



**HAL**  
open science

# Développement d'un réacteur innovant de type monolithe pour l'hydrogénation sélective d'huile végétale

Pierre Albrand

► **To cite this version:**

Pierre Albrand. Développement d'un réacteur innovant de type monolithe pour l'hydrogénation sélective d'huile végétale. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2020. Français. NNT : 2020INPT0055 . tel-04167178

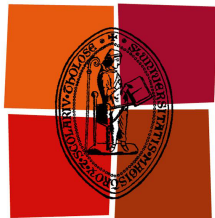
**HAL Id: tel-04167178**

**<https://theses.hal.science/tel-04167178v1>**

Submitted on 20 Jul 2023

**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.



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par :**

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE (TOULOUSE INP)

**Discipline ou spécialité :**

GÉNIE DES PROCÉDÉS ET DE L'ENVIRONNEMENT

---

*présentée et soutenue publiquement par*

Pierre ALBRAND

le lundi 20 juillet 2020

**Développement d'un réacteur innovant de type monolithe pour  
l'hydrogénation sélective d'huile végétale**

---

**École doctorale :**

MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL ET PROCÉDÉS (MEGEP)

**Unité de recherche :**

LABORATOIRE DE GÉNIE CHIMIQUE (LGC)

**Directrices de thèse :**

Anne-Marie BILLET  
Carine JULCOUR

**Rapporteurs :**

Jean-Marc COMMENGE, UNIVERSITÉ DE LORRAINE  
Tapio SALMI, ACADÉMIE D'ÅBO

**Membres du jury :**

Karine LOUBIÈRE,  
Pascal FONGARLAND,  
Benjamin LALANNE,  
Guillaume CHOLLET,  
Anne-Marie BILLET,  
Carine JULCOUR,  
Céline GAZEAU,

LGC - CNRS  
UNIVERSITÉ LYON 1  
TOULOUSE INP  
INSTITUT DES CORPS GRAS  
TOULOUSE INP  
LGC - CNRS  
MECAPROTEC INDUSTRIES

Présidente  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Directrice de thèse  
Directrice de thèse  
Invitée





---

# Résumé

L'hydrogénation des huiles végétales est un procédé permettant d'adapter leurs propriétés physico-chimiques pour l'industrie. La réaction, fortement exothermique, consiste à convertir les doubles liaisons C=C des acides gras *insaturés*, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur solide. L'hydrogénation des graisses polyinsaturées doit être favorisée, tout en réduisant l'isomérisation en acides gras dits *trans*. Ce double objectif de sélectivité est atteignable à haute pression d'hydrogène (> 10 bar) et faible température (< 120°C).

Les réacteurs structurés de type monolithe-échangeur représentent une alternative intéressante aux réacteurs discontinus à suspension, couramment utilisés. Constitués de nombreux canaux millimétriques, ces réacteurs sont faits d'une structure métallique conductrice. Ces canaux sont dédiés soit au fluide caloporteur - permettant un contrôle efficace de la température -, soit à la réaction - le catalyseur étant déposé à la paroi. Les conditions d'écoulement dites de TAYLOR-avec une succession de bulles et de bouchons liquides - sont privilégiées, afin d'approcher l'écoulement idéal « piston » et d'accélérer le transfert gaz-liquide grâce, notamment, à la présence d'un fin film liquide entre la bulle et la paroi du canal.

Ce travail a pour objectif d'évaluer la pertinence des réacteurs de type monolithe pour l'hydrogénation d'huiles végétales, en particulier de tournesol. Pour ce faire, trois modèles ont été développés concernant : l'évolution de la viscosité de l'huile, sa cinétique d'hydrogénation et une simulation CFD du réacteur, incluant les deux premiers aspects et donc le couplage fort entre les phénomènes physiques impliqués.

L'évolution de la viscosité avec le degré de saturation de l'huile est quantifiée grâce à un modèle à contribution de groupes revisité. Une approche semi-prédictive a été adoptée où la mesure de la viscosité de l'huile considérée à un degré de saturation connu sert de référence pour prédire la viscosité à tout autre degré de saturation. Elle permet aussi d'établir des corrélations spécifiques pour la diffusivité de l'hydrogène et des triglycérides (TAG), molécules transportant les acides gras, dans les huiles végétales.

La modélisation cinétique développée a pour originalité la prise en compte d'une dépendance distincte à la pression de l'hydrogène des réactions d'hydrogénation et de celles d'isomérisation. Sur la base d'un mécanisme de type HORIUTI-POLANYI, des lois de vitesse ont été établies considérant une adsorption soit associative, soit dissociative de H<sub>2</sub>. Leurs paramètres ont été identifiés grâce à des expériences réalisées en autoclave avec de l'huile de tournesol pour un catalyseur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Une analyse statistique a ensuite permis de retenir le modèle le plus adéquat.

Pour la modélisation numérique de l'écoulement, l'approche dite de la *cellule unitaire*, consistant à suivre le long du canal une bulle entourée de demi-bouchons de liquide, est adoptée. Cette stratégie permet de simuler numériquement un canal, et, sous réserve d'une alimentation uniforme, l'intégralité du réacteur. L'application COMSOL MULTIPHYSICS® permet d'implémenter aisément les modèles de viscosité et cinétique précédents et de mettre en évidence l'interdépendance entre l'hydrodynamique, le transport de matière et la réaction.

Des hydrogénations, réalisées en canal catalytique unique entre 80 et 160°C et 10 et 21 bar, ont été comparées aux résultats du modèle CFD « complet ». Un bon accord est noté, aussi bien en terme d'avancement que de sélectivité : les résistances au transfert de matière entre le liquide et la paroi ont pour effet de favoriser la production d'acides gras saturés, mais de limiter celle d'acides gras *trans*. Le modèle numérique validé sert au développement d'un outil de dimensionnement plus direct grâce à l'évaluation de coefficients de transfert de matière issus de corrélations ou de simulations dédiées. Ce dernier peut être mis à profit pour l'optimisation du procédé.

**Mots clefs :** Huile végétale, Réacteur monolithe, Écoulement de TAYLOR, Hydrogénation.



# Abstract

Vegetable oil hydrogenation is a process used to increase oil texture and conservation properties for the food industry. The highly exothermic reaction consists in converting the C=C double bonds of *unsaturated* fatty acids in the presence of hydrogen and a solid catalyst. The hydrogenation of polyunsaturated fats must be favored, while reducing the isomerization into so-called *trans* fatty acids. This double selectivity objective is achievable at high hydrogen pressure (>10 bar) and low temperature (<120°C).

Structured reactors combining monolith and heat-exchange advantages offer an attractive alternative to batch slurry type reactors, which are commonly used. Composed of numerous channels of a few millimeter in diameter, these reactors are made of a conductive metallic structure. The channels are dedicated either to the heat-transfer fluid - allowing effective temperature control - or to the reaction - where the catalyst is deposited as a washcoat on the wall. The so-called TAYLOR flow conditions are favored, for which a succession of bubbles and liquid plugs is displayed. This flow tends to the ideal plug flow and enhances the gas-liquid mass transfer thanks to the presence of a thin liquid film between the bubble and the channel wall. This work aims to assess the relevance of monolith reactors for the hydrogenation of vegetable oils, in particular sunflower oil. For that purpose, three models have been developed concerning the evolution of oil viscosity, its hydrogenation kinetics and a CFD representation of the reactor. The latter includes the first two aspects: a strong coupling between the physical phenomena involved is therefore expected.

The change in viscosity with the degree of saturation of the oil is quantified using a revisited group contribution model. A semi-predictive approach has been adopted where the measurement of the viscosity of the considered oil at a known degree of saturation is used as a reference to predict the viscosity at any other degree of saturation. It also makes it possible to establish specific correlations for the diffusivity of hydrogen and triglycerides (TAG), molecules transporting fatty acids, in vegetable oils.

The originality of the developed kinetic modeling lies in the distinct dependence on the hydrogen pressure which accounts for the hydrogenation reactions and the isomerization ones. Based on a HORIUTI-POLANYI type mechanism, reaction rate laws have been established considering either an associative or dissociative adsorption of H<sub>2</sub>. Their parameters were identified through experiments performed in autoclave reactors with sunflower oil and a Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. The most suitable model was selected upon statistical analysis.

For the numerical modeling of the flow, the so-called *unit cell* approach is adopted. It consists in a bubble surrounded by half-plugs of liquid travelling along a channel. This strategy numerically simulates a representative channel and even the entire reactor, if an even gas and liquid distribution is achieved at the reactive channels inlet. The COMSOL MULTIPHYSICS® application allows the coupling of the different physics involved and the implementation of the viscosity and kinetic models previously developed. The strong coupling between hydrodynamics, mass transport and reaction is then demonstrated. Hydrogenation experiments were carried out in a single-channel catalytic reactor at operating conditions ranging in 80-160°C and 10-21 bar. Outlet concentrations were compared to the complete CFD model results. A good agreement is noted, both in terms of reaction yield and selectivity: the liquid-solid mass transfer resistance promotes the production of saturated fatty acids, while limiting *trans* fatty acids one. The validated numerical model is then used as the basis for the development of a direct sizing tool thanks to the evaluation of mass transfer coefficients from correlations or dedicated simulations. The latter can be used to optimize the process.

**Keywords:** Vegetable oil, Monolith reactor, TAYLOR flow, Hydrogenation.



---

*Tout ce que nous entendons est une  
opinion et non un fait.  
Tout ce que nous voyons est une  
perspective et non la vérité.*

---

MARC-AURÈLE



# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>ix</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>xiii</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>xvii</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 État de l'art</b>	<b>3</b>
1.1 Les huiles végétales . . . . .	4
1.1.1 Mise en contexte et généralités . . . . .	4
1.1.2 Procédés d'hydrogénation des huiles végétales . . . . .	11
1.1.3 Propriétés physico-chimiques des huiles . . . . .	16
1.1.4 Cinétiques et mécanismes d'hydrogénation des huiles végétales . . . . .	23
1.1.5 Synthèse . . . . .	31
1.2 Les réacteurs monolithes . . . . .	33
1.2.1 Présentation générale des réacteurs monolithes . . . . .	33
1.2.2 Application des Réacteurs Monolithes Triphasiques (RMT) . . . . .	34
1.2.3 Outils de dimensionnement des Réacteurs Monolithes Triphasiques (RMT) . . . . .	35
1.2.4 Modélisation 1D d'un monocanal avec écoulement de TAYLOR . . . . .	41
1.2.5 Modélisation numérique des écoulements de TAYLOR . . . . .	43
1.2.6 Synthèse . . . . .	49
1.3 Conclusion de l'état de l'art et stratégie de thèse . . . . .	50
1.4 Références . . . . .	52
<b>2 Développement d'un modèle de viscosité et de diffusivité pour les huiles hydrogénées</b>	<b>61</b>
2.1 Modèle de viscosité . . . . .	62
2.1.1 Présentation du modèle de CERIANI et collab. [2007] . . . . .	62
2.1.2 Modèle de viscosité revisité, vers une approche semi-prédictive . . . . .	64
2.1.3 Matériel et méthodes . . . . .	66
2.1.4 Validation du modèle . . . . .	67
2.2 Détermination de la diffusivité de l'hydrogène et des triglycérides dans les huiles végétales . . . . .	73
2.2.1 Modèle pour la diffusivité de l'hydrogène dans les huiles végétales . . . . .	73
2.2.2 Modèle pour la diffusivité des triglycérides dans les huiles végétales . . . . .	75
2.3 Conclusion . . . . .	77
2.4 Références . . . . .	78
<b>3 Développement d'un modèle cinétique complet d'hydrogénation des huiles végétales</b>	<b>81</b>
3.1 Mécanisme réactionnel et dérivation des lois cinétiques . . . . .	82
3.1.1 Mécanisme réactionnel proposé . . . . .	83
3.1.2 Obtention des lois de vitesses . . . . .	84
3.2 Présentation des données expérimentales et de la méthode d'identification paramétrique . . . . .	87

3.2.1	Données expérimentales . . . . .	87
3.2.2	Méthode d'identification paramétrique . . . . .	93
3.3	Résultats des optimisations . . . . .	100
3.3.1	<i>Optimisation à six paramètres</i> . . . . .	100
3.3.2	<i>Optimisation à quatre paramètres</i> . . . . .	107
3.3.3	Intervalles de confiance . . . . .	112
3.4	Conclusion . . . . .	114
3.5	Références . . . . .	116
<b>4</b>	<b>Développement d'un modèle CFD de l'hydrogénation d'huile de tournesol en réacteur de type monolithe</b> . . . . .	<b>119</b>
4.1	Stratégie pour la simulation d'un réacteur-échangeur de type monolithe . . . . .	120
4.1.1	Rappels sur les réacteurs monolithes triphasiques (RMT) . . . . .	120
4.1.2	Approche dite de la <i>cellule unitaire</i> . . . . .	120
4.1.3	Présentation succincte de l'outil numérique, COMSOL MULTIPHYSICS® . . . . .	121
4.1.4	Mise en place du modèle CFD . . . . .	122
4.2	Études de cas . . . . .	127
4.2.1	Description des cas . . . . .	127
4.2.2	Résultats pour le CAS 1A . . . . .	130
4.2.3	Effet de l'évolution de la viscosité : comparaison des CAS 1A et 2A . . . . .	136
4.2.4	Sensibilité des résultats au coefficient de diffusion des triglycérides . . . . .	139
4.3	Conclusion . . . . .	140
4.4	Références . . . . .	142
<b>5</b>	<b>Expérimentation et modélisation de l'hydrogénation d'huile de tournesol en réacteur monocanal – développement d'un outil de pré-dimensionnement</b> . . . . .	<b>145</b>
5.1	Etude expérimentale de l'hydrogénation d'huile de tournesol en réacteur monocanal . . . . .	147
5.1.1	Matériel et méthodes . . . . .	147
5.1.2	Campagnes expérimentales . . . . .	151
5.2	Simulation CFD des hydrogénations en réacteur monocanal . . . . .	158
5.2.1	Calculs préliminaires . . . . .	158
5.2.2	Schéma réactionnel considéré . . . . .	160
5.2.3	Modélisation mathématique . . . . .	161
5.2.4	Déroulement des simulations . . . . .	164
5.2.5	Résultats des simulations . . . . .	164
5.2.6	Comparaison entre les expériences réalisées en unité pilote et leurs simulations respectives . . . . .	175
5.2.7	Détermination des coefficients de transfert . . . . .	182
5.3	Développement d'un outil de pré-dimensionnement . . . . .	189
5.3.1	Mise en équations . . . . .	189
5.3.2	Comparaison entre le modèle CFD « complet » et le modèle « simplifié » . . . . .	191
5.3.3	Effet de l'évolution des aires spécifiques le long du réacteur . . . . .	191
5.3.4	Cartographie de la sélectivité suivant la pression et la température . . . . .	194
5.4	Conclusion . . . . .	198
5.5	Références . . . . .	201
	<b>Conclusion générale</b> . . . . .	<b>203</b>
<b>A</b>	<b>Compléments</b> . . . . .	<b>I</b>
A.1	Production des huiles végétales . . . . .	II
A.1.1	Nettoyage . . . . .	II
A.1.2	Décorticage . . . . .	II
A.1.3	Cuisson . . . . .	III
A.1.4	Trituration . . . . .	III

A.1.5	Pressage . . . . .	III
A.1.6	Extraction par solvant . . . . .	III
A.2	Raffinage des huiles végétales . . . . .	VI
A.2.1	Réception et Stockage . . . . .	VII
A.2.2	Démucilagination . . . . .	VII
A.2.3	Neutralisation chimique . . . . .	VII
A.2.4	Lavage à l'eau et séchage . . . . .	VIII
A.2.5	Blanchiment . . . . .	VIII
A.2.6	Décirage . . . . .	VIII
A.2.7	Désodorisation . . . . .	VIII
A.3	Aspects nutritionnels des huiles végétales partiellement hydrogénées . . . . .	X
A.3.1	Métabolisme des graisses et des lipoprotéines . . . . .	X
A.3.2	Consommation de lipides et maladies cardio-vasculaires (MCV) . . . . .	XI
A.4	Modèle analytique de transfert de matière gaz-liquide en écoulement de TAYLOR proposé par NIRMAL et collab. [2019] . . . . .	XIII
A.5	Analyse de la composition en acides gras des huiles végétales par chromatographie phase gaz . . . . .	XVI
A.5.1	Préparation des échantillons . . . . .	XVI
A.5.2	Conditions d'analyse . . . . .	XVI
A.5.3	Analyse des chromatogrammes . . . . .	XVI
A.6	Description détaillée du déroulement des expériences en réacteur monocanal . . . . .	XIX
A.6.1	Activation des monotubes . . . . .	XIX
A.6.2	Hydrogénation en monocanal . . . . .	XIX
A.7	Figures annexes . . . . .	XXI
A.8	Références . . . . .	XXVIII
<b>B</b>	<b>Liste des acronymes</b>	<b>XXXI</b>
<b>C</b>	<b>Glossaire</b>	<b>XXXIII</b>
<b>D</b>	<b>Liste des nombres adimensionnels</b>	<b>XXXV</b>
<b>E</b>	<b>Liste des symboles</b>	<b>XXXVII</b>
	<b>Remerciements</b>	<b>XLI</b>



# Liste des figures

1.1	Production mondiale d'huile végétale. . . . .	5
1.2	Consommation mondiale d'huile végétale. . . . .	5
1.3	Triglycéride (TAG) . . . . .	6
1.4	Configurations des liaisons éthylènes ou insaturations dans les acides gras insaturés. . . . .	7
1.5	Phospholipides : structure et classes communes. . . . .	9
1.6	$\beta$ -sitostérol. . . . .	9
1.7	Tocophérols et tocotriénols. . . . .	10
1.8	$\beta$ -carotène. . . . .	10
1.9	Réacteur <i>batch</i> d'hydrogénation industrielle . . . . .	12
1.10	Evolution avec la température de la viscosité de TAG purs et d'huiles végétales. . . . .	17
1.11	Comparaison des corrélations pour la solubilité de l'hydrogène dans l'huile . . . . .	23
1.12	Schéma réactionnel considéré par SUSU et collab. [1978]. . . . .	24
1.13	Schéma réactionnel selon GUT et collab. [1979]. . . . .	26
1.14	Schéma réactionnel selon SANTACESARIA et collab. [1994]. . . . .	26
1.15	Schéma réactionnel selon FERNÁNDEZ et collab. [2007] . . . . .	27
1.16	Schéma réactionnel selon FILLION et collab. [2002] . . . . .	28
1.17	Schéma réactionnel selon GRAU et collab. [1986]. . . . .	28
1.18	Schéma réactionnel réduit selon GRAU et collab. [1986]. . . . .	29
1.19	Mécanisme d'isomérisation/saturation du méthyle linoléate en méthyle oléate <i>cis</i> et <i>trans</i> selon DELIY et collab. [2005] . . . . .	30
1.20	Schéma réactionnel selon MURZIN et SIMAKOVA [2008]. . . . .	31
1.21	Monotube avec double enveloppe [DURÁN MARTÍNEZ, 2017]. . . . .	35
1.22	Écoulements observés en capillaire annulaire. . . . .	36
1.23	Cartographie des régimes hydrodynamiques pour le système air-eau pour deux canaux à sections rondes de diamètres distincts [YANG et SHIEH, 2001]. . . . .	37
1.24	Évolution de la forme des bulles suivant le nombre capillaire Ca [HAASE et collab., 2016]. . . . .	37
1.25	Représentation schématique de l'écoulement de TAYLOR et ses dimensions caractéristiques [DURÁN MARTÍNEZ, 2017]. . . . .	38
1.26	Prédictions de la conversion du substrat le long du réacteur pour le modèle « piston » et la simulation numérique directe pour l'hydrogénation de l' $\alpha$ -pinène [DURÁN MARTÍNEZ, 2017]. . . . .	42
1.27	Transfert de matière lors de la formation des bulles pour une jonction en T : influence du nombre de PÉCLET Pe [NIRMAL et collab., 2019]. . . . .	44
1.28	Lignes de courant dans les bulles et bouchons pour des résolutions diphasiques. . . . .	46
1.29	Flux diffusif à la surface de la bulle de forme idéale et de forme réaliste [DURÁN MARTÍNEZ, 2017]. . . . .	47
1.30	Captures de différents profils de concentration provenant d'une simulation temporelle d'écoulements segmentés [YANG et collab., 2017]. . . . .	49
1.31	Organigramme de la stratégie générale adoptée dans ce travail. . . . .	51
2.1	Formule chimique générale d'un TAG selon CERIANI et collab. [2007]. . . . .	62



2.2	Formule chimique d'un TAG équivalent selon CERIANI et collab. [2007]. . . . .	63
2.3	Viscosité des huiles de référence : mesures expérimentales et modèles. . . . .	69
2.4	Viscosité de l'huile de tournesol raffinée et de ses hydrogénats : mesures expérimentales et modèles. . . . .	70
2.5	Viscosité de l'huile de tournesol non raffinée et de ses hydrogénats : mesures expérimentales et modèles. . . . .	71
2.6	Viscosité de l'huile de colza raffinée et de ses hydrogénats : mesures expérimentales et modèles. . . . .	71
2.7	Evolution de $D_{H_2-huile}$ selon la température : comparaison entre les données de ANDERSSON et collab. [1974] (huile de coton non hydrogénée et hydrogénée) et les modèles. . . . .	75
2.8	Evolution de $D_{TAG-huile}$ selon la température : comparaison entre les données d'ANDERSSON et collab. [1974] (huile de coton non hydrogénée et hydrogénée) et le modèle. . . . .	76
3.1	Schéma réactionnel du modèle cinétique simplifié. . . . .	86
3.2	Avancement global X mesuré au cours des 500 premières secondes d'hydrogénation selon les conditions opératoires. . . . .	90
3.3	Fraction molaire des différents acides gras et rapport des fractions des C18 :1 <i>cis</i> et <i>trans</i> en fonction du degré de saturation de l'huile. . . . .	91
3.4	Schéma réactionnel considéré pour la première étape d'optimisation. . . . .	95
3.5	Organigramme de la stratégie générale d'identification paramétrique. . . . .	96
3.6	Organigramme du programme principal d'optimisation à six paramètres. . . . .	98
3.7	Organigramme de la fonction Calc_Erreur1. . . . .	99
3.8	Évolution du rapport $\kappa_2/\kappa_1$ en fonction de la température, pour les deux mécanismes d'adsorption de $H_2$ - dissociatif et associatif. . . . .	101
3.9	Évolution de $\theta_H$ en fonction de la température et de la pression, pour le mécanisme dissociatif et le mécanisme associatif. . . . .	102
3.10	Évaluation du module de WEISZ-PRATER pour $H_2$ et L/TAG à différentes températures et pressions pour les deux mécanismes d'adsorption. . . . .	103
3.11	Points expérimentaux et modèle cinétique sans isomérisation pour les deux mécanismes d'adsorption de $H_2$ - dissociatif et associatif : Hydrogénations #1, #9 et #13. . . . .	105
3.12	Points expérimentaux et modèle cinétique sans isomérisation pour les deux mécanismes d'adsorption de $H_2$ - dissociatif et associatif : Hydrogénations #14, #15 et #16. . . . .	106
3.13	Évolution des rapports $\kappa_2/\kappa_{iso}$ et $\kappa_1/\kappa_{iso}$ en fonction de la température, pour le mécanisme dissociatif et le mécanisme associatif. . . . .	108
3.14	Points expérimentaux et modèle cinétique complet pour les deux mécanismes d'adsorption de $H_2$ - dissociatif et associatif : Hydrogénations #1, #9 et #13. . . . .	109
3.15	Points expérimentaux et modèle cinétique complet pour les deux mécanismes d'adsorption de $H_2$ - dissociatif et associatif : Hydrogénations #14, #15 et #16. . . . .	110
3.16	Rapport des fractions des C18 :1 <i>cis</i> et <i>trans</i> en fonction du degré de saturation de l'huile pour les deux mécanismes d'adsorption de $H_2$ - dissociatif et associatif. . . . .	111
3.17	Résultats du <i>bootstrap</i> : moyenne de chaque paramètre et intervalle de confiance à 95%; comparaison entre le mécanisme dissociatif et le mécanisme associatif. . . . .	113
4.1	Représentation schématique de l'écoulement de TAYLOR et ses dimensions caractéristiques [DURÁN MARTÍNEZ, 2017]. . . . .	121
4.2	Longueur totale de canal ( $z_f$ ) suivant le nombre de mailles pour le CAS 1A. . . . .	131
4.3	Aspect du MAILLAGE n°5, et zooms à la jonction entre les sous-domaines composés de quadrangles structurés et de triangles libres. . . . .	131
4.4	Champs de vitesse en entrée de canal au niveau du nez et du culot de la bulle pour le CAS 1A. . . . .	132
4.5	Profils de vitesses au milieu des bouchons liquides et du film de lubrification à l'entrée et sortie du canal pour le CAS 1A. . . . .	132

4.6	Degré de saturation $X$ suivant la position de la cellule unitaire $z$ dans le CAS 1A, pour $U_B$ mise à jour durant la résolution et $U_B$ laissée constante. . . . .	133
4.7	Profils de vitesse au milieu des bouchons liquides et du film de lubrification dans le CAS 1A, à l'entrée du canal pour $\Delta P$ égale à 400 et 0. . . . .	133
4.8	Champs de concentration de C18 :2 et lignes de courant au niveau du nez et du culot de la bulle à $z = 0,45z_f$ pour le CAS 1A. . . . .	134
4.9	Concentrations moyennes des acides gras et de l'hydrogène à la paroi suivant la position de la cellule unitaire. . . . .	135
4.10	Distribution radiale des concentrations en acides gras insaturés selon la position de la cellule unitaire pour le CAS 1A. . . . .	136
4.11	Distribution du degré de saturation et lignes de courant au niveau du nez et du culot de la bulle à la sortie du canal pour le CAS 2A. . . . .	137
4.12	Profils de vitesse au milieu des bouchons liquides et du film de lubrification à la sortie du canal pour les CAS 1A et A2. . . . .	138
4.13	Concentrations moyennes des acides gras et de l'hydrogène à la paroi selon la position de la cellule unitaire pour le CAS 2A. . . . .	138
4.14	Concentrations moyennes dans le liquide et à la paroi selon la position relative, $z/z_f$ , de la cellule unitaire pour les CAS 1A, 2A, 1B et 2B. . . . .	140
4.15	Fractions molaires moyennes dans le liquide de la cellule unitaire selon l'avancement $X$ : CAS 1A, 2A, 1B, 2B et cas idéal. . . . .	140
5.1	Monotube avec double-enveloppe [DURÁN MARTÍNEZ, 2017]. . . . .	147
5.2	Schéma simplifié du circuit des fluides et de l'instrumentation de l'unité pilote d'hydrogénation continue. . . . .	149
5.3	Avancements des essais à 160°C - 21 bar pour la paire MT1 et MT2 en fonction du temps d'opération cumulé. . . . .	154
5.4	Avancements des campagnes MT1-C2 et MT2-C3. . . . .	155
5.5	Évolution de la composition des hydrogénats lors des essais à 160°C - 21 bar en fonction du temps cumulé pour ces expériences. . . . .	155
5.6	Evolution de la composition des hydrogénats lors des campagnes MT1-C2 et MT2-C3 en fonction du temps cumulé pour ces expériences. . . . .	156
5.7	Comparaison entre les hydrogénations réalisées en autoclave et en monocanal : fraction molaire des différents acides gras et rapport des fractions des C18 :1 <i>cis</i> et <i>trans</i> en fonction du degré de saturation de l'huile. . . . .	157
5.8	Schéma réactionnel du modèle cinétique simplifié. . . . .	160
5.9	Profils de vitesse et de pression au sein des différentes cellules unitaires. . . . .	165
5.10	Champs de concentration en $H_2$ et lignes de courant au niveau du nez et du culot de la bulle en entrée des monotubes catalytiques pour différentes conditions opératoires. . . . .	166
5.11	Champs de concentration en C18 :2 et $H_2$ , et lignes de courant au niveau du nez et du culot de la bulle à $z = 40$ cm pour le CAS 1a avec $\alpha$ égal à 1, 0,2 ou 0,1. . . . .	170
5.12	Champs de concentration en C18 :2 et $H_2$ , et lignes de courant au niveau du nez et du culot de la bulle à $z = 40$ cm pour les CAS 3 et 4. . . . .	171
5.13	Concentrations moyennes des acides gras et de l'hydrogène dans le liquide et à la paroi selon la position de la cellule unitaire pour le CAS 1a. . . . .	173
5.14	Concentrations moyennes des acides gras et de l'hydrogène dans le liquide et à la paroi selon la position de la cellule unitaire pour les CAS 3 et 4. . . . .	174
5.15	Comparaison entre les avancements des essais à 160°C - 21 bar et ceux obtenus par simulations numériques directes pour différentes activités . . . . .	175
5.16	Comparaison entre les avancements de la campagne MT2-C3 ceux obtenus par simulations numériques directes pour différentes activités. . . . .	176
5.17	Comparaison entre les distributions des acides gras obtenues lors des essais à 160°C - 21 bar et celles issues des simulations numériques directes pour différentes activités. . . . .	178

5.18 Comparaison entre les hydrogénations réalisées en monocanal et les simulations numériques directes : fraction molaire des différents acides gras et rapport des fractions des C18 :1 <i>cis</i> et <i>trans</i> en fonction du degré de saturation de l'huile. . . . .	181
5.19 Frontières choisies pour évaluer les flux et concentration au niveau des calottes ou à la paroi. . . . .	183
5.20 Coefficients de transfert de matière évalués numériquement. . . . .	185
5.21 Coefficient de transfert global de la bulle vers la paroi évalué numériquement. . . . .	185
5.22 Coefficients de transfert de matière évalués pour CAS 1a - $\alpha = 1$ <i>via</i> la simulation et des corrélations de la littérature. . . . .	187
5.23 Évolution des aires spécifiques de le long du réacteur . . . . .	193
5.24 Fractions molaires des C18 :1 <i>cis/trans</i> et monoènes totaux en fonction du degré de saturation de l'huile pour le modèle « simplifié » et un cas « idéal ». . . . .	196
5.25 Fractions molaires en acides gras, concentration en H <sub>2</sub> rapportée à la concentration à saturation, aires spécifiques d'échange et rétention de gaz le long du réacteur pour les CAS à 160°C - 2 bar et 160°C - 31 bar. . . . .	197
A.1 Schéma représentant les quatre régions pour la <i>i</i> <sup>ème</sup> cellule unitaire d'un train de bulles de TAYLOR : la bulle, le bouchon de liquide (ici noté BLS), le film de lubrification (BF) et le film dans le liquide (LF) [NIRMAL et collab., 2019]. . . . .	XIII
A.2 Écoulement dans le film liquide [ESKIN et MOSTOWFI, 2012]. . . . .	XIV
A.3 Chromatogrammes caractéristiques d'huile de tournesol non hydrogénée et partiellement hydrogénée. . . . .	XVIII
A.4 Schéma du circuit des fluides et de l'instrumentation du réacteur agité autoclave ayant servi à l'obtention des données cinétiques pour l'hydrogénation d'huile de tournesol (commercialisé par PARR INSTRUMENT). . . . .	XXI
A.5 Profils de concentrations en acides gras mesurés (symboles) et prédits par le modèle cinétique complet (courbes) pour les mécanismes dissociatif et associatif : Hydrogénations #5, #7 et #10. . . . .	XXII
A.6 Profils de concentrations en acides gras mesurés (symboles) et prédits par le modèle cinétique complet (courbes) pour les mécanismes dissociatif et associatif : Hydrogénations #11, #12 et #18. . . . .	XXIII
A.7 Photographie de l'unité d'hydrogénation d'huile végétale en réacteur monocanal. . . . .	XXIV
A.8 Champs de concentration en H <sub>2</sub> et lignes de courant au niveau de la tête et de la queue de la bulle en entrée de monotubes réactifs pour différentes géométries. . . . .	XXV
A.9 Concentrations moyennes des acides gras et de l'hydrogène dans le liquide et à la paroi suivant la position de la cellule unitaire pour les CAS 1a, 1b et 2. . . . .	XXVI
A.10 Comparaison entre les distributions des acides gras obtenues lors des essais effectués en dehors des conditions de référence et celles issues des simulations numériques directes pour différentes activités. . . . .	XXVII

# Liste des tableaux

1.1	Acides gras communs . . . . .	7
1.2	Compositions caractéristiques de différentes huiles végétales . . . . .	8
1.3	Indices d'iode et de réfraction caractéristiques de différentes huiles végétales . . . . .	8
1.4	Conditions caractéristiques pour l'obtention de produits hydrogénés (à partir d'huile de soja, $IV_0=130$ ) . . . . .	13
1.5	Données sur la viscosité des corps gras . . . . .	18
1.6	Récapitulatif des équations modélisant la viscosité de corps gras purs et de leurs mélanges . . . . .	20
1.7	Données sur la solubilité de l'hydrogène dans des huiles végétales . . . . .	22
1.8	Données sur la diffusivité de l'hydrogène et des triglycérides dans les huiles végétales . . . . .	22
2.1	Décomposition d'un TAG selon CERIANI et collab. [2007] . . . . .	62
2.2	Décomposition d'un TAG équivalent selon CERIANI et collab. [2007] . . . . .	64
2.3	Composition en acides gras des huiles végétales non hydrogénées. . . . .	66
2.4	Indices d'iode, IV, pour les différentes hydrogénations . . . . .	67
2.5	Viscosités des huiles non hydrogénées. . . . .	67
2.6	Variables clefs des huiles de référence : $p_0$ , $p'_0$ et $N_{C,TAG}$ . . . . .	67
2.7	Degrés de saturation, X, pour les différentes hydrogénations . . . . .	68
2.8	Paramètres régressés sur la base des mesures expérimentales des huiles de référence . . . . .	68
2.9	Écarts relatifs moyens entre les données expérimentales et les deux modèles . . . . .	69
2.10	Caractéristiques des huiles végétales de référence et hydrogénées référencées dans MORRISON et ROBERTSON [1978] . . . . .	72
2.11	Viscosités obtenues par les modèles pour les données de MORRISON et ROBERTSON [1978]. . . . .	72
2.12	Comparaison entre les viscosités données et celle obtenues <i>via</i> le modèle de viscosité. . . . .	73
2.13	Paramètres du modèle de viscosité d'une huile de coton type avant hydrogénation . . . . .	74
2.14	Résultats de la régression pour $D_{H_2-huile}$ . . . . .	74
2.15	Résultats de la régression pour $D_{TAG-huile}$ . . . . .	76
3.1	Composition de l'huile de tournesol non hydrogénée . . . . .	88
3.2	Conditions opératoires des hydrogénations en autoclave . . . . .	89
3.3	Meilleurs résultats de l' <i>optimisation à six paramètres</i> et comparaison avec les données de FERNÁNDEZ et collab. [2007]. . . . .	101
3.4	Comparaison des énergies d'activation des réactions de saturation de ce travail avec celles d'études antérieures . . . . .	102
3.5	Meilleurs résultats de l' <i>optimisation à quatre paramètres</i> , basés sur les paramètres de l' <i>optimisation à six paramètres</i> , et comparaison avec les données de FERNÁNDEZ et collab. [2007] . . . . .	107
3.6	Résultats du <i>bootstrap</i> et comparaison avec l'optimisation pour le mécanisme dissociatif . . . . .	112
3.7	Résultats du <i>bootstrap</i> et comparaison avec l'optimisation pour le mécanisme associatif . . . . .	113

4.1	Conditions des simulations . . . . .	128
4.2	Propriétés et vitesses déduites des conditions de simulation . . . . .	128
4.3	Géométrie de la cellule unitaire . . . . .	128
4.4	Paramètres cinétiques de l'étude pour un catalyseur Pd/ $\gamma$ (N)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et un mécanisme d'adsorption dissociatif de l'hydrogène, d'après FERNÁNDEZ et collab. [2007] . . . . .	129
4.5	Comparaison des compositions et longueur de canal pour différents maillages pour le CAS 1A . . . . .	130
4.6	Teneurs moyennes en acides gras dans la cellule unitaire, degré de saturation, et longueur totale de canal parcourue au critère d'arrêt ( $\epsilon_G = \epsilon_{G,mini}$ ) pour les CAS 1A et 2A . . . . .	136
4.7	Évolution de la viscosité et des coefficients de diffusivité dans la cellule unitaire entre l'entrée et la sortie du canal dans le CAS 2A . . . . .	137
4.8	Localisation des transitions de régimes pour les CAS 1A et 2A . . . . .	139
4.9	Comparaison des propriétés physiques, composition à la sortie et longueur totale de canal pour les CAS 1A, 2A, 1B et 2B . . . . .	139
5.1	Liste des hydrogénations réalisées en monocanal et leurs conditions opératoires respectives . . . . .	152
5.2	Résultats des hydrogénations réalisées en monocanal : moyenne des concentrations et avancements des échantillons respectifs . . . . .	153
5.3	Propriétés, vitesses et rétention gaz initiales déduites des conditions opératoires des essais en unité pilote . . . . .	159
5.4	Caractéristiques géométriques et nombre de mailles des simulations CFD . . . . .	160
5.5	Paramètres du modèle cinétique considéré . . . . .	161
5.6	Caractéristiques du dépôt catalytique considérées pour les simulations CFD . . . . .	163
5.7	Composition initiale de l'huile considérée pour les simulations CFD . . . . .	164
5.8	Listes de simulations réalisées . . . . .	164
5.9	Caractéristiques hydrodynamiques et concentration moyenne de H <sub>2</sub> calculées sur le tronçon préliminaire de mélange . . . . .	167
5.10	Résultats des simulations numériques pour $z = 40$ cm . . . . .	167
5.11	Résultats des simulations numériques pour $z = z_f$ . . . . .	167
5.12	Écarts relatifs entre les avancements moyens des hydrogénations réalisées en unité pilote et les simulations numériques pour une activité choisie . . . . .	177
5.13	Comparaison des compositions moyennes en acides gras obtenues lors des hydrogénations réalisées en unité pilote et de celles issues des simulations numériques . . . . .	179
5.14	Corrélations disponibles dans la littérature pour estimer les coefficients de transfert de matière entre phases . . . . .	186
5.15	Comparaison entre le modèle CFD « complet » et le modèle « simplifié » : compositions et avancements en $z = 40$ cm . . . . .	192
5.16	Compositions et avancements à $z = 40$ cm prédits par le modèle « simplifié » pour le CAS 1a, selon que les évolutions des aires spécifiques et de l'épaisseur de film le long du réacteur soient ou non prises en compte . . . . .	192
5.17	Valeurs des aires spécifiques et coefficients (volumétriques) de transfert à l'entrée du canal pour le CAS 1a - $\alpha = 1$ ; évolution relative entre l'entrée et la sortie selon la variation des aires spécifiques . . . . .	194
A.1	Compositions des matières premières oléagineuses (-% mass) . . . . .	II
A.2	Étapes de production d'huile suivant la matière première oléagineuse . . . . .	V
A.3	Étapes de raffinage des huiles végétales . . . . .	VI
A.4	Programme de température du four de la colonne . . . . .	XVI

# Introduction

Le terme *catalyse* fut proposé par Jöns Jakob BERZELIUS dès 1835. Il se réfère au processus accélérant, ou simplement rendant possible, une ou plusieurs réactions en présence d'une espèce chimique, le catalyseur. Ce dernier peut être qualifié d'*homogène* ou d'*hétérogène* selon qu'il soit dissous dans le milieu réactionnel ou sous forme solide.

Ainsi, Paul SABATIER et Jean-Baptiste SENDERENS, tous deux originaires de la région toulousaine, furent les pionniers de l'hydrogénation par catalyse hétérogène à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle. Cette réaction, étendue aux graisses animales et végétales, consiste à faire réagir une *insaturation*, ou double liaison carbone-carbone, avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur solide à base de métal, comme par exemple du nickel. Dans le cas des huiles, l'objectif est alors de transformer des acides gras possédant plusieurs insaturations (acides gras *polyinsaturés*) en acides gras n'en possédant qu'une (dit *monoinsaturés*). Les huiles deviennent alors moins sensibles à l'oxydation et voient leur viscosité et point de fusion augmentés, propriétés cruciales dans l'élaboration de produits alimentaires dont la texture et l'onctuosité doivent répondre à un cahier des charges précis.

Durant la seconde moitié du XX<sup>ème</sup> siècle, la très grande majorité des huiles végétales passait par une étape d'hydrogénation. Industriellement, ce procédé est réalisé dans des cuves agitées à haute température et basse pression avec le catalyseur, sous forme de poudre, directement dispersé dans l'huile. Ces conditions opératoires tendent notamment à favoriser les réactions d'isomérisation des doubles liaisons résiduelles, produisant des composés *trans*. Dès le début des années 1990, des études établissent un lien entre la consommation d'acides gras totalement saturés et surtout d'acides gras *trans* (tous deux donc co-produits des réactions d'hydrogénation), et le développement de maladies cardio-vasculaires. La production d'huile hydrogénée a alors été réduite de façon drastique durant les années 2000, laissant la place à des huiles naturellement plus saturées telles que l'huile de palme. La production de cette dernière étant à l'origine de problématiques environnementales (déforestation), un procédé d'hydrogénation plus sélectif est toujours recherché. La clé en réside dans une parfaite maîtrise des conditions réactionnelles au voisinage du catalyseur. Cela implique en particulier de contrôler la température de la réaction (fortement exothermique) et d'optimiser le transfert de l'hydrogène de la phase gaz jusqu'à la surface du catalyseur pour faciliter les réactions d'hydrogénation vis-à-vis des réactions d'isomérisation. Un procédé continu est aussi plus à même d'assurer une qualité invariante de l'huile hydrogénée.

Dans ce contexte, les derniers développements autour des réacteurs structurés continus de type monolithe se révèlent prometteurs. Initialement apparus dans les pots catalytiques au début des années 1970 pour réduire la pollution des moteurs thermiques, ces réacteurs sont constitués de nombreux canaux de quelques millimètres de diamètre. Pour les applications aux réactions gaz-liquide, la paroi interne des canaux est recouverte d'un fin dépôt catalytique, appelé *washcoat*, de quelques dizaines de microns tout au plus (limitant ainsi les résistances internes au transfert de matière).

En effet, leur application s'est vue étendue aux réactions triphasiques en raison de leur nombreux avantages, dont une faible dissipation d'énergie. En outre, un régime d'écoulement, dit de TAYLOR, constitué de bulles allongées entrecoupées de bouchons de liquide, est atteint pour des vitesses spécifiques d'entrée des fluides, et il présente à la fois un écoulement proche du cas idéal *piston* et un transfert de matière du gaz vers le liquide notablement plus élevé comparé aux

autres technologies de réacteurs industriels. Enfin, le rapport surface sur volume élevé des canaux millimétriques offre des possibilités d'intensification au travers d'une configuration de *réacteur-échangeur*. Le réacteur monolithe est alors constitué d'un matériau à forte conductivité thermique et certains de ses canaux sont dédiés au passage d'un fluide caloporteur. Ce système de refroidissement *in situ* permet un contrôle précis de la température. Néanmoins des études récentes ont remis en question le caractère « idéal » de ce contacteur, en particulier l'homogénéité des concentrations au sein des bouchons de liquide. Cette question pourrait être encore plus complexe dans le cas considéré, en raison de la viscosité élevée et croissante des huiles végétales lors de leur hydrogénation. Cela nécessite le développement d'études spécifiquement dédiées à cette application pour évaluer l'intérêt des réacteurs monolithes intensifiés pour l'hydrogénation des huiles végétales. Ainsi, le développement d'outils numériques CFD a récemment permis la description précise des phénomènes à l'échelle du réacteur, de la bulle, voire du catalyseur pour une cinétique de réaction et des propriétés physiques rigoureusement établies. Cependant, ici, l'évolution de ces dernières avec le taux de conversion entraîne un couplage fort entre l'hydrodynamique, le transport de matière et la réaction, jamais abordé auparavant en écoulement de TAYLOR.

Ce travail de thèse s'intéresse donc à évaluer le potentiel d'un réacteur-échangeur de type monolithe pour l'hydrogénation d'huile végétale, à la fois numériquement et au travers d'expériences en réacteur pilote. L'objectif principal est de quantifier les avancements et surtout les sélectivités envisageables en graisses monoinsaturées *cis* pour ce type de réacteur.

Un état de l'art est tout d'abord établi en deux temps. Il débute par un bilan des connaissances actuelles sur les huiles végétales. L'attention est en particulier portée à l'évolution de leurs propriétés physico-chimiques au cours des traitements appliqués, notamment le procédé d'hydrogénation. La description de ce dernier inclut les mécanismes et cinétiques qui lui sont associés. Dans une seconde partie, une synthèse est consacrée aux connaissances actuelles sur les réacteurs triphasiques de type monolithe, l'hydrodynamique et le transfert de matière spécifiques aux écoulements de TAYLOR, et les stratégies de modélisation.

Un modèle de viscosité est ensuite développé afin de quantifier l'évolution de cette dernière suivant le degré de saturation de l'huile. De nouvelles corrélations décrivant la diffusivité de l'hydrogène et des triglycérides, composés majoritaires des huiles, sont aussi établies.

Concernant la réaction d'hydrogénation, un schéma réactionnel complet est proposé sur la base des études antérieures, dans le but de réconcilier les modèles cinétiques mécanistiques avec les tendances expérimentales, notamment l'effet observé de la pression sur la sélectivité *cis/trans* qui n'a pu être traduit quantitativement que de façon empirique. Les paramètres associés à ce modèle sont identifiés à l'aide d'expériences réalisées en réacteur autoclave.

Un troisième modèle est développé pour simuler un réacteur-échangeur de type monolithe. Il est établi sur la base de la résolution de l'hydrodynamique, du transfert de matière et de la réaction à l'échelle d'une *cellule unitaire* de l'écoulement de de TAYLOR (bulle et demi-bouchons de liquide) se déplaçant dans un canal représentatif du réacteur. Comme souligné précédemment, l'originalité de ce modèle réside dans la prise en compte d'un couplage fort entre les phénomènes, ayant pour origine l'évolution conjointe de la viscosité et des coefficients de diffusion des espèces avec le degré de saturation de l'huile végétale.

Enfin, ces trois modèles sont regroupés pour former un outil numérique unique pour prédire la performance des réacteurs-échangeurs de type monolithe appliqués à l'hydrogénation d'huile végétale. Ses résultats sont comparés à des expériences effectuées en réacteur monocanal. Un modèle simplifié est enfin proposé pour optimiser les avancements et sélectivités de ce type de réacteur sur une large gamme de conditions opératoires.

