, V.N., Toktonov, A.V., Chernyak, Y., Schäffner, B., and Börner, A. (2008). Cyclic alkylene carbonates. Experiment and first principle calculations for prediction of thermochemical properties. *The Journal of Chemical Thermodynamics* *40*, 1428–1432.
- Vopička, O., Pilnáček, K., and Friess, K. (2017). Separation of methanol-dimethyl carbonate vapour mixtures with PDMS and PTMSP membranes. *Separation and Purification Technology* *174*, 1–11.
- Wang, J., Hao, Z., and Wohlrab, S. (2017). Continuous CO₂ esterification to diethyl carbonate (DEC) at atmospheric pressure: Application of porous membranes for in-situ H₂O removal. *Green Chemistry* *19*, 3595–3600.
- Wang, L., Han, X., Li, J., Zhan, X., and Chen, J. (2011a). Hydrophobic nano-silica/polydimethylsiloxane membrane for dimethylcarbonate–methanol separation via pervaporation. *Chemical Engineering Journal* *171*, 1035–1044.
- Wang, N., Liu, Y., Huang, A., and Caro, J. (2015). Hydrophilic SOD and LTA membranes for membrane-supported methanol, dimethylether and dimethylcarbonate synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials* *207*, 33–38.

- Wang, S., Zhao, L., Wang, W., Zhao, Y., Zhang, G., Ma, X., and Gong, J. (2013a). Morphology control of ceria nanocrystals for catalytic conversion of CO₂ with methanol. *Nanoscale* *5*, 5582–5588.
- Wang, W., Wang, S., Ma, X., and Gong, J. (2009). Crystal structures, acid–base properties, and reactivities of Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts. *Catalysis Today* *148*, 323–328.
- Wang, W., Wang, S., Ma, X., and Gong, J. (2011b). Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev.* *40*, 3703–3727.
- Wang, Y., Widjojo, N., Sukitpaneenit, P., and Chung, T.-S. (2013b). Chapter 10 : Membrane pervaporation. *Separation and Purification Technologies in Biorefineries*, 259–299.
- Wesselbaum, S., Hintermair, U., and Leitner, W. (2012). Continuous-Flow Hydrogenation of Carbon Dioxide to Pure Formic Acid using an Integrated scCO₂ Process with Immobilized Catalyst and Base. *Angew. Chem. Int. Ed.* *51*, 8585–8588.
- Wesslein, M., Heintz, A., and Lichtenthaler, R.N. (1990). Pervaporation of liquid mixtures through poly(vinyl alcohol) (pva) membranes. I. study of water containing binary systems with complete and partial miscibility. *Journal of Membrane Science* *51*, 169–179.
- Winkler, M., Romain, C., R. Meier, M.A., and K. Williams, C. (2015). Renewable polycarbonates and polyesters from 1,4-cyclohexadiene. *Green Chemistry* *17*, 300–306.
- Won, W., Feng, X., and Lawless, D. (2002). Pervaporation with chitosan membranes: separation of dimethyl carbonate/methanol/water mixtures. *Journal of Membrane Science* *209*, 493–508.
- World Bank Infographie – Changement climatique : quelles conséquences pour l’Afrique et l’Asie ?
- Xianshe Feng, and Huang, R.Y.M. (1996). Estimation of activation energy for permeation in pervaporation processes. *Journal of Membrane Science* *118*, 127–131.
- Xie, S., and Bell, A.T. (2000). An in situ Raman study of dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol over zirconia. *Catalysis Letters* *70*, 137–143.
- Yang, C., Ma, S., and Yin, X. (2011). Organic Salt Effect of Tetramethylammonium Bicarbonate on the Vapor–Liquid Equilibrium of the Methanol–Water System. *J. Chem. Eng. Data* *56*, 3747–3751.
- Yasir, A., Shukla, K., and Srivastava, V.C. (2017). Synthesis of Propylene Carbonate from Propane-1,2-diol and Urea Using Hydrotalcite-Derived Catalysts. *Energy Fuels* *31*, 9890–9897.
- Yave, W. (2018). Separation performance of improved PERVAP membrane and its dependence on operating conditions. *Journal of Membrane Science and Research* *5*, 216–221.
- Yoshida, Y., Arai, Y., Kado, S., Kunimori, K., and Tomishige, K. (2006). Direct synthesis of organic carbonates from the reaction of CO₂ with methanol and ethanol over CeO₂ catalysts. *Catalysis Today* *115*, 95–101.
- Yu, B., Diao, Z.-F., Guo, C.-X., and He, L.-N. (2013). Carboxylation of olefins/alkynes with CO₂ to industrially relevant acrylic acid derivatives. *Journal of CO₂ Utilization* *1*, 60–68.
- Yu, B.-Y., Chen, M.-K., and Chien, I.-L. (2018). Assessment on CO₂ Utilization through Rigorous Simulation: Converting CO₂ to Dimethyl Carbonate. *Ind. Eng. Chem. Res.* *57*, 639–652
- Zaripov, Z.I. (1982). Experimental study of the isobaric heat capacity of liquid organic compounds with molecular weights of up to 4000 a.e.m. *Teplomassoobmen Teplofiz.*
- Zhang, Y.-Y., Zhang, X.-H., Wei, R.-J., Du, B.-Y., Fan, Z.-Q., and Qi, G.-R. (2014). Synthesis of fully alternating polycarbonate with low T_g from carbon dioxide and bio-based fatty acid. *RSC Advances* *4*, 36183–36188.