# Chapitre 1

## État de l'art

### Sommaire

---

<b>1.1 Les huiles végétales</b>	<b>4</b>
1.1.1 Mise en contexte et généralités	4
1.1.1.1 Les huiles végétales au XXI <sup>ème</sup> siècle	4
1.1.1.2 Production et consommation des huiles végétales hydrogénées	5
1.1.1.3 Composition des huiles végétales	6
1.1.2 Procédés d'hydrogénation des huiles végétales	11
1.1.2.1 Hydrogénation industrielle	11
1.1.2.2 Réacteurs innovants pour l'hydrogénation d'huile végétale à l'échelle pilote	13
1.1.3 Propriétés physico-chimiques des huiles	16
1.1.3.1 Viscosité	16
1.1.3.2 Densité	19
1.1.3.3 Tension de surface	21
1.1.3.4 Solubilité de l'hydrogène dans les huiles végétales	21
1.1.3.5 Diffusivité de l'hydrogène et des triglycérides dans les huiles végétales	22
1.1.4 Cinétiques et mécanismes d'hydrogénation des huiles végétales	23
1.1.4.1 Approche générale : cinétiques obtenues en hydrogénation d'huiles végétales	24
1.1.4.2 Mécanismes et cinétiques d'isomérisation : études d'hydrogénations d'esters méthyliques d'acide gras (EMAG)	28
1.1.5 Synthèse	31
<b>1.2 Les réacteurs monolithes</b>	<b>33</b>
1.2.1 Présentation générale des réacteurs monolithes	33
1.2.2 Application des Réacteurs Monolithes Triphasiques (RMT)	34
1.2.3 Outils de dimensionnement des Réacteurs Monolithes Triphasiques (RMT)	35
1.2.3.1 Hydrodynamique	35
1.2.3.2 Transfert de matière avec réaction à la paroi	37
1.2.4 Modélisation 1D d'un monocanal avec écoulement de TAYLOR	41
1.2.4.1 Modèle « piston » d'un canal catalytique triphasique	41
1.2.4.2 Modélisation analytique complète du transfert gaz-liquide le long d'un canal	42
1.2.5 Modélisation numérique des écoulements de TAYLOR	43
1.2.5.1 Référentiel fixe lié au laboratoire	43
1.2.5.2 Référentiel mobile lié à la bulle, approche dite de la <i>cellule unitaire</i>	44
1.2.6 Synthèse	49
<b>1.3 Conclusion de l'état de l'art et stratégie de thèse</b>	<b>50</b>
<b>1.4 Références</b>	<b>52</b>

---



Ce chapitre a pour objectif de faire un état des connaissances actuelles, d'abord sur les huiles végétales dans leur ensemble et les huiles hydrogénées en particulier, puis sur les réacteurs monolithes qui pourraient être appliqués à l'obtention de ces dernières.

La première partie met en place le contexte économique et industriel des huiles végétales. La composition générale des huiles et les enjeux sanitaires associés à la consommation d'huile partiellement hydrogénée sont discutés. Le procédé d'hydrogénation industrielle est par la suite comparé aux technologies développées à l'échelle pilote. Les propriétés physico-chimiques des huiles et leur évolution potentielle durant l'hydrogénation sont ensuite rapportées. Finalement, les différentes cinétiques et mécanismes réactionnels d'hydrogénation des huiles végétales disponibles dans la littérature sont présentés.

Dans une deuxième partie, un état de l'art est fait sur les réacteurs triphasiques de type monolithe. L'attention est portée aux conditions hydrodynamiques permettant les écoulements dits de TAYLOR. Ce type d'écoulement apparaît, en effet, pour un diamètre de canaux et des débits gaz et liquide bien précis. Il est constitué d'une succession de bulles entrecoupées de bouchons de liquide, et présente de nombreux avantages dont un transfert gaz-liquide amélioré. Les aspects liés à l'hydrodynamique et au transfert de matière sont abordés, puis un état de l'art est fait sur les différentes approches de modélisation, qu'elles soient analytiques ou numériques.

## 1.1 Les huiles végétales

### 1.1.1 Mise en contexte et généralités

#### 1.1.1.1 Les huiles végétales au XXI<sup>ème</sup> siècle

En 2002, GUNSTONE [2002] estimait que la production mondiale totale d'huile végétale serait de 185 millions de tonnes en 2020. Rien qu'en 2018, le Département de l'Agriculture des États-Unis ou *U.S. Department of Agriculture (USDA)* chiffrait cette même production à 200 millions de tonnes [USDA, 2019], sachant qu'en 1997/98 elle n'était que de 70 millions de tonnes, soit une augmentation d'un facteur proche de 3 en vingt-deux ans (voir FIGURE 1.1a). Ces évaluations sont établies sur la base d'huile extraite de sept graines (soja, coco, palmiste, tournesol, colza, arachide, coton) et de deux fruits (palme, olive). Comme le montre la FIGURE 1.1b, sur les vingt dernières années, l'augmentation de la production des huiles de coco, de coton, d'olive et d'arachide a été modérée (comprise entre 10 et 40%). Les productions d'huiles de colza, de tournesol et de soja ont quant à elles été multipliées par 2,5. Finalement, l'augmentation la plus significative vient des huiles de palme et de palmiste (provenant du même fruit<sup>1</sup>) avec une production multipliée par 4 pour chacune d'entre elle. Il est aussi important de noter que l'huile de palme est devenue l'huile la plus produite au monde à partir de 2004, passant ainsi devant l'huile de soja. En 2018/19, elle représentait 36% de la totalité des huiles produites.

L'USDA fournit également des données de consommation par zones géographiques. Il en ressort que la Chine est le plus grand consommateur d'huile végétale, suivi de près par l'Union Européenne (UE), l'Inde et les États-Unis (voir FIGURE 1.2a). En recoupant ces données de consommation avec des données démographiques établies par le Département des affaires économiques et sociales des Nations Unies ou *Department of Economic and Social Affairs (DESA)*, il est possible d'obtenir une consommation rapportée au nombre d'habitants (voir FIGURE 1.2b). Dans ce cas de figure, la consommation européenne<sup>2</sup> est ainsi la plus importante avec un total de 53 kg/an/hab en 2019 (contre une moyenne mondiale de 27 kg/an/hab). Il faut néanmoins remarquer que ces chiffres ne couvrent pas uniquement la consommation diététique en matière grasse d'origine végétale pour ces populations : en effet, l'utilisation d'huile végétale va au-delà de l'aspect alimentaire. En 1989, la consommation directe humaine d'huile végétale en France ne représentait que 54% de la consommation totale [KARLESKIND, 1992]. Les huiles végétales servent, entre autres, à la

1. L'huile de palme est extraite de la pulpe du fruit du palmier à huile (*Elaeis guineensis*) et l'huile de palmiste de la graine de ce même fruit.

2. À noter que le nombre de pays inclus dans l'UE est passé de 15 à 28 entre 1997 et 2019.

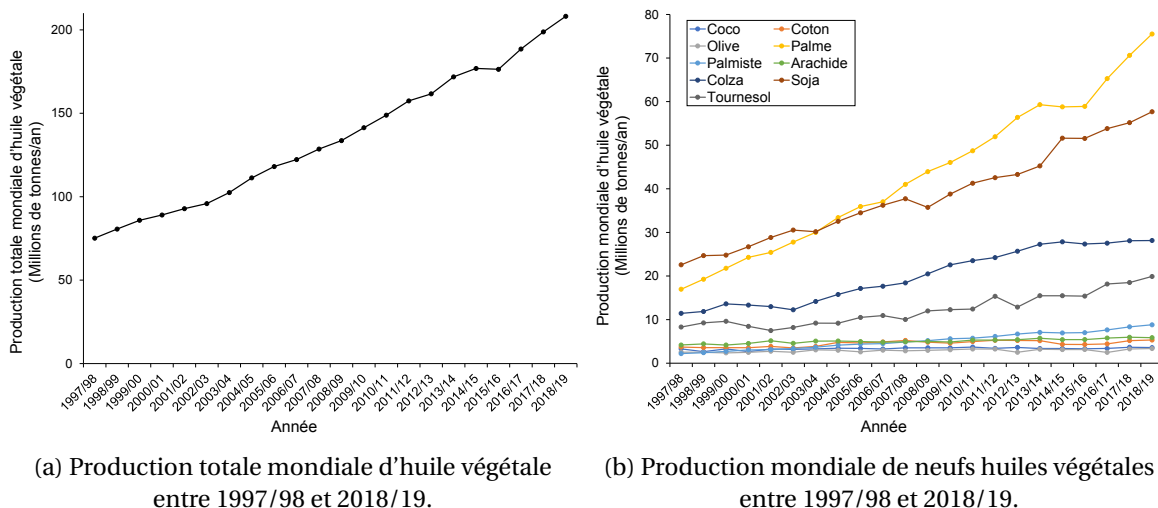


FIGURE 1.1 – Production mondiale d'huile végétale.

production de savon et autres molécules tensioactives, mais aussi à des fins énergétiques, notamment avec le biodiesel produit majoritairement à partir d'huile de colza en Europe [GUNSTONE, 2013].

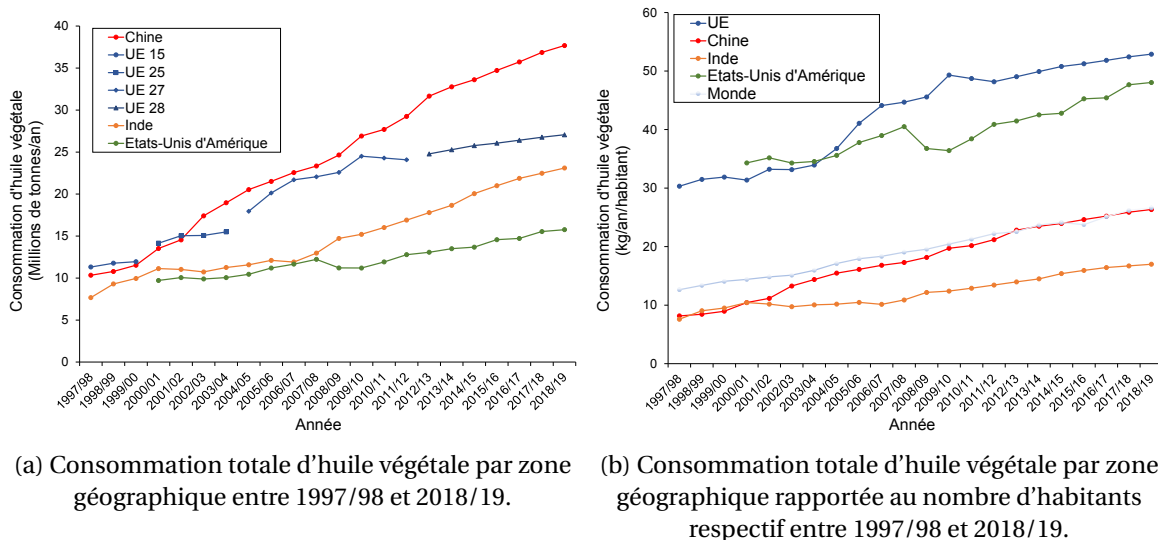


FIGURE 1.2 – Consommation mondiale d'huile végétale.

### 1.1.1.2 Production et consommation des huiles végétales hydrogénées

L'hydrogénation, découverte par Paul SABATIER et Jean-Baptiste SENDERENS à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle [SABATIER et SENDERENS, 1897] et brevetée par Wilhelm NORMANN en 1903, commença à être appliquée industriellement avant la Première Guerre Mondiale. Ce procédé diminue le nombre d'insaturations dans les huiles contenant des acides gras polyinsaturés (AGP) (voir PARTIE 1.1.1.3) et ainsi réduit leur capacité à rancir : leur conservation se voit significativement allongée et leur oxydation à l'air, lors de la cuisson ou des fritures, réduite. En outre, l'hydrogénation permet d'augmenter le point de fusion et la viscosité de l'huile. Il est ainsi possible de moduler l'avancement de la réaction afin d'obtenir soit une huile liquide, soit une margarine convenant à l'élaboration, entre autres, de pâtes à tartiner ou d'enrobages dans l'agroalimentaire [KELLENS et CALLIAUW, 2013], ou de crèmes ayant la texture désirée pour la cosmétique [CAP, 2014]. Ce procédé industriel est décrit précisément dans la PARTIE 1.1.2.

D'un point de vue sanitaire, l'attention est portée dès les années 1980 aux graisses dites *saturées* et surtout *trans* apparaissant durant le procédé. L'association entre la consommation alimentaire de ces acides gras et les **maladies cardio-vasculaires (MCV)** (voir ANNEXE A.3) a obligé les instances sanitaires à émettre des recommandations et les États à légiférer sur l'étiquetage et le contenu des produits de grande consommation. Aux États-Unis, l'**Agence américaine des produits alimentaires et médicamenteux ou Food and Drug Administration (FDA)** exige, depuis 2006, que les informations nutritionnelles affichent la quantité d'**acides gras trans (AGT)** en plus des **acides gras saturés (AGS)**<sup>3</sup>. Depuis 2014, l'UE demande à ce que l'étiquetage des produits alimentaires mentionne la présence d'huile hydrogénée, et depuis avril 2019, que les matières grasses ne contiennent pas plus de 2% massique d'AGT (sauf si d'origine animale)<sup>4</sup>. Ces différentes mesures ont eu un effet notable sur la formulation des produits alimentaires par les industriels et les quantités de graisses *trans* trouvées dans l'alimentation durant les 30 dernières années [ROE et collab., 2013].

Les conséquences sur la production d'huiles hydrogénées ont été directes : au milieu des années 1990, 90% des huiles produites passaient à un moment donné par une étape d'hydrogénation, soit plus de 35 millions de tonnes. Dix ans plus tard, seulement 6 millions de tonnes d'huile sont hydrogénées [BEERS et collab., 2008]. Le besoin en graisses modérément insaturées est néanmoins toujours présent, à l'image de l'explosion de la production d'huile de palme (voir composition TABLEAU 1.2) sur les 20 dernières années. Cependant, la production à grande échelle de cette dernière n'étant pas sans conséquence pour la planète (avec la déforestation de vastes zones tropicales et la menace portée à leurs écosystèmes [KOH et WILCOVE, 2008]), l'intérêt pour un procédé d'hydrogénation sélectif (permettant l'obtention d'**acides gras monoinsaturés (AGM) cis**) est toujours d'actualité.

### 1.1.1.3 Composition des huiles végétales

Les huiles végétales sont un mélange de molécules organiques, la majorité étant composée de molécules de glycérol dont les fonctions **hydroxyles** sont en totalité ou partiellement estérifiées avec des acides gras, appelées **triglycérides (TAG)** – ou **triacylglycérols** ou encore **triacylglycérides** – (voir FIGURE 1.3). Elles contiennent aussi, dans une moindre mesure, des **diglycérides (DAG)** – ou **diacylglycérols** – et des **monoglycérides (MAG)** – ou **monoacylglycérols**. Des **acides gras libres (AGL)** et d'autres composés mineurs (dont les phospholipides, phytostérols, tocols et les hydrocarbures) sont aussi présents [GUNSTONE, 2013]. Les différentes étapes du raffinage permettent d'éliminer certains de ces composants (voir ANNEXE A.2).

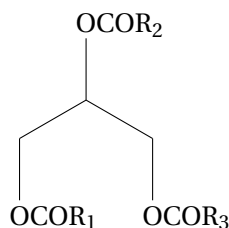


FIGURE 1.3 – Triglycéride (TAG) : COR<sub>i</sub> étant le groupe acyle de l'acide gras RCOOH<sub>i</sub>.

**Acides gras et ester de glycérol** Les **acides gras (AG)** sont des acides carboxyliques ayant une chaîne **aliphatique** de longueur généralement comprise entre 12 et 22 carbones et possédant éventuellement certains groupes fonctionnels tels que des groupes **hydroxyles** ou époxydes. Il est aussi possible de trouver une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone, ou **insaturations**, le plus souvent confinées dans des systèmes **oléfiniques**. Ces doubles liaisons fixent localement la géométrie de la molécule (voir FIGURE 1.4) : la configuration est dite *cis* si les groupes fonctionnels se

3. FDA Trans(68 FR 41433).

4. Directives UE 1169/2011 et 2019/649

trouvent du même côté de la double liaison, ou de configuration *trans* si les groupes fonctionnels se trouvent de part et d'autre de la double liaison. Ainsi, il peut être distingué parmi les AGM et les AGP ceux comportant une ou plusieurs insaturations *trans* (qualifiés de AGT). Dans les huiles végétales non hydrogénées, des insaturations *cis* sont presque exclusivement trouvées, alors qu'il est possible de trouver des doubles liaisons *trans* dans les graisses d'origine animale (de l'ordre de 2 à 6% massique). Les insaturations des AGP sont entrecoupées d'un groupe méthyle, sous la forme de  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$  : cette distribution confère des propriétés physiques caractéristiques aux AGP [GUNSTONE, 2013]. Suivant le nombre de groupes méthyles entre le bout de la chaîne carbonée et la dernière insaturation, les AGP peuvent être classés en deux sous-catégories à savoir les *oméga-6* ( $\omega_6$ ) et *oméga-3* ( $\omega_3$ ). Certains acides gras communs sont présentés dans le TABLEAU 1.1, et HAYNES [2014] en donne une liste beaucoup plus exhaustive.

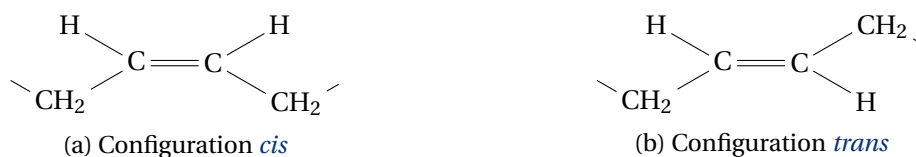


FIGURE 1.4 – Configurations des liaisons éthylènes ou insaturations dans les acides gras insaturés.

TABLEAU 1.1 – Acides gras communs

Nom commun	Nomenclature systématique	Abréviation
<i>Saturé</i>		
Laurique	Dodécanoïque	C12:0
Myristique	Tétradécanoïque	C14:0
Palmitique	Hexadécanoïque	C16:0
Stéarique	Octadécanoïque	C18:0
<i>Monoinsaturé</i> <sup>†</sup>		
Oléique	9-octadécamonoénoïque	C18:1
Érucique	13-dococénoïque	C22:1
<i>Polyinsaturé</i> ( $\omega_6$ ) <sup>†</sup>		
Linoléique	9,12-octadécadiénoïque	C18:2
$\gamma$ -Linolénique	6,9,12-octadécatriénoïque	C18:3
Arachidonique	5,8,11,14-eicosatétraénoïque	C20:4
<i>Polyinsaturé</i> ( $\omega_3$ ) <sup>†</sup>		
$\alpha$ -Linolénique	9,12,15-octadécatriénoïque	C18:3
EPA	5,8,11,14,17-eicosapentaénoïque	C20:5
DHA	4,7,10,13,16,19-docosahexaénoïque	C22:6

<sup>†</sup> Les insaturations des acides gras présentés ici sont de configuration *cis*.  
Source : GUNSTONE [2013]

Ces acides, sous forme de TAG (voir FIGURE 1.3), représentent 90 à 96% molaire des huiles végétales avant raffinage, et près de 97 à 99% après raffinage (le reste étant souvent des insaponifiables – composés insolubles en milieu aqueux alcalin) [GUNSTONE, 2013; KARLESKIND, 1992]. Une même huile peut contenir un certain nombre d'acides gras différents (voir TABLEAU 1.2). Ainsi, pour  $n$  acides gras présents dans une huile donnée, il y aurait potentiellement  $(n^3 + n^2)/2$  triglycérides différents présents. La distribution des acides gras sur les différentes positions des TAG n'est cependant pas aléatoire : la position centrale du glycérol (*sn-2*) est exclusivement estérifiée par des acides gras insaturés par la biosynthèse, et les positions extérieures (*sn-1(3)*) sont quant à elles estérifiées par des acides saturés et le reste des insaturés [GUNSTONE, 2013]. Cette distribution a une conséquence directe sur le point de fusion d'une huile donnée.

Il est par ailleurs possible d'établir l'indice d'iode ou *iodine value* (IV) d'une huile qui corres-

TABLEAU 1.2 – Compositions caractéristiques de différentes huiles végétales (-% mass)

Acide gras	Arachide	Coco	Colza	Olive	Palme	Palmiste	Soja	Tournesol
C6:0	-	0,5	-	-	-	0,3	-	-
C8:0	-	8,0	-	-	-	3,9	-	-
C10:0	-	6,4	-	-	-	4,0	-	-
C12:0	-	48,5	-	-	0,3	49,6	-	0,5
C14:0	0,1	17,6	-	-	1,1	16,0	-	0,2
C16:0	11,6	8,4	3,9	13,7	45,1	8,0	0,1	6,8
C16:1	0,2	-	0,2	1,2	0,1	-	11,0	0,1
C18:0	3,1	2,5	1,9	2,5	4,7	2,4	4,0	4,7
C18:1	46,5	6,5	64,1	71,1	38,5	13,7	23,4	18,6
C18:2	31,4	1,5	18,7	10,0	9,4	2,0	53,2	68,2
C18:3	-	-	9,2	0,6	0,3	-	7,8	0,5
C20:0	1,5	0,1	0,6	0,9	0,2	0,1	0,3	0,4
C22:0	3,0	-	0,2	-	-	-	0,1	-

Source : THOMAS et collab. [2000]

pond à la masse de diiode ayant réagi avec les insaturations présentes dans 100 g d'huile. L'indice d'iode renseigne donc sur le degré d'insaturation d'une huile donnée. Il est lié linéairement à l'indice de réfraction, ce qui peut s'avérer intéressant lors du suivi d'une réaction d'hydrogénation [SIMPSON, 1977]. Des indices d'iode et de réfraction caractéristiques pour différentes huiles sont disponibles TABLEAU 1.3.

TABLEAU 1.3 – Indices d'iode et de réfraction caractéristiques de différentes huiles végétales

Huiles	Indice d'iode	Indice de réfraction <sup>†</sup>
Arachide	86-107	1,460-1,465
Coco	6-11	1,448-1,450
Colza	110-126	1,465-1,467
Olive	75-94	-
Palme	50-55	1,449-1,455
Palmiste	14-21	1,452-1,488
Soja	124-139	1,466-1,470
Tournesol	118-145	1,467-1,469

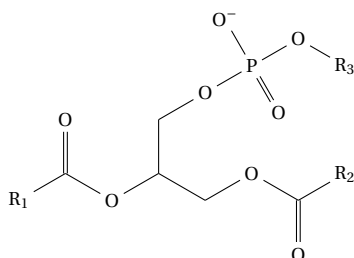
<sup>†</sup> Mesures à 40°C.

Source : GUNSTONE [2013]

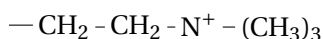
Les AGL, présents en quantité moindre, sont nécessaires dans les réactions biochimiques de liposynthèse. Dans l'huile non raffinée, ils proviennent d'une hydrolyse enzymatique qui, en présence d'eau, a lieu pendant le stockage. Les AGL sont particulièrement sensibles à l'oxydation (une réaction autocatalytique produisant des radicaux libres) et catalysent l'hydrolyse (générant des DAG et MAG) [DENISE, 1992]. Ainsi, l'élimination des AGL est une étape clef du raffinage, qui se fait lors de la neutralisation (voir ANNEXE A.2). Les DAG et MAG, étant des émulsifiants et produisant ainsi de la mousse lors des fritures, sont eux aussi indésirables.

**Phospholipides** Les glycérols estérifiés en position *sn-1* et *sn-2* par des acides gras et en position *sn-3* par un acide phosphorique constituent la classe des phospholipides parfois appelés mucilages (voir FIGURE 1.5a). Ils sont des constituants importants des membranes cellulaires. Les phospholipides les plus communément trouvés dans les huiles végétales sont la lécithine (FIGURE 1.5b), la céphaline (FIGURE 1.5c) et la phosphatidylinositol (FIGURE 1.5d) [HASENHUETTL, 2000]. Il est possible d'en trouver à hauteur de 3% dans l'huile de soja et à l'état de traces dans

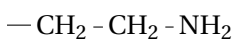
l'huile de palme – la plupart des huiles en contenant entre 0,1 et 0,5% [GUNSTONE, 2013; HASENHUETTL, 2000]. Les phospholipides ont des propriétés tensioactives recherchées et leur structure bi-couche permet la microencapsulation de solutés pour, par exemple, la libération de médicaments [HASENHUETTL, 2000]. Ces propriétés tendent à gêner le processus de raffinage, et les phospholipides sont séparés des huiles végétales lors de l'étape de démulcination pour être valorisés par la suite (voir PARTIE A.2).



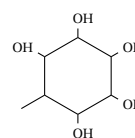
(a) Structure générale des phospholipides.



(b) R<sub>3</sub> : lécithine



(c) R<sub>3</sub> : céphaline



(d) R<sub>3</sub> : phosphatidylinositol

FIGURE 1.5 – Phospholipides : structure et classes communes.

**Stérols** Les stérols sont des composés tétracycliques dérivés biologiquement des terpènes et comportant un groupe hydroxyle (libre ou estérifié par un acide gras). Le cholestérol est un stérol communément présent dans les graisses animales. Dans les huiles végétales, le phytostérol (stérol provenant des plantes) le plus fréquemment rencontré est le  $\beta$ -sitostérol (contribuant à 50 à 80% de tous les stérols et représenté FIGURE 1.6) et la majorité des huiles végétales contiennent entre 1000 et 5000 ppm de stérols, toutes molécules confondues [GUNSTONE, 2013]. Leur analyse est particulièrement intéressante pour mettre en évidence les cas d'adultération (pratique frauduleuse consistant en l'ajout d'un produit de moindre valeur à un autre produit) [HASENHUETTL, 2000; THOMAS et collab., 2000]. L'étape de désodorisation permet de les éliminer en partie (voir PARTIE A.2).

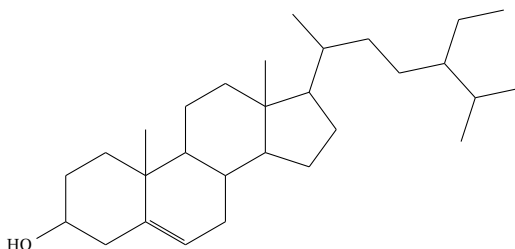


FIGURE 1.6 –  $\beta$ -sitostérol.

**Tocophérols et tocotriénols** La structure générale des tocophérols est représentée par la FIGURE 1.7a. Les tocotriénols diffèrent des tocophérols par la présence de trois insaturations sur la chaîne carbonée latérale (voir FIGURE 1.7b). Les tocophérols (et respectivement les tocotriénols) sont désignés différemment suivant la présence d'un, deux ou trois groupes méthyles sur la moitié de l'hétérocycle :  $\alpha$  ( $R_1 = R_2 = R_3 = -\text{CH}_3$ ),  $\beta$  ( $R_1 = R_3 = -\text{CH}_3$ ,  $R_2 = -\text{H}$ ),  $\gamma$  ( $R_1 = R_2 = -\text{CH}_3$ ,  $R_3 = -\text{H}$ ) et  $\delta$  ( $R_2 = -\text{CH}_3$ ,  $R_1 = R_3 = -\text{H}$ ).

Les tocotriénols sont significativement moins présents que les tocophérols (hormis dans les huiles de palme et de son de riz). Ces huit molécules dérivées de la vitamine E ont une activité

antioxydante [GUNSTONE, 2013]. Elles jouent donc un rôle protecteur pour les huiles non raffinées dans lesquelles les concentrations sont généralement comprises entre 100 et 3000 ppm. Elles sont en partie détruites lors de la désodorisation [DENISE, 1992].

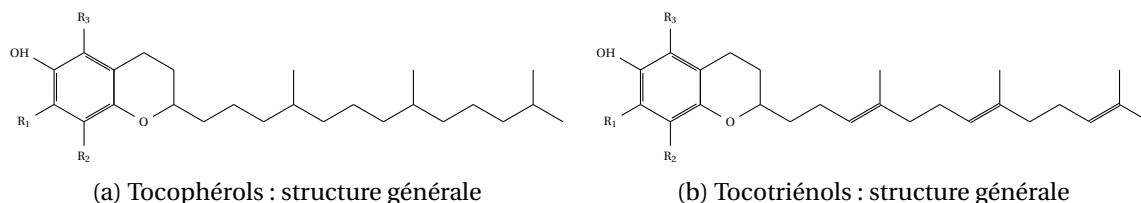


FIGURE 1.7 – Tocophérols et tocotriénols.

**Pigments** Les caroténoïdes sont des hydrocarbures formés de quatre terpènes. Le plus commun est le  $\beta$ -carotène (voir FIGURE 1.8), utilisé comme précurseur de la vitamine A. Ils sont présents en particulier dans l'huile de palme non raffinée (entre 500 et 700 ppm) et donnent une couleur jaune/orange. Ces molécules sont détruites à hautes températures notamment durant l'étape de blanchiment et de désodorisation (voir PARTIE A.2) [GUNSTONE, 2013; HASENHUETTL, 2000].

La coloration verte de certaines huiles est indésirable car les rendant sensibles à la photooxydation. Elle a pour origine la chlorophylle et ses dérivés magnésiens libres. Les concentrations sont de quelques ppm dans quelques huiles non raffinées (dont l'huile de soja provenant de graines endommagées ou immatures et l'huile d'olive). La chlorophylle est moins sensible à la température que les caroténoïdes [GUNSTONE, 2013; HASENHUETTL, 2000].

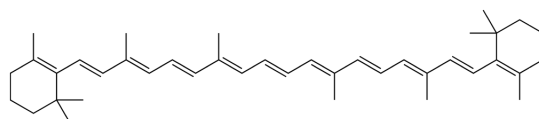


FIGURE 1.8 –  $\beta$ -carotène.

**Autres composés et contaminants mineurs** DENISE [1992] répertorie d'autres espèces chimiques communément retrouvées dans les huiles, mais en proportion mineure.

Les **sucres libres et glycolipides** sont des dérivés de glucides et sont essentiels à la biosynthèse du glycérol et des acides gras. En présence d'eau, ils forment une solution colloïdale ayant des propriétés émulsifiantes. Ces solutions précipitent facilement lors de la neutralisation chimique.

Les **cires** sont des esters d'acides gras et d'alcools comportant une longue chaîne carbonée qui précipitent dans les huiles vers 40°C, les rendant troubles et floconneuses. L'huile de tournesol en contient entre 50 et 1500 ppm. Elles cristallisent complètement lorsque la température passe sous les 6°C pendant plusieurs heures et peuvent être éliminées (étape du décirage).

Des **composés métalliques** liés à des molécules organiques, sont aussi présents dans l'huile non raffinée. Ils peuvent catalyser les réactions d'oxydation et sont retirés lors de la neutralisation chimique. Leur élimination est plus problématique en cas de raffinage physique.

Des **hydrocarbures**, autres que les caroténoïdes vus précédemment, peuvent être présents à l'image du squalène.

Les **arômes** sont des composés assez peu connus. Les composés sulfurés donnant une odeur et un goût caractéristiques à l'huile de colza non raffinée peuvent néanmoins être cités. Ils sont éliminés lors de la désodorisation.

Des **toxines naturelles** peuvent se trouver dans certaines huiles, comme le gossypol dans l'huile de coton, ou l'aflatoxine que l'on retrouve souvent dans l'huile d'arachide. Ces toxines sont éliminées lors de la neutralisation chimique.

Des **produits phytosanitaires** provenant des cultures des graines sont liposolubles et peuvent être retrouvés dans les huiles non raffinées. Les pesticides organophosphorés, comme le glyphosate, sont facilement hydrolysés lors de la neutralisation chimique. Quant aux organochlorés, dont la plupart sont interdits en UE, ils sont enlevés lors de la désodorisation.

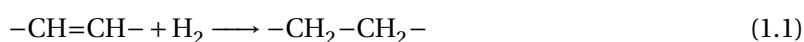
Les **hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)** sont des contaminants indésirables présents dans certaines huiles (de coco et de palme notamment), lorsque la matière première a été séchée en contact avec de la fumée.

Les procédés de production des huiles sont disponibles à l'ANNEXE A.1. Par la suite, elles passent par différentes étapes de raffinage éliminant un certain nombre de composés. L'objectif est de réduire leur capacité à rancir, d'améliorer leur aspect visuel voire olfactif ou/et d'éliminer les traces d'eau pouvant nuire à l'efficacité du catalyseur lors d'une hydrogénation potentielle (voir ANNEXE A.2).

### 1.1.2 Procédés d'hydrogénation des huiles végétales

Suite au raffinage, une huile donnée peut subir différentes transformations physico-chimiques modifiant ses propriétés physiques et/ou structurales, dont notamment une réaction d'hydrogénation. D'autres procédés existent comme l'interestérification, permettant le réarrangement des groupes acyles des acides gras entre différents TAG, ou le fractionnement à sec (*dry fractionation*) où certains TAG sont séparés en fonction de leur capacité à cristalliser dans l'huile à une température donnée [KELLENS et CALLIAUW, 2013]. Dans le cadre de ce travail, seule l'hydrogénation sera approfondie.

Le principe général de l'hydrogénation consiste à saturer les doubles liaisons carbone-carbone avec de l'hydrogène (voir ÉQUATION 1.1) en présence d'un catalyseur le plus souvent hétérogène. Les réacteurs d'hydrogénation sont donc des contacteurs triphasiques. En plus de la réaction de saturation, des réactions d'isomérisation ont lieu, modifiant les **insaturations** d'une configuration *cis* à une configuration *trans*. L'objectif du procédé est de maximiser l'hydrogénation des AGP tout en minimisant celle des AGM et les isomérisations *cis/trans*, c'est-à-dire d'optimiser la production d'AGM *cis*. Le choix du contacteur triphasique, du catalyseur et des conditions opératoires (pression et température) est donc crucial.

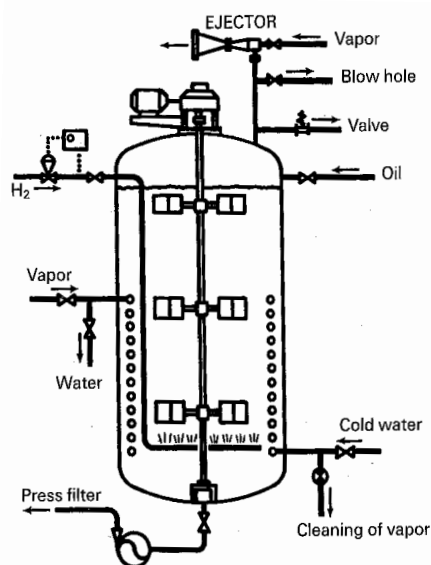


#### 1.1.2.1 Hydrogénation industrielle

À l'échelle industrielle, l'hydrogénation est le plus souvent un procédé discontinu (*batch*). Il est préférable que l'huile soit préalablement dégummée, neutralisée et séchée afin d'éviter tout empoisonnement du catalyseur (voir ANNEXE A.2), celui-ci étant sous forme de poudre et en suspension dans le liquide (réacteur de type *slurry*). KELLENS et CALLIAUW [2013], et en particulier FAUR [1992], font une description précise du procédé.

**Le réacteur** Le réacteur de type (semi-) *batch*, aussi appelé *dead-end*, est une cuve hermétique constituée d'un échangeur à serpentin et d'un agitateur à pales monté au-dessus d'un système de bullage pour l'hydrogène (voir FIGURE 1.9). Les pales de l'agitateur sont placées à différentes hauteurs le long de l'axe. La vitesse d'agitation doit permettre de garder le solide en suspension et de s'assurer que la surface spécifique d'échange entre le liquide et le gaz soit la plus grande possible, en dispersant les bulles. Cette vitesse est de l'ordre de 50-60 RPM pour un agitateur de 2,40 m de diamètre, l'objectif étant de diminuer les résistances externes au transfert de matière – du gaz au liquide et du liquide au solide. Les réacteurs ont un volume généralement de l'ordre de 20-30 m<sup>3</sup>. La réaction étant particulièrement exothermique (-130 kJ·mol<sup>-1</sup>) la surface d'échange du serpentin doit être de 4 à 5 m<sup>2</sup>/tonnes, soit environ de 100 m<sup>2</sup> pour un réacteur type.



FIGURE 1.9 – Réacteur *batch* d'hydrogénation industrielle [FAUR, 1992].

**La catalyseur** Pour des raisons de coûts, le catalyseur utilisé est très fréquemment à base de nickel. Ce dernier est imprégné par voie liquide sur un support inerte poreux, souvent de la terre diatomée, avant d'être séché à 450-500°C. Les particules de catalyseur sont composées entre 50 et 70% massique de nickel et ont une taille comprise entre 3 et 12  $\mu\text{m}$ . Cette taille doit permettre de réduire les résistances internes au transfert de matière au sein du catalyseur (condition clef pour la sélectivité) sans compromettre sa filtration en aval du réacteur. Les particules sont conditionnées dans de l'huile totalement hydrogénée afin d'éviter qu'elles ne s'oxydent pendant leur stockage. Elles sont ainsi libérées dans l'huile à hydrogéner dès que le réacteur est amené à température.

La concentration de catalyseur dans l'huile dépend du type d'huile, des conditions opératoires – pour un contrôle de la vitesse d'hydrogénation par la réaction chimique – et de l'objectif de l'hydrogénation – simple protection à l'oxydation ou fabrication de margarine. Le TABLEAU 1.4 montre des concentrations caractéristiques utilisées dans l'industrie pour l'hydrogénation de l'huile de soja.

**Conditions opératoires** Pour des raisons techniques, les réacteurs *batch* fonctionnent à une pression comprise entre 3 et 7 bar. Cette dernière est maintenue constante *via* l'alimentation en hydrogène. La température est, quant à elle, comprise entre 150 et 180°C, et dans certains cas elle atteint jusqu'à 220°C afin d'assurer des vitesses d'hydrogénation acceptables compte tenu de l'activité relativement faible du catalyseur à base de nickel (voir TABLEAU 1.4). L'influence des conditions opératoires est discutée dans la PARTIE 1.1.4. Il est admis que la production d'AGM et d'AGT augmente avec la température et baisse avec la pression [VELDSINK et collab., 1997]. Ainsi les conditions opératoires dans l'industrie (basses pressions, hautes températures) ont tendance à favoriser les AGM *trans*.

**Déroulement de l'hydrogénation** L'huile est introduite à une température de 50°C et occupe environ 70-80% du volume total du réacteur. Le catalyseur est ajouté et le réacteur est mis sous vide. L'huile est ensuite agitée et chauffée jusqu'à atteindre la température de consigne, puis l'hydrogène est introduit par l'intermédiaire du système de bullage, l'alimentation d'hydrogène étant ajustée afin de maintenir le ciel gazeux à la pression désirée. La vitesse de réaction (obtenue grâce au suivi de la consommation de  $\text{H}_2$ ) doit être comprise entre 0,5 et 3 unités d'IV par minute afin de contrôler la température. L'IV précis peut être notamment déduit grâce à la mesure de l'indice de réfraction des échantillons. Lorsque l'IV souhaité est atteint, la température est abaissée à 80-90°C et l'huile est filtrée avec l'aide de la pression du réacteur et d'une pompe. L'huile doit contenir

moins de 5 ppm, et idéalement moins de 1 ppm de nickel après filtration. Des résidus de nickel peuvent être retrouvés dans les produits finaux [DOHNALOVA et collab., 2017]. Le catalyseur peut être recyclé, cependant aucune information n'est disponible quant à sa potentielle réactivation.

TABLEAU 1.4 – Conditions caractéristiques pour l'obtention de produits hydrogénés (à partir d'huile de soja,  $IV_0=130$ )

	<i>Brush</i> <sup>†</sup>	Graisse	Margarine	Enrobage	Stéarine
IV final	115	75	70	75	<5
AGT (%)	15	30	50	65	-
AGS (%)	5	9	7	7	85
Température (°C)	170	150	210	210	220
Pression (bar)	2	3	2	3	7
Temps (min)	30	60	60	60	150-300
Ni (ppm)	50	100	100	500-1000	500-1500

<sup>†</sup> Abaissement léger de l'indice d'iode afin de réduire sa capacité à rancir.

Source : KELLENS et CALLIAUW [2013]

L'hydrogénation discontinue avec catalyseur en suspension (*slurry*) traditionnellement mise en oeuvre dans l'industrie offre l'avantage d'être une technologie simple et flexible. Elle présente, néanmoins, les inconvénients suivants :

- Utilisation d'un catalyseur au nickel peu sélectif.
- Impossibilité de travailler à des pressions supérieures à 7 bar, principalement pour des raisons techniques.
- Faible contrôle de la température.
- Transfert gaz-liquide limité.
- Traces de catalyseur dans l'huile après filtration.

D'autres types réacteurs existent à l'échelle industrielle, comme les réacteurs à recirculation où la suspension est dispersée par une buse. Ce type de réacteur a l'avantage de ne pas nécessiter un agitateur mécanique, mais la vitesse d'hydrogénation est plus faible qu'en réacteur *dead-end*. CARGILL a développé le procédé LOSATRA<sup>®</sup> à haute pression et basse température (6-16 bar et 40-50°C) permettant de réduire le contenu d'AGT à moins de 5% avec de l'huile de soja (pour un IV égale à 100). L'inconvénient de ce réacteur est aussi une faible vitesse de réaction et une concentration importante de catalyseur ([Ni] supérieure à 1500 ppm) [KELLENS et CALLIAUW, 2013; VAN TOOR et collab., 2003].

### 1.1.2.2 Réacteurs innovants pour l'hydrogénation d'huile végétale à l'échelle pilote

La majorité des hydrogénations effectuées en laboratoire est réalisée en autoclave de petits volumes (50-200 mL) où les conditions d'agitation permettent de réduire les résistances aux transferts de matière dits *externes*, c'est-à-dire du gaz vers le liquide, pour l'hydrogène, et du liquide vers le catalyseur solide, pour l'hydrogène et les triglycérides. De telles conditions ne sont pas applicables aux réacteurs de grandes tailles communément utilisés en industrie, les résistances aux transferts de matière ayant ainsi des conséquences sur la sélectivité et les temps de séjour. À l'image de ce travail sur les réacteurs monolithes, des recherches ont donc été menées pour trouver un contacteur triphasique adéquat pour l'hydrogénation des huiles végétales.

**Utilisation d'ultrasons** MOULTON et collab. [1983] ont comparé la vitesse d'hydrogénation d'huile de soja en présence d'un catalyseur à base de nickel ou de cuivre avec ou sans l'application d'ultrasons. L'huile mélangée à un des deux catalyseurs est chauffée, puis mise en contact avec

l'hydrogène – *via* une jonction en T – avant de rentrer dans une cellule à ultrasons (550 W à 20 kHz, 9 s de temps de séjour). Par la suite, le mélange passe éventuellement dans un tube de 3,60 m de long (temps de séjour compris entre 4 et 8 min) chauffé entre 180 et 200°C. Le rapport du débit volumique du gaz par rapport à celui de réacteur *slurry* est compris entre 0,5 et 2, et la pression entre 9 et 35 bar. Les auteurs rapportent des vitesses de réaction nettement plus grandes en présence d'ultrasons (d'un facteur 40); néanmoins les conditions opératoires n'ont pas été strictement équivalentes – en particulier la température et le débit liquide – entre les cas avec et sans ultrason.

Ainsi, MOULTON et collab. [1987] réitèrent l'expérience avec seulement un catalyseur à base de nickel : une suspension d'huile de soja et de catalyseur passe à travers la cellule à ultrasons décrite précédemment une ou plusieurs fois. L'expérience est aussi faite sans ultrason et comparée à des expériences en autoclave (*batch*) à indice d'iode équivalent. Les auteurs rapportent que la vitesse de réaction sous ultrasons est accélérée de 50% par rapport aux conditions silencieuses, et par un facteur vingt en comparaison à celle mesurée en réacteur agité discontinu. Une telle différence entre les configurations *batch* et continue semble étonnante : elle est peut-être due à une incertitude de mesure de la température de la cellule, et/ou une sous-estimation du temps de séjour – la réaction se poursuivant en sortie de chambre.

WAN et collab. [1992] ont, quant à eux, réalisé des hydrogénations avec et sans ultrason (375 W et 20 kHz) à 170°C, en présence de 50 ppm de nickel. Dans le cas avec ultrasons, la suspension est confinée dans deux cellules distinctes (avec ou sans chicanes) ayant des volumes respectifs de 75 et 100 mL. Plusieurs expériences sont menées entre 4 et 7 bar de pression d'hydrogène, et l'indice d'iode est relevé au bout de 20 min. Des hydrogénations en autoclave (sans ultrason) et aux mêmes conditions servent de référence. L'effet des ultrasons tend à augmenter avec la pression opératoire, et il est par ailleurs accentué en présence de chicanes. Comparé au cas de référence, l'hydrogénation avec ultrasons est jusqu'à 5 fois plus rapide (la vitesse moyenne étant évaluée par l'écart entre les indices d'iode mesurés avant et à la fin de l'expérience, après 20 min de réaction). Cet écart est peut-être accentué par la faible vitesse d'agitation utilisée (600 RPM) dans le cas de référence.

Finalement, BARTSCH [1995] a examiné l'effet des ultrasons sur le coefficient volumétrique de transfert de matière gaz-liquide,  $k_L a$ , pour l'hydrogénation de l'huile de soja. Plusieurs essais ont été effectués dans un réacteur cylindrique (4,6 cm de diamètre et 85 cm de haut) avec ou sans ultrason. L'hydrogène est injecté au travers d'un fritté au milieu du réacteur, et des ultrasons à 230 kHz sont émis depuis le fond du réacteur (système de type CUP HORN), aucun système d'agitation mécanique n'étant présent. La température des essais n'est pas précisée, de même que la pression, mais cette dernière peut être supposée proche de la pression atmosphérique (réacteur en verre). Pour une réaction supposée d'ordre 1 par rapport à  $H_2$ , il est ainsi possible de déterminer le  $k_L a$  grâce à l'utilisation de différentes concentrations de catalyseur. Les auteurs obtiennent ainsi des valeurs respectives de  $k_L a$  de 0,13 et 0,17  $s^{-1}$  pour les cas sans et avec ultrasons, soit 36% d'augmentation dus aux effets convectifs de ces derniers.

**Réacteurs à membranes** VELDSINK [2001] a évalué les performances d'un réacteur à membranes pour l'hydrogénation d'huile de tournesol. Les membranes sont imprégnées de palladium (Pd), sur moins de 3  $\mu m$  d'épaisseur, afin d'éviter toute résistance au transfert de matière interne. Dans ce cas d'étude, l'huile et l'hydrogène circulent de part et d'autre d'une membrane faite de zircon (diamètre de pores de 20 nm). Les modules membranaires, sous forme de tubes, sont insérés dans une calandre. L'huile circule en circuit fermé entre l'intérieur des tubes et une cuve agitée. L'hydrogène est maintenu à pression constante au sein de la calandre, à l'extérieur des tubes. Les hydrogénations sont réalisées entre 3 et 5 bar et entre 74 et 86°C. L'hydrogénation des AGP est significativement plus rapide que celles des AGM (jusqu'à 12 fois à 86°C), mais les temps de réaction sont longs (plusieurs jours). L'influence de la pression sur l'intervalle 3-5 bar est négligeable. La production d'AGT est, quant à elle, équivalente à celle d'un réacteur agité discontinu. L'auteur note aussi une désactivation importante du catalyseur.

**FRITSCH et BENGTON** [2006] ont également utilisé des membranes poreuses pour l'hydrogénation d'huile de tournesol. Ici, l'huile passe à travers une membrane moulée à partir de polyéthersulfone ou polyamide-imide sur laquelle est déposée de l'alumine (diamètre de pores non précisé) imprégnée de platine (Pt). L'huile circule en circuit fermé entre une cuve agitée à 4 bar - 100°C et au travers de la membrane qui joue, ici, le rôle de support fixe pour le catalyseur. L'effet de la teneur en métal actif est étudié. La membrane renfermant le plus de Pt (0,87 contre 0,07 g/m<sup>2</sup>) est la plus active, mais conduit à plus d'AGT (15% contre 5% à IV égal à 116). La concentration en AGS reste équivalente dans les deux cas. Lorsque la réaction est arrêtée au bout de 8 h à IV égal à 90 pour la membrane la plus chargée en catalyseur, la concentration d'AGP est passée de 60 à 25%, celle d'AGS de 4 à 10% et la teneur finale en AGT est de 25%. Ces résultats sont comparables à ceux observés en autoclave.

Finalement, **SCHMIDT et SCHOMÄCKER** [2007] proposent d'hydrogéner un mélange d'huile de tournesol et de *n*-heptane (5% volumique d'huile) grâce à des membranes d'alumine (diamètre de pores de 3 µm) imprégnées de Pd ou de Pt. Une calandre, contenant les membranes, est connectée à une cuve agitée sous pression d'hydrogène. Ainsi, l'huile circule en circuit fermé entre les membranes qu'elle traverse, et la cuve, où elle est saturée en H<sub>2</sub>. Les membranes ont aussi ici le rôle de support catalytique. Les conditions opératoires sont comprises entre 5 et 20 bar, et 50 et 80°C. Les auteurs remarquent un effet notable de la pression sur la production d'AGS mais, étonnement, une faible influence sur la production d'AGT. Par ailleurs, les membranes imprégnées au palladium ont une meilleure sélectivité vis-à-vis des AGM, mais elles favorisent les AGT. Les auteurs, finalement, comparent les résultats des expériences avec membranes à des hydrogénations obtenues en autoclave agité discontinu (RAD). Ils observent une production d'AGS plus importante dans le cas du RAD (45% contre 10-15% dans la configuration précédente à IV égal à 80), mais la tendance est inversée pour les AGT (12% contre 30-45%, toujours à IV égal à 80). Ils en concluent que la disponibilité de l'hydrogène est moindre dans le réacteur à membrane que dans l'autoclave agité.

**Lits fixes** **MACHER et collab.** [1999] ont étudié l'hydrogénation d'esters méthyliques d'acide gras (EMAG) provenant d'huile de colza, dilués dans du propane en conditions supercritiques. La réaction est opérée dans un lit fixe contenant des billes de Pd (3% massique) sur aminopolysiloxane, de diamètre compris entre 0,5 et 1 mm. Le réacteur fait 2,1 mm de diamètre et 50 mm de long, la hauteur du lit de catalyseur étant ajustée entre 2 et 20 mm. Les conditions opératoires sont de 1,3 à 4,7 bar de pression partielle d'hydrogène (pour 100 bar de pression totale) et de 48 à 152°C. Le temps de séjour est compris entre 60 et 664 ms. À 92°C, 4 bar d'hydrogène et 400 ms de temps de séjour, les auteurs obtiennent une concentration de 3,8% d'AGT pour un IV égal à 70, ce qui est remarquable. Aucune information est néanmoins donnée concernant la distribution en AGP, AGM et AGS. Par ailleurs, les auteurs indiquent que la concentration en AGT augmente avec la température et diminue avec la pression, en accord avec ce qui est traditionnellement observé en autoclave.

**SIMAKOVA et collab.** [2008] ont hydrogéné différentes huiles avec un catalyseur à base de Pd sur nanocomposite de carbone (Pd/C). Il se présente sous forme de billes imprégnées de métal actif sur une faible épaisseur (catalyseur de type coquille d'oeuf ou *egg-shell*). Le support est composé d'un matériau carboné appelé *Sibunit*, alliant les avantages du graphite (stabilité chimique) et du charbon actif (capacité d'adsorption et grande surface spécifique). Le catalyseur est chargé en Pd de 0,5 à 1% massique. Les hydrogénations sont réalisées en lit fixe (24 mm de diamètre, 583 mm de long) pour la gamme de température 146-225°C et une pression jusqu'à 8 bar. Les débits sont de 10 g·h<sup>-1</sup> d'huile et de 12 L·h<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>. Différentes tailles de billes sont utilisées (1,5, 2-3 et 4-6 mm). En parallèle, des expériences sont menées en réacteur agité à 98-200°C et entre 1 et 10 bar d'hydrogène, avec ce même catalyseur Pd/C. Celui-ci permet de conserver le ratio *cis/trans* constant sur la plage de température comprise en 170 et 200°C, et d'obtenir une sélectivité intéressante vers les AGM en lit fixe pour l'huile de tournesol.

**Monolithe** [BOGER et collab. \[2004\]](#) ont étudié l'hydrogénation d'huile végétale en réacteur agité, mais en utilisant à la fois du catalyseur en suspension et un catalyseur de type monolithe. Pour ce faire, ils ont fixé sur l'agitateur à auto-induction de gaz le catalyseur structuré. Le monolithe en cordiérite est revêtu d'un *washcoat* renfermant entre 12 et 15% massique de Pd. L'huile considérée dans cette étude est de l'huile de soja, et les conditions opératoires sont comprises entre 80 et 160°C, et 9 et 21 bar. Les deux types d'hydrogénation (avec catalyseur en suspension et structuré) produisent autant de composés *trans*, jusqu'à un **IV** égal à 90, puis la sélectivité devient meilleure avec le monolithe (qui produit moins d'**AGT** que la poudre). La concentration en **AGS** est également plus élevée avec la suspension, et la tendance inverse est observée pour la concentration d'**AGM**. Comme dans les études antérieures, les hautes températures et basses pressions tendent à favoriser la production de monoènes *trans*. Par ailleurs, les auteurs remarquent une dépendance de la vitesse de réaction à la racine carrée de la pression. Finalement, en recyclage, le catalyseur monolithe se désactive d'abord rapidement (avec une perte d'activité de l'ordre de 55% entre les deux premières hydrogénations), puis son activité semble se stabiliser sur les cycles suivants.

Cet état de l'art sur les réacteurs d'hydrogénation d'huiles végétales a mis en avant les efforts de recherche déployés pour améliorer la technologie traditionnelle de réacteur *batch slurry*, qui souffre d'une productivité et surtout d'une sélectivité limitées, liées non seulement au mode de fonctionnement discontinu, mais aussi à la présence de limitations au transfert de matière – voire de chaleur – en conditions industrielles. Plusieurs améliorations possibles ont été ainsi proposées à cet effet, mais elles restent pour l'instant restreintes à l'échelle du laboratoire :

- L'application d'ultrasons permet une augmentation des vitesses de réaction ; cependant les mécanismes sous-jacents sont peu discutés. Par ailleurs, les sélectivités en acide gras ne sont pas examinées.
- L'usage de membranes est souvent restreint à un rôle de support poreux du catalyseur et le réacteur à membranes n'exhibe pas d'avantage clair comparé au réacteur *slurry* (si ce n'est l'immobilisation efficace du catalyseur).
- L'hydrogénation en lit fixe d'**EMAG** dilués dans du propane en conditions supercritiques donne des résultats particulièrement intéressants concernant le production d'**AGT**. Aucune information n'est cependant disponible concernant la production des autres acides gras.
- Des conclusions assez proches sont faites de l'utilisation de blocs monolithes. La sélectivité pour les **AGM cis** semble être meilleure dans cette configuration par rapport au réacteur *slurry*.

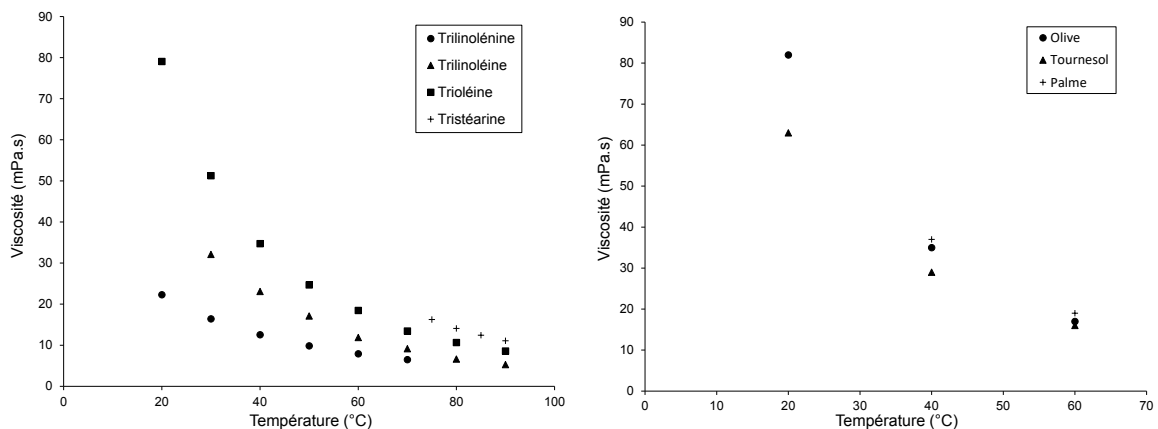
### 1.1.3 Propriétés physico-chimiques des huiles

#### 1.1.3.1 Viscosité

Les corps gras purs et leurs mélanges ont un comportement rhéologique newtonien dès qu'ils sont portés à une température significativement supérieure à leur point de fusion [[TIMMS, 1985](#)]. Par ailleurs, leur viscosité tend à diminuer en augmentant la température et leur taux d'insaturations [[TIMMS, 1985](#)].

De nombreuses données sont disponibles dans la littérature concernant la viscosité de corps purs (dont les acides gras et les **TAG**), de mélanges binaires d'acides gras ou de **TAG** purs et d'huiles. Ces données sont répertoriées dans le [TABLEAU 1.5](#). La [FIGURE 1.10a](#) montre l'évolution de la viscosité en fonction de la température pour des **TAG** purs : trilinoléine, trilinoléine, trioléine et tristéarine, composés respectivement de trois C18:3, C18:2, C18:1 et C18:0. Comme mentionné plus haut, le taux d'insaturations a un effet significatif sur la viscosité. Par ailleurs, il est remarqué que le point de fusion élevé de la tristéarine ne permet d'avoir des données de viscosité que pour des températures supérieures à 70°C. De façon similaire, la [FIGURE 1.10b](#) donne un aperçu de la viscosité caractéristique des huiles de tournesol, d'olive et de palme, qui sont respectivement plutôt riches en **AGP**, **AGM** et **AGS**.

TOPALLAR et collab. [1995] ont étudié la viscosité et la composition d'une huile de tournesol avant et après hydrogénation partielle. Les valeurs de viscosité données semblent être étonnamment faibles pour des températures comprises entre 25 et 50°C par rapport aux valeurs classiquement trouvées dans la littérature [HASENHUETTL, 2000; HAYNES, 2014]. L'hydrogénation partielle de l'huile (37% des insaturations hydrogénées) produit une augmentation relative de la viscosité comprise entre 55 à 72% sur cette plage de températures. De la même manière, HAIGHTON et collab. [1972] ont examiné la viscosité de douze huiles végétales dont trois hydrogénées, à savoir huile de soja, de coton et de colza. Pour des avancements compris entre 22 et 35%, leur viscosité a augmenté de 20% en moyenne. MORRISON et ROBERTSON [1978] ont comparé la viscosité d'une huile de tournesol classique et d'une huile de tournesol oléique avant et après hydrogénation à 70°C. Pour des avancements respectifs de 10 et 3,1%, leur viscosité a augmenté de 15 et 3,6%.



(a) Viscosités de TAG purs [CERIANI et collab., 2007; RABELO et collab., 2000; VALERI et MEIRELLES, 1997]

(b) Viscosités caractéristiques d'huiles végétales [THOMAS et collab., 2000]

FIGURE 1.10 – Evolution avec la température de la viscosité de TAG purs et d'huiles végétales.

En outre, plusieurs auteurs ont proposé des équations pour modéliser l'évolution de la viscosité des corps gras en fonction de la température, voire de la composition pour les mélanges (comme les huiles). L'équation d'ANDRADE, analogue à l'équation d'ARRHENIUS pour les constantes cinétiques, permet de représenter classiquement la viscosité comme une fonction variant exponentiellement avec l'inverse de la température  $T$  – voir ÉQUATION 1.2, où  $\mu_L$  est la viscosité dynamique et  $A$  et  $B$  des constantes optimisées pour le corps gras étudié.

$$\ln \mu_L = A + \frac{B}{T} \quad (1.2)$$

Une équation équivalente est aussi disponible pour la viscosité cinématique,  $\nu_L$  [VALERI et MEIRELLES, 1997]. La relation entre  $\mu$ ,  $\nu$  et  $\rho$ , la masse volumique du fluide, est rappelée par l'ÉQUATION 1.3. L'équation de RACKETT (explicitée par la suite) permet de déterminer la masse volumique et ainsi de convertir une viscosité cinématique en viscosité dynamique – et inversement.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (1.3)$$

Différentes formes de l'équation d'ANDRADE ont ainsi été proposées par NOUREDDINI et collab. [1992a], HAIGHTON et collab. [1972], TORO-VAZQUEZ et INFANTE-GUERRERO [1993] ou encore VALERI et MEIRELLES [1997] et sont répertoriées dans le TABLEAU 1.6. FASINA et collab. [2006] comparent différentes équations décrivant l'évolution de la viscosité d'huile végétale en fonction de la température et recommandent l'équation dite de WILLIAMS-LANDEL-FERRY (voir TABLEAU 1.6).

Une approche différente proposée par COUPLAND et McCLEMENTS [1997] permet d'estimer les propriétés physico-chimiques, dont la viscosité, à différentes températures à partir d'une me-

TABLEAU 1.5 – Données sur la viscosité des corps gras

Corps gras	Températures	Points	Référence
Acides gras purs	de 23,9 à 121,1°C	49	NOUREDDINI et collab. [1992a]
Acides gras purs	de 30 à 90°C	39	VALERI et MEIRELLES [1997]
Binaires d'acides gras	de 40 à 90°C	78	VALERI et MEIRELLES [1997]
Triglycérides purs	de 40 à 85°C	24	JOGLEKAR et WATSON [1930]
Triglycérides purs	70°C	8	THOMAS et collab. [2000]
Triglycérides purs	de 20 à 90°C	24	VALERI et MEIRELLES [1997]
Binaires de triglycérides	de 70 à 90°C	51	VALERI et MEIRELLES [1997]
Trilinoléine	de 30 à 90°C	7	RABELO et collab. [2000]
Trilinoléine	de 20 à 70°C	7	CERIANI et collab. [2007]
Huiles végétales	de 23,9 à 110°C	48	NOUREDDINI et collab. [1992a]
Huiles végétales	de 20 à 50°C	38	HAYNES [2014]
Huiles végétales	de 20 à 50°C	50	THOMAS et collab. [2000]
Huiles végétales	de 170 à 190°C	9	MILLER et collab. [1994]
Huiles végétales	de 25 à 65°C	49	GUPTA et collab. [2007]
Huile de colza	de 20 à 90°C	8	RABELO et collab. [2000]
Huile de maïs	de 100 à 200°C	9	SILVA et SINGH [1995]
Huile de tournesol <sup>†</sup>	de 25 à 50°C	12	TOPALLAR et collab. [1995]
Huile de tournesol <sup>†</sup>	70°C	4	MORRISON et ROBERTSON [1978]
Huiles végétales <sup>†</sup>	de 20 à 60°C	32	HAIGHTON et collab. [1972]

<sup>†</sup> Dont huiles hydrogénées.

sure à 20°C et de spectres de vitesse et d'atténuation d'ultrasons.

D'autres auteurs proposent des modèles permettant de prédire la viscosité de mélanges de corps gras, dont les huiles, connaissant leur composition. Ainsi, EITEMAN et GOODRUM [1994] proposent d'évaluer la viscosité d'un mélange de TAG,  $\mu_{L,Mix}$ , connaissant la viscosité des TAG le composant et leur fraction molaire  $x_i$  (voir TABLEAU 1.6). De la même manière, AZIAN et collab. [2001] ont mesuré la viscosité cinématique de sept TAG purs différents, chaque TAG étant lui-même composé de trois acides gras identiques. Sur la base de ces données et de l'équation disponible dans le TABLEAU 1.6, il a été possible d'obtenir la viscosité de TAG hétérogènes (composés de trois acides gras différents), de mélanges binaires de TAG hétérogènes et même d'huiles dont la composition précise en TAG était connue.

VALERI et MEIRELLES [1997] prédisent la viscosité cinématique de mélanges binaires (acides gras ou TAG) à l'aide d'une équation du troisième ordre proposée par MCALLISTER [1960], connaissant préalablement la viscosité des composants purs et leur masse molaire.

FASINA et collab. [2006] lient la viscosité d'une huile donnée à sa fraction massique d'AGM ou d'AGP,  $y$  (voir TABLEAU 1.6,  $R$  étant la constante des gaz parfaits).

GUPTA et collab. [2007] déterminent la viscosité de six huiles avec une équation ne nécessitant qu'une mesure à une température de référence, les paramètres  $A$  et  $B$  étant constants quelle que soit l'huile. L'équation est également décrite dans le TABLEAU 1.6.

RABELO et collab. [2000] proposent dans un premier temps un modèle pour décrire la viscosité des acides gras et TAG purs en fonction de la température. Contrairement aux modèles précédents où chaque corps a son propre jeu de paramètres, les auteurs généralisent leur modèle par l'intermédiaire des variables  $a$ ,  $b$  et  $c$ , qui sont fonctions du nombre de carbones et d'insaturations du corps en question (voir TABLEAU 1.6). Par la suite, les auteurs étendent leur modèle aux mélanges grâce à un modèle à contribution de groupes, UNIMOD, proche de la méthode UNIFAC. L'équation générale du modèle est donnée dans le TABLEAU 1.6, où  $n$  est le nombre de constituants, et  $\xi_i^C$  et  $\xi_i^R$  sont des paramètres attribués au constituant  $i$ , non explicités ici.

Un autre modèle à contributions de groupes a été développé par [CERIANI et collab. \[2007\]](#). Ce dernier s'applique aux corps gras purs appartenant à une des classes suivantes : acides gras, esters, alcools ou TAG. La molécule étudiée est découpée en sept groupes fonctionnels  $k$ , la viscosité est ainsi prédite en fonction de la classe de la molécule, du nombre respectif de groupes fonctionnels ( $N_k$ ), de la masse molaire  $M$  et de la température grâce à l'équation fournie dans le TABLEAU 1.6. Cette équation est fonction de 70 paramètres optimisés sur la base de 763 points expérimentaux. Le modèle est particulièrement précis pour les acides gras et les TAG purs avec un écart relatif moyen de l'ordre de 5% (sur la base des données du TABLEAU 1.5). [CERIANI et collab. \[2007\]](#) étendent, par la suite, le domaine d'application de leur modèle aux huiles végétales, tout en gardant les paramètres précédemment obtenus. Connaissant la composition en acides gras de l'huile étudiée, [CERIANI et collab. \[2007\]](#) déterminent un TAG caractéristique de l'huile, appelé TAG équivalent, les groupes fonctionnels de ce TAG étant utilisés pour déterminer la viscosité. Cette extension du modèle est appliquée aux données disponibles dans le TABLEAU 1.5<sup>5</sup> et les résultats sont plus imprécis que dans le cas des corps purs, avec des écarts relatifs compris entre 3 et 32%.

Ce dernier modèle est repris et modifié au CHAPITRE 2, afin de prédire (avec plus de précision) l'évolution de la viscosité des huiles végétales au cours de l'hydrogénation.

### 1.1.3.2 Densité

La densité des corps gras tend à augmenter avec leur masse moléculaire et leur degré de saturation [[THOMAS et collab., 2000](#)]. Des masses volumiques d'acides gras purs sont données par [NOUREDDINI et collab. \[1992b\]](#). Concernant les huiles végétales, la grande majorité ont une densité comprise entre 0,900 et 0,920 g·cm<sup>-3</sup> à 25°C [[THOMAS et collab., 2000](#)]. [TOPALLAR et collab. \[1995\]](#) ont comparé la densité (entre 20 et 50°C) d'une huile de tournesol avant et après hydrogénation (37% des doubles liaisons hydrogénées) et ils ont remarqué une très légère augmentation (de l'ordre de 1%).

Plusieurs auteurs ont proposé des corrélations pour prédire la densité d'un mélange de corps gras. Ainsi, à température donnée, [EITEMAN et GOODRUM \[1994\]](#) considèrent un mélange binaire de TAG ayant une faible masse molaire comme idéal et proposent l'ÉQUATION 1.4. Par la suite, [VALERI et MEIRELLES \[1997\]](#) ont modifié cette équation pour tenir compte des différences de masse molaire entre les différents composés,  $M_i$  ( $M_{Mix}$  étant la masse molaire du mélange (voir ÉQUATION (1.5)).

$$\rho_{Mix} = \sum_i x_i \rho_i \quad (1.4)$$

$$\frac{M_{Mix}}{\rho_{Mix}} = \frac{x_1 M_1}{\rho_1} + \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad (1.5)$$

Où  $M_{Mix} = \sum_i x_i M_i$ .

La densité des corps gras diminue quasi-linéairement avec la température [[THOMAS et collab., 2000](#)], néanmoins [NOUREDDINI et collab. \[1992b\]](#) proposent d'utiliser l'équation plus complexe de RACKETT pour les corps purs. Par la suite, [HALVORSEN et collab. \[1993\]](#) y ajouteront un terme correctif, noté  $F_C$ , pour qu'elle soit applicable aux huiles végétales, connaissant leur composition en acides gras (voir ÉQUATION (1.6)).

$$\rho_{huile} = M_{huile} \left[ R \sum_i \left( \frac{x_i T_{C,i}}{P_{C,i}} \right) \left( \sum_i x_i Z_{RA,i} \right)^{1 + \left( 1 - \frac{T}{T_{C,mix}} \right)^{2/7}} \right]^{-1} + F_C \quad (1.6)$$

5. Pour les huiles dont la composition n'est pas directement donnée, elle est considérée comme caractéristique et est déduite de [THOMAS et collab. \[2000\]](#) ou [HASENHUETTL \[2000\]](#).



TABLEAU 1.6 – Récapitulatif des équations modélisant la viscosité de corps gras purs et de leurs mélanges

Référence	Fonction de T	Fonction de la composition	Fonction de T et de la composition
NOUREDDINI et collab. [1992a]	$\ln \mu_L = A + \frac{B}{T} + CT$	-	-
HAIGHTON et collab. [1972]	$\log_{10} \mu_L = A + \frac{B}{T^3}$	-	-
†	$\ln \mu_L = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2}$	-	-
VALERI et MEIRELLES [1997]	$\ln \mu_L = A + \frac{B}{T+C} + DT + \frac{E}{T^2}$	Équation de McALLISTER [1960]	-
FASINA et collab. [2006]	$\ln \mu_L = \frac{AT}{B+T}$	-	$\mu_L = A \exp \frac{B}{RT} + y \exp \frac{C}{RT}$
EITEMAN et GOODRUM [1994]	-	$\mu_{L,Mix}^{1/2} = \sum x_i \mu_{L,i}^{1/2}$	-
AZIAN et collab. [2001]	-	$\ln v_{L,Mix} = \sum x_i \ln v_i$	-
RABELO et collab. [2000]	$\ln \mu_L = a + \frac{b}{T-c}$	-	$\ln v_L = \sum_{i=1}^n \xi_i^C + \xi_i^R$
GUPTA et collab. [2007]	$\ln \frac{\mu_L}{\mu_{L,ref}} = A \frac{T_{ref}}{T} + B$	-	-
CERIANI et collab. [2007]	$\ln \mu_L = \sum_k N_k \left( A_{1k} + \frac{B_{1k}}{T} - C_{1k} \ln T - D_{1k} T \right)$ $+ M \left[ \sum_k N_k \left( A_{2k} + \frac{B_{2k}}{T} - C_{2k} \ln T - D_{2k} T \right) \right] + Q$	-	-

† : TORO-VAZQUEZ et INFANTE-GUERRERO [1993]

$T_{C,i}$  et  $P_{C,i}$  sont respectivement la température et la pression critiques de l'acide gras  $i$  composant l'huile. L'obtention de  $T_{C,Mix}$  est directe :  $T_{C,Mix} = \sum_i x_i T_{C,i}$ .  $Z_{RA,i}$  est le paramètre dit de RACKETT, unique pour chaque acide gras. Enfin,  $F_C$  est un terme correctif fonction de la masse molaire de l'huile,  $M_{huile}$ .

L'équation de RACKETT permet, entre autre, de retrouver les masses volumiques mesurées par TOPALLAR et collab. [1995] avec un écart relatif inférieur à 5%.

### 1.1.3.3 Tension de surface

Des données sur la tension de surface sont disponibles dans la littérature, notamment pour les TAG purs homogènes (composés de trois acides gras identiques) et hétérogènes (composés d'au moins un acide gras différent des autres) [DIAZ TOVAR, 2011; JASPER, 1972].

Des modèles ont été développés pour prédire la tension de surface des corps purs. FISHER [1998] propose, notamment, une corrélation entre la tension de surface,  $\sigma_L$ , et la viscosité (voir ÉQUATION (1.7)), où  $k$  est une constante) mais elle n'a été validée qu'avec un composé.

$$\mu_L^k = A\sigma_L + B \quad (1.7)$$

DIAZ TOVAR [2011] établit un modèle à contribution de groupes, à l'image de CERIANI et collab. [2007] pour la viscosité, traduisant une dépendance linéaire à la température (voir ÉQUATION (1.8)).

$$\sigma_L = \sum_k N_k (A_{1k} + B_{1k}T) + M \left[ \sum_k N_k (A_{2k} + B_{2k}T) \right] + Q \quad (1.8)$$

Ce dernier modèle est particulièrement satisfaisant pour prédire les données de la CAPEC LIPID DATABASE disponible dans la thèse de DIAZ TOVAR [2011], avec un écart relatif inférieur à 3% pour un total de 62 points.

Aucune donnée pour les huiles végétales n'a été trouvée, néanmoins BARTSCH [1995] définit une relation décrivant elle aussi une évolution linéaire de la tension de surface de l'huile de soja pour une température comprise entre 100 et 180°C (voir ÉQUATION (1.9)), où  $\sigma$  est en  $N \cdot m^{-1}$  et  $T$  en degrés Celsius).

$$\sigma_L = 36,1 - 0,0571T \quad (1.9)$$

Il est cependant difficile d'étendre ce modèle à d'autres huiles végétales, voire aux huiles hydrogénées, sans données complémentaires.

### 1.1.3.4 Solubilité de l'hydrogène dans les huiles végétales

La solubilité de l'hydrogène dans les huiles végétales tend à augmenter avec la température et avec la pression (en accord avec la loi de HENRY). Le TABLEAU 1.7 présente les différentes données disponibles dans la littérature. VIBRANS [1935] et ANDERSSON et collab. [1974] ont étudié la solubilité de l'hydrogène dans l'huile de coton avant et après hydrogénation (IV passant de 109 à 37) : ils concluent que le degré de saturation de l'huile a peu d'effet sur la solubilité de  $H_2$ .

Par la suite, des corrélations ont été proposées pour prédire la solubilité de l'hydrogène,  $c_{H_2}^*$ , en fonction de la pression,  $P_{H_2}$ , et de la température. ANDERSSON et collab. [1974] établissent une équation traduisant une dépendance linéaire à la pression et à la température, sur une plage comprise entre 130 et 190°C et 1 et 10 bar (voir ÉQUATION (1.10)). WISNIAK et ALBRIGHT [1961] proposent une équation du second ordre par rapport à la pression et la température sur des gammes de températures et de pressions respectivement comprises entre 50 et 140°C et 10 et 100 bar (voir ÉQUATION (1.11)).

$$c_{H_2}^* = (2,088 \times 10^3 + 12,949T) \times 10^{-6} P_{H_2} \quad (1.10)$$

TABLEAU 1.7 – Données sur la solubilité de l'hydrogène dans des huiles végétales

Huiles	Températures	Pressions	Points	Référence
Maïs et coton <sup>†</sup>	de 25 et 45°C	1 bar	5	VIBRANS [1935]
Coton	40°C	1 bar	1	SCHAFFER et HALLER [1943]
Coton	de 51,7 à 140 °C	de 10,3 à 103 bar	15	WISNIAK et ALBRIGHT [1961]
Coton <sup>†</sup>	de 25 à 190°C	de 1 à 9,7 bar	33	ANDERSSON et collab. [1974]
Soja	de 60 à 90°C	1 bar	3	GANGULI et BERG [1978]

<sup>†</sup> Huile de coton hydrogénée et non hydrogénée.

$$c_{\text{H}_2}^* = -3,270 \times 10^{-3} + 1,768 \times 10^{-3} P_{\text{H}_2} + 1,797 \times 10^{-5} P_{\text{H}_2} T - 6,189 \times 10^{-8} P_{\text{H}_2} T^2 - 2,744 \times 10^{-6} P_{\text{H}_2}^2 \quad (1.11)$$

Avec  $c_{\text{H}_2}^*$  en mol · kg<sup>-1</sup>, T en degrés Celsius, et P<sub>H<sub>2</sub></sub> en bar.

FILLION et MORSI [2000] mettent en avant une évolution conforme à la loi de HENRY, et donc une dépendance linéaire de la solubilité à la pression. La constante de Henry, H<sub>e</sub>, suit quant à elle une loi similaire à celle de VAN'T HOFF comme le montre l'ÉQUATION (1.12).

$$c_{\text{H}_2}^* = H_e P_{\text{H}_2} = H_0 e^{\frac{-\Delta E}{RT}} P_{\text{H}_2} \quad (1.12)$$

La solubilité  $c_{\text{H}_2}^*$  est ici en mol · m<sup>-3</sup> et T en K. FILLION et collab. [2002] estiment, pour l'huile de soja, H<sub>0</sub> égale à 11,3 bar · m<sup>3</sup> · mol<sup>-1</sup> et ΔE à 5000 J · mol<sup>-1</sup>.

La FIGURE 1.11 compare les prédictions des ÉQUATIONS (1.10), (1.11) et (1.12) pour des températures égales à 100, 130 et 160°C et une pression d'hydrogène comprise entre 1 et 30 bar. Une nette différence entre les prédictions des corrélations de ANDERSSON et collab. [1974] et WISNIAK et ALBRIGHT [1961] est notée, celle de FILLION et MORSI [2000] donnant, quant à elle, des résultats intermédiaires. Sur la plage 1-10 bar, l'ÉQUATION (1.10) surestime la solubilité de 25% à 130°C et 22% à 160°C par rapport à l'ÉQUATION (1.12). En outre, entre 10 et 30 bar, l'ÉQUATION (1.11) sous-estime de moins de 10%, mais surestime de 20% environ les valeurs de cette même ÉQUATION (1.12) lorsque la température passe de 100°C à 160°C.

### 1.1.3.5 Diffusivité de l'hydrogène et des triglycérides dans les huiles végétales

Les données concernant la diffusivité de l'hydrogène, D<sub>H<sub>2</sub>-huile</sub>, et des triglycérides, D<sub>TAG-huile</sub>, sont répertoriées dans le TABLEAU 1.8.

TABLEAU 1.8 – Données sur la diffusivité de l'hydrogène et des triglycérides dans les huiles végétales

	Huiles	Températures	Points	Référence
D <sub>H<sub>2</sub>-huile</sub>	Tournesol	200°C	1	GUT et collab. [1979]
	Soja	70 et 90°C	2	GANGULI et BERG [1978]
	Colza	50 et 60,6°C	2	ANDERSSON et BERGLIN [1982]
	Coton <sup>†</sup>	de 109 à 197°C	35	ANDERSSON et collab. [1974]
D <sub>TAG-huile</sub>	Tournesol	200°C	1	GUT et collab. [1979]
	Coton <sup>†</sup>	de 131 à 191°C	9	ANDERSSON et collab. [1974]

<sup>†</sup> Huile de coton hydrogénée et non hydrogénée.

ANDERSSON et collab. [1974] ont rassemblé un total de 44 points de mesure pour une huile coton brute et partiellement hydrogénée – avec IV égal à 109, 90, 68 ou 22. Il est ainsi intéressant de

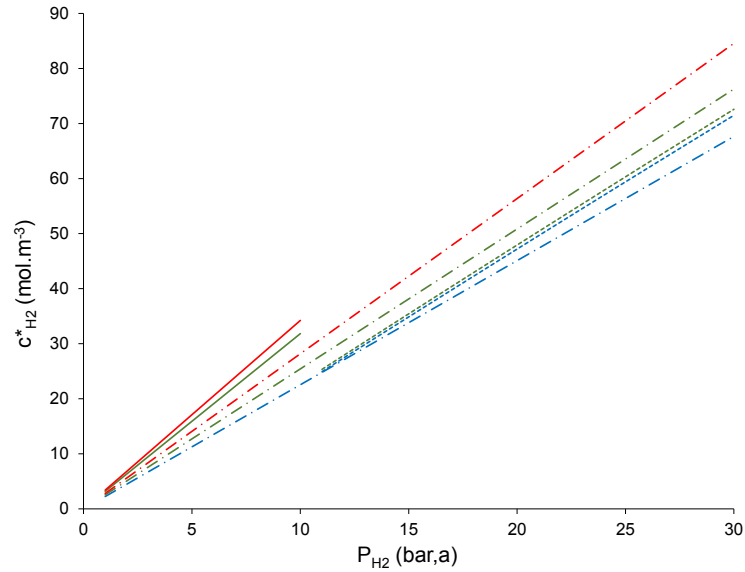


FIGURE 1.11 – Solubilité de l'hydrogène dans les huiles végétales : comparaison des ÉQUATIONS (1.10,—), (1.11,- -) et (1.12,- · -) à 100°C (bleu), 130°C (vert) et 160°C (rouge)

remarquer que l'ordre de grandeur respectif des diffusivités de  $H_2$  et des TAG est respectivement de  $10^{-8}$  et  $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 130°C; les triglycérides sont donc particulièrement peu mobiles comparés à l'hydrogène.

S'inspirant de WILKE et CHANG [1955], FILLION et MORSI [2000] proposent une corrélation décrivant l'évolution de  $D_{H_2-huile}$  en fonction de la viscosité de l'huile et de la température (voir ÉQUATION (1.13)). Les paramètres  $\Theta$  et  $n$  sont régressés sur la base des données disponibles dans le TABLEAU 1.8 et de la viscosité donnée par l'équation de HAIGHTON et collab. [1972], disponible dans le TABLEAU 1.6 (les paramètres A et B ayant été choisis pour l'huile de soja).

$$D_{H_2-huile} = \frac{1,858 \times 10^{-15} (\Theta M_{huile})^{0,5} T}{\mu_L^n V_A^{0,6}} \quad (1.13)$$

$V_A$  est le volume molaire de l'hydrogène à son point d'ébullition, égal à  $0,0143 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$ .  $D_{H_2-huile}$  est en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , la masse molaire de l'huile  $M_{huile}$  en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T$  en K et  $\mu_L$  en  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ . FILLION et MORSI [2000] obtiennent des valeurs de 3,8 et 0,6 pour  $\Theta$  et  $n$  respectivement.

Au regard de la variété des données ayant servi à la régression – types d'huiles différentes, hydrogénées ou non –, l'utilisation d'une corrélation unique pour la viscosité semble peu pertinente. La corrélation de FILLION et MORSI [2000] sera reprise et modifiée dans la suite de ce travail en tenant compte de la viscosité spécifique de l'huile considérée (voir PARTIE 2.2).

#### 1.1.4 Cinétiques et mécanismes d'hydrogénation des huiles végétales

Cette section a pour objectif de faire la synthèse des différents mécanismes et cinétiques catalytiques développés dans la littérature pour interpréter et modéliser les réactions de saturation et d'isomérisation des acides gras durant le procédé d'hydrogénation. Elle est basée en partie sur la revue de VELDSINK et collab. [1997] qui ont fait un état de l'art exhaustif des études cinétiques jusqu'en 1997.

Les lois de vitesse sont généralement obtenues à partir de l'hydrogénation directe des huiles et donc des triglycérides les composant. Cette approche peut éventuellement poser des problèmes de résistances au transfert interne dans le catalyseur (voire au transfert externe), ayant pour origine la très faible diffusivité des TAG (voir PARTIE 1.1.3.5 et JONKER et collab. [1998]). Par ailleurs, des questions se posent quant à la réactivité de l'acide gras se trouvant en position centrale (*sn*-2) comparée à celle des deux autres [VELDSINK et collab., 1997]. Ainsi, certains auteurs ont au

contraire préféré l'utilisation d'EMAG pour l'étude des mécanismes et cinétiques, et en particulier ceux d'isomérisation.

Cette partie met donc en avant deux approches. Dans un premier temps, l'hydrogénation directe d'huiles végétales permet d'obtenir des cinétiques globales décrivant essentiellement les saturations successives des acides gras et parfois leurs isomérisations. Par la suite, les mécanismes d'isomérisation sont examinés de façon plus exhaustive par l'étude de l'hydrogénation d'EMAG.

#### 1.1.4.1 Approche générale : cinétiques obtenues en hydrogénation d'huiles végétales

De nombreux modèles établis pour l'hydrogénation des différents acides gras ont utilisé des lois empiriques, notamment des lois puissances [BERN et collab., 1975; CHEN et collab., 1981; KRISNAIAH et SARKAR, 1990].

D'autres auteurs ont proposé des lois cinétiques sur la base de mécanismes réactionnels catalytiques. À l'instar de MARANGOZIS et collab. [1977], SUSU et collab. [1978] mettent en avant un mécanisme de type LANGMUIR-HINSHELWOOD. Ces derniers ont étudié l'hydrogénation de l'huile de palme avec un catalyseur à base de nickel en considérant le schéma réactionnel présenté FIGURE 1.12. L'hydrogène et les acides gras sont supposés s'adsorber sur des sites catalytiques distincts, notés respectivement \* et ★. L'adsorption de H<sub>2</sub> est ici supposée dissociative (voir ÉQUATION (1.14)). Les acides linoléique (C18:2), oléique (C18:1) et stéarique (C18:0) sont respectivement notés L, C et S. Les isomères *trans* ne sont ici pas pris en compte. Les ÉQUATIONS (1.15) à (1.17) montrent les équilibres d'adsorption des différents acides gras – les espèces surmontées d'une barre, comme par exemple  $\bar{C}$ , étant adsorbées.

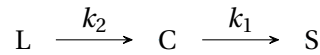
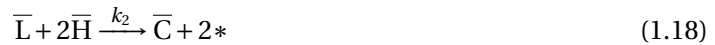


FIGURE 1.12 – Schéma réactionnel considéré par SUSU et collab. [1978].



Les réactions de surface sont montrées ÉQUATIONS (1.18) et (1.19). Elles supposent une addition simultanée des deux hydrures  $\bar{H}$  sur une insaturation.



La fraction de recouvrement des sites catalytiques par l'hydrogène,  $\theta_H$ , est donnée par l'ÉQUATION (1.20) où  $C_{H_2}$  est la concentration de l'hydrogène dans la phase liquide (baignant les pores) et  $K_H$  est la constante d'adsorption de l'hydrogène, égale au rapport des constantes cinétiques  $k_H$  sur  $k_{-H}$ .

Les constantes d'adsorption des acides gras sont définies à l'image de l'ÉQUATION (1.21) pour l'acide linoléique, où  $C_L$  est la concentration de C18:2 dans liquide,  $\theta_L$  la fraction de recouvrement des sites actifs des acides gras par les C18:2 et  $\theta_*$  la fraction de sites actifs vacants. Il est, par ailleurs, possible de faire un bilan sur les sites catalytiques réservés aux acides gras (voir ÉQUATION (1.22)) et ainsi de déterminer leurs fractions de recouvrement respectives, à savoir  $\theta_L$ ,  $\theta_C$  et  $\theta_S$ .

$$\theta_H = \frac{\sqrt{K_H C_{H_2}}}{1 + \sqrt{K_H C_{H_2}}} \quad (1.20)$$

$$K_L = \frac{k_L}{k_{-L}} = \frac{\theta_L}{\theta_* C_L} \quad (1.21)$$

$$\theta_* + \theta_L + \theta_C + \theta_S = 1 \quad (1.22)$$

En supposant les réactions de surface comme limitantes, il est possible de déterminer les vitesses de réaction  $r_2$  et  $r_1$  (voir ÉQUATIONS (1.18) et (1.19)) et ainsi modéliser les cinétiques d'hydrogénation successive de L, C et S, respectivement données par  $r_L$ ,  $r_C$  et  $r_S$  dans les ÉQUATIONS (1.25), (1.26) et (1.27). Les constantes cinétiques  $k_1$  et  $k_2$  suivent une loi d'ARRHENIUS.

$$r_2 = k_2 \theta_L \theta_H^2 = \frac{k_2 K_L K_H C_L C_{H_2}}{(1 + K_L C_L + K_C C_C + K_S C_S)(1 + \sqrt{K_H C_{H_2}})^2} \quad (1.23)$$

$$r_1 = k_1 \theta_C \theta_H^2 = \frac{k_1 K_C K_H C_C C_{H_2}}{(1 + K_L C_L + K_C C_C + K_S C_S)(1 + \sqrt{K_H C_{H_2}})^2} \quad (1.24)$$

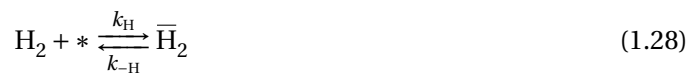
$$r_L = -r_2 \quad (1.25)$$

$$r_C = r_2 - r_1 \quad (1.26)$$

$$r_S = r_1 \quad (1.27)$$

De manière similaire, [GUT et collab. \[1979\]](#) ont étudié l'hydrogénation d'huile de tournesol sur un catalyseur à base de nickel. Ils proposent un schéma réactionnel proche de celui de [SUSU et collab. \[1978\]](#), mais ils considèrent en plus un isomère, l'acide élaïdique (C18:1 *trans*) noté T (voir FIGURE 1.13). Ce dernier est supposé avoir la même constante d'adsorption que l'acide oléïque ( $K_M$ ). Le mécanisme réactionnel est identique à celui décrit précédemment, aux différences près que :

- L'adsorption de l'hydrogène est supposée moléculaire associative (voir ÉQUATION (1.28)), modifiant ainsi la définition de  $\theta_H$  (voir ÉQUATION (1.29)).
- La fraction de sites actifs vacants,  $\theta_*$ , est supposée négligeable devant les fractions de recouvrement des acides gras. Ceci a pour conséquence de faire disparaître le terme unité au dénominateur de  $\theta_L$ ,  $\theta_C$ ,  $\theta_T$  et  $\theta_S$ . Ces fractions sont montrées par l'ÉQUATION (1.30) où  $i$  représente L, C, T ou S.
- Un mécanisme de HORIUTI-POLANYI permet de décrire les réactions de saturation et d'isomérisation : l'acide gras insaturé s'adsorbe, puis forme un composé dont la double liaison est partiellement hydrogénée par addition d'un  $\bar{H}$ . Cette première addition est considérée limitante. Cet intermédiaire réactionnel peut soit réagir avec un deuxième  $\bar{H}$  soit perdre l'hydrogène et se désorber, formant ainsi un isomère *cis* ou *trans*. Ce modèle sera approfondi lors de la discussion des mécanismes d'hydrogénation des EMAG.



$$\theta_H = \frac{K_H C_{H_2}}{1 + K_H C_{H_2}} \quad (1.29)$$

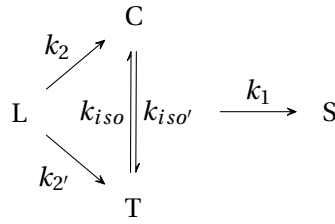


FIGURE 1.13 – Schéma réactionnel selon GUT et collab. [1979].

$$\theta_i = \frac{K_i C_i}{K_L C_L + K_M (C_C + C_T) + K_S C_S} = \frac{\frac{K_i}{K_L} C_i}{C_L + \frac{K_M}{K_L} (C_C + C_T) + \frac{K_S}{K_L} C_S} \quad (1.30)$$

Les vitesses de réaction  $r_2, r_{2'}, r_{iso}, r_{iso'}$  et  $r_1$  sont données par les ÉQUATIONS (1.31) à (1.35). La consommation et/ou la production des différents acides gras peut ainsi en être déduite. Les constantes cinétiques  $k_i$  suivent une loi d'ARRHENIUS et celles d'adsorption une loi de VAN'T HOFF de forme analogue. Il est intéressant de remarquer que les réactions de saturation –  $r_2, r_{2'}$  et  $r_1$  – ont un ordre par rapport à l'hydrogène identique aux réactions d'isomérisation –  $r_{iso}$  et  $r_{iso'}$ .

$$r_2 = k_2 \theta_L \theta_H \quad (1.31)$$

$$r_{2'} = k_{2'} \theta_L \theta_H \quad (1.32)$$

$$r_{iso} = k_{iso} \theta_C \theta_H \quad (1.33)$$

$$r_{iso'} = k_{iso'} \theta_T \theta_H \quad (1.34)$$

$$r_1 = k_1 \theta_C \theta_H + k_1 \theta_T \theta_H \quad (1.35)$$

SANTACESARIA et collab. [1994] ont étudié l'hydrogénation de l'huile de colza avec un catalyseur à base de palladium pour une gamme de température comprise entre 60 et 125°C, des pressions de 2,4 et 3 bar. Ils considèrent les isomères *cis/trans* pour tous les acides gras – dont l'acide linoléinique (C18:3) – comme montré par la FIGURE 1.14, où C correspond ici à une double liaison *cis* et T à une double liaison *trans*.