- Zhang, Z., Hu, S., Song, J., Li, W., Yang, G., and Han, B. (2009a). Hydrogenation of CO₂ to Formic Acid Promoted by a Diamine-Functionalized Ionic Liquid. *ChemSusChem* 2, 234–238.
- Zhang, Z.-F., Liu, Z.-T., Liu, Z.-W., and Lu, J. (2009b). DMC Formation over Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Prepared by Complex-decomposition Method. *Catal Lett* 129, 428–436.
- Zhang, Z.F., Wang, R.B., and Ma, X.R. (2011). Direct Synthesis of DMC from CO₂ and CH₃OH over Ce_xZr_{1-x}O₂ Catalysts. *Adv. Mater. Res.* 287-290, 1632-1635.
- Zhao, T., Han, Y., and Sun, Y. (2000). Novel reaction route for dimethyl carbonate synthesis from CO₂ and methanol. *Fuel Processing Technology* 62, 187–194.
- Zhou, H., Lv, L., Liu, G., Jin, W., and Xing, W. (2014). PDMS/PVDF composite pervaporation membrane for the separation of dimethyl carbonate from a methanol solution. *Journal of Membrane Science* 471, 47–55.

Annexes

ANNEXE A : Calcul de l'incertitude standard de la solubilité

L'incertitude standard de la solubilité pour chaque équilibre est calculée comme suit :

$$\begin{aligned} \frac{\delta x}{x} &= \sqrt{\left(\frac{\delta(n_{CO_2}^{sol})}{n_{CO_2}^{sol}}\right)^2 + \left(\frac{\delta(n_{CO_2}^{sol} + n_{liq})}{n_{CO_2}^{sol} + n_{liq}}\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{\delta(n_{CO_2}^{inj})^2 + \delta(n_{CO_2}^{Eq})^2}{n_{CO_2}^{sol\ 2}}\right) + \left(\frac{\delta(n_{CO_2}^{inj})^2 + \delta(n_{CO_2}^{Eq})^2 + \delta(n_{liq})^2}{(n_{CO_2}^{sol} + n_{liq})^2}\right)} \end{aligned} \quad Eq\ 1$$

Où chaque $\delta(n_{CO_2}^i)$ peut être estimé par cette équation :

$$\frac{\delta(n_{CO_2}^i)}{n_{CO_2}^i} = \sqrt{\left(\frac{\delta(P_i)}{P_i}\right)^2 + \left(\frac{\delta(V_i)}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{\delta(T_i)}{T_i}\right)^2} \quad Eq\ 2$$

Où P_i , T_i et V_i correspondent respectivement à la pression, à la température et au volume de CO_2 à l'équilibre dans la cellule pour $\delta(n_{CO_2}^{Eq})$ et dans le réservoir avant injection pour $\delta(n_{CO_2}^{inj})$.