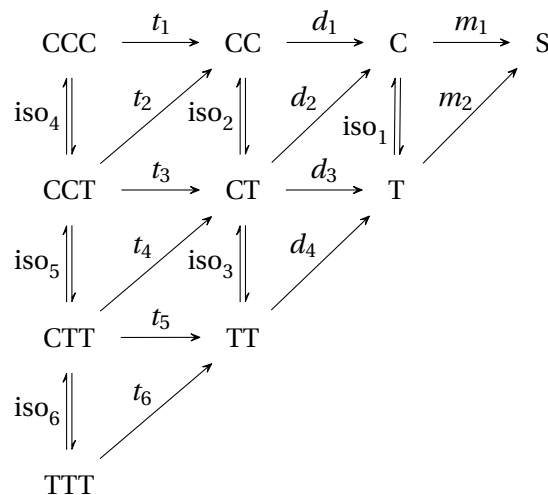


FIGURE 1.14 – Schéma réactionnel selon SANTACESARIA et collab. [1994].

Les auteurs utilisent également un modèle de LANGMUIR-HINSHELWOOD, mais supposent un ordre 0 par rapport à l'hydrogène ( $\sqrt{K_H C_{H_2}} \gg 1$  dans l'ÉQUATION (1.20)). Cette indépendance à la concentration d'hydrogène vient très certainement du fait de la plage restreinte des pressions étudiées. Par ailleurs, ils estiment que seulement les acides gras insaturés s'adsorbent et que la fraction de sites vacants est négligeable devant celle des espèces adsorbées. L'hypothèse est aussi faite que l'ensemble des triènes et des diènes ont respectivement trois et deux fois plus de chance de s'adsorber que les monoènes. Ainsi, seulement la constante d'absorption des triènes,  $K_T$ , est déterminée, celle des diènes et des monoènes étant respectivement égale à  $K_D = 2/3 K_T$  et  $K_M = 1/3 K_T$ .

Une même constante globale d'hydrogénation est supposée pour tous les triènes; il en va de même pour les diènes et les monoènes (respectivement  $k_3$ ,  $k_2$  et  $k_1$ ). Pour les réactions de saturation impliquant un acide gras polyinsaturé avec des doubles liaisons *cis* et *trans*, les vitesses sont différenciées selon les produits auxquels elles conduisent : un facteur de pondération  $2/3$  est ainsi appliqué aux vitesses  $t_3$  et  $t_4$ ,  $1/3$  aux vitesses  $t_2$  et  $t_5$ , et  $1/2$  aux vitesses  $d_2$  et  $d_3$ .

Les isomérisations de *cis* à *trans* possèdent toutes la même constante cinétique,  $k_{iso}$ . La constante de vitesse des isomérisations inverses (de *trans* à *cis*),  $k_{iso'}$ , est déduite de la constante d'équilibre  $K_{iso} = k_{iso}/k_{iso'}$  dont la valeur n'est pas précisée.

Sur la base de ces travaux, FERNÁNDEZ et collab. [2007] proposent un schéma similaire (voir FIGURE 1.15) pour l'hydrogénation d'huile de tournesol qui ne renferme quasiment pas de C18:3.

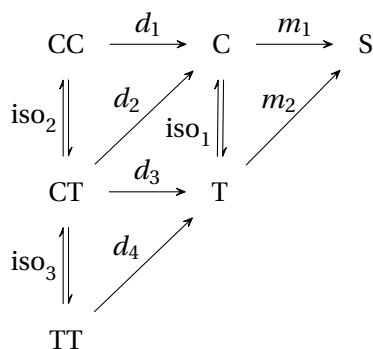


FIGURE 1.15 – Schéma réactionnel selon FERNÁNDEZ et collab. [2007]

Contrairement à SANTACESARIA et collab. [1994], FERNÁNDEZ et collab. [2007] supposent que l'acide stéarique (S) s'adsorbe et rejettent l'hypothèse d'ordre 0 par rapport à l'hydrogène. Ils identifient les constantes de vitesse et d'équilibre d'adsorption pour un mécanisme associatif et dissociatif sur la base de données expérimentales. L'approche adoptée pour les réactions d'isomérisation est identique à celles des précédents auteurs : les mêmes valeurs de  $k_{iso}$  et  $K_{iso}$  sont considérées pour l'ensemble. Cette dernière constante est supposée indépendante de la température et est fixée à 2. Les vitesses d'isomérisation sont proportionnelles à  $\theta_H$ , tout comme celles de saturation.

Ainsi, les études de GUT et collab. [1979], SANTACESARIA et collab. [1994] et FERNÁNDEZ et collab. [2007] ont toutes permis d'établir des cinétiques d'hydrogénation en huile végétale, qui diffèrent essentiellement de par la prise en compte ou non des différentes isomérisations *cis/trans*. Il est important de noter que ces trois modèles montrent la même dépendance à l'hydrogène pour les réactions de saturation et d'isomérisation. Cela implique que la pression d'hydrogène n'a aucun effet sur la sélectivité *cis/trans*. Cette tendance va pourtant à l'encontre des constatations expérimentales faites notamment par VELDSINK et collab. [1997].

FILLION et collab. [2002], conscients de ce problème, ont corrigé les lois de vitesse d'isomérisation de façon empirique, en faisant apparaître un ordre partiel pour  $H_2$ . Ils ont étudié l'hydrogénation de l'huile de maïs et proposé le schéma réactionnel de la FIGURE 1.16, où Ln est l'acide linoléique (C18:3).



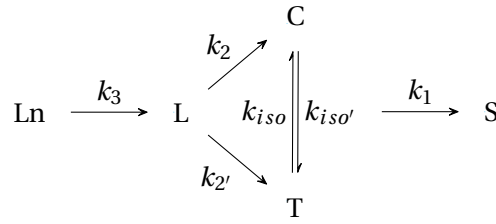


FIGURE 1.16 – Schéma réactionnel selon [FILLION et collab. \[2002\]](#)

Les réactions de saturation suivent ainsi la formule générale donnée par l'ÉQUATION (1.36) où  $i$  correspond aux vitesses 3, 2, 2' ou 1, et  $j$  aux acides gras Ln, L, C ou T. Une dépendance linéaire des vitesses d'hydrogénation à la concentration en hydrogène est ainsi notée. Par ailleurs, aucune distinction n'est faite quant à la vitesse l'hydrogénation d'insaturations *cis* ou *trans*.

Les vitesses d'isomérisation, ÉQUATIONS (1.37) et (1.38), font apparaître des exposants  $\alpha$  et  $\beta$  pour  $H_2$ . La régression de données expérimentales, obtenues entre 1,2 et 6,8 bar et 110 et 170°C pour un catalyseur à base de nickel, conduit à des valeurs respectives de 1,6 et 0,9 pour ces ordres.

$$r_i = \frac{k_i C_j C_{H_2}}{1 + K_{Ln} C_{Ln} + K_L C_L + K_M (C_C + C_T)} \quad (1.36)$$

$$r_{iso} = \frac{k_{iso} C_C C_{H_2}^\alpha}{1 + K_{Ln} C_{Ln} + K_L C_L + K_M (C_C + C_T)} \quad (1.37)$$

$$r_{iso'} = \frac{k_{iso'} C_T C_{H_2}^\beta}{1 + K_{Ln} C_{Ln} + K_L C_L + K_M (C_C + C_T)} \quad (1.38)$$

Cette approche empirique permet de décrire l'influence distincte de  $C_{H_2}$  – et donc de la pression – sur les isomérisations et les saturations. Cependant, la différence d'ordre entre la réaction directe d'isomérisation (de *cis* vers *trans*) et la réaction indirecte (de *trans* vers *cis*) implique une dépendance de la constante d'équilibre  $K_{iso}$  à la pression. Ainsi, en extrapolant le modèle à des pressions et températures élevées (au-delà de 6 bar et à 160°C),  $K_{iso}$  devient inférieur à 1. Cela signifie que les isomères *cis* seraient plus stables thermodynamiquement que les isomères *trans*, ce qui n'est pas vérifié expérimentalement.

#### 1.1.4.2 Mécanismes et cinétiques d'isomérisation : études d'hydrogénations d'esters méthyliques d'acide gras (EMAG)

L'étude des **EMAG**, comparée à celle avec des **TAG**, a l'avantage de réduire la limitation au transfert de matière au sein des pores du catalyseur. En outre, la réactivité des insaturations des **EMAG** est supposée identique à celle des **TAG**, la cinétique ne dépendant que de l'environnement proche des doubles liaisons sur la chaîne carbonée de l'acide gras [[VAN DER PLANK, 1972](#)].

De nombreux articles étudient l'hydrogénation de l'oléate de méthyle (C18:1), dont celui de [GRAU et collab. \[1986\]](#) qui proposent le schéma réactionnel de la FIGURE 1.17.

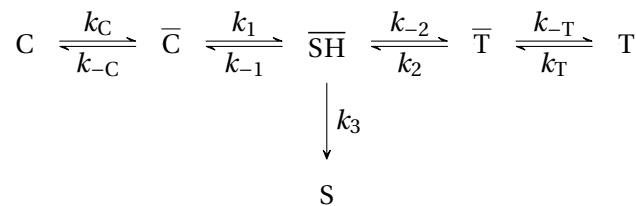


FIGURE 1.17 – Schéma réactionnel selon [GRAU et collab. \[1986\]](#).

Le mécanisme suppose donc l'existence d'un intermédiaire réactionnel dont la double liaison est partiellement hydrogénée,  $\overline{SH}$ , en accord avec le mécanisme de HORIUTI-POLANYI. L'hydrogène est supposé s'adsorber de façon dissociative. L'espèce saturée, quant à elle, ne s'adsorbe pas.

Par ailleurs, une **approximation des régimes quasi-stationnaires (AEQS)** est considérée pour les espèces adsorbées  $\bar{C}$ ,  $\bar{T}$  et  $\bar{S}\bar{H}$ .

Les auteurs déclinent le schéma réactionnel en une version réduite (voir FIGURE 1.18), où les constantes cinétiques  $\kappa_i$  sont fonction des constantes cinétiques  $k_i$  des étapes élémentaires de la FIGURE 1.17, de la concentration en sites vacants de l'hydrogène  $[*]$  et de  $C_{H_2}$  (voir ÉQUATIONS (1.39) à (1.42)).

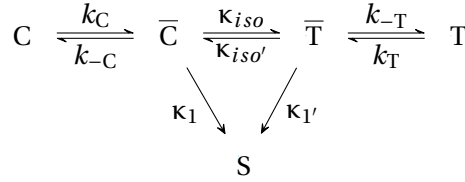


FIGURE 1.18 – Schéma réactionnel réduit selon GRAU et collab. [1986].

$$\kappa_1 = \frac{k_1 k_3 [*] K_H C_{H_2}}{\Delta} \quad (1.39)$$

$$\kappa_{1'} = \frac{k_2 k_3 [*] K_H C_{H_2}}{\Delta} \quad (1.40)$$

$$\kappa_{iso} = \frac{k_1 k_{-2} [*] \sqrt{K_H C_{H_2}}}{\Delta} \quad (1.41)$$

$$\kappa_{iso'} = \frac{k_2 k_{-1} [*] \sqrt{K_H C_{H_2}}}{\Delta} \quad (1.42)$$

Le dénominateur,  $\Delta$ , des ÉQUATIONS (1.39) à (1.42) est défini par l'ÉQUATION (1.43).

$$\Delta = k_{-1} + k_{-2} + k_3 \sqrt{K_H C_{H_2}} \quad (1.43)$$

Il est à remarquer que les constantes des réactions de saturation,  $\kappa_1$  et  $\kappa_{1'}$ , suivent un ordre différent par rapport à l'hydrogène de celles des réactions d'isomérisation,  $\kappa_{iso}$  et  $\kappa_{iso'}$ . Les expressions des vitesses de consommation/production de C, T et S – respectivement  $r_C$ ,  $r_T$  et  $r_S$  – peuvent être directement obtenues en fonction des  $\kappa_i$ ,  $\kappa_{iso}$  et  $\kappa_{iso'}$ .

JONKER et collab. [1997] reprennent le mécanisme réactionnel proposé par GRAU et collab. [1986] pour l'oléate de méthyle, mais ils considèrent que l'acide stéarique peut s'adsorber. Ils proposent ainsi plusieurs lois cinétiques – selon la (ou les) étape(s) élémentaire(s) supposée(s) limitante(s) – et les comparent à des résultats expérimentaux, afin de sélectionner la plus adaptée. De plus, ils supposent que l'adsorption de l'hydrogène peut être associative ou dissociative, conduisant à un total de 12 modèles possibles. Après une série d'hydrogénations en autoclave avec un catalyseur à base de nickel ( $60 < T < 140^\circ\text{C}$  et  $0,2 < P < 5$  bar) ils concluent que le modèle représentant le mieux les données expérimentales est celui considérant une adsorption associative de l'hydrogène, et les premières additions de  $\bar{H}$  à C et T comme étapes limitantes. Cette cinétique sélectionnée ne considère cependant pas d'ordre distinct par rapport à l'hydrogène pour les réactions de saturation et d'isomérisation.

DELIY et collab. [2009] ont examiné l'hydrogénation du méthyle oléate sur différents catalyseurs. Ils proposent une cinétique simplifiée d'hydrogénation et d'isomérisation du C18:1 sur la base des travaux de GRAU et collab. [1986] : les réactions de saturation sont d'ordre 1 par rapport à  $C_{H_2}$  et les isomérisations d'ordre  $1/2$ .

D'autres articles portent sur l'hydrogénation du méthyle linoléate (C18:2). Ainsi, DELIY et collab. [2005] ont examiné l'hydrogénation de cet EMAG sur un catalyseur Pd/MgO entre 30 et  $50^\circ\text{C}$  et 1 et 10 bar. Les auteurs remarquent que :

- Le rapport des méthyles oléates *cis* sur *trans* reste inchangé tant que le méthyle linoléate est présent.
- Ce rapport est réduit avec la température (en accord avec VELDSINK et collab. [1997]).
- Ce rapport augmente avec la pression (en accord avec VELDSINK et collab. [1997]).
- L'hydrogénation du méthyle linoléate et celle du méthyle oléate suivent un ordre zéro par rapport à la pression d'hydrogène.
- L'hydrogénation du méthyle linoléate suit un ordre zéro par rapport au substrat.

Ils proposent un mécanisme réactionnel complexe pour expliquer l'isomérisation/saturation du méthyle linoléate en méthyle oléate *cis* ou *trans* (voir FIGURE 1.19). Il débute par l'adsorption du méthyle linoléate. Les deux doubles liaisons carbone-carbone de la molécule étant proches (0,38 nm), elles s'adsorbent simultanément sur les sites actifs du catalyseur en formant des liaisons  $\pi$  entre la molécule et deux atomes de palladium. L'addition d'un premier atome d'hydrogène provoque une liaison forte  $\sigma$  entre le méthyle linoléate et un nouvel atome de palladium, conduisant à un complexe  $\pi$ - $\sigma$ . Deux scénarios sont alors envisageables. Dans le premier, l'addition d'un deuxième atome d'hydrogène suivie de la désorption de la molécule entraîne la formation du méthyle oléate *cis*. Dans le second, la rotation du fragment  $-\text{CH}_2-\text{R}'$  autour de la simple liaison carbone-carbone  $\sigma$  conduit à l'apparition d'une insaturation *trans*. Il s'ensuit l'apparition du méthyle oléate *trans* – par hydrogénation de la double liaison carbone-carbone *cis* résiduelle – et désorption de la molécule. Les lois cinétiques correspondantes ne sont cependant pas décrites pas les auteurs.

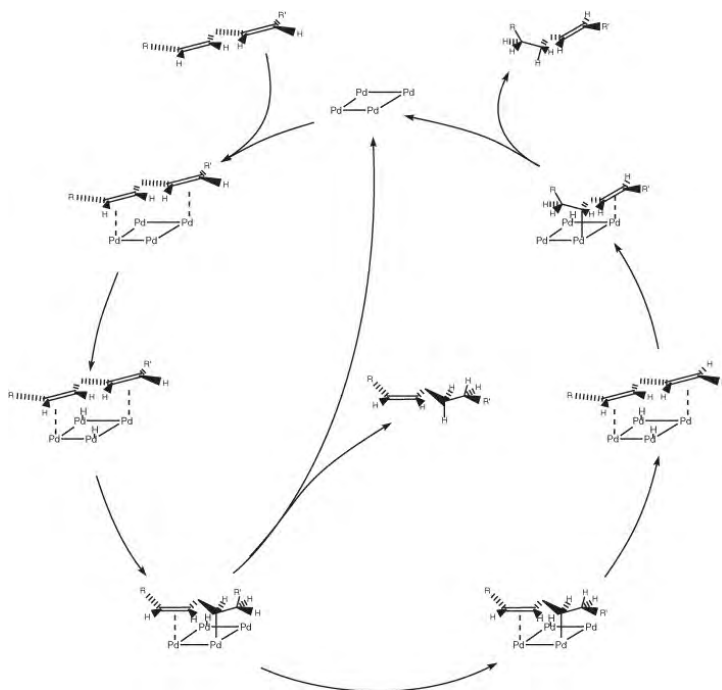


FIGURE 1.19 – Mécanisme d'isomérisation/saturation du méthyle linoléate en méthyle oléate *cis* et *trans* selon DELIY et collab. [2005]

Sur la base de ces travaux, MURZIN et SIMAKOVA [2008] évaluent différents mécanismes afin de concilier les cinq remarques de DELIY et collab. [2005]. Ils proposent ainsi un mécanisme reprenant dans les grandes lignes celui de la FIGURE 1.19, mais impliquant un intermédiaire du méthyle linoléate avec une double liaison partiellement hydrogénée,  $\overline{\text{MH}}$ . Il est le précurseur de deux autres intermédiaires  $\overline{\text{LproC}}$  et  $\overline{\text{LproT}}$  qui produiront respectivement un isomère *cis* ou *trans* à l'étape suivante. Le mécanisme est présenté FIGURE 1.20. Le mécanisme ne prend pas en compte la saturation du méthyle oléate en méthyle stéarate, puisque DELIY et collab. [2005] estiment que la formation de ce dernier n'est visible qu'à partir du moment où le méthyle linoléate est complètement consommé. La loi de vitesse de ce mécanisme est établie mais les paramètres ne sont pas

identifiés.

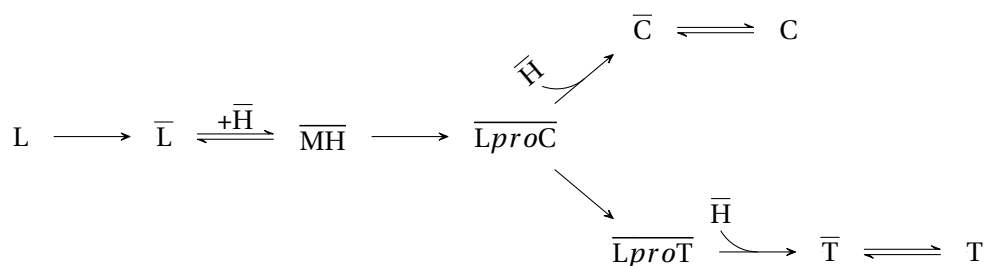


FIGURE 1.20 – Schéma réactionnel selon MURZIN et SIMAKOVA [2008].

Les cinétiques d'hydrogénation et éventuellement d'isomérisation ont ainsi été étudiées pour des catalyseurs à base de nickel ou de palladium. Il a été montré expérimentalement que les **AGM** et **AGT** sont préférentiellement produits à hautes températures et basses pressions. Ces tendances sont plus ou moins bien décrites par de nombreux mécanismes réactionnels disponibles dans la littérature. La plupart ne sont pas à même de décrire la dépendance complexe de la sélectivité *cis/trans* aux conditions opératoires – ou à travers des paramètres empiriques (valables sur une plage restreinte de conditions). Conscients de ce problème, plusieurs auteurs ont cherché à établir des mécanismes plus complexes; néanmoins, les lois cinétiques sont rarement dérivées ou leurs paramètres n'ont pas été identifiés.

### 1.1.5 Synthèse

Les huiles végétales fluides à température ambiante, comme celles de tournesol ou de colza, s'avèrent majoritairement constituées d'acide gras poly- ou mono-insaturés. Dans ce contexte, le procédé d'hydrogénation permet de réduire les insaturations, ou doubles liaisons carbone-carbone, et ainsi d'ajuster leur texture (point de fusion, viscosité) et de diminuer leur tendance à rancir. Compte tenu des récentes évolutions des normes sanitaires concernant le contenu des graisses alimentaires, ce procédé doit montrer une sélectivité poussée afin d'éviter la formation d'acides gras contenant une ou plusieurs insaturations de configuration *trans*. La production d'acides gras totalement saturés doit, elle aussi, être réduite. En d'autres termes, l'hydrogénation doit favoriser la production d'acides gras monoinsaturés *cis*.

Traditionnellement, les hydrogénations sont effectuées dans des réacteurs *batch slurry* qui ont pour avantage de constituer une technologie simple et flexible, mais conduisent à une sélectivité faible (en particulier vis-à-vis du *cis/trans*). Les efforts se sont donc concentrés à développer des réacteurs innovants à l'échelle pilote, avec notamment l'utilisation de blocs monolithes montés sur une turbine. Outre l'effet évident du catalyseur, ceci met en avant l'importance du contacteur triphasique dans l'obtention des sélectivités recherchées.

Par ailleurs, plusieurs propriétés physico-chimiques des huiles évoluent significativement lors de la réaction d'hydrogénation. La viscosité, en particulier, tend à augmenter. Il n'existe cependant aucun modèle permettant de quantifier de façon précise la viscosité d'une huile pour un degré de saturation et une température donnés. L'augmentation de la viscosité a pour conséquence de réduire la diffusivité des triglycérides (**TAG**), composés majoritaires des huiles, et de l'hydrogène. Une corrélation empirique simplifiée a été régressée pour l'hydrogène, mais il existe peu de données disponibles quant à la diffusivité des **TAG** dans les huiles végétales. La densité des huiles, ainsi que la solubilité de l'hydrogène, sont bien documentées et de nombreux travaux ont proposé des lois décrivant leur évolution avec la température (et la pression pour la solubilité). Ces deux propriétés sont par ailleurs peu affectées par l'hydrogénation. Une dépendance linéaire à la température est observée pour la tension de surface, l'évolution de cette dernière en fonction du

degré de saturation est cependant inconnue.

Finalement, parmi les schémas cinétiques décrits dans la littérature et dont les paramètres ont été déterminés, aucun ne prend en compte la dépendance des sélectivités à l'ensemble des conditions opératoires (pression et température). Les travaux antérieurs rapportent néanmoins des approches intéressantes pour l'obtention de lois cinétiques pertinentes, permettant en particulier d'évaluer l'effet de la pression d'hydrogène sur l'isomérisation *cis/trans*.

## 1.2 Les réacteurs monolithes

Les réacteurs *monolithes* sont prometteurs pour les réactions catalytiques triphasiques comme l'a montré DURÁN MARTÍNEZ [2017]. Lors de sa thèse, ce dernier a réalisé un état de l'art détaillé sur ce type de réacteur. Un résumé de ce travail ainsi que son actualisation sont présentés ci-dessous.

### 1.2.1 Présentation générale des réacteurs monolithes

Un monolithe est une structure faite, en règle générale, de céramique ou de métal et percée de canaux parallèles. La section de ces canaux peut être circulaire ou rectangulaire (le plus souvent), voire triangulaire ou hexagonale [ROY et collab., 2004]. Une phase active est déposée sur la paroi des canaux sous la forme d'un dépôt catalytique appelé *washcoat*.

Développés dans les années 1970 pour détruire les composés de type NO<sub>x</sub> et les hydrocarbures légers des gaz d'échappement des voitures [FRIETZSCHE et KRAUSE, 1974], les réacteurs monolithes ont par la suite été utilisés pour d'autres réactions gaz-solide comme les réductions sélectives des fumées des incinérateurs, le vaporeformage d'hydrocarbures ou pour l'hydro-isomérisation des produits de la réaction FISCHER-TROPSCH.

Dernièrement les réacteurs monolithes ont vu leur domaine d'application étendu aux réactions triphasiques (écoulement gaz-liquide) en remplacement des réacteurs à lit fixe ruisselant (*trickle bed reactors*) ou à catalyseur en suspension (*slurry reactors*).

CYBULSKI et MOULIJN [2006] énumèrent, en effet, les avantages de ce type de réacteur :

- faible perte de charge;
- bon transfert de masse gaz-liquide;
- faibles longueurs de diffusion (notamment dans le *washcoat*);
- faible dispersion axiale dans le cas d'un écoulement dit de TAYLOR (succession de bulles de gaz et bouchons de liquide);
- surfaces de contact élevées entre les phases;
- manipulation facile du bloc monolithe;
- changement d'échelle aisé si l'alimentation des fluides est maintenue uniforme sur l'intégralité des canaux.

L'écoulement du gaz et du liquide peut être à co-courant ascendant ou descendant, le type de régime hydrodynamique dépendant principalement des vitesses superficielles des phases, de leurs propriétés physico-chimiques et de la taille et géométrie des canaux. Les régimes d'écoulement dits à bulles, de TAYLOR, hétérogène (ou *churn*) et annulaire seront distingués.

L'écoulement recherché est celui dit de TAYLOR [CYBULSKI et MOULIJN, 2006], aussi appelé écoulement segmenté ou encore « poches-bouchons » (en anglais *plug flow*, *slug flow*, *segmented flow* ou *intermitted flow*). Il consiste en une succession de bulles séparées par des bouchons (ou *slug*) de liquide. Ce type d'écoulement possède deux caractéristiques importantes, à savoir la présence d'un fin film liquide – appelé film de lubrification – entre la bulle et la paroi du canal, et la présence de recirculations au sein des bouchons liquides. Le transfert de masse entre les phases gaz et liquide se voit ainsi grandement favorisé.

Les **réacteurs monolithes triphasiques (RMT)** présentent néanmoins certaines difficultés pour leur opération :

- alimentation des canaux potentiellement non uniforme;
- fabrication plus coûteuse que les catalyseurs « vrac » conventionnels;
- faible temps de séjour, dû aux vitesses superficielles de fluides élevées pour maintenir l'écoulement de TAYLOR.

### 1.2.2 Application des Réacteurs Monolithes Triphasiques (RMT)

Des brevets concernant les RMT ont été déposés au début des années 2000, pour notamment l'hydrodésulfuration et l'hydrodésazotation d'hydrocarbures liquides [LIU et SORENSEN, 2002], ou une technologie semi-*batch* composée d'un monolithe avec un injecteur de gaz sous pression [MACHADO et BROEKHUIS, 2002].

Des auteurs ont, par ailleurs, comparé l'efficacité des RMT à celles des réacteurs traditionnels pour des réactions d'hydrogénation. Il s'agit de réactions rapides, pour lesquelles les phénomènes de transfert de masse sont souvent limitants. NIJHUIS et collab. [2001a] ont examiné l'hydrogénation sur nickel de l' $\alpha$ -méthylstyrène en réacteur monolithe et à film ruisselant. Ils remarquent une productivité supérieure de 50% par unité de volume dans le cas du monolithe, malgré l'activité supérieure du catalyseur présent dans le réacteur à lit fixe. Les mêmes auteurs ont, à nouveau, comparé ces deux types de réacteurs en termes de sélectivité cette fois, pour l'hydrogénation consécutive du benzaldéhyde en alcool benzylique puis en toluène (composé indésirable) [NIJHUIS et collab., 2001b]. Ils notent une sélectivité supérieure de 90% pour 50% de conversion dans le cas du réacteur monolithe.

Comme abordé dans la PARTIE 1.1.2.2, l'hydrogénation d'huile de soja avec des blocs monolithes fixés sur un agitateur à auto-induction de gaz a été étudiée par BOGER et collab. [2004]. Pour rappel, une meilleure sélectivité est notée concernant les AGM et AGS dans le cas du catalyseur structuré comparé à un réacteur de type *slurry*.

Les comparaisons avec les réacteurs traditionnels montrent, *a priori*, un avantage en productivité et en sélectivité pour les réacteurs monolithes. Cependant, le nombre de travaux expérimentaux sur les réacteurs monolithes reste limité. Par ailleurs, les propriétés des catalyseurs utilisés dans les différents types de réacteurs n'étant pas strictement les mêmes et le type d'écoulement au sein des canaux étant le plus souvent inconnu, il est difficile de discriminer les effets propres à l'hydrodynamique et aux transferts au sein des monolithes dans l'amélioration des performances constatées.

DURÁN MARTÍNEZ [2017] a ainsi étudié l'hydrogénation de l' $\alpha$ -pinène à l'échelle pilote en canal unique, lui permettant d'éviter les problèmes liés à la maldistribution des phases. Les monotubes utilisés sont d'une longueur de 20 cm et possèdent une double-enveloppe pour la circulation d'un fluide caloporteur (voir FIGURE 1.21). Le canal fait 2 mm de diamètre interne avec un *wash-coat* en alumine, d'épaisseur comprise entre 10 et 20  $\mu\text{m}$  contenant environ 1,7% de palladium. L'unité est constituée de trois monotubes montés en série, le premier ne possédant pas de dépôt catalytique et servant seulement d'échangeur de chaleur.

Les flux molaires choisis sont de  $4,5 \times 10^{-4}$  mol/s pour le liquide et  $1,8 \times 10^{-4}$  mol/s pour le gaz. Les vitesses superficielles de gaz et de liquide se trouvent dans un domaine où la présence d'un régime de TAYLOR est probable pour un système eau-air (voir PARTIE 1.2.3.1), avec 0,024 m/s pour le liquide et entre 0,088 et 0,215 m/s pour le gaz suivant les conditions opératoires. Le temps de séjour moyen dans les monotubes catalytiques est donc inférieur à 4 secondes.

Douze essais, repartis sur trois campagnes, ont été réalisés dont la moitié dans des conditions expérimentales de référence, à savoir 163°C et 21 bar, et 103°C et 21 bar. Une désactivation du catalyseur a été constatée avec un avancement moyen par campagne passant de 12,6 à 9,3 et finalement à 8,5% pour le cas 163°C - 21 bar (respectivement 4,7, 3,1 et 2,5% pour le cas 103°C - 21 bar). Par ailleurs, une énergie d'activation apparente a été calculée et comparée à l'énergie d'activation déduite d'essais en autoclave (*a priori* en régime chimique) : elles sont respectivement de 31 kJ/mol et 41 kJ/mol mettant ainsi en avant l'existence d'une résistance au transfert de matière dans le cas des monotubes. La sélectivité en *cis*-pinane a aussi été examinée et est comprise entre 35 et 70%, diminuant avec l'augmentation de la température et la réduction de la pression d'hydrogène (à l'instar des huiles végétales).

Une stratégie de modélisation de l'hydrogénation de l' $\alpha$ -pinène en monotube a été conduite de deux façons : tout d'abord, une approche par simulations numériques directes où les champs

de vitesse et de concentration sont résolus dans le canal, puis une approche plus phénoménologique, dite de *génie chimique*, où un modèle d'écoulement de type « piston » est choisi avec l'utilisation de coefficients de transfert de matière aux interfaces identifiés au préalable (voir PARTIE 1.2.4.1). Ces derniers sont déterminés *via* des corrélations disponibles dans la littérature ou *via* les simulations numériques directes. Les résultats de ces approches sont discutés dans la suite de ce chapitre (voir PARTIES 1.2.4 et 1.2.5).

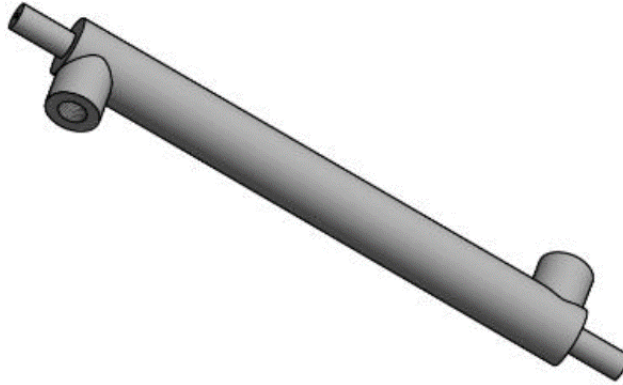


FIGURE 1.21 – Monotube avec double enveloppe [DURÁN MARTÍNEZ, 2017].

### 1.2.3 Outils de dimensionnement des Réacteurs Monolithes Triphasiques (RMT)

Ce paragraphe fait une synthèse rapide des différents phénomènes en présence au sein d'un canal de contacteur monolithe et de leur représentation, notamment au travers de corrélations.

#### 1.2.3.1 Hydrodynamique

**Forces présentes pour les écoulements gaz-liquide en milieu confiné** Un écoulement gaz-liquide est soumis à différents types de forces au sein d'un canal, à savoir : les forces inertielles ( $\sim \rho u^2$ ), gravitationnelles ( $\sim \rho d_C$ ), visqueuses ( $\sim \mu u/d_C$ ) et interfaciales ( $\sim \sigma/d_C$ ). Les deux dernières sont ainsi prépondérantes dans des canaux de diamètres réduits aussi appelés *capillaires*. HAASE et col-lab. [2016] donnent une valeur limite comprise entre 1 et 1,5 mm pour les distinguer, mais d'autres travaux rapportent des diamètres allant jusqu'à 3 mm suivant les propriétés des fluides [DURÁN MARTÍNEZ, 2017]. Il existe ainsi des nombres adimensionnels permettant de caractériser un écoulement diphasique dans un capillaire, dont le nombre de REYNOLDS et le nombre capillaire, notés respectivement  $Re$  et  $Ca$  (voir ÉQUATION (1.44)) [CYBULSKI et MOULIJN, 2006].

$$Re = \frac{\rho_L u d_C}{\mu_L}, Ca = \frac{\mu_L u}{\sigma_L} \quad (1.44)$$

Selon les auteurs,  $u$  peut être la vitesse diphasique,  $U_{TP}$ , définie comme la somme des vitesses superficielles des phases, ou la vitesse de la phase dispersée, en l'occurrence celle de la bulle,  $U_B$ , dans le cadre d'un écoulement de TAYLOR.

**Régimes d'écoulement diphasique en capillaire** Les vitesses superficielles de liquide et de gaz, respectivement  $u_{LS}$  et  $u_{GS}$ , et le diamètre du capillaire,  $d_C$ , conditionnent le type d'écoulement observé en canal. DURÁN MARTÍNEZ [2017] ayant remarqué un manque d'uniformité de la terminologie des différents régimes dans la littérature, les a donc unifiés suivant les schémas présentés à la FIGURE 1.22. Pour rappel, le régime recherché dans le cadre des travaux présentés ici est le régime d'écoulement de TAYLOR, aussi dénommé « poches-bouchons », car il est favorable au transfert de matière entre les phases fluides.

De nombreux auteurs ont essayé de déterminer le régime d'écoulement en fonction de  $u_{LS}$  et  $u_{GS}$  pour un diamètre de capillaire donné [ISHII et MISHIMA, 1984; MISHIMA et HIBIKI, 1996;



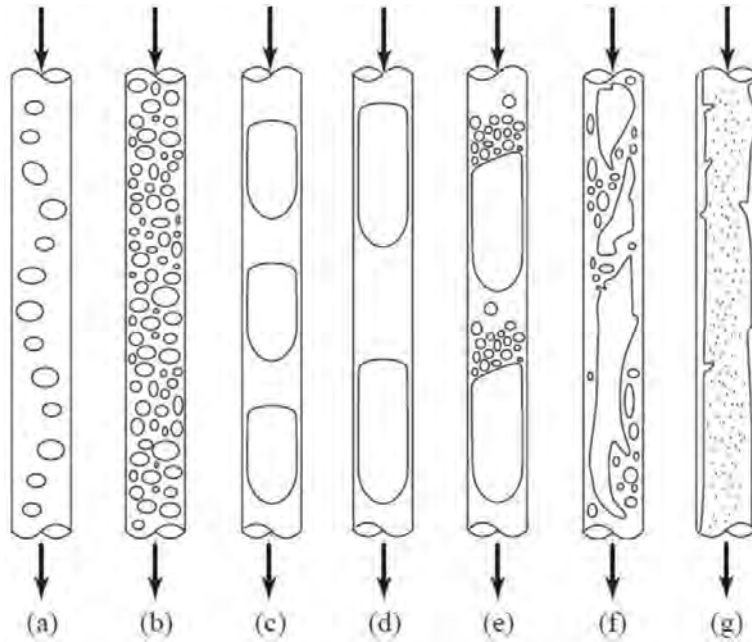


FIGURE 1.22 – Écoulements observés en capillaire annulaire. (a,b) : régime à bulles, (c,d) : régime de TAYLOR, (e) : transition TAYLOR/*churn*, (f) : régime *churn*, (g) : régime annulaire [KREUTZER et collab., 2005].

SHAO et collab., 2009]. Des cartographies sont ainsi disponibles pour des systèmes fluide-fluide, mais elles sont limitées au système eau-air, à l'instar de celle proposée par YANG et SHIEH [2001] (voir FIGURE 1.23).

**Description de l'écoulement de TAYLOR** L'écoulement de TAYLOR a été étudié dès les années 1960 par TAYLOR [1961] et BRETHERTON [1961]. Deux caractéristiques de ce type d'écoulement sont observées : la présence de recirculations au sein des bouchons de liquide et la présence d'un film de lubrification entre la bulle et la paroi du canal.

Par ailleurs, il est aussi démontré que les bulles se déplacent légèrement plus vite que les bouchons de liquide, en d'autres termes  $U_B$  est supérieure à  $U_{TP}$ . BRETHERTON [1961] propose ainsi une relation liant ces deux vitesses pour  $Ca$  inférieur à 0,005 (voir ÉQUATION (1.45)).

$$\frac{U_B - U_{TP}}{U_B} = 1,29 \times (3Ca)^{2/3} \quad (1.45)$$

Cette différence de vitesse a une conséquence sur le sens d'écoulement du film de lubrification : il est généralement inverse à celui de la bulle [VAN BATEN et KRISHNA, 2005]. Il existe néanmoins un rayon de bulle critique,  $R_B$ , pour lequel l'écoulement dans le film change de sens [ABIEV, 2008].

AUSSILLOUS et QUÉRÉ [2000] ont proposé une corrélation pour déterminer l'épaisseur de ce dernier,  $\delta_f$ , et donc de  $R_B$ , pour les canaux de section circulaire (voir ÉQUATION (1.46)). KURIMOTO et collab. [2018] retrouvent numériquement les épaisseurs de film données par cette dernière équation pour  $Ca < 0,03$ , alors qu'elle tend à les surestimer pour un  $Ca$  plus grand. Néanmoins, l'erreur sur l'épaisseur du film reste comprise entre  $\pm 10\%$  pour  $0,1 < Ca < 0,5$ .

$$\frac{\delta_f}{R_C} = \frac{1,34Ca^{2/3}}{1 + 1,34(2,5)Ca^{2/3}} \quad (1.46)$$

Ici  $Ca = \frac{\mu_L U_B}{\sigma_L}$ .

Ils proposent en plus des corrélations pour prédire le rayon de courbure des calottes lorsque la forme de la bulle n'est plus idéale à  $Ca$  élevé. En effet, la forme des bulles peut, elle aussi, être affectée par l'équilibre des forces en présence, traduite par la valeur de  $Ca$ . HAASE et collab. [2016]

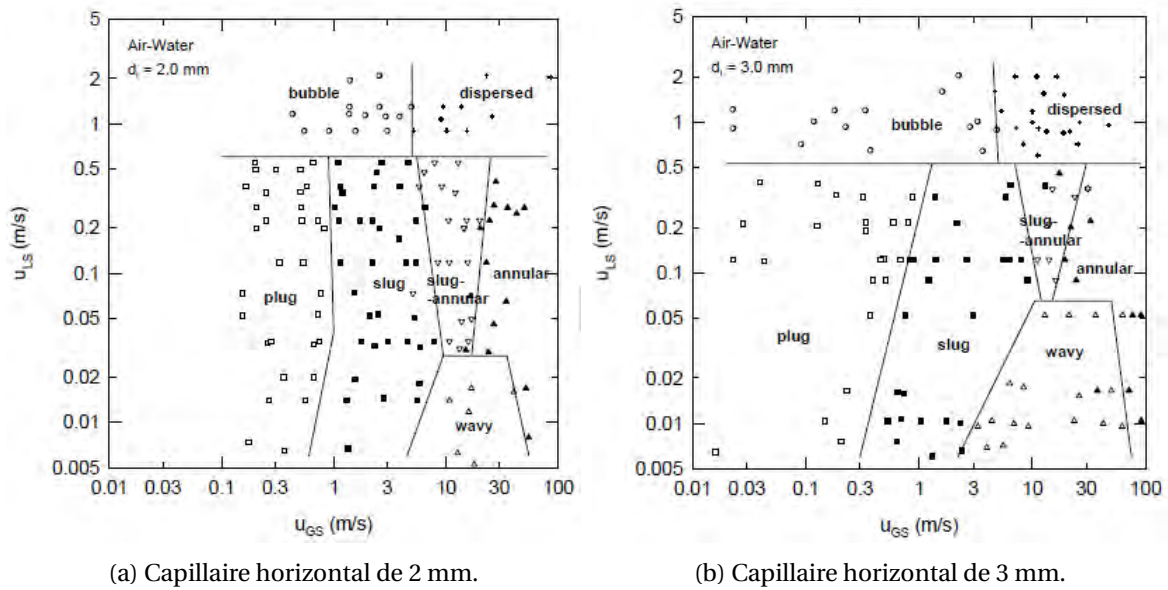


FIGURE 1.23 – Cartographie des régimes hydrodynamiques pour le système air-eau pour deux canaux à sections rondes de diamètres distincts [YANG et SHIEH, 2001]. Le régime de TAYLOR correspond ici à *slug* (■) et *plug* (□).

ont remarqué que les bulles tendent à prendre une forme dite en « balle de fusil » pour  $Ca > 10^{-3}$ , où le nez des bulles tend à s’effiler et le culot à s’aplatir comme montré par la FIGURE 1.24. Dans ce cas,  $\delta_f$  n’est constant que sur une petite portion de la longueur d’une bulle donnée rendant l’estimation de l’aire d’échange entre les phases fluides difficile. Une description précise de la forme des bulles pour  $0,01 < Ca < 0,15$ , dont l’angle des rayons de courbure des calottes, a été obtenue numériquement par KURIMOTO et collab. [2018] (voir PARTIE 1.2.5.2).

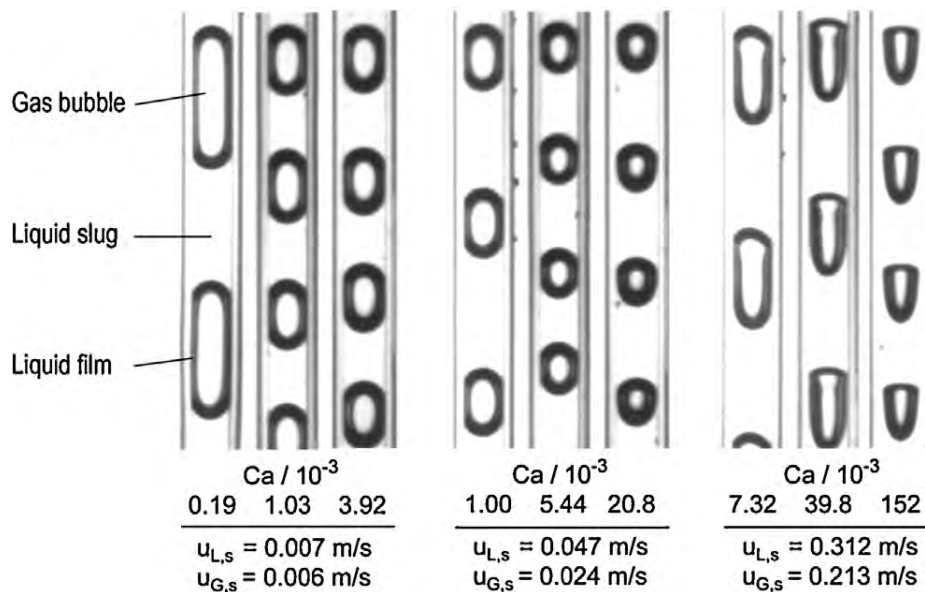


FIGURE 1.24 – Évolution de la forme des bulles suivant le nombre capillaire  $Ca$  [HAASE et collab., 2016].

### 1.2.3.2 Transfert de matière avec réaction à la paroi

L’écoulement de TAYLOR ayant une structure périodique bien définie, le concept de *cellule unitaire* est alors utilisé pour décrire son motif élémentaire, où une bulle est entourée de deux demi-bouchons de liquide comme montré par la FIGURE 1.25. Au sein de cette cellule unitaire, il existe

des mécanismes de transfert de matière entre phases à la fois parallèles et successifs [CYBULSKI et MOULIJN, 2006]. La quantification de ces phénomènes passe soit par une approche classique du génie chimique - par l'intermédiaire de coefficients d'échange volumétriques obtenus au travers d'expériences dédiées, soit par une approche numérique - où les champs de concentration sont résolus localement couplés avec l'hydrodynamique, et les flux de transfert calculés pour les différents éléments de la cellule (film, calottes, bouchons). Cette dernière approche est mise en avant dans la PARTIE 1.2.5.

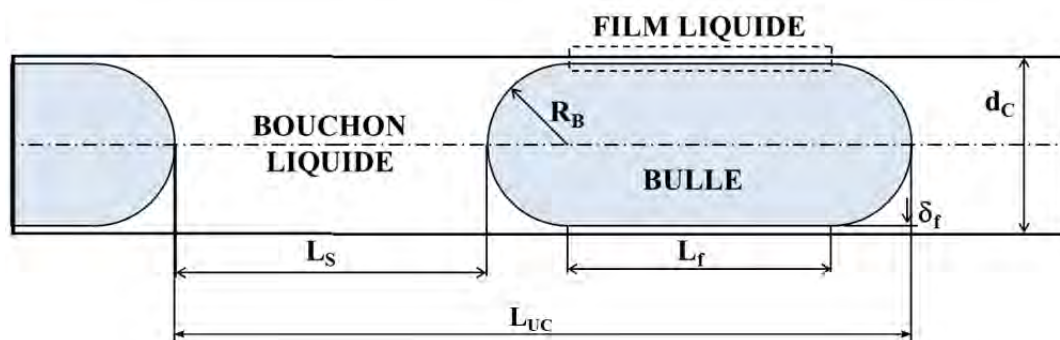


FIGURE 1.25 – Représentation schématique de l'écoulement de TAYLOR et ses dimensions caractéristiques [DURÁN MARTÍNEZ, 2017].

L'utilisation de coefficients de transfert permet une estimation rapide des échanges entre phases le long d'un capillaire sans avoir recours à des modèles de *mécanique des fluides numérique* - *Computational Fluid Dynamics* (CFD) - exigeants en terme de mise en œuvre et de capacité de calcul. Elle impose néanmoins des hypothèses simplificatrices.

Dans un premier temps, de par sa structure périodique, l'écoulement de la phase liquide est supposé suivre le modèle d'écoulement « piston ». En effet, les *slugs* de liquide - supposés bien mélangés - sont connectés les uns aux autres uniquement par l'intermédiaire du film de lubrification, souvent considéré stagnant, limitant ainsi la dispersion axiale.

D'autre part, cette démarche fait la différence entre la région *bulk* – milieu des bouchons liquides en l'occurrence – où la concentration est donc supposée homogène, et les zones proches des interfaces où les gradients de concentration et le transfert de matière ont lieu. À noter que dans la grande majorité des cas d'étude, le gaz est pur ou peu soluble, la résistance au transfert étant donc seulement du côté liquide. Par ailleurs, si l'évaporation d'espèces liquides est négligée, alors seul leur transfert du gaz vers le liquide est considéré.

Trois mécanismes sont distingués pour caractériser le transfert de matière en écoulement de TAYLOR :

- Le transfert du gaz de la surface de bulle jusqu'à la paroi où se trouve le catalyseur, au sein du film de lubrification (coefficient volumétrique associé,  $k_{GS} a_{GS}$ ).
- Le transfert du gaz des calottes de la bulle jusqu'aux bouchons de liquide ( $k_{GL} a_{GL}$ ).
- Le transfert du soluté gazeux, ou d'autres espèces présentes dans les bouchons de liquide, vers le catalyseur ( $k_{LS} a_{LS}$ )

Du point de vue du transfert du soluté vers le catalyseur, celui-ci s'effectue du gaz vers le liquide puis du liquide vers la paroi (mécanismes en série) ou directement du gaz vers le liquide (mécanisme en parallèle des premiers). Il est ainsi possible de déduire un coefficient volumétrique d'échange global  $[k_L a]_{ov}$  comme défini par l'ÉQUATION (1.47) [IRANDOUST et ANDERSSON, 1988; KREUTZER et collab., 2001].

$$[k_L a]_{ov} = k_{GS} a_{GS} + \left( \frac{1}{k_{GL} a_{GL}} + \frac{1}{k_{LS} a_{LS}} \right)^{-1} \quad (1.47)$$

Dans le cas d'un canal à section ronde et d'un nombre  $Ca$  inférieur à  $10^{-3}$ , la forme d'une bulle peut être considérée comme constituée d'un corps cylindrique et de deux extrémités hémisphériques. En outre, un faible  $Ca$  implique une épaisseur de film faible devant le rayon du capillaire, simplifiant par conséquent les expressions des aires caractéristiques d'échange données par les ÉQUATIONS (1.48), (1.49) et (1.50).

$$a_{GS} = \frac{4d_B L_f}{d_C^2 L_{UC}} \approx \frac{4L_f}{d_C L_{UC}} \quad (1.48)$$

$$a_{GL} = \frac{4d_B^2}{d_C^2 L_{UC}} \approx \frac{4}{L_{UC}} \quad (1.49)$$

$$a_{LS} = \frac{4L_S}{d_C L_{UC}} \quad (1.50)$$

**Transfert de matière « gaz-liquide » global** La quantification du transfert de matière de la bulle vers le liquide a été étudiée expérimentalement *via* un bilan sur le gaz dissous entre l'entrée et la sortie du canal [BERČIČ et PINTAR, 1997; IRANDOUST et collab., 1992] ou *via* des méthodes de visualisation [BUTLER et collab., 2016; NIRMAL et collab., 2019; TAN et collab., 2012; YANG et collab., 2016].

Comme précisé par DURÁN MARTÍNEZ [2017], les coefficients de matière n'ont pas la même signification suivant les conditions expérimentales et les méthodes de mesure employées. Ainsi, la notation  $[k_L a]_{abs}$  est introduite pour désigner le coefficient de transfert gaz-liquide en l'absence de réaction à la paroi. Par ailleurs, la contribution du film de lubrification dans ce cas est différente du fait de l'absence de gradient raide en proche paroi pour des temps de contact longs entre la bulle et le film ( $t_{cf} \sim L_f/U_B$ ), le film étant rapidement saturé.

BERČIČ et PINTAR [1997] ont obtenu une corrélation de  $[k_L a]_{abs}$  (ÉQUATION (1.51)) pour l'absorption du méthane dans de l'eau sur un large domaine de vitesses superficielles et des diamètres de canaux de 1,5, 2,5 et 3,1 mm.

$$[k_L a]_{abs} = \frac{0,111 U_{TP}^{1,19}}{[(1 - \epsilon_G) L_{UC}]^{0,57}} \quad (1.51)$$

KREUTZER et collab. [2001] notent l'absence de propriétés physico-chimiques dans cette corrélation et proposent une correction pour un système autre que méthane-eau mais où  $O_2$  est l'espèce transférée avec par exemple le système air-eau ÉQUATION (1.52).

$$([k_L a]_{abs})_A = ([k_L a]_{abs})_B \left( \frac{D_A}{D_B} \right)^n \quad (1.52)$$

Ici  $n$  est compris entre 0,5 et 1 selon le modèle de transfert considéré (modèle du film ou de pénétration), les indices A et B représentent respectivement l'oxygène et le méthane.

D'autres auteurs ont proposé des corrélations empiriques, fonction des caractéristiques de l'écoulement (vitesse et longueur de bulle, longueur de bouchons...) [YUE et collab., 2009] ou utilisant des nombres adimensionnels ( $Re$  pour le liquide et le gaz,  $Sc$  pour le liquide) [YUE et collab., 2007].

VAN BATEN et KRISHNA [2004] ont fait la distinction entre les contributions du film de lubrification et des calottes par l'intermédiaire de coefficients d'échange notés respectivement  $k_{L, film}$  et  $k_{L, caps}$ . Ces derniers sont explicités par les ÉQUATIONS (1.53) et (1.54) grâce au modèle de pénétration.

$$k_{L, film} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D U_B}{L_f}} \quad (1.53)$$

$$k_{L, cap} = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \sqrt{\frac{D U_B}{d_C}} \quad (1.54)$$

Il est donc possible d'exprimer  $[k_L a]_{abs}$  (ÉQUATION (1.55)) seulement en fonction de paramètres opératoires, *via* les ÉQUATIONS (1.48) et (1.49) pour  $d_B \approx d_C$  et  $L_f \approx \epsilon_G L_{UC}$ .

$$[k_L a]_{abs} = k_{L, film} a_{GS} + k_{L, cap} a_{GL} \approx \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D u_{GS}}{L_{UC}}} \frac{1}{d_C} + \frac{8\sqrt{2}}{\pi} \sqrt{\frac{D U_B}{d_C}} \frac{1}{L_{UC}} \quad (1.55)$$

Des simulations numériques valident ce modèle. Néanmoins, DURÁN MARTÍNEZ [2017] note que ce dernier est critiquable sur deux points :

- l'ÉQUATION (1.55) suppose implicitement un potentiel d'échange équivalent pour la zone du film et la couche de gradient proche des calottes;
- le mécanisme d'échange entre les bouchons et le film n'est pas pris en compte.

**Transfert de matière « liquide-solide »** Suivant les auteurs, le transfert de matière des espèces du bouchon vers la paroi est soit direct, soit en deux temps avec un premier transfert de masse du liquide au film liquide puis jusqu'à la paroi. Il existe, en effet, une zone de faibles vitesses en proche paroi détachée des recirculations du bouchon [BUTLER et collab., 2018; NIRMAL et collab., 2019]. Le renouvellement du liquide près des couches limites est donc lié à la longueur des bouchons du liquide ( $L_S$ ) et la vitesse de la bulle ( $U_B$ ).

HAASE et collab. [2016] ont répertorié les corrélations donnant  $k_{LS} a_{LS}$  dont celles de HATZIANTONIOU et ANDERSSON [1982] et de BERČIČ [2001] obtenues expérimentalement *via* la dissolution d'une couche d'acide benzoïque en paroi (ÉQUATIONS (1.56) et (1.57)), ou celle de KREUTZER et collab. [2001] déterminée grâce à des études numériques. Il est intéressant de noter que les études expérimentales ne font pas de distinction entre le transfert liquide-solide ayant lieu dans le film de lubrification et dans les bouchons liquides. Ces corrélations relient des paramètres opératoires clés dont la vitesse diphasique ( $U_{TP}$ ), le taux de rétention de liquide ( $\epsilon_L$ ), la longueur des bouchons ( $L_S$ ), le diamètre de canal ( $d_C$ ), la diffusivité de l'espèce ( $D$ ) et dans certains cas l'épaisseur du film liquide (souvent considérée égale à  $\delta_f$ ).

$$Sh_L = 3,51 Re_L^{0,446} Sc_L^{0,441} \left( \frac{L_{UC}}{d_C} \right)^{-0,449} \left( \frac{L_{UC} - L_f}{d_C} \right)^{-0,087} \quad (1.56)$$

$$k_{LS} a_{LS} = \frac{4 Sh_L D}{d_C^2} \quad (1.57)$$

**Transfert de matière « gaz-solide »** Le transfert entre la bulle et la paroi, ou transfert « gaz-solide », est étudié en présence d'une réaction à la paroi ayant pour réactif le composé de la phase gaz. Un gradient raide est potentiellement présent dans le film de lubrification souvent considéré comme stagnant. Le modèle du film est alors le plus souvent utilisé, donnant le coefficient de transfert comme montré par l'ÉQUATION (1.58) [IRANDOUST et ANDERSSON, 1988].

$$k_{GS} = \frac{D}{\delta_f} \quad (1.58)$$

Il est à noter que dans le cas d'une réaction où le *washcoat* a généralement une épaisseur comprise entre 20 et 100  $\mu\text{m}$ , le transfert interne au catalyseur est souvent considéré comme non limitant d'après l'estimation d'un facteur d'efficacité ( $\eta$ ) déduit du module THIELE pour une loi cinétique intrinsèque [DURÁN MARTÍNEZ, 2017].

Malgré un nombre important d'articles traitant des différents mécanismes de transfert de matière et des corrélations associées, aucun consensus ne se dégage quant aux conditions opératoires favorisant le transfert dans le cadre de l'écoulement de TAYLOR. Néanmoins certains paramètres clés ont été mis en avant dont :

- les longueurs de bulle ( $L_f$ ) et de bouchon ( $L_S$ );
- le diamètre de canal ( $d_C$ );

- la vitesse diphasique ( $U_{TP}$ );
- la fraction de gaz ( $\epsilon_G$ ).

## 1.2.4 Modélisation 1D d'un monocanal avec écoulement de TAYLOR

Cette section présente deux approches visant à modéliser de façon unidimensionnelle les transferts et éventuellement les réactions le long d'un canal unique.

### 1.2.4.1 Modèle « piston » d'un canal catalytique triphasique

Lors de son étude de l'hydrogénation de l' $\alpha$ -pinène en monocanal, DURÁN MARTÍNEZ [2017] a proposé un modèle simplifié de type « piston ». Dans son cas d'étude, les bouchons liquides sont courts et un bon mélange au sein du liquide est ainsi supposé, justifiant ainsi l'approche « piston ». Pour représenter le monotube constitué d'un canal avec dépôt catalytique et entouré d'une double-enveloppe (voir PARTIE 1.2.2), l'auteur considère un réacteur isotherme. Par ailleurs, le transfert externe est supposé limitant.

Utilisant des coefficients de transfert de matière issus soit de la littérature, soit de simulations numériques directes (voir PARTIE 1.2.5), il compare l'évolution du taux de conversion le long du canal pour le modèle « piston » avec celui prédit par les simulations CFD.

Pour cela, les bilans de matière au sein du liquide sont résolus pour l'hydrogène ( $H_2$ ) (ÉQUATIONS (1.59) et (1.60)) et pour le pinène (P) (ÉQUATIONS (1.61) et (1.62)).

Pour l'hydrogène :

— *en phase liquide*

$$u_{LS} \frac{dc_{L,H_2}}{dz} + k_{GL} a_{GL} (c_{L,H_2} - c_{H_2}^*) + (k_{LS} a_{LS})_{H_2} (c_{L,H_2} - c_{S,H_2}) = 0 \quad (1.59)$$

— *dans le catalyseur*

$$(k_{LS} a_{LS})_{H_2} (c_{L,H_2} - c_{S,H_2}) + (k_{GS} a_{GS})_{H_2} (c_{H_2}^* - c_{S,H_2}) - r_s(c_{S,H_2}, c_{S,P}) = 0 \quad (1.60)$$

Pour l' $\alpha$ -pinène :

— *en phase liquide*

$$u_{LS} \frac{dc_{L,P}}{dz} + (k_{LS} a_{LS})_P (c_{L,P} - c_{S,P}) = 0 \quad (1.61)$$

— *dans le catalyseur*

$$(k_{LS} a_{LS})_P (c_{L,P} - c_{S,P}) - r_s(c_{S,H_2}, c_{S,P}) = 0 \quad (1.62)$$

Où  $r_s(c_{S,H_2}, c_{S,P})$  est la vitesse intrinsèque de réaction exprimée ici par unité de volume de contacteur ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ), les limitations au transfert interne de matière étant supposées négligeables. Les concentrations  $c_{L,i}$  et  $c_{S,i}$  représentent les concentrations respectivement dans le *bulk* liquide et à la paroi.

Dans le cas où les coefficients de transfert sont estimés à partir des travaux antérieurs, les ÉQUATIONS (1.58) et (1.54) sont utilisées pour déterminer  $k_{GS}$  et  $a_{GS}$ . De la même façon  $k_{LS}$  et  $a_{LS}$  sont obtenus à partir des ÉQUATIONS (1.56) et (1.57) pour le pinène et la corrélation de KREUTZER et collab. [2001] pour l'hydrogène.

Ces coefficients sont comparés à ceux calculés grâce une simulation numérique directe. L'auteur remarque une assez bonne correspondance entre la littérature et la simulation numérique pour l'évaluation de  $k_{GS} a_{GS}$  et  $k_{GL} a_{GL}$  (écarts respectivement de 43% et 7,7%). Néanmoins, les corrélations tendent à sous-estimer  $(k_{LS} a_{LS})_{H_2}$  (d'un facteur 5,5) mais à grandement surestimer  $(k_{LS} a_{LS})_P$  (d'un facteur 28).

Le système d'équations ci-dessus a été résolu grâce au module de résolution d'équations algébro-différentielles de COMSOL MULTIPHYSICS®. Comparé aux prédictions de la CFD, le modèle « piston » utilisant les coefficients issus de la littérature tend à surestimer le taux de conversion le long du canal, mais il redevient en bon accord avec ces dernières lorsque ces coefficients sont calculés à partir de la simulation directe (voir FIGURE 1.26). Cette différence importante entre le modèle « piston » intégré sur la base des coefficients issus de la littérature et la simulation numérique directe vient très certainement de la surévaluation du transfert liquide-solide du pinène par la corrélation de HATZIANTONIOU et ANDERSSON [1982].

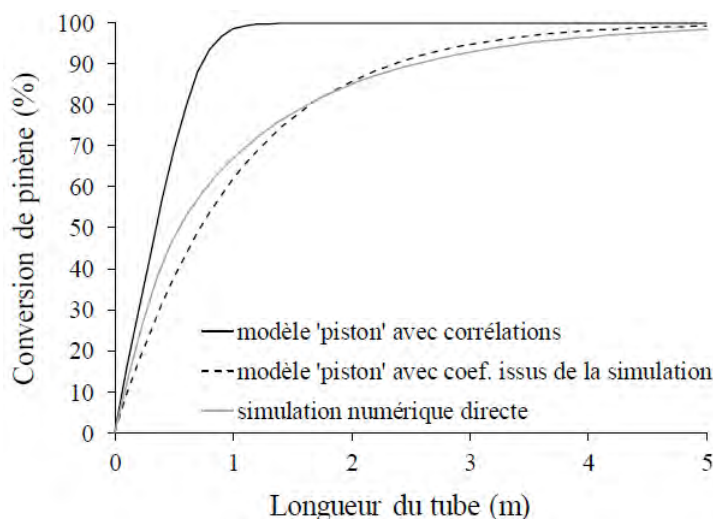


FIGURE 1.26 – Prédictions de la conversion du substrat le long du réacteur pour le modèle « piston » et la simulation numérique directe pour l'hydrogénation de l' $\alpha$ -pinène [DURÁN MARTÍNEZ, 2017].

#### 1.2.4.2 Modélisation analytique complète du transfert gaz-liquide le long d'un canal

Comme vu précédemment, il existe un nombre conséquent de corrélations pour décrire les différents mécanismes de transfert ayant lieu dans les écoulements de TAYLOR. La grande variété des méthodes utilisées et des conditions opératoires rendent leur précision aléatoire. Dans ce contexte, NIRMAL et collab. [2019] ont proposé un modèle analytique global dans le cas d'une absorption non réactive. Ce modèle apporte trois contributions majeures :

- La concentration du soluté dans les bouchons liquides n'est plus considérée comme uniforme, comme montré expérimentalement par BUTLER et collab. [2016] et numériquement par YANG et collab. [2017].
- L'écoulement n'est plus considéré comme piston, de par la prise en compte d'échanges de matière entre les bouchons successifs *via* le film de lubrification (*cross-talk*).
- La réduction rapide de la vitesse des bulles le long du canal, due à leur rétrécissement, est prise en compte. Ainsi plusieurs caractéristiques de l'écoulement – dont l'épaisseur du film de lubrification et la longueur des bouchons liquides – sont remises à jour au cours du calcul le long du canal.

L'approche complète est disponible dans l'ANNEXE A.4.

Les auteurs valident leur modèle expérimentalement en mesurant la vitesse de rétrécissement de bulles le long d'un canal pour les systèmes éthanol- $\text{CO}_2$  et huile de silicone- $\text{CO}_2$ . Tous les paramètres du modèle sont fixés sauf la diffusivité et la solubilité du  $\text{CO}_2$  ; ces dernières sont ajustées et comparées à des valeurs de la littérature. Par ailleurs, ils comparent les prédictions de leur modèle dans le cas où ils annulent artificiellement un ou plusieurs de ces effets complexes (non uniformité de la concentration dans les bouchons, *cross-talk* ou réduction de la vitesse des bulles le long du canal).

L'identification de la diffusivité et de la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans l'éthanol à partir des mesures expérimentales conduit à des valeurs différant respectivement de 4,8% et de 3,4% par rapport aux données de la littérature. En éliminant le *cross-talk*, le film est rapidement saturé et le transfert se fait principalement *via* les calottes, ayant pour conséquence une surestimation de la diffusivité. À l'inverse, supposer homogènes les concentrations dans les bouchons a pour conséquence de sous-estimer la diffusivité. De façon équivalente, ne pas tenir compte du rétrécissement de la taille des bulles – et donc de la réduction de leur vitesse et d'un changement de la géométrie des cellules unitaires – tend aussi à une sous-estimation de la diffusivité.

Ils notent ainsi un écart relativement faible (de 25%) entre la diffusivité obtenue *via* le modèle négligeant ces trois effets et la valeur théorique. Les auteurs concluent donc que dans de nombreux cas d'étude de la littérature les simplifications faites dans les modèles utilisés tendent à se compenser.

Ils étudient finalement l'influence de l'inhomogénéité de la concentration par rapport à celle du *cross-talk*. Quatre cas de figure sont examinés suivant que le film de lubrification au niveau de la bulle est totalement ou partiellement saturé, et selon le gradient de concentration au voisinage de la paroi pour le bouchon. Ils montrent que le poids des deux contributions peut grandement varier suivant les propriétés physico-chimiques et les conditions expérimentales.

Leur discussion se limite au transfert gaz-liquide sans réaction; néanmoins leur approche pourrait être utilisée dans le cas d'une réaction catalytique en paroi et en ajoutant dans leur modèle les espèces uniquement présentes dans le liquide.

### 1.2.5 Modélisation numérique des écoulements de TAYLOR

L'approche numérique consiste en l'utilisation d'outils CFD permettant la résolution des équations de NAVIER-STOKES pour une géométrie donnée. Le domaine à modéliser est ainsi discrétisé en sous-domaines élémentaires pour lesquels sont résolues les équations aux dérivées partielles suivant différentes méthodes numériques (différences finies, volumes finis ou éléments finis). À ces équations peuvent être couplées des équations de transport d'espèces avec ou sans réaction.

Les fluides sont classiquement considérés comme newtoniens et incompressibles. Par ailleurs, dans le cas d'écoulements diphasiques, l'évaporation du liquide est négligée et les faibles concentrations du soluté gazeux dans le liquide n'affectent pas ses propriétés.

Dans le cadre des écoulements de TAYLOR, deux stratégies de modélisation sont possibles : soit un repère fixe dit « lié au laboratoire », soit un repère mobile se déplaçant à la vitesse de la bulle dit « lié à la bulle ». L'écoulement peut être résolu en tenant compte des deux phases ou seulement de celle liquide. Ne sont traités ici que les cas d'étude en canaux cylindriques.

#### 1.2.5.1 Référentiel fixe lié au laboratoire

Dans ce repère, l'écoulement est périodique et donc non-stationnaire. La majorité des travaux s'attardent à la résolution de l'hydrodynamique des deux phases *via* des méthodes numériques type *volume-of-fluid* (VOF) ou *level-set*. Le domaine de calcul inclut généralement la mise en contact des phases et une longueur d'établissement de l'écoulement (grande devant le diamètre du capillaire) [ASADOLAHİ et collab., 2011; GUPTA et collab., 2009; QIAN et LAWAL, 2006]. Il est ainsi possible d'établir les caractéristiques de l'écoulement (comme  $\epsilon_G$  ou  $U_B$ ), connaissant uniquement les vitesses superficielles  $u_{GS}$  et  $u_{LS}$ .

Les études examinant le transfert de matière dans un référentiel fixe sont rares, du fait des temps de calculs importants nécessaires à leur résolution. Récemment, NIRMAL et collab. [2019] ont néanmoins modélisé le transfert de matière lors du détachement de bulles de  $\text{CO}_2$  dans de l'éthanol au niveau d'une jonction en T. La conduite fait 100  $\mu\text{m}$  de large (simulation 2D), et les débits de gaz et de liquide sont respectivement de 300  $\mu\text{L/s}$  et 500  $\mu\text{L/s}$ . Avec le logiciel COMSOL MULTIPHYSICS<sup>®</sup>, l'écoulement instationnaire est résolu *via* une méthode *level-set*. Les phases étant ainsi localisées au cours du temps, l'équation de diffusion-convection est ensuite résolue



dans le liquide pour le soluté. Pour un même champ de vitesses diphasiques, des calculs sont réalisés pour étudier l'influence du nombre de PÉCLET,  $Pe$ , en ajustant le coefficient de diffusion (voir FIGURE 1.27). Les auteurs remarquent la présence d'une asymétrie de la concentration à  $Pe$  grand, mais cette dernière tend à disparaître après un temps égal au temps caractéristique de recirculation dans les bouchons. Par ailleurs, les auteurs remarquent que seules les lignes de courant les plus à l'extérieur des recirculations sont concentrées en soluté. L'initialisation du modèle présenté dans l'ANNEXE A.4 prend en compte cette non uniformité de la concentration du soluté dans le liquide.

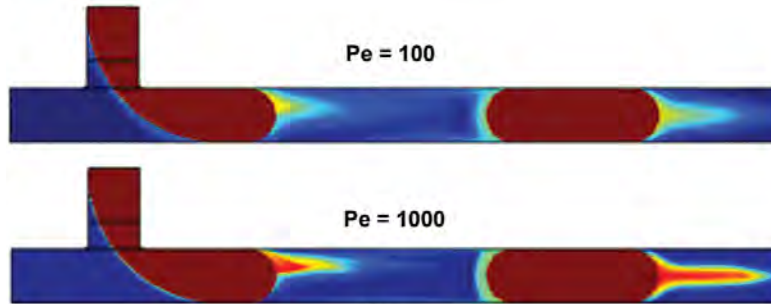


FIGURE 1.27 – Transfert de matière lors de la formation des bulles pour une jonction en T : influence du nombre de PÉCLET  $Pe$  [NIRMAL et collab., 2019].

### 1.2.5.2 Référentiel mobile lié à la bulle, approche dite de la *cellule unitaire*

**Résolution de l'hydrodynamique** Dans le repère lié à la bulle, contrairement au repère fixe, la résolution de l'écoulement devient stationnaire si la résolution de l'hydrodynamique n'est pas à coupler avec celle d'un transfert (et/ou d'une réaction) qui modifierait les propriétés physico-chimiques. La paroi se déplace à une vitesse  $-U_B$  et les bouchons de liquide à une vitesse moyenne  $U_{TP} - U_B$ . Par ailleurs, pour des  $Re$  et  $Ca$  modérés, un canal vertical et suffisamment loin de l'injection des phases, l'écoulement peut être considéré comme axisymétrique.

Plusieurs auteurs, dont FUKAGATA et collab. [2007], utilisent pour un écoulement établi (c'est-à-dire loin de l'entrée et de la sortie du canal) la stratégie dite de la *cellule unitaire* (ou UC pour *unit cell*), où la bulle entourée de demi-bouchons de liquide est suivie le long du canal. Des conditions périodiques sont généralement appliquées en entrée et sortie de cellule unitaire, c'est-à-dire l'égalité des profils de vitesse est imposée entre ces deux frontières. Ceci n'est strictement exact que s'il n'y a pas de variation axiale des grandeurs résolues au sein de l'UC. Ces variations étant souvent faibles, cette hypothèse reste valable.

Cette approche nécessite néanmoins de connaître la longueur de la cellule unitaire ( $L_{UC}$ ), la rétention locale de gaz ( $\epsilon_G$ ), la vitesse diphasique ( $U_{TP}$ ) et/ou la vitesse de bulle ( $U_B$ ). En outre, l'ÉQUATION (1.63) relie le rapport du débit volumique de gaz sur le débit total ( $\beta_G$ ),  $U_{TP}$ ,  $\epsilon_G$  et  $U_B$ . Si seulement les vitesses superficielles sont connues,  $\epsilon_G$  et  $U_B$  doivent être déterminées pour établir les conditions périodiques, soit par l'utilisation d'une deuxième équation (comme l'ÉQUATION (1.45) soit par une procédure itérative. L'épaisseur du film est généralement obtenue avec l'ÉQUATION (1.46).

$$\epsilon_G U_B = \beta_G U_{TP} \quad (1.63)$$

La condition de périodicité de la pression a été discutée : VAN BATEN et KRISHNA [2004] imposent une égalité des profils de vitesse et un écart nul de pression entre l'entrée et la sortie du domaine. DURÁN MARTÍNEZ et collab. [2016] reprennent leurs travaux et supposent que les frottements visqueux entraînent une dissipation d'énergie. Ils estiment ainsi cet écart de pression ( $\Delta P$ ) par l'intermédiaire d'un calcul monophasique stationnaire non périodique (approche dite de la « cellule ouverte ») où un profil de POISEUILLE ayant pour vitesse moyenne  $U_{TP}$  est imposé en entrée.  $\Delta P$  est alors un résultat de la simulation et est imposée comme conditions aux limites pour

le calcul périodique. DURÁN MARTÍNEZ et collab. [2016] trouvent ainsi dans le cas d'étude de VAN BATEN et KRISHNA [2004] (système eau-air,  $L_{UC} = 40$  mm,  $d_C = 3$  mm,  $\epsilon_G = 17\%$ ,  $U_B = 0,30$  m · s<sup>-1</sup>) une  $\Delta P$  de 324 Pa. La prise en compte d'une  $\Delta P$  non nulle s'avère n'avoir qu'un effet mineur sur les vitesses des bouchons et du film (écart maximal de 3% pour la vitesse à l'interface).

Comme vu précédemment, les bulles tendent à prendre une forme de « balles de fusil » pour  $Ca > 10^{-3}$ . Un apport majeur à la stratégie de *cellule unitaire* a ainsi été la résolution de l'écoulement diphasique grâce à l'utilisation de méthodes numériques dédiées, comme les méthodes *level-set* ou VOF, permettant d'obtenir une description précise de l'interface.

ASADOLAHI et collab. [2011] ont notamment regardé l'écoulement diphasique dans une cellule unitaire le long d'un canal pour  $U_{TP}$  et  $\epsilon_G$  donnés. En appliquant la méthode de couche dynamique, la bulle reste toujours dans le domaine de calcul permettant de déduire sa vitesse et sa forme. Ils valident expérimentalement leurs simulations pour un canal de 300 mm de long et 2 mm de diamètre pour des systèmes ayant pour gaz l'azote et pour liquide de l'eau ou du glycol purs ou encore un mélange équimassique des deux [ASADOLAHI et collab., 2012]. Ils comparent les longueurs de bouchons et de bulles prédites par la méthode VOF à celles obtenues expérimentalement grâce à l'analyse d'images filmées par une caméra haute résolution. Ils estiment les écarts entre 2 et 9% (suivant le système gaz-liquide). Les écarts relatifs sur les vitesses de bulles sont quant à eux inférieurs à 4% entre les expériences et les simulations.

Dans le cadre de sa thèse, DURÁN MARTÍNEZ [2017] reprend le cas d'étude de VAN BATEN et KRISHNA [2004] (système air-eau) et remarque un  $Ca$  légèrement supérieur à  $10^{-3}$  (0,004). Il compare alors la forme de bulle et l'hydrodynamique de la phase liquide dans le cas d'une bulle idéale (deux hémisphères et un corps cylindrique) et celui d'une bulle déformable obtenue par l'intermédiaire d'une approche par maillage mobile appelée *Arbitrary Lagrangian-Eulerian (ALE)* disponible dans COMSOL MULTIPHYSICS®. Cette approche établit un bilan de forces à l'interface gaz-liquide et ajuste la position du maillage, et donc de l'interface, à chaque pas de temps.

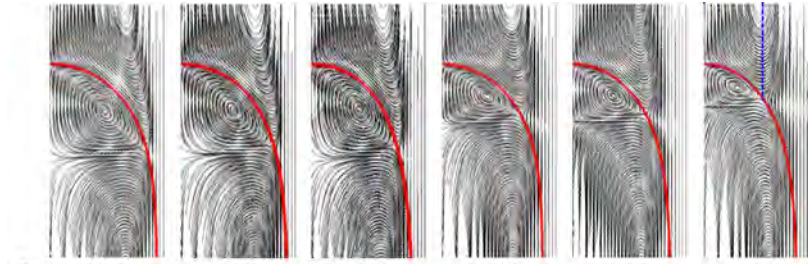
Pour découpler les effets de la géométrie de bulle et des conditions aux interfaces, une approche mixte est appliquée au cas de la bulle déformée : la résolution est tout d'abord diphasique, la forme de bulle ainsi obtenue étant ensuite exportée pour une nouvelle résolution monophasique comme dans le cas de la bulle idéale. Dans les deux cas (bulle idéale et bulle déformée), les  $\Delta P$  sont déduites grâce à la méthode de la « cellule ouverte » présentée ci-dessus. Une résolution diphasique complète est également réalisée - pour un écoulement non-périodique (profil de POISEUILLE en entrée) et non-stationnaire. Le profil de POISEUILLE est retrouvé en sortie et  $U_B$  est ajustée à 0,307 m · s<sup>-1</sup> afin que la bulle reste dans le domaine de calcul, alors que cette vitesse est estimée à 0,30 m · s<sup>-1</sup> pour la forme simplifiée. Le débit liquide est ainsi supérieur de 30% dans le film. Une légère déformation est remarquée avec un effilement du nez, tandis qu'un aplatissement et une vaguelette de perturbation (avec un pincement, i.e. une réduction ponctuelle de l'épaisseur du film) sont visibles au culot (voir FIGURE 1.28a). Pour des mélanges eau-glycol, KURIMOTO et collab. [2018] retrouvent ces mêmes caractéristiques numériquement grâce une méthode de suivi d'interface (voir FIGURES 1.28b et 1.28c). La vaguelette – et donc le pincement – tendent à disparaître pour  $Ca > 0,8$  comme remarqué par ROCHA et collab. [2017].

Dans le cas de DURÁN MARTÍNEZ [2017], la résolution monophasique de la bulle déformée donne des profils de vitesse quasi-identiques à la résolution diphasique, dans les bouchons et le film de lubrification, à condition de considérer la même valeur de vitesse pour  $U_B$  (0,307 m · s<sup>-1</sup>). Cela signifie que la condition de glissement parfait imposée à l'interface gaz-liquide pour la résolution monophasique permet une modélisation fiable de l'hydrodynamique dans la cellule unitaire. Les effets de la déformation de la bulle sur le transfert de matière sont discutés dans le paragraphe suivant.

**Transfert de matière** La majorité des études réalisées simulant le transfert de matière en écoulement de TAYLOR considère une faible concentration des espèces transportées. Les propriétés de la phase liquide sont alors supposées invariantes. Par conséquent, une résolution séquentielle est

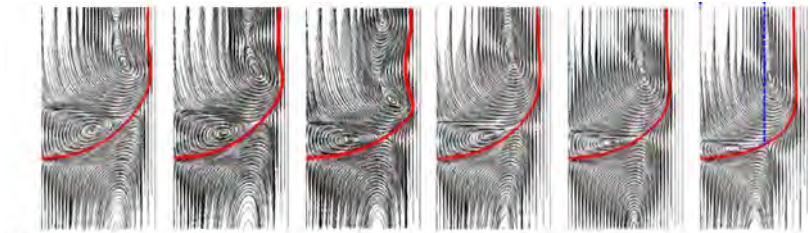


(a) Système air-eau, zoom sur la bulle [DURÁN MARTÍNEZ, 2017].



Case	b1-2	a1-4	a1-1	b3-1	b2-3	b3-4
Ca	0.0109	0.0169	0.0258	0.0430	0.0709	0.150
Re	315	306	468	8.00	55.7	28.0

(b) Système air-eau/glycol, zoom sur les nez [KURIMOTO et collab., 2018].



Case	b1-2	a1-4	a1-1	b3-1	b2-3	b3-4
Ca	0.0109	0.0169	0.0258	0.0430	0.0709	0.150
Re	315	306	468	8.00	55.7	28.0

(c) Système air-eau/glycol, zoom sur les culots [KURIMOTO et collab., 2018].

FIGURE 1.28 – Lignes de courant dans les bulles et bouchons pour des résolutions diphasiques.

généralement adoptée où l'hydrodynamique est résolue dans un premier temps, et le transfert de matière dans un second temps. La condition de périodicité pour les champs de concentration est appliquée dans les cas traités ci-dessous. À noter que cette condition implique, dans le cas d'une résolution stationnaire, la présence d'un terme « puits » – souvent une réaction en paroi – pour éviter le résultat trivial du liquide complètement saturé en soluté.

VAN BATEN et KRISHNA [2004] ont modélisé le transfert d'un traceur dans le cas d'une résolution instationnaire pour un temps de contact court afin d'éviter la saturation du film. Seule la phase liquide est simulée et la concentration du traceur y est initialement nulle. Une condition de DIRICHLET est imposée à la surface de la bulle. Les auteurs déterminent  $[k_L a]_{abs}$  pour différents  $d_C$ ,  $L_{UC}$ ,  $U_B$  et  $D$ , et valident leurs corrélations de  $k_{L, film}$  et  $k_{L, cap}$  établies grâce au modèle de pénétration (ÉQUATIONS (1.53) et (1.54)).

Plusieurs auteurs ont repris le cas d'étude précédent, dont DURÁN MARTÍNEZ et collab. [2016], mais en régime stationnaire avec une réaction catalytique du premier ordre à la paroi. La bulle étudiée étant considérée ici comme idéale, il a été possible de délimiter précisément les régions des calottes et celle du film et ainsi d'évaluer la contribution de chacune. Pour cela, les concentrations moyennes dans le liquide ( $c_{moy}$ ) et à la paroi ( $c_S$ ) sont déterminées, et les flux de matière sont intégrés pour chaque région ( $\Phi_{caps}$  et  $\Phi_{film}$  respectivement pour les calottes et le film). Les coefficients volumétriques de transfert sont alors donnés par les ÉQUATIONS (1.64), (1.65) et (1.66).

$$k_{GL} a_{GL} = \frac{\Phi_{caps}}{c^* - c_{moy}} \frac{1}{V_{UC}} \quad (1.64)$$

$$k_{GS} a_{GS} = \frac{\Phi_{film}}{c^* - c_S} \frac{1}{V_{UC}} \quad (1.65)$$

$$[k_L a]_{abs} = \frac{\Phi_{caps} + \Phi_{film}}{c^* - c_{moy}} \frac{1}{V_{UC}} \quad (1.66)$$

Où  $V_{UC}$  est le volume de la cellule unitaire.

En plus du cas référence de VAN BATEN et KRISHNA [2004], les auteurs étudient l'influence de  $L_{UC}$  pour une même rétention gaz ( $\epsilon_G$  égale à 17%). Pour les trois cas considérés, les coefficients  $[k_L a]_{abs}$  obtenus grâce aux simulations numériques directes et ceux calculés à partir de la corrélation de VAN BATEN et KRISHNA [2004] montrent un écart inférieur à 15%. Pour une longueur  $L_{UC}$  trois fois plus petite (13,3 mm), l'aire interfaciale augmente de 21% et  $[k_L a]_{abs}$  de 35%. Les auteurs attribuent cette tendance aux bouchons de liquide plus courts et donc à un mélange plus intense. Par ailleurs, ils mettent en évidence que la majorité du flux transféré provient du film (64%) puis du nez de la bulle (29%) dans le cas de référence. Pour  $L_{UC}$  égale à 13,3 mm, c'est par contre le nez qui contribue le plus (59%). Il faut aussi considérer que dans ce dernier cas, l'aire de film ne représente que 14% contre 64% dans le cas de référence. Finalement, ils remarquent un écart de seulement 1,1% dans ce même cas, si  $\Delta P$  est nulle ou fixée *via* l'approche de « cellule ouverte ».

DURÁN MARTÍNEZ [2017] poursuit cette analyse en comparant la valeur de  $[k_L a]_{abs}$  précédemment trouvée pour une bulle de forme idéale à celle obtenue avec la bulle déformée, en utilisant le champ de vitesse liquide issu du calcul monophasique pour  $U_B$  égale à  $0,307 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  (voir paragraphe précédent). Il note 2% de surface d'échange supplémentaire pour la bulle de forme réaliste, mais une valeur de  $[k_L a]_{abs}$  réduite de 15%. Il est difficile pour une bulle de forme réaliste de délimiter objectivement la zone des calottes et celle du film afin d'évaluer la contribution de chacune comme fait pour la forme idéale; néanmoins la FIGURE 1.29 compare le flux diffusif local pour ces deux cas.

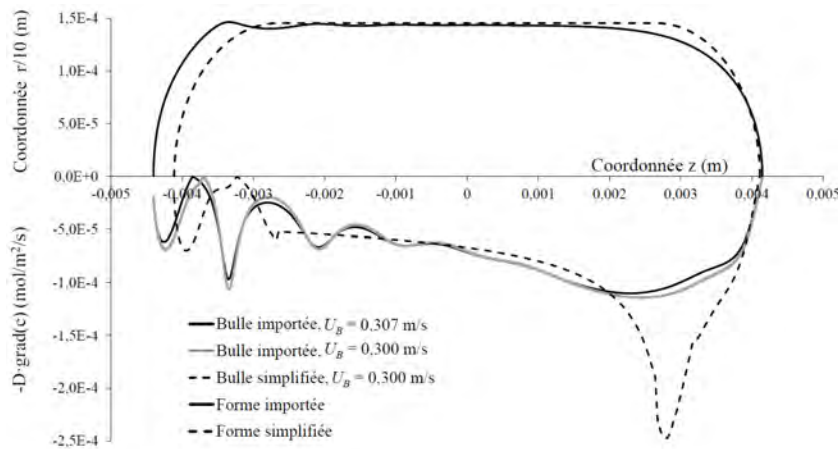


FIGURE 1.29 – Flux diffusif à la surface de la bulle de forme idéale et de forme réaliste [DURÁN MARTÍNEZ, 2017].

Dans ce même travail, DURÁN MARTÍNEZ [2017] utilise la méthode de la cellule unitaire pour simuler l'hydrogénation catalytique de l' $\alpha$ -pinène le long d'un capillaire de 40 cm muni d'un *washcoat* avec l'application COMSOL MULTIPHYSICS®. Seul le liquide est résolu pour une bulle de forme idéale. Une approche séquentielle est adoptée où les équations de NAVIER-STOKES sont d'abord résolues en mode stationnaire, suivi d'une résolution instationnaire des équations de diffusion-convection pour l'hydrogène et l' $\alpha$ -pinène.

Une loi réactionnelle intrinsèque de type LANGMUIR-HINSHAW est développée sur la base d'expériences en autoclave. Elle est implémentée comme condition de flux en paroi (résistances au transfert interne négligées), fonction de la concentration locale des espèces. Les conditions de simulation correspondent à celles des expériences décrites dans la PARTIE 1.2.2. Les vitesses  $u_{LS}$  et  $u_{GS}$  sont ainsi connues, et  $U_B$  est calculée grâce à une méthode semi-analytique proposée par ABIEV [2008].  $\epsilon_G$  est déduite de l'ÉQUATION (1.63).  $L_{UC}$ , *a priori* inconnue, a été choisie

pour obtenir des profils de vitesses complètement développés dans les bouchons.

Deux cas sont simulés : 103°C - 21 bar et 163°C - 21 bar. Ils correspondent aux expériences réalisées en canal unique, donnant des valeurs de  $U_B$  et  $\epsilon_G$  respectivement comprises entre 0,11 et 0,14 m/s et entre 0,72 et 0,77. Dans les deux cas, les simulations surestiment très largement les avancements par rapport à ceux qui ont été mesurés expérimentalement par chromatographie en phase gazeuse : 11,9 contre 4,9% et 40,6 contre 12,8%, respectivement pour les cas 103°C - 21 bar et 163°C - 21 bar. La variation de débit gaz n'étant pas prise en compte par le modèle CFD (géométrie fixe et donc aire interfaciale constante), la simulation à 163°C est reproduite pour le volume de bulle théoriquement atteint en sortie de réacteur – déduit de l'avancement de l'expérience. Le taux de rétention de gaz est ainsi réduit de 6,3%, mais la concentration en pinène est cependant très peu modifiée en sortie.

L'auteur apporte trois raisons pouvant expliquer la différence entre les avancements expérimentaux et ceux calculés : l'incertitude quant à l'obtention d'un écoulement de TAYLOR au sein des monotubes, le choix de  $L_{UC}$  et la faible activité du catalyseur du *washcoat* par rapport à celui en poudre ayant servi à la détermination de la cinétique intrinsèque (une désactivation sensible du *washcoat* ayant été notée d'un essai à l'autre).

Il est aussi intéressant de remarquer que la concentration moyenne d'hydrogène dans le liquide décroît rapidement en entrée du réacteur, mais remonte après quelques secondes : le transfert de l' $\alpha$ -pinène du liquide à la paroi serait alors limitant. Ceci recoupe la conclusion faite pour le modèle 1D correspondant, qui montre que cette résistance doit être prise en compte sous peine de surestimer la conversion du pinène.

Récemment, YANG et collab. [2017] ont étudié l'hydrodynamique et le transfert de matière gaz-liquide *via* des simulations numériques diphasiques basées sur la méthode VOF. Cette approche permet d'écrire une unique équation de continuité et de localiser l'interface. Une équation de conservation de la quantité de mouvement commune aux deux phases peut donc être utilisée dans l'intégralité du domaine de calcul. Cette dernière peut être couplée à l'équation de diffusion-convection, elle aussi unique.

L'étude porte sur la résolution d'un écoulement de Taylor dans un tube de 0,2 mm de diamètre pour le système air-eau selon l'approche de la cellule unitaire. Les simulations ont été réalisées avec le logiciel OPENFOAM sur un cluster de 128 cœurs. Les auteurs ont dans un premier temps évalué le saut de concentration entre la phase gaz et la liquide en fonction du nombre de PÉCLET local,  $Pe_{local}$ , défini par l'ÉQUATION (1.67) :

$$Pe_{local} = \frac{U_B \Delta x}{D} \quad (1.67)$$

Ici,  $\Delta x$  est la taille caractéristique du maillage servant d'échelle pour les dérivées spatiales. Les auteurs concluent que  $Pe_{local}$  doit être inférieur à 0,5 pour décrire précisément le saut de concentration à l'interface. Par la suite, les auteurs ont calculé le coefficient de transfert gaz-liquide  $k_L a$  pour un écoulement piston. Ils observent que  $k_L a$  augmente avec la vitesse de cisaillement au sein des vortex de circulation et diminue avec  $L_S$ . Ils concluent que le transfert de matière gaz-liquide peut s'effectuer selon deux régimes distincts :

- Dans un premier régime, dit *dominé par la convection*, le soluté à l'équilibre thermodynamique à l'interface voyage rapidement *via* les vortex de circulation pour former deux *anneaux* au sein du slug de liquide. Ce régime contribue à hauteur de 60% de la saturation du liquide dans le cas montré par la FIGURE 1.30 et s'établit entre 0 et 0,5 s ;
- Dans un second régime, cette fois *dominé par la diffusion*, le soluté diffuse perpendiculairement aux lignes de courant, saturant ainsi le centre des vortex de circulation (voir FIGURE 1.30).

L'existence de ces deux régimes est aussi mise en évidence par NIRMAL et collab. [2019].