Enfin, l'incertitude sur la quantité de solvant introduite, $\delta(n_s)$, est estimé par :

$$\delta(n_s) = \frac{\delta(m_s)}{M_s} \quad Eq\ 3$$

ANNEXE B : Tableaux de données des pressions partielles de CO₂ et de la solubilité du CO₂

Tableau B-1. Pression partielle de CO₂ (P_{CO_2}), solubilité (x) and incertitudes standard (δx) de CO₂ dans le méthanol liquide de 283,15 K à 373,15 K à l'équilibre

P_{CO_2}/bar	x	δx	P_{CO_2}/bar	x	δx	P_{CO_2}/bar	x	δx
T=283,15 K			T=293,15 K			T=303,15 K		
0,79	0,0072	1,12	0,0067	0,0001	0,0001	1,12	0,0067	0,0001
4,79	0,0439	6,71	0,0412	0,0002	0,0002	6,71	0,0412	0,0002
8,78	0,0811	12,33	0,0763	0,0004	0,0003	12,33	0,0763	0,0004
12,74	0,1203	17,98	0,1135	0,0005	0,0005	17,98	0,1135	0,0005
16,73	0,1616	23,76	0,1527	0,0007	0,0007	23,76	0,1527	0,0007
20,73	0,2048	29,68	0,1938	0,0010	0,0009	29,68	0,1938	0,0010
T=313,15 K			T=323,15 K			T=333,15 K		
1,27	0,0065	0,0001	1,42	0,0064	0,0001	1,56	0,0063	0,0001
7,70	0,0400	0,0002	8,70	0,0389	0,0002	9,69	0,0380	0,0003
14,17	0,0741	0,0004	16,00	0,0722	0,0004	17,83	0,0705	0,0004
20,72	0,1103	0,0006	23,48	0,1075	0,0006	26,22	0,1049	0,0006
27,46	0,1485	0,0008	31,20	0,1447	0,0008	34,93	0,1413	0,0009
34,43	0,1886	0,0011	39,23	0,1838	0,0011	44,05	0,1795	0,0012
T=343,15 K			T=353,15 K			T=363,15 K		
1,67	0,0062	0,0001	1,79	0,0061	0,0001	1,89	0,0061	0,0001
10,64	0,0372	0,0003	11,58	0,0365	0,0003	12,47	0,0360	0,0003
19,61	0,0690	0,0005	21,33	0,0678	0,0005	22,98	0,0668	0,0005
28,90	0,1027	0,0007	31,52	0,1009	0,0007	34,00	0,0996	0,0007
38,60	0,1384	0,0009	42,16	0,1361	0,0010	45,61	0,1343	0,0010
48,71	0,1760	0,0013	53,41	0,1730	0,0014			
T=373,15 K								
1,96	0,00610	0,0001						
13,31	0,03558	0,0003						
24,56	0,06617	0,0005						
36,43	0,09855	0,0008						
48,95	0,13295	0,0011						

Tableau B-2. Pression partielle de CO₂ (P_{CO_2}), solubilité (x) and incertitudes standard (δx) de CO₂ dans l'éthanol liquide de 283,15 K à 373,15 K à l'équilibre

P_{CO_2}/bar	x	δx	P_{CO_2}/bar	x	δx	P_{CO_2}/bar	x	δx
T=283,15 K			T=293,15 K			T=303,15 K		
0,82	0,0075	0,0002	0,96	0,0072	0,0002	1,10	0,0070	0,0002
5,67	0,0505	0,0004	6,61	0,0489	0,0004	7,56	0,0474	0,0004
10,59	0,1010	0,0006	12,39	0,0980	0,0007	14,22	0,0953	0,0007
15,51	0,1433	0,0008	18,27	0,1402	0,0009	21,09	0,1364	0,0009
20,44	0,1914	0,0012	24,18	0,1860	0,0012	28,03	0,1810	0,0013
24,68	0,2369	0,0015	29,36	0,2305	0,0016	34,19	0,2243	0,0017
T=313,15 K			T=323,15 K			T=333,15 K		
1,24	0,0068	0,0002	1,35	0,0067	0,0002	1,47	0,0066	0,0002
8,51	0,0461	0,0004	9,43	0,0450	0,0004	10,29	0,0441	0,0004
16,03	0,0929	0,0007	17,81	0,0908	0,0007	19,52	0,0891	0,0008
23,89	0,1331	0,0010	26,64	0,1302	0,0010	29,32	0,1279	0,0011
31,87	0,1765	0,0014	35,65	0,1727	0,0014	39,37	0,1696	0,0015
39,05	0,2188	0,0018	43,85	0,2141	0,0019	48,54	0,2103	0,0019
T=343,15 K			T=353,15 K			T=363,15 K		
1,57	0,0065	0,0002	1,66	0,0065	0,0002	1,73	0,0065	0,0002
11,13	0,0434	0,0005	11,91	0,0429	0,0005	12,62	0,0426	0,0005
21,17	0,0878	0,0008	22,74	0,0868	0,0008	24,72	0,0840	0,0008
31,87	0,1262	0,0011	34,32	0,1249	0,0011	36,64	0,1242	0,0011
42,90	0,1673	0,0015	46,29	0,1657	0,0016	49,51	0,1647	0,0016
53,07	0,2075	0,0020	57,38	0,2056	0,0021			
T=373,15 K								
1,78	0,0066	0,0002						
13,28	0,0425	0,0005						
26,12	0,0838	0,0008						
38,81	0,1239	0,0012						
52,53	0,1645	0,0016						