YANG et collab. [2017] ont, par la suite, déterminé l'échelle de temps caractéristique de ces régimes d'après les résultats de leurs simulations. Le temps de convection,  $t_{convection}$ , est déter-

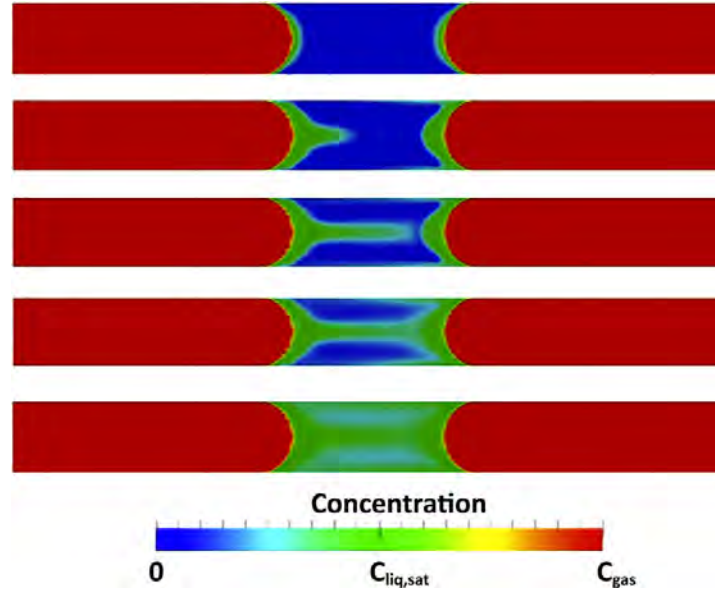


FIGURE 1.30 – Captures de différents profils de concentration provenant d’une simulation temporelle d’écoulements segmentés.  $C_{liq,sat}$  est la concentration à saturation dans le liquide,  $C_{gas}$  la concentration dans le gaz.  $U = 2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $t_{convection} = 0,5 \text{ s}$  et  $t_{diffusion} = 2,5 \text{ s}$  [YANG et collab., 2017].

miné par le rapport entre le volume de liquide compris entre les centres des vortex et le débit liquide le traversant. Ils obtiennent ainsi  $t_{convection}$  égale à  $\frac{2L_S}{U_B}$ . De la même manière, chaque vortex occupe la moitié de la largeur du capillaire et la diffusion s’effectue vers le centre de ces vortex, ainsi  $t_{diffusion}$  vaut  $\frac{(R_C/2)^2}{D}$ . Le nombre de PÉCLET est alors donné par l’ÉQUATION (1.68). Ainsi si  $Pe > 1$  et si le temps de séjour des phases est du même ordre de grandeur que  $t_{convection}$ , le mécanisme de transport dominant est alors la convection. Dans le cas contraire, les mécanismes de convection et de diffusion doivent être, tous deux, pris en compte.

$$Pe = \frac{t_{diffusion}}{t_{convection}} = \frac{R_C^2 U_B}{8DL_S} \quad (1.68)$$

### 1.2.6 Synthèse

Les réacteurs monolithes triphasiques (RMT) ont été comparés aux réacteurs conventionnels à lit fixe descendant et à suspension, montrant *a priori* des bénéfices en termes de productivité et sélectivité. Il est néanmoins difficile d’établir des conditions strictement identiques pour tous les réacteurs et ainsi de distinguer les différences ayant pour origine les caractéristiques intrinsèques de chacun.

Des avancées notables ont récemment été faites quant à la compréhension des écoulements de TAYLOR. Du point de vue de l’hydrodynamique, KURIMOTO et collab. [2018] a notamment confirmé numériquement la pertinence de l’équation de AUSSILLOUS et QUÉRÉ [2000] pour la détermination de l’épaisseur de film, même à nombre  $Ca$  élevé. Dans ce contexte, DURÁN MARTÍNEZ [2017] n’a calculé qu’une faible différence entre le coefficient de transfert de matière gaz-liquide calculé pour une bulle de forme idéale et celui obtenu pour une bulle de forme réaliste pour  $Ca$  jusqu’à  $4 \times 10^{-3}$ .

L’hypothèse de bouchons liquides parfaitement mélangés a été récemment remise en question expérimentalement [BUTLER et collab., 2016, 2018] et numériquement [YANG et collab., 2017]. Ces études mettent en avant un régime diffusionnel contrôlant rapidement le transfert de matière du soluté de l’extérieur jusqu’au centre des recirculations. Ce constat a poussé NIRMAL et collab. [2019] à prendre en compte les surfaces de courant des vortex dans l’établissement d’un mo-

dèle 1D. Ces auteurs considèrent, par ailleurs, l'échange de matière entre des bouchons successifs (*cross-talk*), remettant ainsi en cause le caractère « piston » des écoulements de TAYLOR. Malgré les résultats pertinents de ce modèle, DURÁN MARTÍNEZ [2017] trouve une bonne correspondance entre une simulation numérique directe et une approche 1D « piston » où les coefficients de transfert de matière sont issus de cette même simulation.

### 1.3 Conclusion de l'état de l'art et stratégie de thèse

Le procédé d'hydrogénation est utilisé pour réduire le degré de saturation des huiles composées d'acides gras polyinsaturés. Industriellement réalisé en réacteur *batch* à faible pression, haute température et avec un catalyseur à base de nickel dispersé sous forme de poudre dans le liquide (*slurry*), cette opération est tombée en désuétude au début des années 2000, ceci étant dû à une production excessive de graisses saturées et surtout *trans*. La consommation de ce type d'acides gras est, en effet, liée au développement de maladies cardio-vasculaires. La production d'huiles végétales composées majoritairement d'acides gras monoinsaturés de configuration *cis* reste un enjeu crucial pour l'industrie agro-alimentaire, comme en témoigne l'explosion de la production d'huile de palme, cependant décriée pour son impact environnemental.

Dans ce contexte, les réacteurs innovants récemment développés peuvent potentiellement résoudre les problèmes de sélectivités rencontrés lors de l'hydrogénation industrielle des huiles végétales. Ainsi, les réacteurs de type monolithe, composés de nombreux canaux millimétriques dont la paroi interne est recouverte d'un dépôt catalytique, se révèlent prometteurs dans des conditions d'écoulement dites de TAYLOR où des bulles allongées sont entrecoupées de bouchons liquides. Cette configuration comporte des avantages cruciaux, dont :

- un transfert gaz-liquide amélioré, avantage clef dans le cas des réactions triphasiques, notamment grâce à la présence d'un film de lubrification entre la bulle et la paroi ;
- un écoulement proche d'un écoulement idéal de type « piston », malgré des échanges de matière constatés entre les bouchons (*cross-talk*).

**Ce travail a ainsi pour objectif d'évaluer l'intérêt d'hydrogéner les huiles végétales en réacteur monolithe, via la modélisation et l'analyse approfondie des phénomènes mis en jeu.**

Pour ce faire, DURÁN MARTÍNEZ [2017] a proposé une stratégie complète de modélisation CFD des réacteurs-échangeurs monolithes par l'intermédiaire de l'approche dite de la *cellule unitaire*, où une bulle entourée de demi-bouchons liquides est suivie le long d'un canal représentatif. Il est alors possible d'analyser finement les différents phénomènes couplés en jeu (hydrodynamique, transport de matière, réactions) et leurs limitations. Par ce type de démarche, l'intérêt de l'utilisation d'un réacteur de type monolithe pour diverses réactions catalytiques gaz-liquide peut être évalué, connaissant leur cinétique et les propriétés des fluides.

En ce sens, la spécificité des huiles végétales est leur capacité à devenir plus visqueuses lorsque leur degré de saturation augmente, pouvant affecter l'hydrodynamique mais aussi le transport de matière par l'intermédiaire des coefficients de diffusion. Un potentiel couplage fort entre les différents phénomènes doit alors être considéré.

Par ailleurs, à ce jour un modèle prédisant avec précision la viscosité d'une huile végétale à une température et à un degré de saturation donnés n'est pas disponible dans la littérature. De même, l'unique équation donnant la diffusivité d'un des composés mis en jeu a été établie sur des données parcellaires.

Enfin, une cinétique d'hydrogénation des huiles végétales, de paramètres connus et décrivant toute la complexité du schéma réactionnel (réactions compétitives et consécutives), est également nécessaire.

Ce travail s'articule alors en une stratégie en cinq temps :

- Développement d'un modèle prédisant l'augmentation de la viscosité des huiles végétales lors de l'hydrogénation. Des corrélations pourront alors être établies pour estimer les diffusivités de l'hydrogène et des triglycérides, composés majoritaires des huiles, pour une viscosité et température connues.
- Développement d'un modèle cinétique complet d'hydrogénation des huiles où un schéma réactionnel global est considéré afin, notamment, de décrire une dépendance distincte à la pression d'hydrogène des réactions de saturation et de celles d'isomérisation. L'identification des différents paramètres clés sera entreprise sur la base d'essais réalisés en réacteur autoclave.
- Adaptation de l'approche CFD permettant la simulation de l'hydrogénation d'huile de tournesol en réacteur monolithe. À l'instar des travaux de DURÁN MARTÍNEZ [2017], ce modèle est établi sur l'approche de la cellule unitaire et devra, de plus, prendre en compte un schéma réactionnel plus complexe et les couplages forts des différents phénomènes physiques induits par l'évolution des propriétés physico-chimiques avec le taux de conversion.
- L'ultime partie de ce travail alliera les trois outils précédemment développés afin d'obtenir un modèle CFD « complet » permettant la simulation de l'hydrogénation de l'huile végétale en réacteur monolithe. Les résultats de ce modèle seront comparés à des expériences réalisées sur une unité pilote constituée d'un réacteur monocanal.
- Enfin, un modèle « simplifié » 1D sera élaboré, comparé au modèle « complet » et utilisé afin de prédire les sélectivités atteignables en réacteur monolithe.

La stratégie déployée dans ce travail est illustrée par l'organigramme présenté FIGURE 1.31.

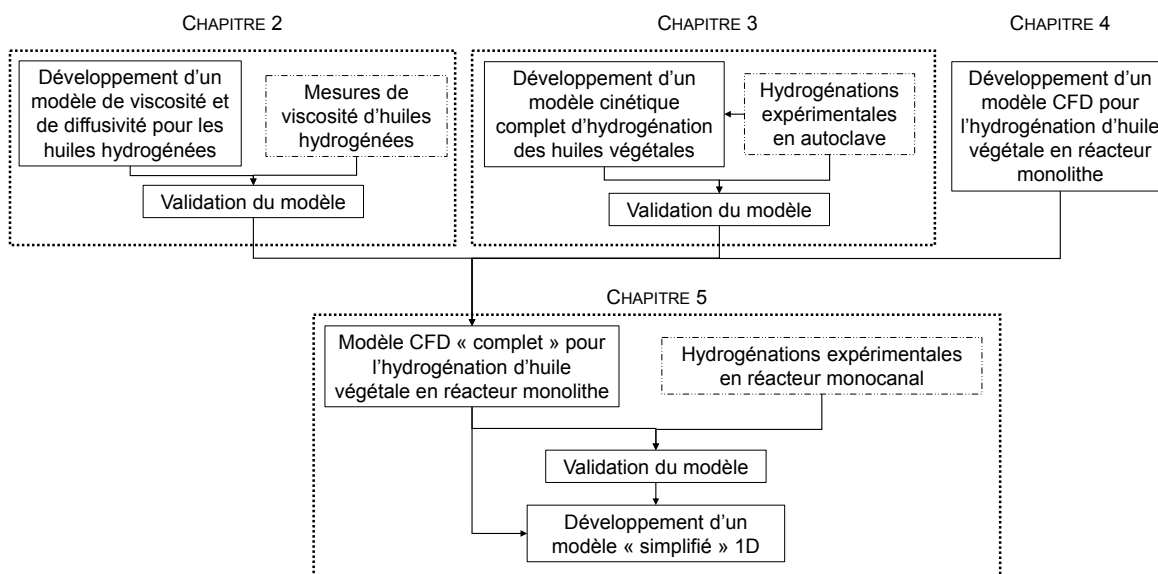


FIGURE 1.31 – Organigramme de la stratégie générale adoptée dans ce travail.



## 1.4 Références

- ABIEV, R. S. 2008, «Simulation of the slug flow of a gas-liquid system in capillaries», *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, vol. 42, n° 2, doi :10.1134/S0040579508020012, p. 105–117. 36, 47
- ANDERSSON, K., M. HELL, L. LÖWENDAHL et N. SCHÖÖN. 1974, «Diffusivities of hydrogen and glyceryl trioleate in cottonseed oil at elevated temperature», *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 51, n° 4, doi :10.1007/BF02639732, p. 171–173, ISSN 1558-9331. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02639732>. 21, 22
- ANDERSSON, B. et T. BERGLIN. 1982, «On the theory and use of a new fast-response dissolved hydrogen probe for hydrogen transfer studies», *The Chemical Engineering Journal*, vol. 24, n° 2, doi :https://doi.org/10.1016/0300-9467(82)80035-X, p. 201 – 212, ISSN 0300-9467. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030094678280035X>. 22
- ASADOLAHI, A. N., R. GUPTA, D. F. FLETCHER et B. S. HAYNES. 2011, «CFD approaches for the simulation of hydrodynamics and heat transfer in taylor flow», *Chemical Engineering Science*, vol. 66, n° 22, doi :10.1016/j.ces.2011.07.047, p. 5575–5584. 43, 45
- ASADOLAHI, A. N., R. GUPTA, S. S. LEUNG, D. F. FLETCHER et B. S. HAYNES. 2012, «Validation of a CFD model of taylor flow hydrodynamics and heat transfer», *Chemical Engineering Science*, vol. 69, n° 1, doi :10.1016/j.ces.2011.11.017, p. 541–552. 45
- AUSSILLOUS, P. et D. QUÉRÉ. 2000, «Quick deposition of a fluid on the wall of a tube», *Physics of Fluids*, vol. 12, n° 10, doi :https://doi.org/10.1063/1.1289396, p. 2367. 36, 49
- AZIAN, M. N., A. A. MUSTAFA KAMAL, F. PANAU et W. K. TEN. 2001, «Viscosity estimation of triacylglycerols and of some vegetable oils, based on their triacylglycerol composition», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 78, n° 10, doi :10.1007/s11746-001-0378-9, p. 1001–1005, ISSN 1558-9331. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-001-0378-9>. 18, 20
- BARTSCH, A. 1995, «Beschleunigung des stoffaustausches von gas-flüssigkeits-reaktionen durch schallwellen am beispiel der fetthärtung», *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 50, n° 2-3, doi : 10.1515/zna-1995-2-315. 14, 21
- VAN BATEN, J. et R. KRISHNA. 2004, «Cfd simulations of mass transfer from taylor bubbles rising in circular capillaries», *Chemical Engineering Science*, vol. 59, n° 12, doi :https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.03.010, p. 2535 – 2545, ISSN 0009-2509. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250904001861>. 39, 44, 45, 46, 47
- VAN BATEN, J. et R. KRISHNA. 2005, «CFD simulations of wall mass transfer for taylor flow in circular capillaries», *Chemical Engineering Science*, vol. 60, n° 4, doi :10.1016/j.ces.2004.10.001, p. 1117–1126. 36
- BEERS, A.-M., R. ARIAANSZ et D. OKONEK. 2008, *Trans Isomer Control in Hydrogenation of Edible Oils*, Blackwell Publishing Ltd, ISBN 9781405156912, p. 147–180, doi :10.1002/9780470697658.ch6. 6
- BERČIĆ, G. 2001, «Influence of operating conditions on the observed reaction rate in the single channel monolith reactor», *Catalysis Today*, vol. 69, n° 1-4, doi :10.1016/S0920-5861(01)00390-x, p. 147–152. 40
- BERN, L., M. HELL et N. H. SCHÖÖN. 1975, «Kinetics of the hydrogenation of rapeseed oil : li. rate equations of chemical reactions», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 52, n° 10, doi :10.1007/BF02545272, p. 391–394, ISSN 1558-9331. URL <https://doi.org/10.1007/BF02545272>. 24

- BERČIČ, G. et A. PINTAR. 1997, «The role of gas bubbles and liquid slug lengths on mass transport in the Taylor flow through capillaries», *Chemical Engineering Science*, vol. 52, n° 21, doi :[http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(97\)00217-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(97)00217-0), p. 3709 – 3719, ISSN 0009-2509. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250997002170>. 39
- BOGER, T., M. M. ZIEVERINK, M. T. KREUTZER, F. KAPTEIJN, J. A. MOULIJN et W. P. ADDIEGO. 2004, «Monolithic catalysts as an alternative to slurry systems : hydrogenation of edible oil», *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 43, n° 10, p. 2337–2344. 15, 34
- BRETHERTON, F. P. 1961, «The motion of long bubbles in tubes», *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 10, n° 2, doi :[10.1017/S0022112061000160](https://doi.org/10.1017/S0022112061000160), p. 166–188. 36
- BUTLER, C., E. CID et A.-M. BILLET. 2016, «Modelling of mass transfer in Taylor flow : Investigation with the plif-i technique», *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 115, Part B, doi : <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.09.001>, p. 292 – 302, ISSN 0263-8762. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876216302866>, 10th European Congress of Chemical Engineering. 39, 42, 49
- BUTLER, C., B. LALANNE, K. SANDMANN, E. CID et A.-M. BILLET. 2018, «Mass transfer in Taylor flow : Transfer rate modelling from measurements at the slug and film scale», *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 105, doi :[10.1016/j.ijmultiphaseflow.2018.04.005](https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2018.04.005), p. 185–201. 40, 49
- CAP, D. S. 2014, «Cosmetic product including vegetable oil blend», URL <https://patents.google.com/patent/US8709453B2/en>. 5
- CERIANI, R., C. B. GONÇALVES, J. RABELO, M. CARUSO, A. C. C. CUNHA, F. W. CAVALERI, E. A. C. BATISTA et A. J. A. MEIRELLES. 2007, «Group contribution model for predicting viscosity of fatty compounds», *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 52, n° 3, doi :[10.1021/jc600552b](https://doi.org/10.1021/jc600552b), p. 965–972. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jc600552b>. 17, 18, 19, 20, 21
- CHEN, A. H., D. D. MCLNTIRE et R. R. ALLEN. 1981, «Modeling of reaction rate constants and selectivities in soybean oil hydrogenation», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 58, n° 8, doi :[10.1007/BF02665587](https://doi.org/10.1007/BF02665587), p. 816–818, ISSN 1558-9331. URL <https://doi.org/10.1007/BF02665587>. 24
- COUPLAND, J. N. et D. J. MCCLEMENTS. 1997, «Physical properties of liquid edible oils», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 74, n° 12, doi :[10.1007/s11746-997-0077-1](https://doi.org/10.1007/s11746-997-0077-1), p. 1559–1564, ISSN 1558-9331. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-997-0077-1>. 17
- CYBULSKI, A. et J. A. MOULIJN. 2006, *Structured Catalysts and Reactors*. 33, 35, 38
- DELIY, I., N. MAKSIMCHUK, R. PSARO, N. RAVASIO, V. D. SANTO, S. RECCHIA, E. PAUKSHTIS, A. GOLOVIN et V. SEMIKOLENOV. 2005, «Kinetic peculiarities of cis/trans methyl oleate formation during hydrogenation of methyl linoleate over Pd/MgO», *Applied Catalysis A : General*, vol. 279, n° 1-2, doi :[10.1016/j.apcata.2004.10.017](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.10.017), p. 99–107. xiii, 29, 30
- DELIY, I., I. SIMAKOVA, N. RAVASIO et R. PSARO. 2009, «Catalytic behaviour of carbon supported platinum group metals in the hydrogenation and isomerization of methyl oleate», *Applied Catalysis A : General*, vol. 357, n° 2, doi :[10.1016/j.apcata.2009.01.026](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.01.026), p. 170–177. 29
- DENISE, J. 1992, *Fats Refining*, ISBN 2-85206-662-9. 8, 10
- VAN DER PLANK, P. 1972, «Isomerization phenomena during hydrogenation of methyl oleate and methyl elaidate over nickel-silica catalysts», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 49, n° 5, doi :[10.1007/bf02637584](https://doi.org/10.1007/bf02637584), p. 327–332. 28
- DIAZ TOVAR, C. A. 2011, «Computer-aided modeling of lipid processing technology», . 21

- DOHNALOVA, L., P. BUCEK, P. VOBORNIK et V. DOHNAL. 2017, «Determination of nickel in hydrogenated fats and selected chocolate bars in czech republic», *Food Chemistry*, vol. 217, doi : 10.1016/j.foodchem.2016.08.066, p. 456–460. 13
- DURÁN MARTÍNEZ, F. 2017, *Réacteur-échangeur de type monolith - stratégie de modélisation et description des phénomènes à l'échelle d'un canal catalytique unique*, thèse de doctorat. URL <http://www.theses.fr/s175472>. xiii, 33, 34, 35, 38, 39, 40, 41, 42, 45, 46, 47, 49, 50, 51
- DURÁN MARTÍNEZ, F., C. JULCOUR, A.-M. BILLET et F. LARACHI. 2016, «Modelling and simulations of a monolith reactor for three-phase hydrogenation reactions — rules and recommendations for mass transfer analysis», *Catalysis Today*, vol. 273, doi :10.1016/j.cattod.2016.04.009, p. 121–130. 44, 45, 46
- EITEMAN, M. A. et J. W. GOODRUM. 1994, «Density and viscosity of low-molecular weight triglycerides and their mixtures», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 71, n° 11, doi :10.1007/BF02540548, p. 1261, ISSN 1558-9331. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02540548>. 18, 19, 20
- FASINA, O. O., H. HALLMAN, M. CRAIG-SCHMIDT et C. CLEMENTS. 2006, «Predicting temperature-dependence viscosity of vegetable oils from fatty acid composition», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 83, n° 10, doi :10.1007/s11746-006-5044-8, p. 899, ISSN 1558-9331. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-006-5044-8>. 17, 18, 20
- FAUR, L. 1992, *Transformation of Fat for Use in Food Products*, ISBN 2-85206-662-9. 11, 12
- FERNÁNDEZ, M. B., G. M. TONETTO, G. CRAPISTE et D. E. DAMIANI. 2007, «Kinetics of the hydrogenation of sunflower oil over alumina supported palladium catalyst», *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 5, n° 1. xiii, 27
- FILLION, B. et B. MORSI. 2000, «Gas-liquid mass-transfer and hydrodynamic parameters in a soybean oil hydrogenation process under industrial conditions», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, n° 7, doi :<https://doi.org/10.1021/ie990882e>, p. 2157–2168. URL <https://doi.org/10.1021/ie990882e>. 22, 23
- FILLION, B., B. I. MORSI, K. R. HEIER et R. M. MACHADO. 2002, «Kinetics, gas-liquid mass transfer, and modeling of the soybean oil hydrogenation process», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 41, n° 4, doi :<https://doi.org/10.1021/ie0104013>, p. 697–709. URL <https://doi.org/10.1021/ie0104013>. xiii, 22, 27, 28
- FISHER, C. H. 1998, «Correlating viscosity with temperature and other properties», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 75, n° 10, doi :10.1007/s11746-998-0167-8, p. 1229–1232, ISSN 1558-9331. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-998-0167-8>. 21
- FRIETZSCHE, G. et P. KRAUSE. 1974, «Device for the purification of waste gases of internal combustion engines», URL <https://patents.google.com/patent/US3854888A/en>. 33
- FRICTSCH, D. et G. BENGTSON. 2006, «Development of catalytically reactive porous membranes for the selective hydrogenation of sunflower oil», *Catalysis Today*, vol. 118, n° 1-2, doi :10.1016/j.cattod.2006.01.039, p. 121–127. 14
- FUKAGATA, K., N. KASAGI, P. UA-ARAYAPORN et T. HIMENO. 2007, «Numerical simulation of gas-liquid two-phase flow and convective heat transfer in a micro tube», *International Journal of Heat and Fluid Flow*, vol. 28, n° 1, doi :<https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2006.04.010>, p. 72 – 82, ISSN 0142-727X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142727X06001354>, the International Conference on Heat Transfer and Fluid Flow in Microscale (HTFFM-05). 44

- GANGULI, K. L. et H. J. V. D. BERG. 1978, «Measurements of hydrogen—edible oil interfacial area using a homogeneous ziegler—natta catalyst in an agitated reactor», *The Chemical Engineering Journal*, vol. 16, n° 3, doi :[http://dx.doi.org/10.1016/0300-9467\(78\)85055-2](http://dx.doi.org/10.1016/0300-9467(78)85055-2), p. 193 – 197, ISSN 0300-9467. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300946778850552>. 22
- GRAU, R. J., A. E. CASSANO et M. A. BALTANAS. 1986, «Kinetics of methyl oleate catalytic hydrogenation with quantitative evaluation of cis-trans isomerization equilibrium», *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 25, n° 3, p. 722–728. xiii, 28, 29
- GUNSTONE, F. D. 2002, *Vegetable Oils in Food Technology*, John Wiley & Sons. 4
- GUNSTONE, F. D. 2013, *Composition and Properties of Edible Oils*, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 978-1-4443-3684-9. 5, 6, 7, 8, 9, 10
- GUPTA, A., S. SHARMA et A. P. TOOR. 2007, «An empirical correlation in predicting the viscosity of refined vegetable oils», *Indian Journal of Chemical Technology*, vol. 14, p. 642–645. 18, 20
- GUPTA, R., D. F. FLETCHER et B. S. HAYNES. 2009, «On the cfd modelling of taylor flow in micro-channels», *Chemical Engineering Science*, vol. 64, n° 12, doi :<https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.03.018>, p. 2941 – 2950, ISSN 0009-2509. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250909001766>. 43
- GUT, G., J. KOSINKA, A. PRABUCKI et A. SCHUERCH. 1979, «Kinetics of the liquid-phase hydrogenation and isomerisation of sunflower seed oil with nickel catalysts», *Chemical Engineering Science*, vol. 34, n° 8, doi :[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(79\)80005-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(79)80005-6). xiii, 22, 25, 26, 27
- HAASE, S., D. Y. MURZIN et T. SALMI. 2016, «Review on hydrodynamics and mass transfer in mini-channel wall reactors with gas–liquid taylor flow», *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 113, doi :<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.06.017>, p. 304 – 329, ISSN 0263-8762. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876216301496>. xiii, 35, 36, 37, 40
- HAIGHTON, A. J., K. VAN PUTTE et L. F. VERMAAS. 1972, «Determination of the solid contents of fats by wide-line nuclear magnetic resonance : The signal of liquid oils», *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 49, n° 3, doi :[10.1007/BF02633784](https://doi.org/10.1007/BF02633784), p. 153–156, ISSN 1558-9331. URL <https://doi.org/10.1007/BF02633784>. 17, 18, 20, 23
- HALVORSEN, J. D., W. C. MAMMEL et L. D. CLEMENTS. 1993, «Density estimation for fatty acids and vegetable oils based on their fatty acid composition», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 70, n° 9, doi :[10.1007/BF02545346](https://doi.org/10.1007/BF02545346), p. 875–880, ISSN 1558-9331. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02545346>. 19
- HASENHUETTL, G. L. 2000, *Fats and Fatty Oils*, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 9780471238966, doi :[10.1002/0471238961.0601201908011905.a01.pub2](https://doi.org/10.1002/0471238961.0601201908011905.a01.pub2). URL <http://dx.doi.org/10.1002/0471238961.0601201908011905.a01.pub2>. 8, 9, 10, 17, 19
- HATZIANTONIOU, V. et B. ANDERSSON. 1982, «Solid-liquid mass transfer in segmented gas-liquid flow through a capillary», *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 21, n° 4, p. 451–456. 40, 42
- HAYNES, W. M. 2014, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press. 7, 17, 18
- IRANDOUST, S. et B. ANDERSSON. 1988, «Mass transfer and liquid-phase reactions in a segmented two-phase flow monolithic catalyst reactor», dans *Tenth International Symposium on Chemical Reaction Engineering*, Elsevier, p. 1983–1988, doi :[10.1016/b978-0-08-036969-3.50040-3](https://doi.org/10.1016/b978-0-08-036969-3.50040-3). 38, 40

- IRANDOUST, S., S. ERTLÉ et B. ANDERSSON. 1992, «Gas-liquid mass transfer in taylor flow through a capillary», *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 70, n° 1, doi :10.1002/cjce.5450700116, p. 115–119. 39
- ISHII, M. et K. MISHIMA. 1984, «Two-fluid model and hydrodynamic constitutive relations», *Nuclear Engineering and Design*, vol. 82, n° 2-3, doi :10.1016/0029-5493(84)90207-3, p. 107–126. 35
- JASPER, J. J. 1972, «The surface tension of pure liquid compounds», *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 1, n° 4, doi :10.1063/1.3253106, p. 841–1010. 21
- JOGLEKAR, R. et H. WATSON. 1930, «The physical properties of pure triglycerides», *Journal of the Indian Institute of Science*, vol. 13, p. 119. 18
- JONKER, G. H., J.-W. VELDSINK et A. A. C. M. BEENACKERS. 1997, «Intrinsic kinetics of 9-monoenic fatty acid methyl ester hydrogenation over nickel-based catalysts», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 36, n° 5, doi :10.1021/ie960140a, p. 1567–1579. 29
- JONKER, G. H., J. W. VELDSINK et A. A. C. M. BEENACKERS. 1998, «Intraparticle diffusion limitations in the hydrogenation of monounsaturated edible oils and their fatty acid methyl esters», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 37, n° 12, doi :10.1021/ie970623u, p. 4646–4656. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ie970623u>. 23
- KARLESKIND, A. 1992, *Oils & Fats Manual*, ISBN 2-85206-662-9. 4, 7
- KELLENS, M. et G. CALLIAUW. 2013, *Oil Modification Processes*, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 978-1-4443-3684-9. 5, 11, 13
- KOH, L. P. et D. S. WILCOVE. 2008, «Is oil palm agriculture really destroying tropical biodiversity?», *Conservation Letters*, vol. 1, n° 2, doi :10.1111/j.1755-263X.2008.00011.x, p. 60–64. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1755-263X.2008.00011.x>. 6
- KREUTZER, M. T., P. DU, J. J. HEISZWOLF, F. KAPTEIJN et J. A. MOULIJN. 2001, «Mass transfer characteristics of three-phase monolith reactors», *Chemical Engineering Science*, vol. 56, n° 21-22, doi :10.1016/S0009-2509(01)00271-8, p. 6015–6023. 38, 39, 40, 41
- KREUTZER, M. T., F. KAPTEIJN, J. A. MOULIJN et J. J. HEISZWOLF. 2005, «Multiphase monolith reactors : Chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels», *Chemical Engineering Science*, vol. 60, n° 22, doi :10.1016/j.ces.2005.03.022, p. 5895–5916. 36
- KRISNAIAH, D. et S. SARKAR. 1990, «Kinetics of liquid phase hydrogenation of cottonseed oil with nickel catalysts», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 67, n° 4, doi :10.1007/BF02540649, p. 233–238, ISSN 1558-9331. URL <https://doi.org/10.1007/BF02540649>. 24
- KURIMOTO, R., K. HAYASHI, H. MINAGAWA et A. TOMIYAMA. 2018, «Numerical investigation of bubble shape and flow field of gas-liquid slug flow in circular microchannels», *International Journal of Heat and Fluid Flow*, vol. 74, doi :10.1016/j.ijheatfluidflow.2018.09.008, p. 28–35. 36, 37, 45, 46, 49
- LIU, W. et C. SORENSEN. 2002, «Hydrotreating process with monolithic catalyst», URL <https://patents.google.com/patent/US6716339B2/en>. 34
- MACHADO, R. et R. BROEKHUIS. 2002, «Retrofit reactor including gas/liquid ejector and monolith catalyst», URL <https://patents.google.com/patent/US20020197194A1/en>. 34
- MACHER, M.-B., J. HÖDBERG, P. MØLLER et M. HÄRRÖD. 1999, «Partial hydrogenation of fatty acid methyl esters at supercritical conditions», *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 101, doi :https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4133(199908)101:8<301::AID-LIPI301>3.0.CO;2-N. 15

- MARANGOZIS, J., O. B. KERAMIDAS et G. PAPARISVAS. 1977, «Rate and mechanism of hydrogenation of cottenseed oil in slurry reactors», *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 16, n° 3, p. 361–369. 24
- MCALLISTER, R. A. 1960, «The viscosity of liquid mixtures», *AIChE Journal*, vol. 6, n° 3, doi :10.1002/aic.690060316, p. 427–431. 18, 20
- MILLER, K., R. SINGH et B. FARKAS. 1994, «Viscosity and heat transfer coefficients for canola, corn, palm, and soybean oil», *Journal of Food Processing and Preservation*, vol. 18, n° 6, doi :10.1111/j.1745-4549.1994.tb00268.x, p. 461–472, ISSN 1745-4549. URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-4549.1994.tb00268.x>. 18
- MISHIMA, K. et T. HIBIKI. 1996, «Some characteristics of air-water two-phase flow in small diameter vertical tubes», *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 22, n° 4, doi :https://doi.org/10.1016/0301-9322(96)00010-9, p. 703–712. 35
- MORRISON, W. H. et J. A. ROBERTSON. 1978, «Hydrogenated sunflowerseed oil : Oxidative stability and polymer formation on heating», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 55, n° 5, doi :10.1007/BF02668480, p. 451–453, ISSN 1558-9331. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02668480>. 17, 18
- MOULTON, K. J., S. KORITALA et E. N. FRANKEL. 1983, «Ultrasonic hydrogenation of soybean oil», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 60, n° 7, doi :10.1007/bf02702094, p. 1257–1258. 13
- MOULTON, K. J., S. KORITALA, K. WARNER et E. N. FRANKEL. 1987, «Continuous ultrasonic hydrogenation of soybean oil. II. operating conditions and oil quality», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 64, n° 4, doi :10.1007/bf02636391, p. 542–547. 14
- MURZIN, D. Y. et I. L. SIMAKOVA. 2008, «Kinetic aspects of stereoselectivity in hydrogenation of fatty acids», *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, vol. 286, n° 1-2, doi :10.1016/j.molcata.2008.02.020, p. 156–161. xiii, 30, 31
- NIJHUIS, T., M. KREUTZER, A. ROMIJN, F. KAPTEIJN et J. MOULIJN. 2001a, «Monolithic catalysts as efficient three-phase reactors», *Chemical Engineering Science*, vol. 56, n° 3, doi :10.1016/S0009-2509(00)00294-3, p. 823–829. 34
- NIJHUIS, T., M. KREUTZER, A. ROMIJN, F. KAPTEIJN et J. MOULIJN. 2001b, «Monolithic catalysts as more efficient three-phase reactors», *Catalysis Today*, vol. 66, n° 2-4, doi :10.1016/S0920-5861(00)00621-0, p. 157–165. 34
- NIRMAL, G. M., T. F. LEARY et A. RAMACHANDRAN. 2019, «Mass transfer dynamics in the dissolution of taylor bubbles», *Soft Matter*, vol. 15, doi :10.1039/C8SM01144C, p. 2746–2756. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C8SM01144C>. xiii, 39, 40, 42, 43, 44, 48, 49
- NOUREDDINI, H., B. TEOH et L. D. CLEMENTS. 1992a, «Viscosities of vegetable oils and fatty acids», *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 69, n° 12, p. 1189–1191. 17, 18, 20
- NOUREDDINI, H., B. C. TEOH et L. DAVIS CLEMENTS. 1992b, «Densities of vegetable oils and fatty acids», *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 69, n° 12, doi :10.1007/BF02637677, p. 1184–1188, ISSN 1558-9331. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02637677>. 19
- QIAN, D. et A. LAWAL. 2006, «Numerical study on gas and liquid slugs for taylor flow in a t-junction microchannel», *Chemical Engineering Science*, vol. 61, n° 23, doi :https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.08.073, p. 7609 – 7625, ISSN 0009-2509. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250906005604>. 43

- RABELO, J., E. BATISTA, F. V. W. CAVALERI et A. J. A. MEIRELLES. 2000, «Viscosity prediction for fatty systems», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 77, n° 12, doi :10.1007/s11746-000-0197-z, p. 1255–1262, ISSN 1558-9331. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-000-0197-z>. 17, 18, 20
- ROCHA, L. A. M., J. AO M. MIRANDA et J. B. L. M. CAMPOS. 2017, «Wide range simulation study of taylor bubbles in circular milli and microchannels», *Micromachines*, vol. 8, n° 5, doi :10.3390/mi8050154, p. 154. 45
- ROE, M., H. PINCHEN, S. CHURCH, S. ELAHI, M. WALKER, M. FARRON-WILSON, J. BUTTRISS et P. FINGLAS. 2013, «Trans fatty acids in a range of UK processed foods», *Food Chemistry*, vol. 140, n° 3, doi :10.1016/j.foodchem.2012.08.067, p. 427–431. 6
- ROY, S., T. BAUER, M. AL-DAHMAN, P. LEHNER et T. TUREK. 2004, «Monoliths as multiphase reactors : A review», *AIChE Journal*, vol. 50, n° 11, doi :10.1002/aic.10268, p. 2918–2938. 33
- SABATIER, P. et J.-B. SENDERENS. 1897, «Action du nickel sur l'éthylène. synthèse de l'éthane.», *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, vol. 124, p. 1358–1360. 5
- SANTACESARIA, E., P. PARRELLA, M. SNM DI SERIO et G. BORRELLI. 1994, «Role of mass transfer and kinetics in the hydrogenation of rapeseed oil on a supported palladium catalyst», *Applied Catalysis A : General*, vol. 116, n° 1, doi :[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)80294-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)80294-7), p. 269 – 294, ISSN 0926-860X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X94802947>. xiii, 26, 27
- SCHAFFER, P. S. et H. S. HALLER. 1943, «The solubility of gases in butter oil, cottonseed oil, and lard», *Oil & Soap*, vol. 20, n° 8, doi:10.1007/BF02640160, p. 161–162, ISSN 1558-9331. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02640160>. 22
- SCHMIDT, A. et R. SCHOMÄCKER. 2007, «Partial hydrogenation of sunflower oil in a membrane reactor», *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, vol. 271, n° 1, doi:<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.02.052>, p. 192 – 199, ISSN 1381-1169. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116907001513>. 15
- SHAO, N., A. GAVRIILIDIS et P. ANGELI. 2009, «Flow regimes for adiabatic gas–liquid flow in microchannels», *Chemical Engineering Science*, vol. 64, n° 11, doi :10.1016/j.ces.2009.01.067, p. 2749–2761. 36
- SILVA, M. G. D. et R. P. SINGH. 1995, «Viscosity and surface tension of corn oil at frying temperatures», *Journal of Food Processing and Preservation*, vol. 19, n° 4, doi:10.1111/j.1745-4549.1995.tb00293.x, p. 259–270, ISSN 1745-4549. URL <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-4549.1995.tb00293.x>. 18
- SIMAKOVA, I. L., O. A. SIMAKOVA, A. V. ROMANENKO et D. Y. MURZIN. 2008, «Hydrogenation of vegetable oils over pd on nanocomposite carbon catalysts», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, n° 19, doi :10.1021/ie800663j, p. 7219–7225. 15
- SIMPSON, B. 1977, «Refractive index-iodine value-linoleic acid-oleic acid regressions for queensland grown sunflower oil», *Animal Production Science*, vol. 17, n° 85, p. 316–318. 8
- SUSU, A. A., A. F. OGUNYE et C. O. ONYEBADO. 1978, «Kinetics and mechanism of nickel-catalysed palm oil hydrogenation», *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, p. 823–833. xiii, 24, 25
- TAN, J., Y. LU, J. XU et G. LUO. 2012, «Mass transfer performance of gas–liquid segmented flow in microchannels», *Chemical Engineering Journal*, vol. 181-182, doi :10.1016/j.cej.2011.11.067, p. 229–235. 39

- TAYLOR, G. I. 1961, «Deposition of a viscous fluid on the wall of a tube», *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 10, n° 02, doi :10.1017/s0022112061000159, p. 161. 36
- THOMAS, A., B. MATTHÄUS et H. FIEBIG. 2000, *Fats and Fatty Oils*, Wiley VCH Verlag GmbH & Co., ISBN 9783527306732. 8, 9, 17, 18, 19
- TIMMS, R. E. 1985, «Physical properties of oils and mixtures of oils», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 62, n° 2, doi :10.1007/BF02541385, p. 241–249, ISSN 1558-9331. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02541385>. 16
- VAN TOOR, H., G. J. VAN ROSSUM et M. KRUIDENBERG. 2003, «Low trans-fatty acid fat compositions; low-temperature hydrogenation, e.g., of edible oils», URL <https://patents.google.com/patent/WO2005012471A2>. 13
- TOPALLAR, H., Y. BAYRAK et M. ISCAN. 1995, «Effect of hydrogenation on density and viscosity of sunflowerseed oil», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 72, n° 12, doi :10.1007/BF02577846, p. 1519–1522, ISSN 1558-9331. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02577846>. 16, 18, 19, 21
- TORO-VAZQUEZ, J. F. et R. INFANTE-GUERRERO. 1993, «Regression models that describe oil absolute viscosity», *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 70, n° 11, doi :10.1007/bf02632152, p. 1115–1119. 17, 20
- USDA. 2019, «Oilseeds : World markets and trade», URL <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>. 4
- VALERI, D. et A. J. A. MEIRELLES. 1997, «Viscosities of fatty acids, triglycerides, and their binary mixtures», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 74, n° 10, doi :10.1007/s11746-997-0048-6, p. 1221–1226, ISSN 1558-9331. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-997-0048-6>. 17, 18, 19, 20
- VELDSINK, J. W. 2001, «Selective hydrogenation of sunflower seed oil in a three-phase catalytic membrane reactor», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 78, n° 5, doi :10.1007/s11746-001-0283-2, p. 443–446. 14
- VELDSINK, J. W., M. J. BOUMA, N. H. SCHÖÖN et A. A. BEENACKERS. 1997, «Heterogeneous hydrogenation of vegetable oils : a literature review», *Catalysis Reviews*, vol. 39, n° 3, p. 253–318. 12, 23, 27, 30
- VIBRANS, F. C. 1935, «The solubility of gases in edible fats and oils», *Oil & Soap*, vol. 12, n° 1, doi :10.1007/BF02636584, p. 14–15, ISSN 1558-9331. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02636584>. 21, 22
- WAN, P. J., M. WA MUANDA et J. E. COVEY. 1992, «Ultrasonicvs. nonultrasonic hydrogenation in a batch reactor», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 69, n° 9, doi :10.1007/bf02636336, p. 876–879. 14
- WILKE, C. R. et P. CHANG. 1955, «Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions», *AIChE Journal*, vol. 1, n° 2, doi :https://doi.org/10.1002/aic.690010222, p. 264–270, ISSN 1547-5905. URL <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690010222>. 23
- WISNIAK, J. et L. ALBRIGHT. 1961, «Hydrogenating cottonseed oil at relatively high pressure», *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 53, n° 5, doi :10.1021/ie50617a025, p. 375–380. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ie50617a025>. 21, 22
- YANG, C.-Y. et C.-C. SHIEH. 2001, «Flow pattern of air–water and two-phase r-134a in small circular tubes», *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 27, n° 7, doi :10.1016/s0301-9322(00)00070-7, p. 1163–1177. xiii, 36, 37



- YANG, L., N. DIETRICH, K. LOUBIÈRE, C. GOURDON et G. HÉBRARD. 2016, «Visualization and characterization of gas–liquid mass transfer around a Taylor bubble right after the formation stage in microreactors», *Chemical Engineering Science*, vol. 143, doi :10.1016/j.ces.2016.01.013, p. 364–368. 39
- YANG, L., M. J. NIEVES-REMACHA et K. F. JENSEN. 2017, «Simulations and analysis of multiphase transport and reaction in segmented flow microreactors», *Chemical Engineering Science*, vol. 169, doi :<https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.12.003>, p. 106–116. xiii, 42, 48, 49
- YUE, J., G. CHEN, Q. YUAN, L. LUO et Y. GONTHIER. 2007, «Hydrodynamics and mass transfer characteristics in gas–liquid flow through a rectangular microchannel», *Chemical Engineering Science*, vol. 62, n° 7, doi :10.1016/j.ces.2006.12.057, p. 2096–2108. 39
- YUE, J., L. LUO, Y. GONTHIER, G. CHEN et Q. YUAN. 2009, «An experimental study of air–water Taylor flow and mass transfer inside square microchannels», *Chemical Engineering Science*, vol. 64, n° 16, doi :10.1016/j.ces.2009.05.026, p. 3697–3708. 39

## Chapitre 2

# Développement d'un modèle de viscosité et de diffusivité pour les huiles hydrogénées

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Modèle de viscosité</b> . . . . .	<b>62</b>
2.1.1	Présentation du modèle de CERIANI et collab. [2007] . . . . .	62
2.1.2	Modèle de viscosité revisité, vers une approche semi-prédictive . . . . .	64
2.1.3	Matériel et méthodes . . . . .	66
2.1.4	Validation du modèle . . . . .	67
<b>2.2</b>	<b>Détermination de la diffusivité de l'hydrogène et des triglycérides dans les huiles végétales</b> . . . . .	<b>73</b>
2.2.1	Modèle pour la diffusivité de l'hydrogène dans les huiles végétales . . . . .	73
2.2.2	Modèle pour la diffusivité des triglycérides dans les huiles végétales . . . . .	75
<b>2.3</b>	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>77</b>
<b>2.4</b>	<b>Références</b> . . . . .	<b>78</b>

---

Le chapitre précédent a mis en évidence la nécessité de développer des modèles prenant en compte l'évolution de la viscosité et de la diffusivité des triglycérides (TAG) et de l'hydrogène lors de l'hydrogénation des huiles végétales. Ces modèles doivent ainsi être fonction du degré de saturation de l'huile en question ainsi que de la température.

L'objectif de cette partie est l'obtention de modèles implémentables dans des simulations CFD qui, pour une composition locale de l'huile connue, peuvent évaluer la propriété physico-chimique souhaitée en tout point.

## 2.1 Modèle de viscosité

Comme vu dans PARTIE 1.1.3, de nombreuses équations ont été proposées pour décrire la viscosité en fonction de la température voire de la composition d'une huile. Le modèle à contribution de groupes développé par CERIANI et collab. [2007] donne notamment des résultats satisfaisants pour des TAG purs ou des mélanges binaires de ces derniers (pour rappel l'erreur relative est inférieure à 5%). Les résultats sont, néanmoins, inadéquats pour les huiles végétales.

Dans la suite de ce paragraphe, le modèle de CERIANI et collab. [2007] est tout d'abord rappelé, il est ensuite revisité afin qu'il puisse prédire correctement l'évolution de la viscosité d'une huile donnée suivant son degré de saturation et la température. Une étape de validation est par la suite entreprise sur la base de mesures faites avec des huiles hydrogénées en autoclave.

### 2.1.1 Présentation du modèle de CERIANI et collab. [2007]

Le modèle de CERIANI et collab. [2007] a été initialement développé pour des corps gras purs. Pour les TAG, dont la formule chimique générale est présentée par la FIGURE 2.1, la décomposition de la molécule en groupes fonctionnels est présentée dans le TABLEAU 2.1.

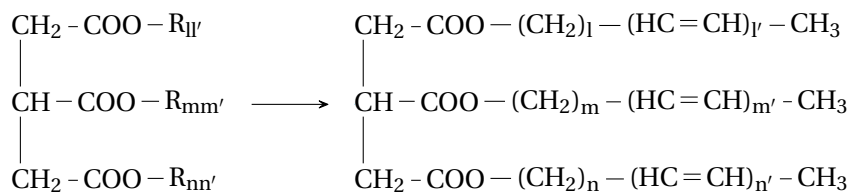


FIGURE 2.1 – Formule chimique générale d'un TAG selon CERIANI et collab. [2007].

TABLEAU 2.1 – Décomposition d'un TAG selon CERIANI et collab. [2007]

Groupe	Nombre
$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$	1
$-\text{COO}-$	3
$-\text{CH}_2-$	$l + m + n$
$-\text{CH}=\text{}$	$2(l' + m' + n')$
$-\text{CH}_3$	3

À noter qu'une insaturation représente deux groupes  $-\text{CH}=\text{}$  et qu'aucune distinction quant à la nature *cis* ou *trans* des insaturations n'est faite. La position relative des groupes entre eux n'est, en outre, pas prise en compte. La molécule d'intérêt étant décomposée en groupes fonctionnels, l'équation principale du modèle de CERIANI et collab. [2007] donne la viscosité (voir ÉQUATION (2.1)).

$$\ln \mu_L = \sum_k N_k \left( A_{1k} + \frac{B_{1k}}{T} - C_{1k} \ln T - D_{1k} T \right) + M \left[ \sum_k N_k \left( A_{2k} + \frac{B_{2k}}{T} - C_{2k} \ln T - D_{2k} T \right) \right] + Q \quad (2.1)$$

La viscosité  $\mu_L$  est ici en  $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ,  $N_k$  est le nombre de fois où le groupe fonctionnel  $k$  est présent dans la molécule considérée et  $M$  est la masse molaire de cette dernière en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  $A_{1k}$ ,  $B_{1k}$ ,  $C_{1k}$ ,  $D_{1k}$ ,  $A_{2k}$ ,  $B_{2k}$ ,  $C_{2k}$ ,  $D_{2k}$  sont des paramètres régressés pour le groupe  $k$ ,  $Q$  est un terme de correction donné par l'ÉQUATION (2.2).

$$Q = \xi_1 q + \xi_2 \quad (2.2)$$

$q$  est défini par l'ÉQUATION (2.3).  $\xi_1$  et  $\xi_2$  sont déduits des ÉQUATIONS (2.4) et (2.5) et sont dépendants de la classe de la molécule (à savoir acide gras, ester, alcool ou TAG).

$$q = \alpha + \frac{\beta}{T} - \gamma \ln T - \delta T \quad (2.3)$$

$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  sont des paramètres régressés.

$$\xi_1 = f_0 + N_C f_1 \quad (2.4)$$

$$\xi_2 = s_0 + N_{CS} s_1 \quad (2.5)$$

$f_0$ ,  $f_1$ ,  $s_0$ ,  $s_1$  sont des paramètres optimisés suivant la classe de la molécule.  $N_C$  est son nombre total de carbones et  $N_{CS}$  le nombre de carbones sur la partie alcoolique de la molécule (uniquement pour la classe des esters).

Par la suite, les auteurs étendent l'application du modèle aux huiles végétales, c'est-à-dire aux mélanges complexes de TAG. En reprenant la FIGURE 2.1, il est noté que seul le nombre de groupes  $-\text{CH}_2-$  et  $-\text{CH}=\text{CH}-$  diffère d'un TAG à l'autre – suivant les trois acides gras le composant. En supposant que la viscosité dynamique de l'huile étudiée ne dépend que de la composition en ses groupes fonctionnels indépendamment de leur position, il est possible de déduire un TAG équivalent constitué de trois acides gras identiques représentatifs de la composition en acides gras de l'huile. Cet acide gras estérifié équivalent comprend donc un groupe  $-\text{COO}-$ , un groupe  $-\text{CH}_3$  et les nombres moyens de groupes  $-\text{CH}_2-$  ( $p$ ) et d'insaturations ( $p'$ ) déduits de la composition de l'huile. Les nombres  $p$  et  $p'$  ne sont pas forcément des entiers. Par ailleurs, deux groupes  $-\text{CH}=\text{CH}-$  sont comptabilisés par  $p'$ .

La formule chimique d'un TAG équivalent est représentée par la FIGURE 2.2.

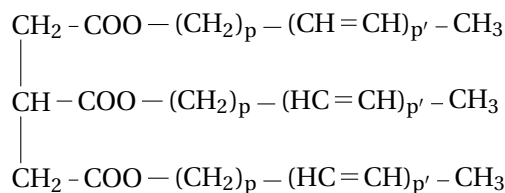


FIGURE 2.2 – Formule chimique d'un TAG équivalent selon CERIANI et collab. [2007].

Ceci aboutit à une nouvelle décomposition présentée TABLEAU 2.2, qui permet une utilisation directe du modèle de CERIANI et collab. [2007] pour prédire, à une température donnée, la viscosité d'une huile végétale dont la composition en acides gras est connue.

TABLEAU 2.2 – Décomposition d'un TAG équivalent  
selon CERIANI et collab. [2007]

Groupe	Nombre
$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$	1
$-\text{COO}-$	3
$-\text{CH}_2-$	$3p$
$-\text{CH}=\text{}$	$6p'$
$-\text{CH}_3$	3

La viscosité d'une huile donnée à la température considérée peut alors être directement déterminée connaissant seulement  $p$  et  $p'$ .

De par son approche à contribution de groupes, l'implémentation de ce modèle au sein de simulations numériques CFD est aisée : la composition locale en acides gras permet de déduire les variables  $p$  et  $p'$  associées et donc la viscosité.

Par ailleurs, le modèle de CERIANI et collab. [2007] donne des résultats qualitativement pertinents, à savoir :

- une augmentation de la viscosité avec la masse molaire du TAG équivalent;
- une augmentation de la viscosité avec une diminution du nombre d'insaturations (donc de  $p'$ );
- une diminution de la viscosité avec la température.

Comme vu précédemment, ces résultats sont quantitativement aléatoires dans le cadre des huiles végétales. La suite de ce travail revisite alors le modèle de CERIANI et collab. [2007] afin que son utilisation soit appropriée à la détermination des viscosités précises d'huiles végétales partiellement hydrogénées.

### 2.1.2 Modèle de viscosité revisité, vers une approche semi-prédictive

Le modèle de CERIANI et collab. [2007] prédit la viscosité pour une composition et une température données sans mesure préalable de la viscosité de l'huile considérée dans des conditions spécifiques. En ce sens, il est totalement prédictif.

Ses résultats n'étant pas satisfaisants pour une huile végétale (de composition complexe), il semble nécessaire de *guider* le modèle à l'aide d'une valeur de référence. Le modèle proposé dans ce travail est alors calibré sur la viscosité d'une huile de référence. Cette dernière est mesurée à différentes températures pour un degré de saturation connu. Les capacités prédictives du modèle de CERIANI et collab. [2007] sont alors utilisées pour déduire la viscosité de cette même huile pour tout autre degré de saturation. Une approche semi-prédictive est alors adoptée.

Le nombre de carbones présents dans le TAG équivalent, noté  $N_{\text{C,TAG}}$ , est donné par l'ÉQUATION (2.6) et est invariant durant l'hydrogénation de l'huile considérée, les groupes  $-\text{CH}=\text{}$  devenant des groupes  $-\text{CH}_2-$ .

$$N_{\text{C,TAG}} = 9 + 3p + 6p' \quad (2.6)$$

Pour une composition donnée,  $N_{\text{C,TAG}}$  peut être déterminé, et l'ÉQUATION (2.1) est alors seulement dépendante de la température et de  $p'$ . Par ailleurs, la masse molaire du TAG équivalent,  $M_{\text{TAG}}$  est disponible *via* l'ÉQUATION (2.7).

$$M_{\text{TAG}} = N_{\text{C,TAG}}M_{\text{C}} + 6M_{\text{O}} + [14 + 6(p + p')]M_{\text{H}} \quad (2.7)$$

Où  $M_{\text{C}}$ ,  $M_{\text{O}}$  et  $M_{\text{H}}$  sont respectivement les masses atomiques du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène.

L'ÉQUATION (2.1) peut alors être ré-écrite et devenir l'ÉQUATION (2.8)

$$\ln \mu_L = K_0 + K_1 p' + K_2 p'^2 \quad (2.8)$$

où  $K_i = A_i + B_i/T - C_i \ln T - D_i T$  pour  $i = [0; 1; 2]$ . Les paramètres  $A_1$  à  $D_1$  et  $A_2$  à  $D_2$  sont déterminés à partir de l'ÉQUATION (2.1) et sont fonctions de  $N_{C,TAG}$ ,  $M_C$ ,  $M_O$ ,  $M_H$  et des paramètres obtenus par CERIANI et collab. [2007] pour les différents groupes fonctionnels présents dans le TABLEAU 2.2. Leurs expressions sont données par les ÉQUATIONS (2.9) et (2.10), où  $\Lambda$  représente A, B, C ou D.

$$\begin{aligned} \Lambda_1 = 6 \left[ -\Lambda_{1,CH_2} + \Lambda_{1,CH} \right. \\ \left. - M_H (3\Lambda_{2,CH_3} + (N_{C,TAG} - 9)\Lambda_{2,CH_2} + 3\Lambda_{2,COO} + \Lambda_{2,CH_2-CH-CH_2}) \right. \\ \left. + (N_{C,TAG}M_C + 6M_O + (14 + 2N_{C,TAG} - 18)M_H)(-\Lambda_{2,CH_2} + \Lambda_{2,CH}) \right] \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$\Lambda_2 = 36M_H (\Lambda_{2,CH_2} - \Lambda_{2,CH}) \quad (2.10)$$

Les paramètres  $A_0$  à  $D_0$  sont obtenus grâce à une identification paramétrique, faite sur la base de mesures expérimentales à différentes températures de l'huile de référence pour  $p'$  nul, autrement dit pour l'huile totalement hydrogénée. Le modèle peut ainsi déterminer la viscosité de l'huile en question pour toute autre valeur de  $p'$  et température.

Il est cependant plus aisé de mesurer l'huile référence avant hydrogénation. Le degré de saturation de l'huile est alors introduit par l'ÉQUATION (2.11), où  $p'_0$  est le nombre moyen d'insaturation par acide gras pour l'huile avant hydrogénation. Ce degré de saturation correspond donc au taux de conversion des insaturations initialement présentes.

$$X = \frac{p'_0 - p'}{p'_0} \quad (2.11)$$

L'ÉQUATION (2.8) devient alors l'ÉQUATION (2.12).

$$\ln \mu_L = K'_0 + K'_1 X + K'_2 X^2 \quad (2.12)$$

Les paramètres  $A'_0$  à  $D'_0$  sont alors déduits de mesures sur l'huile de référence avant hydrogénation. Les paramètres  $A'_1$  à  $D'_2$  sont, quant à eux, déduits des paramètres  $A_1$  à  $D_2$  comme montré par les ÉQUATIONS (2.13) et (2.14).

$$\Lambda'_1 = -p'_0 (\Lambda_1 + 2p'_0 \Lambda_2) \quad (2.13)$$

$$\Lambda'_2 = p_0'^2 \Lambda_2 \quad (2.14)$$

L'approche semi-prédictive proposée dans ce travail permet de profiter de la robustesse des paramètres obtenus par CERIANI et collab. [2007] pour un grand nombre de points expérimentaux établis pour des corps gras dont des TAG purs, et d'étendre son application aux huiles végétales non et partiellement hydrogénées, qui sont des mélanges complexes de TAG et d'autres molécules (jusqu'à 8% pour les huiles non raffinées). Cette extension est rendue possible par l'ancrage du modèle sur des mesures de viscosité de l'huile considérée dans un état de référence, la viscosité de cette même huile pouvant alors être déduite pour tout autre degré de saturation.

La pertinence de ce modèle est évaluée pour différentes huiles végétales dans la suite de ce travail.

### 2.1.3 Matériel et méthodes

Trois huiles végétales ont été considérées dans le cadre de la validation expérimentale du modèle précédemment présenté : une **huile de tournesol raffinée (HTR)**, une **huile de tournesol non raffinée (HTNR)** et une **huile de colza raffinée (HCR)**. Les deux huiles raffinées ont été obtenues chez un grand distributeur (GROUPE CARREFOUR) et l'huile non raffinée a été quant à elle fournie par les HUILES BERTIN<sup>1</sup>.

Les compositions des huiles végétales avant hydrogénation sont déterminées par la technique de **chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme (CPG/FID)**. Le protocole ainsi que les caractéristiques de l'analyse CPG/FID sont disponibles dans l'ANNEXE A.5. Les compositions des trois huiles de référence sont données par le TABLEAU 2.3.

TABLEAU 2.3 – Composition en acides gras des huiles végétales non hydrogénées (mass-%)

Acide gras	HTR	HTNR	HCR
C14:0	0,08	0,10	0,05
C16:0	6,59	6,90	4,71
C16:1	0,14	0,17	0,27
C17:1	-	-	0,07
C18:0	3,24	2,97	1,58
C18:1	29,74	29,03	62,62
C18:2	58,75	59,31	19,88
C18:3	0,06	0,53	8,25
C20:0	0,24	0,23	0,55
C20:1	0,16	-	1,29
C22:0	0,70	0,46	0,31
C22:1	-	0,06	0,09
C24:0	0,26	0,23	0,13
C24:1	-	-	0,15

Les huiles ont été hydrogénées dans deux autoclaves de respectivement 100 mL et 200 mL achetés chez PARR INSTRUMENT (schéma du circuit des fluides et de l'instrumentation disponible en ANNEXES, FIGURE A.4). Les conditions opératoires ont été comprises entre 100 et 160°C pour la température et entre 11 et 21 bar pour la pression d'hydrogène. Un total de dix hydrogénations ont été effectuées : cinq pour HTR, deux pour HTNR et trois pour HCR.

Un catalyseur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fourni par ALFA AESAR a été utilisé. La concentration en métal est de 1%. Les billes de catalyseur sont maintenues au sein d'un panier, lui-même fixé dans l'autoclave.

Pour une huile donnée, l'indice d'iode (IV) correspond à la masse de diiode ayant réagi avec les insaturations contenues dans 100 g d'huile. Les indices d'iode (IV) des huiles hydrogénées sont obtenus suivant la méthode de WIJS [ISO3961, 1999]. L'IV est mesuré trois fois pour chaque huile hydrogénée. Les résultats ainsi que les intervalles de confiance associés sont donnés dans le TABLEAU 2.4.

Les viscosités dynamiques des huiles, hydrogénées et non hydrogénées, ont été mesurées avec un rhéomètre THERMO SCIENTIFIC (modèle HAAKE MARS 40<sup>2</sup>) pour des vitesses de cisaillement comprises entre 1 et 500 s<sup>-1</sup>, en utilisant une géométrie cône-plan de 60 mm - 2°. Les mesures sont réalisées pour des températures comprises entre 20 et 100°C. Il est à noter que le degré de saturation élevé de certaines huiles hydrogénées a pour conséquence de les rendre solides à température ambiante. La plage de mesure des viscosités a été ajustée en conséquence.

1. LE PLESSIS BELLEVILLE, FRANCE

2. Mesures faites au sein de l'INSTITUT DE MÉCANIQUE DES FLUIDES DE TOULOUSE (IMFT).

TABLEAU 2.4 – Indices d'iode, IV, pour les différentes hydrogénations

Numéro	HTR	HTNR	HCR
#1	93,9±2,0	112±2,0	73,2±1,2
#2	105±1,2	107±3,0	87,0±3,8
#3	79,9±5,2	-	83,9±4,7
#4	95,5±1,6	-	-
#5	42,4±0,8	-	-

Des étalons fournis par PARAGON SCIENTIFIC LTD. pour les mesures de viscosité à hautes températures ont été utilisés pour vérifier la précision de l'appareil. Trois étalons ont été choisis suivant leur viscosité : respectivement 27, 17 et 11 cP à 80°C. Pour chaque étalon, au moins cinq températures comprises entre 20 et 80°C ont été imposées suivant les valeurs de référence données par leur certificat respectif. Des mesures ont été faites et répétées (au moins deux fois) aux températures sélectionnées. L'écart relatif moyen entre les mesures obtenues avec le rhéomètre et les viscosités attendues est de 1,6%.

Par ailleurs, la viscosité de HTR avant hydrogénation a fait l'objet d'une double vérification par l'intermédiaire d'un viscosimètre de type UBBELOHDE (modèle SCHOTT AVS 440<sup>3</sup>).

Les viscosités des huiles avant hydrogénation sont disponibles dans le TABLEAU 2.5.

TABLEAU 2.5 – Viscosités des huiles non hydrogénées (mPa.s)

Température (°C)	HTR <sup>a</sup>	HTNR <sup>b</sup>	HCR <sup>b</sup>
20	64,00	61,0	67,9
40	29,38	28,4	30,8
60	16,06	15,8	16,2
80	9,95	9,9	10,2
100	-	6,9	6,8

<sup>a</sup> Mesurées avec un viscosimètre.

<sup>b</sup> Mesurées avec un rhéomètre.

#### 2.1.4 Validation du modèle

Les variables  $p'_0$  et  $p_0$  des huiles de référence, c'est-à-dire avant hydrogénation, sont déterminées grâce à la composition de ces dernières présentées dans le TABLEAU 2.3. Le nombre de carbones du TAG équivalent,  $N_{C,TAG}$ , pour chacune des huiles peut alors être calculé à partir de l'ÉQUATION (2.6). Ces variables sont disponibles dans le TABLEAU 2.6.

TABLEAU 2.6 – Variables clés des huiles de référence :  $p_0$ ,  $p'_0$  et  $N_{C,TAG}$

Variables	HTR	HTNR	HCR
$p_0$	12,94	12,90	13,37
$p'_0$	1,477	1,484	1,290
$N_{C,TAG}$	56,68	56,61	56,84

Suivant la définition de l'indice d'iode, il est possible d'exprimer IV en fonction de  $p'$  et de la masse molaire du triglycéride équivalent,  $M_{TAG}$ , comme montré par l'ÉQUATION (2.15).

$$IV = 100 \frac{3p'M_{I_2}}{M_{TAG}} \quad (2.15)$$

3. Mesures faites au sein du LABORATOIRE DES FLUIDES COMPLEXES ET LEURS RÉSERVOIRS (LFCR).



Où  $M_{I_2}$  est la masse molaire du diiode en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

À partir de la définition de  $M_{\text{TAG}}$  (voir ÉQUATION (2.7)), il est alors possible d'exprimer le nombre moyen d'insaturations par acide gras,  $p'$ , pour l'huile considérée. Ceci est donné par l'ÉQUATION (2.16).

$$p' = \frac{IV [N_{\text{C,TAG}} (M_{\text{C}} + 2M_{\text{H}}) + 6M_{\text{O}} - 4M_{\text{H}}]}{300M_{I_2} + 6IVM_{\text{H}}} \quad (2.16)$$

Le degré de saturation,  $X$ , est alors déduit de l'ÉQUATION (2.11) pour chacune des huiles hydrogénées par rapport à leur état de référence respectif (voir TABLEAU 2.7).

TABLEAU 2.7 – Degrés de saturation,  $X$ , pour les différentes hydrogénations

Numéro	HTR	HTNR	HCR
#1	26,5%±1,6%	13,3%±1,5%	34,1%±1,1%
#2	22,0%±1,5%	16,8%±2,3%	21,8%±3,4%
#3	37,4%±4,0%	-	24,6%±4,2%
#4	25,2%±1,2%	-	-
#5	66,7%±0,6%	-	-

Il ne reste alors qu'à déterminer les paramètres  $A'_0$  à  $D'_0$ . Ces derniers sont déduits par simple régression linéaire sur la base des mesures expérimentales présentées précédemment dans le TABLEAU 2.5. Cette régression a été réalisée sur le logiciel MATLAB<sup>®</sup> 2016b *via* la commande `mldivide`. Les résultats sont donnés dans le TABLEAU 2.8.

TABLEAU 2.8 – Paramètres régressés sur la base des mesures expérimentales des huiles de référence

Paramètres	HTR	HTNR	HCR
$A'_0$	-548,78	-293,84	-372,07
$B'_0$	20 824	13 675	16 129
$C'_0$	-90,555	-46,420	-59,726
$D'_0$	0,11091	0,0423	0,0614

La FIGURE 2.3 compare les résultats de ces régressions et les prédictions du modèle de CERIANI et collab. [2007] aux mesures expérimentales pour les huiles non hydrogénées. Il est ainsi remarqué que le modèle CERIANI et collab. [2007] tend à sous-estimer la viscosité des trois huiles de référence (14% d'écart relatif en moyenne). Il s'écarte donc significativement du modèle obtenu en régressant les paramètres  $A'_0$  à  $D'_0$  sur ces points précis.

Par la suite, les FIGURES 2.4, 2.5 et 2.6 montrent les résultats du modèle de CERIANI et collab. [2007] d'origine et du modèle dérivé pour les huiles hydrogénées issues de HTR, HTNR et HCR respectivement. Comme discuté précédemment, les huiles hydrogénées sont solides ou partiellement solides à température ambiante : les modèles ne sont donc pas tracés pour des températures basses (inférieures à environ 55°C ou 65°C suivant l'huile).

Le TABLEAU 2.9 répertorie les écarts relatifs des modèles par rapport aux points expérimentaux pour les dix hydrogénations. Il en ressort que l'écart relatif moyen, tous points pris en compte, est respectivement de 3,7% et 16,9% pour le modèle de ce travail et celui de CERIANI et collab. [2007].

Il peut être noté que les mesures sur deux hydrogénats exhibent un écart relatif relativement important avec le modèle développé ici : HTR #5 et HCR #2 ayant respectivement un  $X$  de 67 et 22% et conduisant à un écart au modèle égal à 7 et 10%. L'écart de HTR #5 peut être expliqué par une dérive potentielle du modèle pour des avancements importants.

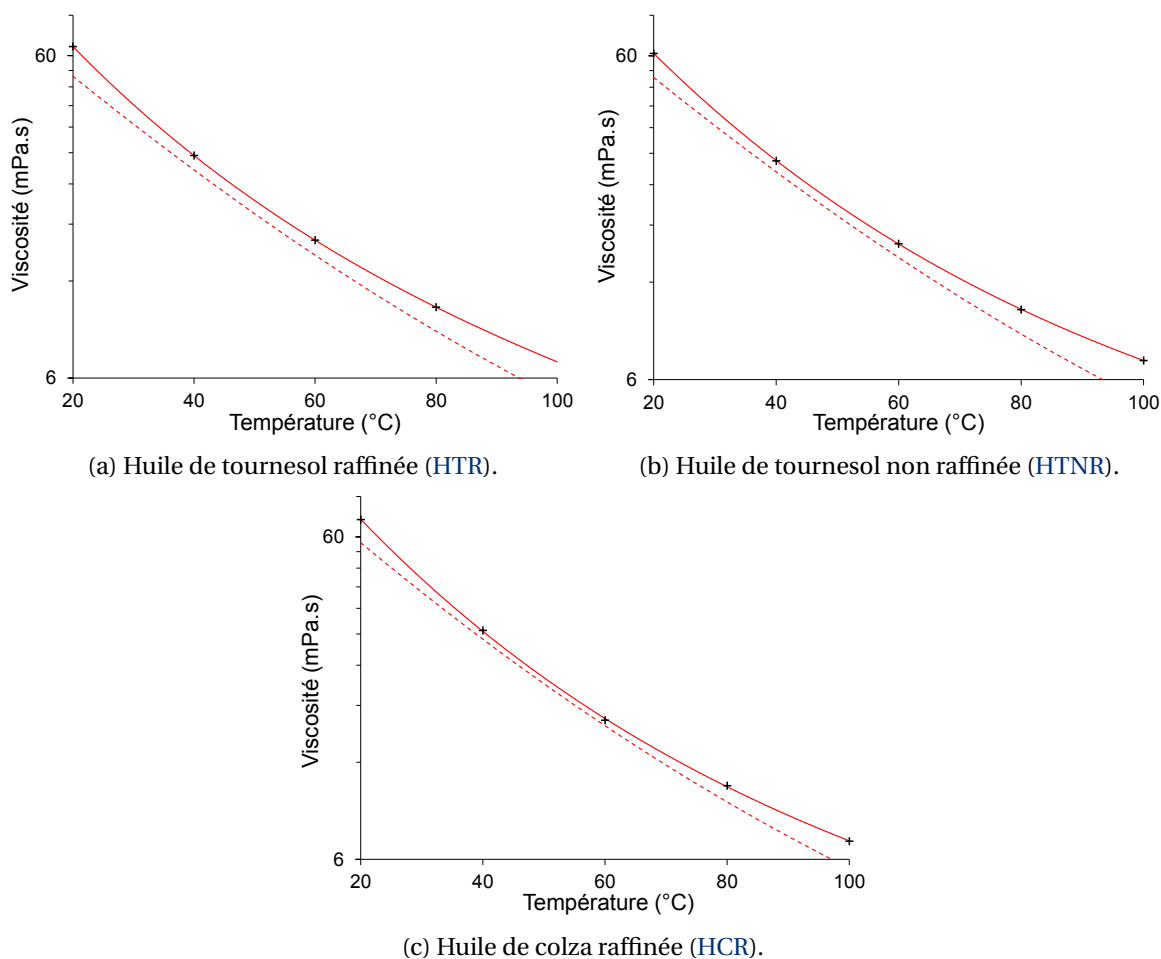


FIGURE 2.3 – Viscosité des huiles de référence : Points expérimentaux (+), ce travail (—), modèle de CERIANI et collab. [2007] (- -).

TABLEAU 2.9 – Écarts relatifs moyens entre les données expérimentales et les deux modèles

Numéro de l'hydrogénation	HTR		HTNR		HCR	
	MP <sup>a</sup>	MC <sup>b</sup>	MP <sup>a</sup>	MC <sup>b</sup>	MP <sup>a</sup>	MC <sup>b</sup>
#1	4,0%	18,2%	3,4%	19,6%	2,4%	11,3%
#2	1,1%	15,5%	2,9%	18,3%	10,0%	19,1%
#3	1,9%	16,2%	-	-	3,2%	14,7%
#4	2,8%	18,1%	-	-	-	-
#5	7,1%	11,6%	-	-	-	-

<sup>a</sup> Modèle présenté.

<sup>b</sup> Modèle de CERIANI et collab. [2007].

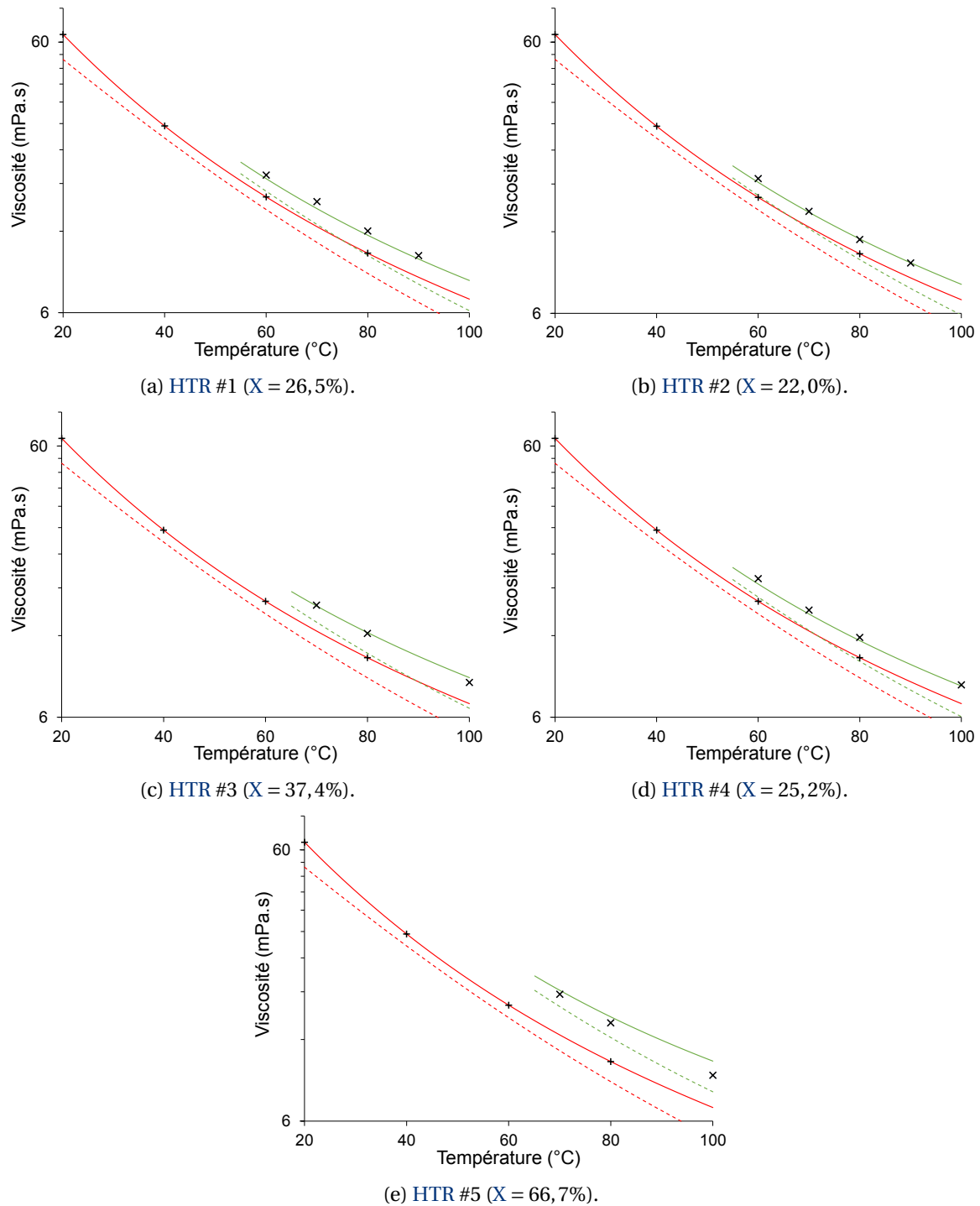


FIGURE 2.4 – Viscosité de l'huile de tournesol raffinée HTR et de ses hydrogénats : huile de référence (+, rouge), huile hydrogénée (X, vert), ce travail (—), modèle de CERIANI et collab. [2007] (- -).

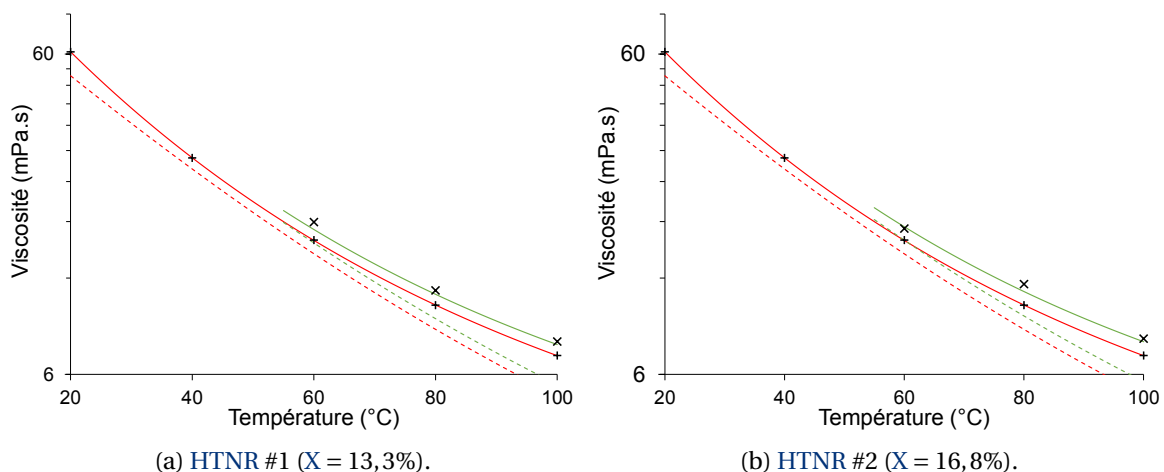


FIGURE 2.5 – Viscosité de l’huile de tournesol non raffinée HTNR et de ses hydrogénats : huile de référence (+, rouge), huile hydrogénée (X, vert), ce travail (—), modèle de CERIANI et collab. [2007] (- -).

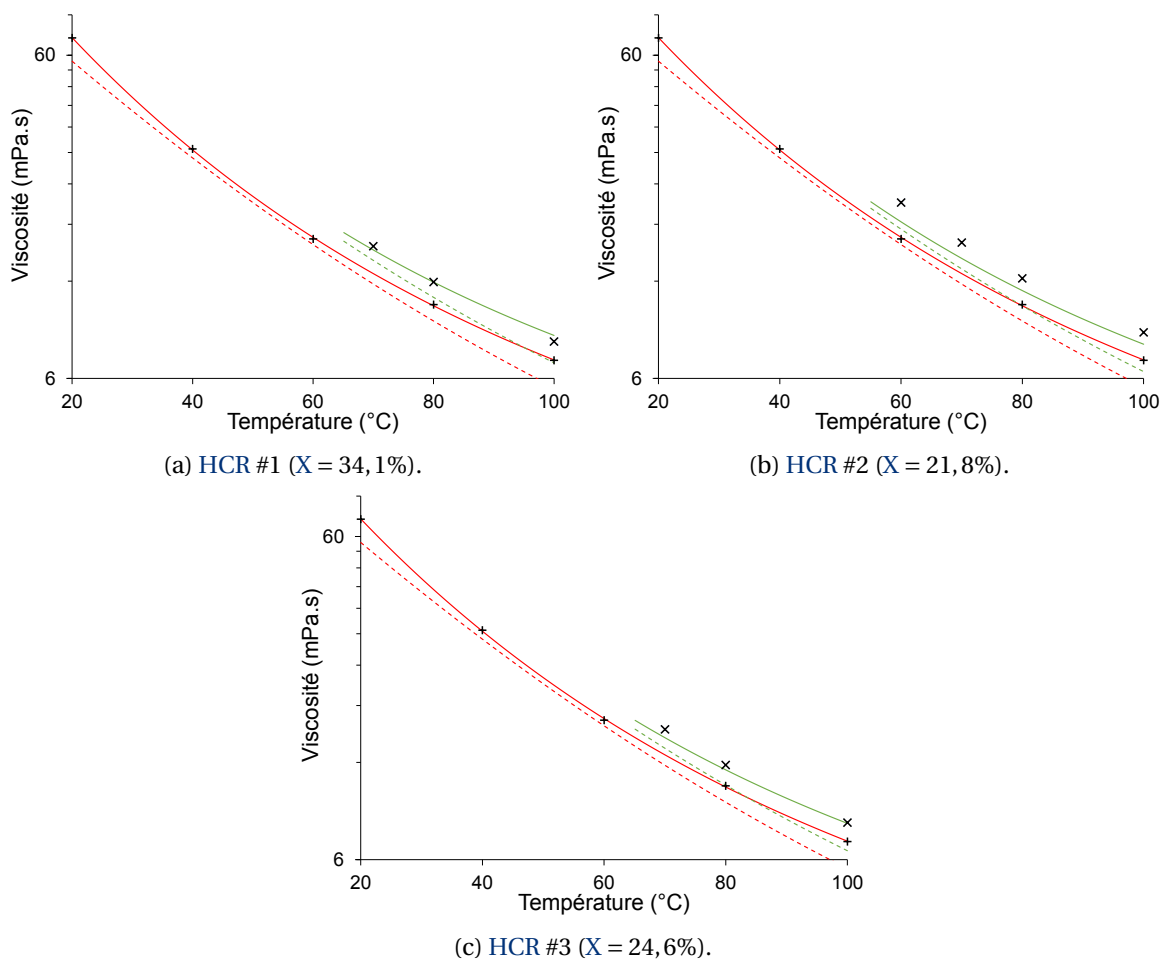


FIGURE 2.6 – Viscosité de l’huile de colza raffinée HCR et de ses hydrogénats : huile de référence (+, rouge), huile hydrogénée (X, vert), ce travail (—), modèle de CERIANI et collab. [2007] (- -).

L'étude bibliographique (PARTIE 1.1.3) a révélé que la viscosité des huiles végétales hydrogénées a été peu étudiée. MORRISON et ROBERTSON [1978] ont néanmoins examiné la viscosité de deux huiles de tournesol : une riche en acide linoléique (HTL) et une riche en acide oléique (HTO). Les compositions des huiles et leur viscosité avant et après hydrogénation sont données dans la publication. Les caractéristiques des deux huiles (avant et après hydrogénation) sont récapitulées dans le TABLEAU 2.10.

La viscosité des huiles ayant été mesurée à une unique température (70°C), seul le coefficient  $K'_0$  de l'ÉQUATION (2.12) est calculé, à défaut de pouvoir classiquement identifier les paramètres  $A'_0$  à  $D'_0$ .  $K'_0$  est ainsi disponible dans le TABLEAU 2.10 pour les deux huiles.

TABLEAU 2.10 – Caractéristiques des huiles végétales de référence et hydrogénées référencées dans MORRISON et ROBERTSON [1978]

	HTL	HTO
$p'_0$	1,55	1,22
$N_{C,TAG}$	57,4	56,4
$\mu_{L,0}$ (mPa · s)	13,9	13,4
$K'_0$	2,63	2,64
$p'$	1,39	1,19
X	10,4%	3,11%
$\mu_L$ (mPa · s)	14,4	15,4

Il est alors possible d'appliquer les deux modèles, comme fait précédemment. Les résultats sont donnés par le TABLEAU 2.11. Les écarts relatifs sont donc de 27% et 24% respectivement pour HTL et HTO avec le modèle de CERIANI et collab. [2007], contre 2,8 et 1,8% avec le modèle présenté dans ce travail.

TABLEAU 2.11 – Viscosités obtenues par les modèles pour les données MORRISON et ROBERTSON [1978] (en mPa · s)

	HTL	HTO
MP <sup>a</sup>	14,8	15,7
MC <sup>b</sup>	10,6	11,7

<sup>a</sup> Modèle développé.

<sup>b</sup> Modèle de CERIANI et collab. [2007].

Les résultats sont satisfaisants, particulièrement pour des avancements compris entre 0 et 35% (plage de X de la majorité des points expérimentaux ayant servi à la validation du modèle). Le modèle établi dans ce travail permet alors de déterminer la viscosité d'une huile partiellement hydrogénée à différentes températures connaissant la viscosité de cette même huile - ou à défaut d'une huile du même type (c'est-à-dire issue d'une même matière première oléagineuse) - avant hydrogénation.

L'approche semi-prédictive présentée ici peut potentiellement être appliquée pour d'autres modèles à contribution de groupes comme celui de DÍAZ-TOVAR et collab. [2011] pour la tension de surface des corps gras ou celui de CERIANI et MEIRELLES [2004] pour leur tension de vapeur saturante.

## 2.2 Détermination de la diffusivité de l'hydrogène et des triglycérides dans les huiles végétales

Les données et modèles disponibles dans la littérature concernant les coefficients de diffusivité de l'hydrogène et des triglycérides dans les huiles ont été vus dans la PARTIE 1.1.3.5. La viscosité étant souvent prise en compte dans l'évaluation de ces coefficients, les équations disponibles dans la littérature sont reprises et affinées à l'aide du modèle de viscosité précédemment établi.

### 2.2.1 Modèle pour la diffusivité de l'hydrogène dans les huiles végétales

FILLION et MORSI [2000] ont proposé une unique équation inspirée de WILKE et CHANG [1955] pour prédire la diffusivité de l'hydrogène,  $D_{H_2-huile}$ , pour n'importe quelle huile connaissant la température et la viscosité de cette dernière. Cette expression est appelée ÉQUATION (2.17).

$$D_{H_2-huile} = \frac{1,858 \times 10^{-15} (\Theta M_{huile})^{0,5} T}{\mu_L^{n_1} V_A^{0,6}} \quad (2.17)$$

$V_A$  est le volume molaire de l'hydrogène à son point d'ébullition, égal à  $0,0143 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$ .  $D_{H_2-huile}$  est en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , la masse molaire de l'huile  $M_{huile}$  en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T$  en K et  $\mu_L$  en  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ .

FILLION et MORSI [2000] ont régressé les paramètres  $\Theta$  et  $n_1$  sur la base des données disponibles dans la littérature (voir TABLEAU 1.8) et ont obtenu des valeurs de 3,8 et 0,6 respectivement. Cette optimisation a été réalisée en considérant la viscosité d'une unique huile (huile de soja), alors même que les mesures des coefficients de diffusivité ont été réalisées pour quatre huiles différentes, dont une hydrogénée.

Dans le cadre de ce travail, l'approche de FILLION et MORSI [2000] est reprise et précisée grâce au modèle de viscosité développé ci-dessus. La régression est ainsi réalisée pour les mêmes données, mais avec les viscosités adéquates.

Les quatre huiles considérées sont disponibles TABLEAU 1.8. GUT et collab. [1979], GANGULI et BERG [1978] et ANDERSSON et BERGLIN [1982] donnent la viscosité associée à leurs mesures de coefficient de diffusivité dans leur huile respective (tournesol, soja et colza). Ces viscosités sont comparées à celles obtenues par le modèle de viscosité pour les coefficients  $A'_0$  à  $D'_0$  disponibles dans le TABLEAU 2.8 pour HTR et HCR. La viscosité de l'huile de soja est quant à elle modélisée sur la base des mesures de NOUREDDINI et collab. [1992]. Une comparaison entre les viscosités données par les auteurs et celles déduites du modèle de viscosité est réalisée dans le TABLEAU 2.12.

TABLEAU 2.12 – Comparaison entre les viscosités données et celle obtenues *via* le modèle de viscosité (en  $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )

Auteurs	Type d'huile	Température (°C)	$\mu_L$ (Publication)	$\mu_L$ (Modèle)
GUT et collab. [1979]	Tournesol	200	6,2	1,7
GANGULI et BERG [1978]	Soja	70 et 90	12,5 et 8	12,5 et 8
ANDERSSON et BERGLIN [1982]	Colza	50 et 60,6	0,84 et 0,78	22 et 16,1

Il est à noter que les viscosités du modèle et celles fournies par GANGULI et BERG [1978] sont identiques.

À l'inverse, la viscosité à 200°C donnée par GUT et collab. [1979] est surprenamment haute, et correspond plutôt à l'ordre de grandeur de viscosité d'une huile de tournesol à 100°C. Aucune information quant aux techniques de mesure n'est indiquée par les auteurs. Les viscosités fournies par ANDERSSON et BERGLIN [1982] sont quant à elles très basses et ne correspondent pas aux ordres de grandeur généralement disponibles pour les viscosités d'huile de colza à des températures comprises entre 50 et 60°C [HASENHUETTL, 2000]. Dans ces deux cas, les viscosités choisies

pour la régression à suivre sont donc celles calculées par le modèle.

ANDERSSON et collab. [1974] ne donnent aucune viscosité associée aux mesures des coefficients de diffusivité pour l'huile de coton, non hydrogénée ( $IV = 108$ ) et hydrogénée ( $IV = 22$ ). Le modèle de viscosité est donc une nouvelle fois mis à contribution pour déterminer la viscosité de l'huile de coton avant et après hydrogénation. Pour cela, les paramètres  $A'_0$  à  $D'_0$  sont régressés à partir des mesures de GUPTA et collab. [2007]. Le nombre d'insaturations avant hydrogénation,  $p'_0$ , et le nombre de carbones présents dans le triglycéride équivalent,  $N_{C,TAG}$ , sont déduits d'une composition caractéristique d'une huile de coton [HAYNES, 2014]. Les paramètres de l'huile de référence sont alors donnés par le TABLEAU 2.13.

TABLEAU 2.13 – Paramètres du modèle de viscosité d'une huile de coton type avant hydrogénation

Paramètres	Valeurs
$A'_0$	1608
$B'_0$	-39 740
$C'_0$	282,2
$D'_0$	-0,4616
$p'_0$	1,26
$N_{C,TAG}$	55,3

Connaissant  $p'_0$ , l'indice d'iode de cette huile type peut être calculé par l'intermédiaire de l'ÉQUATION 2.15 et vaut 112. Pour rappel, l'huile de coton utilisée par ANDERSSON et collab. [1974] a un indice d'iode de 108 (différence relative de 3,2%). La composition caractéristique utilisée ici semble être en accord avec l'huile employée par ANDERSSON et collab. [1974].

L'indice d'iode de l'huile partiellement hydrogénée étant connu ( $IV = 22$ ), il est alors possible de déterminer  $p'$  via l'ÉQUATION (2.16) et donc le degré de saturation  $X$  : ce dernier vaut 80%. La viscosité de l'huile hydrogénée peut alors être déduite de l'ÉQUATION (2.12).

Finalement, la masse molaire de chaque huile,  $M_{huile}$ , est déduite de l'ÉQUATION (2.7).

Toutes huiles confondues, un total de 40 points est alors utilisé dans la régression du modèle de diffusivité. À la manière de FILLION et MORSI [2000], il est alors possible d'identifier  $\Theta$  et  $n_1$  après linéarisation de l'ÉQUATION (2.17) (via EXCEL™ 2016 et la commande DROITEREG). Leur valeur respective ainsi que le coefficient de détermination  $R^2$  sont présentés TABLEAU 2.14.

TABLEAU 2.14 – Résultats de la régression pour  $D_{H_2-huile}$ .

	MF <sup>a</sup>	MP <sup>b</sup>
$\Theta$	3,8	$42 \pm 9$
$n_1$	0,6	$0,4 \pm 0,1$
$R^2$	-	0,55

<sup>a</sup> Modèle de FILLION et MORSI [2000].

<sup>b</sup> Modèle présenté.

La dépendance à la viscosité dans le modèle de diffusivité optimisé ici est réduite au travers du paramètre  $n_1$ , passant de 0,6 à 0,4. Ceci peut s'expliquer par le fait que la majorité des points ayant servi à la régression provient d'ANDERSSON et collab. [1974] : les diffusivités pour l'huile avant et après hydrogénation tendent à se confondre à hautes températures, comme le montre la FIGURE 2.7, gommant ainsi l'effet de l'augmentation de la viscosité (60% plus grande pour l'huile

hydrogénée à 190°C).

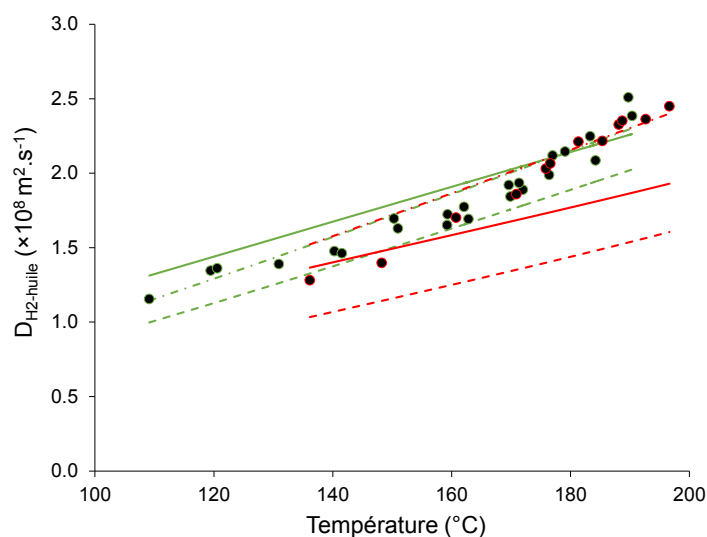


FIGURE 2.7 – Evolution de  $D_{H_2-huile}$  selon la température : comparaison entre les données de ANDERSSON et collab. [1974] (huile de coton non hydrogénée et hydrogénée) et les modèles. Données de la littérature (●), modèle présenté (—), modèle de FILLION et MORSI [2000] pour une viscosité unique (- · -), modèle de FILLION et MORSI [2000] pour une viscosité déduite du modèle de viscosité (- -); IV = 109 (vert), IV = 22 (rouge).