Tableau B-3. Pression partielle de CO₂ (P_{CO_2}), solubilité (x) and incertitudes standard (δx) de CO₂ dans le 1,2-propanediol liquide de 283,15 K à 373,15 K à l'équilibre

P_{CO_2}/bar	x	δx	P_{CO_2}/bar	x	δx	P_{CO_2}/bar	x	δx
T=283,15 K			T=293,15 K			T=303,15 K		
0,98	0,0044	0,0003	1,08	0,0042	0,0003	1,19	0,0039	0,0003
4,90	0,0232	0,0005	5,44	0,0217	0,0005	5,94	0,0206	0,0005
8,81	0,0412	0,0007	9,76	0,0388	0,0007	10,66	0,0368	0,0007
12,84	0,0599	0,0009	14,26	0,0562	0,0009	15,58	0,0532	0,0009
16,86	0,0794	0,0011	18,76	0,0744	0,0012	20,56	0,0704	0,0012
20,86	0,0985	0,0013	23,25	0,0922	0,0014	25,51	0,0872	0,0015
24,87	0,1180	0,0016	27,81	0,1101	0,0017	30,60	0,1038	0,0017
T=313,15 K			T=323,15 K			T=333,15 K		
1,29	0,0037	0,0003	1,38	0,0035	0,0003	1,48	0,0034	0,0003
6,40	0,0197	0,0005	6,84	0,0190	0,0005	7,26	0,0185	0,0005
11,52	0,0351	0,0007	12,32	0,0338	0,0008	13,08	0,0328	0,0008
16,84	0,0509	0,0010	18,02	0,0490	0,0010	19,15	0,0476	0,0010
22,26	0,0672	0,0012	23,87	0,0647	0,0013	25,40	0,0628	0,0013
27,65	0,0832	0,0015	29,69	0,0802	0,0015	31,61	0,0779	0,0016
33,24	0,0990	0,0018	35,74	0,0953	0,0019	38,13	0,0926	0,0019
T=343,15 K			T=353,15 K			T=363,15 K		
1,56	0,0033	0,0003	1,64	0,0032	0,0003	1,72	0,0031	0,0003
7,66	0,0180	0,0005	8,03	0,0177	0,0005	8,39	0,0175	0,0005
13,80	0,0321	0,0008	14,48	0,0316	0,0008	15,13	0,0312	0,0008
20,22	0,0466	0,0010	21,24	0,0458	0,0010	22,21	0,0454	0,0010
26,86	0,0615	0,0013	28,25	0,0605	0,0013	29,57	0,0600	0,0013
33,47	0,0763	0,0016	35,22	0,0752	0,0016	36,92	0,0746	0,0016
40,41	0,0908	0,0019	42,58	0,0897	0,0019	44,66	0,0891	0,0020
T=373,15 K								
1,79	0,0031	0,0003						
8,73	0,0174	0,0005						
15,75	0,0311	0,0008						
23,13	0,0452	0,0010						
30,84	0,0598	0,0013						
38,53	0,0744	0,0016						
46,67	0,0890	0,0020						

Tableau B-4. Pression partielle de CO₂ (P_{CO_2}), solubilité (x) and incertitudes standard (δx) de CO₂ dans le glycérol liquide de 323,15 K à 373,15 K à l'équilibre

P_{CO_2}/bar	x	δx	P_{CO_2}/bar	x	δx
T=323,15 K			T=333,15 K		
1,80	0,0018	0,0002	1,89	0,0018	0,0002
9,31	0,0089	0,0005	9,76	0,0086	0,0005
19,36	0,0179	0,0009	20,27	0,0175	0,0009
T=343,15 K			T=353,15 K		
1,97	0,0017	0,0002	2,05	0,0017	0,0002
10,16	0,0085	0,0005	10,56	0,0084	0,0005
21,15	0,0173	0,0009	22,01	0,0172	0,0009
T=363,15 K			T=373,15 K		
2,12	0,0017	0,0002	2,19	0,0017	0,0002
10,95	0,0085	0,0005	11,32	0,0083	0,0005
22,84	0,0173	0,0009	23,65	0,0173	0,0009

ANNEXE C : Equations différentielles utilisées pour la modélisation du couplage réaction/pervaporation

y_1	Nombre de moles de DEC dans le réacteur
y_2	Nombre de moles de DEC dans le perméat
y_3	Nombre de moles de DEC produites
y_4	Nombre de moles d'eau dans le réacteur
y_5	Nombre de moles d'eau dans le perméat
y_6	Nombre de moles d'eau produites
y_7	Nombre de moles d'éthanol dans le réacteur
y_8	Nombre de moles d'éthanol dans le perméat
y_9	Nombre de moles d'éthanol consommées
y_{10}	Volume dans le réacteur

Les équations différentielles utilisées sont détaillées dans les équations Eq 1 à Eq 10. Pour chaque composé, trois valeurs sont calculées : le nombre de moles qui restent dans le réacteur, le nombre de moles qui passent à travers la membrane et enfin le nombre de moles produites ou consommées au cours de la réaction. Le nombre de moles dans le réacteur correspond au nombre de moles produites moins le nombre de moles passées dans le perméat. Le volume dans le réacteur va diminuer car une partie des composés passe dans le perméat. Le calcul du volume se fait en additionnant le volume de d'éthanol et le volume de DEC dans le réacteur. Le volume d'eau est négligé compte tenu de sa très faible teneur. Les masses molaires d'éthanol et de DEC sont alors utilisées ($M_{EtOH} = 46 \text{ g/mol}$ et $M_{DEC} = 118 \text{ g/mol}$) ainsi que leurs densités ($d_{EtOH} = 0,789 \text{ g/mL}$ et $d_{DEC} = 0,975 \text{ g/mL}$). Les équations sont valables pour l'expérience RPV1 en prenant les débits à travers la membrane développés dans le Tableau IV-7.

$$\frac{dy_1}{dt} = \left(k_A \frac{P_{CO_2} \left(\frac{y_7}{y_{10}} \right)^2 - \frac{y_1}{y_{10}} * \frac{y_4}{y_{10}}}{\left(1 + K_{A1} P_{CO_2} + K_{A2} \frac{y_7}{y_{10}} + \frac{y_1}{y_{10}} / K_{A4} + \frac{y_4}{y_{10}} / K_{A4} \right)^3} \right) * y_{10} - 9,60.10^{-6} * \frac{y_1}{y_{10}} \quad Eq 1$$

$$\frac{dy_2}{dt} = 9,60.10^{-6} * \frac{y_1}{y_{10}} \quad Eq 2$$

$$\frac{dy_3}{dt} = \left(k_A \frac{P_{CO_2} \left(\frac{y_7}{y_{10}} \right)^2 - \frac{y_1}{y_{10}} * \frac{y_4}{y_{10}}}{\left(1 + K_{A1} P_{CO_2} + K_{A2} \frac{y_7}{y_{10}} + \frac{y_1}{y_{10}} / K_{A4} + \frac{y_4}{y_{10}} / K_{A4} \right)^3} \right) * y_{10} \quad Eq 3$$

$$\frac{dy_4}{dt} = \frac{dy_3}{dt} - 0,0223 * \frac{y_4}{y_{10}} \quad Eq 4$$

$$\frac{dy_5}{dt} = 0,0223 * \frac{y_4}{y_{10}} \quad Eq 5$$

$$\frac{dy_6}{dt} = \frac{dy_3}{dt} \quad Eq 6$$

$$\frac{dy_7}{dt} = -2 * \frac{dy_3}{dt} - (7,37.10^{-3} * \frac{y_4}{y_{10}} + 9,98.10^{-5}) \quad Eq 7$$

$$\frac{dy_8}{dt} = 7,37.10^{-3} * \frac{y_4}{y_{10}} + 9,98.10^{-5} \quad Eq 8$$

$$\frac{dy_9}{dt} = 2 * \frac{dy_3}{dt} \quad Eq 9$$

$$\frac{dy_{10}}{dt} = \frac{dy_1}{dt} * \frac{M_{EtOH}}{d_{EtOH}} + \frac{dy_7}{dt} * \frac{M_{DEC}}{d_{DEC}} \quad Eq 10$$