Il est par ailleurs remarqué que  $R^2$  est nettement inférieur à 1, indiquant que le modèle ne suit pas parfaitement les données de la littérature. L'écart relatif entre ces données est de 12% seulement pour le modèle présenté.

Concernant le modèle de FILLION et MORSI [2000], une distinction est faite selon la valeur de viscosité utilisée : celle d'une huile de soja unique (comme considérée par les auteurs), ou obtenue par le modèle de viscosité (voir FIGURE 2.7). Les écarts relatifs sont alors respectivement de 8% et 18%.

L'approche de FILLION et MORSI [2000] est donc pertinente si la viscosité est considérée invariante avec le taux de saturation de l'huile. Le modèle de viscosité développé précédemment montre néanmoins que la viscosité d'une huile donnée peut croître de façon significative lors de son hydrogénation partielle. La reprise de leur travail a donc permis de combler cette lacune et d'avoir des équations modélisant la viscosité de l'huile et la diffusivité de l'hydrogène qui sont cohérentes entre elles.

### 2.2.2 Modèle pour la diffusivité des triglycérides dans les huiles végétales

De manière équivalente à ce qui a été proposé pour l'hydrogène, une équation modélisant l'évolution de la diffusivité des TAG avec la température et la viscosité est proposée ici.

Pour rappel, les données concernant la diffusivité des TAG sont limitées (voir TABLEAU 1.8) et aucun modèle spécifique n'est proposé dans la littérature (voir PARTIE 1.1.3.5). Le formalisme général de l'ÉQUATION (2.17) est repris pour donner l'ÉQUATION (2.18).

$$D_{TAG-huile} = \frac{AT}{\mu_L^{n_2}} \quad (2.18)$$

Où T est en K et  $\mu_L$  en Pa · s.

ANDERSSON et collab. [1974] ont mesuré la diffusivité du trioléate dans l'huile de coton pour différents indices d'iode (109, 90 et 68). Ces mesures ont été doublées pour l'huile avant hydrogénation (IV = 109) à 130°C et 190°C. Seule la moyenne des doublons est considérée, donnant ainsi un total de 7 points dans la régression.

L'approche adoptée précédemment pour  $D_{H_2-huile}$  est réitérée pour ces mesures – concernant ici aussi l'huile de coton à différents niveaux de saturation. La viscosité de chaque point à



son avancement et température respectifs est alors calculée grâce au modèle de viscosité avec les paramètres de l'huile de référence disponibles dans le TABLEAU 2.13.

L'ÉQUATION (2.17) est linéarisée et les paramètres A et  $n_2$  sont directement déduits grâce à la fonction DROITEREG d'EXCEL™ 2016. Les résultats et le coefficient de détermination  $R^2$  sont présentés dans le TABLEAU 2.15.

TABLEAU 2.15 – Résultats de la régression pour  $D_{TAG-huile}$

MP <sup>†</sup>	
A	$7,72 \pm 5 \times 10^{-16}$
$n_2$	$1,2 \pm 0,2$
$R^2$	0,85

<sup>†</sup> Modèle présenté.

La valeur  $n_2$  indique une dépendance à la viscosité de la diffusivité des TAG plus importante que dans le cas de l'hydrogène.

Le coefficient  $R^2$  est ici supérieur à celui trouvé dans le cas de l'hydrogène, indiquant une meilleure précision du modèle. Ceci est en partie biaisé par le fait que le nombre de points disponibles pour l'optimisation dans le cas des TAG est inférieur au cas de l'hydrogène. L'écart relatif moyen entre les diffusivités de la littérature et celles calculées par le modèle est cependant proche de celui observé pour l'hydrogène (10%).

La FIGURE 2.8 compare les diffusivités obtenues par l'ÉQUATION (2.18) et celles d'ANDERSSON et collab. [1974] pour les indices d'iode de 109 et 68. L'effet de l'augmentation de la viscosité est marqué. Comme pour l'hydrogène, le modèle décrit de façon satisfaisante la diffusivité pour des températures proches de 130°C, mais l'écart est plus important à 200°C où les diffusivités de l'huile non hydrogénée et hydrogénée tendent à se confondre.

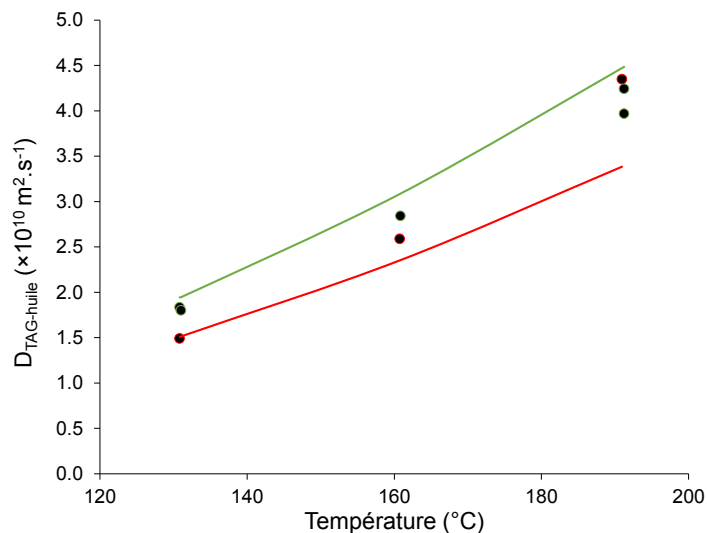


FIGURE 2.8 – Evolution de  $D_{TAG-huile}$  selon la température : comparaison entre les données d'ANDERSSON et collab. [1974] (huile de coton non hydrogénée et hydrogénée) et le modèle. Données de la littérature (●), modèle présenté (—); IV = 109 (vert), IV = 68 (rouge).

Une validation stricte du modèle nécessiterait un nombre de points plus important, néanmoins l'ÉQUATION (2.18) permet de donner des tendances cohérentes au vu des données disponibles dans la littérature.

## 2.3 Conclusion

À partir du travail de [CERIANI et collab. \[2007\]](#) un modèle semi-prédictif de viscosité a été établi dans ce chapitre, permettant de calculer la viscosité d'une huile partiellement hydrogénée connaissant la viscosité de cette même huile – ou d'une huile du même type, c'est-à-dire issue de la même matière première – avant hydrogénation. Ce modèle a été validé expérimentalement pour trois huiles différentes : deux huiles de tournesol (raffinée et non raffinée) et une huile de colza raffinée.

Par la suite, deux équations distinctes permettant de déterminer les coefficients de diffusivité de l'hydrogène et des triglycérides dans les huiles ont été développées sur la base de l'équation de [FILLION et MORSI \[2000\]](#). Par l'intermédiaire de régressions linéaires et des données de la littérature pour des huiles non hydrogénées et hydrogénées, les paramètres des deux équations ont pu être identifiés. L'apport du précédent modèle de viscosité a alors été indispensable pour calculer les viscosités correspondant à ces données.

La dépendance des diffusivités à la viscosité met en avant un potentiel couplage fort entre la réaction, le transport de matière et l'hydrodynamique. En outre, de par leur formulation explicite, tous ces modèles sont facilement implémentables dans un code [CFD](#), ce qui sera mis en pratique au [CHAPITRE 4](#).

Il est enfin à noter que ce travail a fait l'objet d'une publication [[ALBRAND et collab., 2020](#)].

## 2.4 Références

- ALBRAND, P., C. JULCOUR, V. GERBAUD et A.-M. BILLET. 2020, «Accurate hydrogenated vegetable oil viscosity predictions for monolith reactor simulations», *Chemical Engineering Science*, vol. 214, doi :10.1016/j.ces.2019.115388, p. 115 388. 77
- ANDERSSON, K., M. HELL, L. LÖWENDAHL et N. SCHÖÖN. 1974, «Diffusivities of hydrogen and glyceryl trioleate in cottonseed oil at elevated temperature», *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 51, n° 4, doi :10.1007/BF02639732, p. 171–173, ISSN 1558-9331. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02639732>. xiv, 74, 75, 76
- ANDERSSON, B. et T. BERGLIN. 1982, «On the theory and use of a new fast-response dissolved hydrogen probe for hydrogen transfer studies», *The Chemical Engineering Journal*, vol. 24, n° 2, doi :https://doi.org/10.1016/0300-9467(82)80035-X, p. 201 – 212, ISSN 0300-9467. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030094678280035X>. 73
- CERIANI, R., C. B. GONÇALVES, J. RABELO, M. CARUSO, A. C. C. CUNHA, F. W. CAVALERI, E. A. C. BATISTA et A. J. A. MEIRELLES. 2007, «Group contribution model for predicting viscosity of fatty compounds», *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 52, n° 3, doi :10.1021/je600552b, p. 965–972. URL <http://dx.doi.org/10.1021/je600552b>. ix, xiii, xiv, xvii, 61, 62, 63, 64, 65, 68, 69, 70, 71, 72, 77
- CERIANI, R. et A. J. MEIRELLES. 2004, «Predicting vapor–liquid equilibria of fatty systems», *Fluid Phase Equilibria*, vol. 215, n° 2, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2003.08.011, p. 227 – 236, ISSN 0378-3812. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381203004163>. 72
- DÍAZ-TOVAR, C.-A., R. GANI et B. SARUP. 2011, «Lipid technology : Property prediction and process design/analysis in the edible oil and biodiesel industries», *Fluid Phase Equilibria*, vol. 302, n° 1–2, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2010.09.011, p. 284 – 293, ISSN 0378-3812. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381210004668>, 12th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design. 72
- FILLION, B. et B. MORSI. 2000, «Gas-liquid mass-transfer and hydrodynamic parameters in a soybean oil hydrogenation process under industrial conditions», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, n° 7, doi :https://doi.org/10.1021/ie990882e, p. 2157–2168. URL <https://doi.org/10.1021/ie990882e>. 73, 74, 75, 77
- GANGULI, K. L. et H. J. V. D. BERG. 1978, «Measurements of hydrogen—edible oil interfacial area using a homogeneous ziegler—natta catalyst in an agitated reactor», *The Chemical Engineering Journal*, vol. 16, n° 3, doi :http://dx.doi.org/10.1016/0300-9467(78)85055-2, p. 193 – 197, ISSN 0300-9467. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0300946778850552>. 73
- GUPTA, A., S. SHARMA et A. P. TOOR. 2007, «An empirical correlation in predicting the viscosity of refined vegetable oils», *Indian Journal of Chemical Technology*, vol. 14, p. 642–645. 74
- GUT, G., J. KOSINKA, A. PRABUCKI et A. SCHUERCH. 1979, «Kinetics of the liquid-phase hydrogenation and isomerisation of sunflower seed oil with nickel catalysts», *Chemical Engineering Science*, vol. 34, n° 8, doi :https://doi.org/10.1016/0009-2509(79)80005-6. 73
- HASENHUETTL, G. L. 2000, *Fats and Fatty Oils*, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 9780471238966, doi :10.1002/0471238961.0601201908011905.a01.pub2. URL <http://dx.doi.org/10.1002/0471238961.0601201908011905.a01.pub2>. 73
- HAYNES, W. M. 2014, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press. 74

ISO3961. 1999, «Détermination de l'indice d'iode», ISO NF EN ISO 3961, AFNOR. 66

MORRISON, W. H. et J. A. ROBERTSON. 1978, «Hydrogenated sunflowerseed oil : Oxidative stability and polymer formation on heating», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 55, n° 5, doi :10.1007/BF02668480, p. 451–453, ISSN 1558-9331. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02668480>. xvii, 72

NOUREDDINI, H., B. TEOH et L. D. CLEMENTS. 1992, «Viscosities of vegetable oils and fatty acids», *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 69, n° 12, p. 1189–1191. 73

WILKE, C. R. et P. CHANG. 1955, «Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions», *AICHE Journal*, vol. 1, n° 2, doi :<https://doi.org/10.1002/aic.690010222>, p. 264–270, ISSN 1547-5905. URL <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690010222>. 73



## Chapitre 3

# Développement d'un modèle cinétique complet d'hydrogénation des huiles végétales

### Sommaire

---

<b>3.1 Mécanisme réactionnel et dérivation des lois cinétiques . . . . .</b>	<b>82</b>
3.1.1 Mécanisme réactionnel proposé . . . . .	83
3.1.2 Obtention des lois de vitesses . . . . .	84
3.1.2.1 Dérivation initiale du mécanisme réactionnel . . . . .	84
3.1.2.2 Simplification des lois cinétiques . . . . .	85
<b>3.2 Présentation des données expérimentales et de la méthode d'identification paramétrique . . . . .</b>	<b>87</b>
3.2.1 Données expérimentales . . . . .	87
3.2.1.1 Matériel et méthodes . . . . .	87
3.2.1.2 Sélection et analyse des données expérimentales . . . . .	89
3.2.2 Méthode d'identification paramétrique . . . . .	93
3.2.2.1 Présentation du modèle . . . . .	93
3.2.2.2 Stratégie d'optimisation et méthode numérique . . . . .	94
<b>3.3 Résultats des optimisations . . . . .</b>	<b>100</b>
3.3.1 <i>Optimisation à six paramètres</i> . . . . .	100
3.3.2 <i>Optimisation à quatre paramètres</i> . . . . .	107
3.3.3 Intervalles de confiance . . . . .	112
<b>3.4 Conclusion . . . . .</b>	<b>114</b>
<b>3.5 Références . . . . .</b>	<b>116</b>

---

Plusieurs points ressortent de l'état de l'art traitant des cinétiques d'hydrogénation des huiles végétales (voir PARTIE 1.1.4) :

- il a été établi expérimentalement que la production en acides gras monoinsaturés (AGM) et en isomères *trans* tend à être favorisée à basses pressions et hautes températures [VELDSINK et collab., 1997];
- les lois de vitesses disponibles pour l'hydrogénation des huiles végétales ne traduisent pas une dépendance distincte à la pression des réactions d'hydrogénation et d'isomérisation [FERNÁNDEZ et collab., 2007; GUT et collab., 1979; SANTACESARIA et collab., 1994; SUSU et collab., 1978];
- quelques mécanismes ont été proposés pour élucider cette dépendance, sans aller cependant jusqu'à l'expression de lois cinétiques dont les paramètres ont été identifiés [DELIY et collab., 2005; GRAU et collab., 1986; JONKER et collab., 1997; MURZIN et SIMAKOVA, 2008].

Pour pouvoir prédire les performances du réacteur monolithe vis-à-vis du double objectif de sélectivité recherché, il s'avère crucial d'établir en premier lieu des lois de vitesses capables de traduire l'effet de l'ensemble des conditions opératoires sur la formation des composés saturés et composés *trans*.

Le développement d'un modèle cinétique pertinent et l'identification de ses paramètres sont donc l'objet de ce chapitre.

### 3.1 Mécanisme réactionnel et dérivation des lois cinétiques

Comme justement remarqué par DELIY et collab. [2005], GRAU et collab. [1986] décrivent une dépendance distincte des réactions de saturation et de celle(s) d'isomérisation à la concentration d'hydrogène. Ceci est rendu possible par l'implication dans le schéma réactionnel d'un intermédiaire à moitié hydrogéné,  $\overline{SH}$ , en accord avec le mécanisme de HORIUTI-POLANYI (voir FIGURE 1.17).

Le modèle présenté dans le cadre de ce travail repose sur ce même mécanisme. Par ailleurs, plusieurs hypothèses sont préalablement formulées :

- Le modèle est établi pour une huile tournesol type; ainsi les triglycérides sont seulement constitués des acides gras C18:2, C18:1 et C18:0.
- Compte tenu de la réactivité importante des C18:2, seuls les isomères des C18:1 sont considérés. Les évolutions de quatre acides gras sont donc décrites : l'acide linoléique (C18:2 noté L), l'acide oléique (C18:1 *cis* noté C), l'acide élaïdique (C18:1 *trans* noté T) et l'acide stéarique (C18:0 noté S).
- Les triglycérides s'adsorbent sur des sites actifs distincts de ceux de l'hydrogène [FERNÁNDEZ et collab., 2007]. Ils sont respectivement notés  $\star$  (pour les TAG) et  $*$  (pour l'hydrogène).
- Les adsorptions des triglycérides et de l'hydrogène sont supposées à l'équilibre (étapes non cinétiquement limitantes dans le cycle catalytique) [GRAU et collab., 1986; JONKER et collab., 1997].
- L'adsorption de l'hydrogène peut être dissociative ou associative, conduisant à des dépendances distinctes des réactions considérées à la pression d'hydrogène, qui seront examinées par la suite.
- L'acide stéarique (espèce totalement saturée (S)) ne s'adsorbe pas sur les sites actifs [GRAU et collab., 1986].
- Le taux de recouvrement des intermédiaires réactionnels est négligeable, du fait de leur forte réactivité [FERNÁNDEZ et collab., 2007].

### 3.1.1 Mécanisme réactionnel proposé

Ces hypothèses étant posées, un mécanisme réactionnel global pour l'hydrogénation des composés présents dans l'huile de tournesol est développé.

Les adsorptions équilibrées de l'hydrogène sont représentées par les ÉQUATIONS (3.1) à (3.3). À l'instar de FERNÁNDEZ et collab. [2007], deux mécanismes d'adsorption sont considérés pour ce réactif.

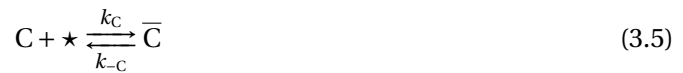
*Adsorption dissociative :*



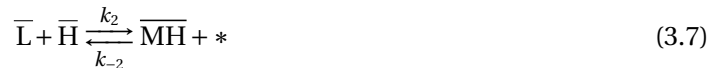
*Adsorption associative (avec la deuxième réaction instantanée) :*



De la même manière, les adsorptions des espèces insaturées dans le liquide (L, C et T) sont données par les ÉQUATIONS (3.4) à (3.6).



L'intermédiaire réactionnel issu de l'acide linoléique et comportant une double liaison libre et une double liaison à moitié hydrogénée est noté  $\bar{\text{MH}}$ . Il est obtenu *via* l'ajout d'un hydrure ( $\bar{\text{H}}$ ) comme montré par l'ÉQUATION (3.7).



La double liaison restante de l'intermédiaire  $\bar{\text{MH}}$  peut soit rester en configuration *cis* ou être isomérisée et devenir *trans*, à l'image des mécanismes proposés par DELIY et collab. [2005] et MURZIN et SIMAKOVA [2008]. L'ajout du second  $\bar{\text{H}}$  est irréversible et donne alors un monoène adsorbé *cis* ( $\bar{\text{C}}$ ) ou *trans* ( $\bar{\text{T}}$ ) (voir respectivement les ÉQUATIONS (3.8) et (3.9)).



De manière équivalente à l'obtention de l'intermédiaire  $\bar{\text{MH}}$ , les monoènes  $\bar{\text{C}}$  et  $\bar{\text{T}}$  sont à moitié hydrogénés et donnent  $\bar{\text{SH}}$  (voir ÉQUATIONS (3.10) et (3.11)). D'autre part, ces deux réactions de surface étant réversibles, le mécanisme de HORIUTI-POLANYI proposé par GRAU et collab. [1986] qui conduit également à une isomérisation *cis/trans* *via* l'intermédiaire  $\bar{\text{SH}}$  est retrouvé.





Tout comme l'hydrogénation de la première insaturation, l'ajout du second  $\bar{H}$  à  $\bar{SH}$  est irréversible et donne l'acide stéarique non adsorbé (S) (voir ÉQUATION 3.12).



### 3.1.2 Obtention des lois de vitesses

Sur la base du mécanisme proposé précédemment, des lois cinétiques exprimant les vitesses de production/consommation des acides gras (L, C, T et S) sont, dans un premier temps, dérivées telles quelles. Le modèle est par la suite simplifié moyennant certaines hypothèses supplémentaires.

#### 3.1.2.1 Dérivation initiale du mécanisme réactionnel

À l'image du travail de GRAU et collab. [1986], la vitesse de formation des espèces adsorbées – à savoir  $\bar{L}$ ,  $\bar{C}$ ,  $\bar{T}$ ,  $\bar{MH}$  et  $\bar{SH}$  – est supposée nulle. L'approximation des régimes quasi-stationnaires (AEQS) est donc adoptée pour ces dernières (voir les ÉQUATIONS (3.13) à (3.17)).

$$r_{\bar{L}} = k_L[L]\theta_* - k_{-L}\theta_L - k_2\theta_L\theta_H + k_{-2}\theta_{MH}\theta_* = -r_L - k_2\theta_L\theta_H + k_{-2}\theta_{MH}\theta_* = 0 \quad (3.13)$$

$$r_{\bar{C}} = -r_C + k_{2,C}\theta_{MH}\theta_H - k_{1,C}\theta_C\theta_H + k_{-1,C}\theta_{SH}\theta_* = 0 \quad (3.14)$$

$$r_{\bar{T}} = -r_T + k_{2,T}\theta_{MH}\theta_H - k_{1,T}\theta_T\theta_H + k_{-1,T}\theta_{SH}\theta_* = 0 \quad (3.15)$$

$$r_{\bar{MH}} = k_2\theta_L\theta_H - k_{-2}\theta_{MH}\theta_* - k_{2,C}\theta_{MH}\theta_* - k_{2,T}\theta_{MH}\theta_* = 0 \quad (3.16)$$

$$r_{\bar{SH}} = k_{1,T}\theta_T\theta_H - k_{-1,T}\theta_{SH}\theta_* + k_{1,C}\theta_C\theta_H - k_{-1,C}\theta_{SH}\theta_* - k_S\theta_{SH}\theta_H = 0 \quad (3.17)$$

$\theta$  est le taux de recouvrement des sites actifs du catalyseur par les différentes espèces.

On peut remarquer que les ÉQUATIONS (3.13), (3.14) et (3.15) font respectivement apparaître les vitesses de production/consommation de L, C et T (notées  $r_L$ ,  $r_C$  et  $r_T$ ).

Les expressions de  $\theta_{MH}$  et  $\theta_{SH}$  sont déduites des ÉQUATIONS (3.16) et (3.17) et d'un bilan sur les sites actifs de l'hydrogène ( $\theta_H + \theta_* = 1$ ). Elles sont indiquées par les ÉQUATIONS (3.18) et (3.19).

$$\theta_{MH} = \frac{k_2\theta_L\theta_H}{k_{-2}(1 - \theta_H) + (k_{2,C} + k_{2,T})\theta_H} = \frac{k_2\theta_L\theta_H}{\Delta_2} \quad (3.18)$$

$$\theta_{SH} = \frac{(k_{1,T}\theta_T + k_{1,C}\theta_C)\theta_H}{(k_{-1,T} + k_{-1,C})(1 - \theta_H) + k_S\theta_H} = \frac{(k_{1,T}\theta_T + k_{1,C}\theta_C)\theta_H}{\Delta_1} \quad (3.19)$$

Les vitesses  $r_L$ ,  $r_C$  et  $r_T$  sont déduites respectivement des ÉQUATIONS (3.13), (3.14) et (3.15) et des expressions de  $\theta_{MH}$  et  $\theta_{SH}$  établies ci-dessus. Elles sont données par les ÉQUATIONS (3.20) à (3.22).

$$r_L = -\frac{k_2(k_{2,C} + k_{2,T})\theta_L\theta_H^2}{\Delta_2} \quad (3.20)$$

$$r_C = \frac{k_2k_{2,C}\theta_L\theta_H^2}{\Delta_2} + \frac{k_{-1,C}k_{1,T}\theta_T(1 - \theta_H)\theta_H}{\Delta_1} - \frac{k_{-1,T}k_{1,C}\theta_C(1 - \theta_H)\theta_H}{\Delta_1} - \frac{k_S k_{1,C}\theta_C\theta_H^2}{\Delta_1} \quad (3.21)$$

$$r_T = \frac{k_2k_{2,T}\theta_L\theta_H^2}{\Delta_2} - \frac{k_{-1,C}k_{1,T}\theta_T(1 - \theta_H)\theta_H}{\Delta_1} + \frac{k_{-1,T}k_{1,C}\theta_C(1 - \theta_H)\theta_H}{\Delta_1} - \frac{k_S k_{1,T}\theta_T\theta_H^2}{\Delta_1} \quad (3.22)$$

Les vitesses de production des espèces présentes en phase liquide sont ainsi explicitées. En outre, les expressions des taux de recouvrement pour les TAG et l'hydrogène peuvent être déterminées en utilisant l'hypothèse d'équilibre d'adsorption. Ainsi, pour l'hydrogène,  $\theta_H$  est donné par l'ÉQUATION (3.23) ou (3.24) selon le mécanisme d'adsorption considéré (dissociatif ou associatif), avec  $K_H = k_H/k_{-H}$ .

*Adsorption dissociative :*

$$\theta_H = \frac{\sqrt{K_H C_{H_2}}}{1 + \sqrt{K_H C_{H_2}}} \quad (3.23)$$

*Adsorption associative :*

$$\theta_H = \frac{K_H C_{H_2}}{1 + K_H C_{H_2}} \quad (3.24)$$

Comme avancé dans les hypothèses préliminaires, les taux de recouvrement des intermédiaires réactionnels à moitié hydrogénés sont supposés négligeables devant ceux des acides gras. Le bilan sur les sites actifs vacants  $\star$  et occupés par les acides gras est ainsi donné par l'ÉQUATION (3.25) (sous l'hypothèse d'une conservation du nombre de sites correspondants).

$$\theta_L + \theta_C + \theta_T + \theta_\star = 1 \quad (3.25)$$

Les réactions d'adsorption des acides gras linoléiques (L), oléiques (C) et élaïdiques (T), respectivement données par les ÉQUATIONS (3.4), (3.5) et (3.6), sont supposées équilibrées. L'ÉQUATION (3.26) exprime alors  $\theta_i$  en fonction des constantes d'adsorption  $K_i$  (rapport des constantes  $k_i$  et  $k_{-i}$ ), des concentrations des espèces  $C_i$  dans le liquide et de  $\theta_\star$  (où  $i$  est ici L, C ou T).

$$\theta_i = K_i C_i \theta_\star \quad (3.26)$$

L'expression des taux de recouvrement des espèces insaturées,  $\theta_i$ , est alors déduite des ÉQUATIONS (3.25) et (3.26) et est donnée par l'ÉQUATION (3.27).

$$\theta_i = \frac{K_i C_i}{1 + K_L C_L + K_C C_C + K_T C_T} \quad (3.27)$$

### 3.1.2.2 Simplification des lois cinétiques

Les lois déduites ci-dessus font apparaître un grand nombre de paramètres rendant leur identification laborieuse et incertaine (avec une faible sensibilité possible). De nouvelles hypothèses sont ainsi proposées afin de les simplifier.

Tout d'abord, l'ajout du premier  $\bar{H}$  à  $\bar{L}$  est également supposé irréversible, autrement dit  $k_{-2} \ll k_2$ . Le dénominateur  $\Delta_2$ , défini dans l'expression de  $\theta_{MH}$ , est modifié et conduit à l'ÉQUATION (3.28).

$$\Delta_2 = (k_{2,C} + k_{2,T})\theta_H \quad (3.28)$$

De la même manière, la saturation de  $\bar{SH}$  est supposée rapide devant sa déshydrogénation, autrement dit la constante de vitesse  $k_S$ , mise en évidence dans l'ÉQUATION (3.12), peut être supposée grande devant les constantes  $k_{-1,T}$  et  $k_{-1,C}$ . Le dénominateur  $\Delta_1$ , présent dans l'expression de  $\theta_{SH}$ , peut être approximé selon l'ÉQUATION (3.29).

$$\Delta_1 \approx k_S \theta_H \quad (3.29)$$

Les ÉQUATIONS (3.20) à (3.22) sont simplifiées donnant de nouvelles expressions de  $r_L$ ,  $r_C$  et  $r_T$  (voir ÉQUATIONS (3.30) à (3.32)).

$$r_L = -k_2 \theta_L \theta_H \quad (3.30)$$

$$r_C = \frac{k_2 k_{2,C}}{k_{2,C} + k_{2,T}} \theta_L \theta_H + \frac{k_{-1,C} k_{1,T}}{k_S} \theta_T (1 - \theta_H) - \frac{k_{-1,T} k_{1,C}}{k_S} \theta_C (1 - \theta_H) - k_{1,C} \theta_C \theta_H \quad (3.31)$$

$$r_T = \frac{k_2 k_{2,T}}{k_{2,C} + k_{2,T}} \theta_L \theta_H - \frac{k_{-1,C} k_{1,T}}{k_S} \theta_T (1 - \theta_H) + \frac{k_{-1,T} k_{1,C}}{k_S} \theta_C (1 - \theta_H) - k_{1,T} \theta_T \theta_H \quad (3.32)$$

En introduisant les constantes cinétiques globales  $\kappa_i$ , fonctions des constantes élémentaires  $k_i$ , les ÉQUATIONS (3.30) à (3.32) deviennent respectivement les ÉQUATIONS (3.33) à (3.35). La vitesse de production de S est déduite par l'intermédiaire d'un bilan matière sur tous les acides gras et est donnée par l'ÉQUATION (3.36).

$$r_L = -(\kappa_{2,C} + \kappa_{2,T}) \theta_L \theta_H \quad (3.33)$$

$$r_C = \kappa_{2,C} \theta_L \theta_H + \kappa_{iso'} \theta_T (1 - \theta_H) - \kappa_{iso} \theta_C (1 - \theta_H) - \kappa_{1,C} \theta_C \theta_H \quad (3.34)$$

$$r_T = \kappa_{2,T} \theta_L \theta_H - \kappa_{iso'} \theta_T (1 - \theta_H) + \kappa_{iso} \theta_C (1 - \theta_H) - \kappa_{1,T} \theta_T \theta_H \quad (3.35)$$

$$r_S = \kappa_{1,C} \theta_C \theta_H + \kappa_{1,T} \theta_T \theta_H \quad (3.36)$$

Le schéma réactionnel global faisant apparaître ces nouvelles constantes est représenté FIGURE 3.1.

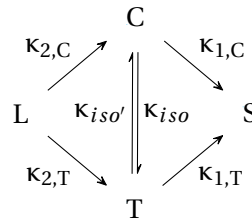


FIGURE 3.1 – Schéma réactionnel du modèle cinétique simplifié.

Les termes des ÉQUATIONS (3.33) à (3.36) sont donc distingués selon qu'il s'agisse de réactions de saturation (associées aux constantes  $\kappa_{2,C}$ ,  $\kappa_{2,T}$ ,  $\kappa_{1,C}$  ou  $\kappa_{1,T}$ ) ou de réactions d'isomérisation (associées aux constantes  $\kappa_{iso}$  ou  $\kappa_{iso'}$ ). Il est remarqué que les réactions d'hydrogénation sont proportionnelles à  $\theta_H$  et celles d'isomérisation à  $(1 - \theta_H)$ . Une dépendance distincte à la concentration d'hydrogène pour ces deux types de réaction est alors retrouvée. Ainsi celles d'isomérisation tendent à être inhibées à  $\theta_H$  grand (et donc à des pressions en hydrogène élevées) contrairement à celles de saturation. Cette tendance est bien en accord avec les observations expérimentales.

Le nombre de paramètres à identifier peut être encore réduit grâce aux hypothèses suivantes :

- seules les constantes de vitesses globales  $\kappa_i$  (dépendance à la température décrite par une loi d'ARRHENIUS) sont considérées;
- le rapport des constantes  $\kappa_{2,C}$  et  $\kappa_{2,T}$  est supposé être égal à une constante indépendante de la température, notée  $\phi$  (les énergies d'activation des deux réactions sont donc supposées égales);
- de même, le rapport des constantes  $\kappa_{iso}$  et  $\kappa_{iso'}$  est supposé égal à une constante notée  $K_{iso}$ ;
- les constantes  $\kappa_{1,C}$  et  $\kappa_{1,T}$  sont supposées égales, cette constante de vitesse unique étant nommée par la suite  $\kappa_1$ .

## 3.2 Présentation des données expérimentales et de la méthode d'identification paramétrique

La dérivation des lois cinétiques et leur simplification ont permis d'établir une base théorique à un modèle cinétique d'hydrogénation de l'huile de tournesol. Il doit néanmoins être validé sur la base de données expérimentales *via* l'optimisation de ses paramètres. Cette dernière a pour objectif de réduire les écarts entre les concentrations obtenues par intégration des lois de vitesses et celles mesurées au cours du temps pour différentes conditions opératoires. Une fois le modèle validé avec un jeu de paramètres identifiés, il sera en mesure de prédire les concentrations des espèces d'intérêt dans toute la gamme opératoire considérée.

Le paragraphe qui suit s'articule en deux sous-parties : tout d'abord une description des mesures expérimentales et leur analyse ; puis une présentation de l'approche numérique d'identification paramétrique.

### 3.2.1 Données expérimentales

Un total de 18 hydrogénations d'huile de tournesol a été réalisé en réacteur autoclave agité avec un catalyseur en poudre à base de palladium. Les conditions expérimentales ont varié dans les plages suivantes : pression d'hydrogène comprise entre 2 et 31 bar, température de 60°C à 160°C. Ces mesures cinétiques ont été faites dans le cadre d'un projet financé par l'institut CARNOT 3BCAR en partenariat avec l'INSTITUT DES CORPS GRAS (ITERG) et le LCA de TOULOUSE : TOPACIS.

#### 3.2.1.1 Matériel et méthodes

L'huile de tournesol raffinée a été fournie par l'ITERG et a été conservée sous atmosphère inerte. Le TABLEAU 3.1 présente la composition de l'huile de tournesol de référence avant hydrogénation.

Les hydrogénations ont été réalisées dans un autoclave de 100 mL vendu par PARR INSTRUMENT (schéma du pilote et détail de son instrumentation disponibles en ANNEXES, FIGURE A.4). Le réacteur est équipé d'un système de chauffe de type four annulaire et d'un serpentín interne pour le refroidissement. Il comporte également un arbre creux et une turbine à induction de gaz pour assurer sa dispersion efficace et l'absence de résistances au transfert externe gaz-liquide (vérifiée préalablement par la proportionnalité entre la vitesse initiale d'hydrogénation et la masse de catalyseur). Il fonctionne en « dead-end » avec un réservoir de gaz (ballast) l'alimentant à pression constante (*via* un détendeur).

Chaque hydrogénation est réalisée avec 50 g d'huile auxquels sont ajoutés 15 mg de catalyseur supporté (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Ce dernier a été obtenu par imprégnation d'une poudre d'alumine par un précurseur de Pd (Pd-acétylacéonate) dilué dans un solvant (mésitylène), suivie d'un traitement thermique sous hydrogène. Préalablement, les particules d'alumine ont été tamisées, la fraction comprise entre 20 et 40 µm étant retenue. Suite à l'imprégnation, la poudre renferme une concentration en métal actif de 0,70% massique. Ce catalyseur a été synthétisé par l'entreprise MECAPROTEC.

Le déroulement des hydrogénations est décrit ci-dessous.

Le ciel gazeux est, tout d'abord, inerté à l'azote avant d'introduire l'hydrogène sous faible pression (inférieure à 2 bar). Le liquide est porté à la température requise sous faible agitation (autour de 200 RPM, bien en deçà de la vitesse d'auto-aspiration du gaz pour éviter de démarrer la réaction pendant la période de chauffe). La réaction étant exothermique, un régulateur PID (proportionnel, intégral, dérivé) agit à la fois sur la puissance de chauffe du four et sur l'alimentation en eau froide du serpentín interne (*via* une électrovanne tout ou rien) pour maintenir constante la température du milieu réactionnel.

Une fois la température désirée atteinte, la pression est ajustée et est maintenue constante dans le réacteur grâce au système de ballast et détendeur situé en amont. Le suivi de la perte de

TABLEAU 3.1 – Composition de l'huile de tournesol non hydrogénée

Acide gras	Fraction molaire (-%)
C14:0	0,07
C16:0	5,93
C16:1 <i>cis</i>	0,09
C16:1 <i>trans</i>	-
C17:0	0,04
C17:1 <i>cis</i>	-
C18:0	3,83
C18:1 <i>cis</i>	29,92
C18:1 <i>trans</i>	0,01
C18:2 <i>cis</i>	58,54
C18:2 <i>trans</i>	0,02
C18:3 <i>cis</i>	0,12
C18:3 <i>trans</i>	0,06
C20:0	0,27
C20:1 <i>cis</i>	0,14
C20:1 <i>trans</i>	-
C22:0	0,73
C22:1 <i>cis</i>	-
C22:1 <i>trans</i>	-
C24:0	0,24
C24:1 <i>cis</i>	-

pression au sein du ballast permet ainsi un suivi instantané de la vitesse globale d'hydrogénation.

La vitesse d'agitation est alors fixée à 1 400 RPM, marquant le début de l'hydrogénation. Des échantillons liquides sont prélevés à différents instants *via* une ligne sous pression reliée à un fritté en acier plongé dans la suspension. Il doit être mentionné que différentes masses de catalyseur ont été testées dans les conditions les plus favorables à la cinétique (160°C - 31 bar). Cela a permis de vérifier la proportionnalité entre la vitesse initiale de consommation d'hydrogène (obtenue grâce au suivi instantané de la pression du ballast) et la masse de catalyseur, et donc l'absence de limitation par le transfert de matière externe.

Les échantillons sont caractérisés par CPG/FID. Les TAG des huiles partiellement hydrogénées sont tout d'abord saponifiés et méthylés avant d'être injectés dans le chromatographe. En effet, la saponification permet de séparer les acides gras des molécules de TAG et la méthylation de réduire la polarité des acides gras afin de faciliter leur analyse. Le protocole de préparation ainsi que les caractéristiques de l'analyse CPG/FID sont disponibles dans l'ANNEXE A.5.

Il est important de noter que l'hydrogénation des huiles végétales s'accompagne également d'une migration des doubles liaisons le long de la chaîne aliphatique. Ainsi, des isomères de position des acides gras oléique et linoléique viennent s'ajouter à leurs isomères *trans* sur le chromatogramme. L'identification des différents pics apparaissant après l'hydrogénation partielle d'huile a été réalisée en se basant sur les travaux de RATNAYAKE et PELLETTIER [1992]. Avec l'aide de l'ITERG, les isomères de position ont été regroupés afin de faire une unique distinction *cis/trans* pour les acides gras C18:2 et C18:1. Il est à noter que les AGP conjugués, autrement dit comportant à la fois une insaturation *cis* et une insaturation *trans*, sont comptabilisés comme *trans*. Cette étape de caractérisation est détaillée dans l'ANNEXE A.5.

### 3.2.1.2 Sélection et analyse des données expérimentales

L'ensemble des hydrogénations réalisées est présenté dans le TABLEAU 3.2 en fonction de leurs conditions opératoires.

Six échantillons ont été prélevés par essai à l'exception des numéros #14 et #15 (avec cinq échantillons) et #18 (avec quatre échantillons). En début de chaque réaction, un échantillon d'huile non hydrogénée est analysé pour suivre les altérations éventuelles de sa composition au cours de sa conservation. Il est à noter que cette évolution s'est avérée négligeable dans le cadre de cette campagne d'essais.

Le nombre de données *a priori* disponibles est alors de 86, il sera par la suite réduit suivant les sélections opérées ci-dessous. Comme mis en avant par le TABLEAU 3.2, des essais ont été reproduits pour quatre jeux de conditions opératoires : 80°C - 12,5 bar, 80°C - 31 bar, 160°C - 6 bar et 160°C - 31 bar. La multiplication des essais dans ces conditions avait pour objectif de vérifier la répétabilité des expériences et/ou d'obtenir des avancements globaux plus élevés afin de mesurer l'évolution des cinétiques lorsque la concentration en AGP (C18:2) s'appauvrit dans le liquide.

TABLEAU 3.2 – Conditions opératoires des hydrogénations en autoclave

T (°C)	P (bar)			
	2	6	12,5	31
60	-	-	-	<b>#18</b>
80	<b>#15</b>	<b>#5</b>	<b>#7 et #13</b>	<b>#3, #12 et #17</b>
120	-	<b>#8</b>	<b>#10</b>	<b>#9</b>
160	<b>#14</b>	<b>#4 et #16</b>	<b>#11</b>	<b>#1, #2 et #6</b>

Dans un souci de cohérence entre les données, un tri a été effectué sur la base des vitesses initiales,  $R'_0$  en  $\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ , obtenues grâce au suivi de la pression du ballast. Les expériences s'écartant de la tendance linéaire dans les tracés d'ARRHENIUS ( $\ln(R'_0) = f(T)$ ) à pression donnée ont été exclues. Les essais retenus sont reportés en gras dans le TABLEAU 3.2. Cela représente 12 jeux de données conservés sur les 18 initialement présents, soit un total de 56 échantillons. Les dérives sur les essais non retenus peuvent s'expliquer en particulier par un problème de contrôle thermique au démarrage de l'essai.

L'analyse par CPG/FID distingue un total de 21 acides gras ou groupes d'acides gras par échantillon analysé. Les C18 y représentent la très grande majorité des acides gras, et l'analyse met en évidence divers produits dérivés dont des isomères de position apparaissant lors de l'hydrogénation. Comme indiqué précédemment, ils sont regroupés en cinq groupes – C18:0, C18:1 *cis*, C18:1 *trans*, C18:2 *cis* et C18:2 *trans*. Dans le cadre des travaux portant sur la cinétique, les C18:2 *cis* et C18:2 *trans* sont à leur tour réunis en un seul et unique groupe. L'évolution de quatre espèces est alors considérée pour chaque échantillon : C18:0, C18:1 *cis*, C18:1 *trans* et C18:2.

Il est donc possible de déterminer le nombre moyen d'insaturations par acide gras,  $p'$ , et de calculer l'avancement global obtenu pour chaque échantillon. La FIGURE 3.2 montre l'avancement des différentes hydrogénations sélectionnées suivant le temps (seulement sur les 500 premières secondes par souci de lisibilité). Un comportement cohérent entre les différentes expériences est bien trouvé ici : à un instant donné, l'avancement est d'autant plus élevé que la température et la pression sont importantes.

Il est toutefois possible de comparer la proportion des C18:2 ( $x_L$ ), C18:1 *cis* ( $x_C$ ), C18:1 *trans* ( $x_T$ ) et C18:0 ( $x_S$ ) pour les différentes conditions expérimentales. La fraction en monoène  $x_M$  est aussi introduite comme la somme de  $x_C$  et  $x_T$ .

Les FIGURES 3.3a, 3.3b et 3.3c comparent respectivement les fractions  $x_L$ ,  $x_M$  et  $x_S$  en fonction de l'avancement global pour l'hydrogénation sélectionnée. Tous jeux de conditions opératoires

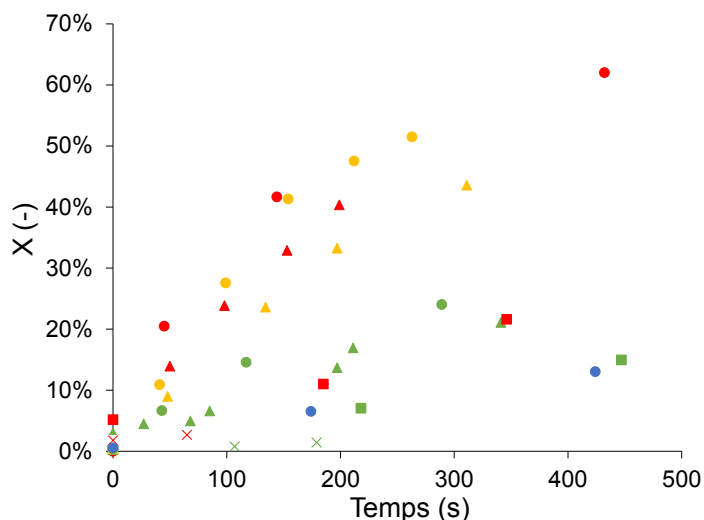


FIGURE 3.2 – Avancement global  $X$  mesuré au cours des 500 premières seconde d'hydrogénation : 60°C (bleu), 80°C (vert), 120°C (orange), 160°C (rouge); 2 bar (X), 6 bar (■), 12,5 bar (▲), 31 bar (●).

confondus, la fraction maximale de monoène est atteinte pour un avancement proche de 40%, avancement pour lequel  $x_L$  passe en-dessous de 10%. Réciproquement, les fractions  $x_S$  n'augmentent que très peu jusqu'à 30-35% d'avancement, à l'exception du jeu de données #18 (60°C - 31 bar).

Les conditions opératoires semblent avoir une influence limitée sur la sélectivité en monoène. Pour une température donnée, la sélectivité en AGM diminue légèrement avec la pression. Ceci est en accord avec la littérature [VELDSINK et collab., 1997]. Il est par ailleurs reporté que la sélectivité en monoène augmente avec la température. Ceci n'est cependant pas clairement mis en évidence, à l'exception de l'hydrogénation #18 (60°C - 31 bar) pour laquelle  $x_M$  est bien en deçà des autres (voir la FIGURE 3.3b).

De façon similaire, l'évolution des fractions des isomères *cis* et *trans* de l'AGM en fonction de  $X$  est représentée respectivement sur les FIGURES 3.3d et 3.3e. Hormis pour l'hydrogénation #5 (80°C - 6 bar), l'influence de la pression et de la température est nette : la production des composés *cis* est favorisée par les hautes pressions et basses températures, et inversement la production des *trans* est avantagée par les basses pressions et hautes températures. La FIGURE 3.3f met plus clairement en avant ce double effet des conditions opératoires en montrant le rapport  $x_T$  sur  $x_C$  en fonction de l'avancement. Ce constat est en accord avec la littérature [VELDSINK et collab., 1997].

Il est finalement intéressant de remarquer que toutes hydrogénations confondues, le maximum de AGM *cis* est obtenu pour un  $X$  proche de 40% alors que l'isomère *trans* n'atteint sa concentration maximale que pour des avancements proches de 50%. Autrement dit, une fois les C18:2 consommés, les C18:1 *cis* non seulement seaturent mais s'isomérisent aussi, car les composés *trans* sont plus stables thermodynamiquement.

Il est à noter que les figures précédentes ne font pas apparaître les barres d'erreur expérimentales car elles s'avèrent difficiles à estimer de façon rigoureuse, en particulier à cause du nombre restreint de répétitions réalisées (par manque de catalyseur, synthétisé à façon). Celles-ci résultent de deux sources d'incertitudes principales :

- celles liées à la répétabilité des expériences, la réconciliation de données réalisées au préalable sur la base des vitesses initiales ayant permis d'éliminer les essais aberrants ; il est ainsi noté un écart-type relatif moyen de 26% entre les points des essais #7 et #13 ;
- celles liées aux intégrations des pics sur les chromatogrammes, d'autant plus délicates que la réaction progresse, du fait de la formation de nombreux produits avec des temps de rétention proche.

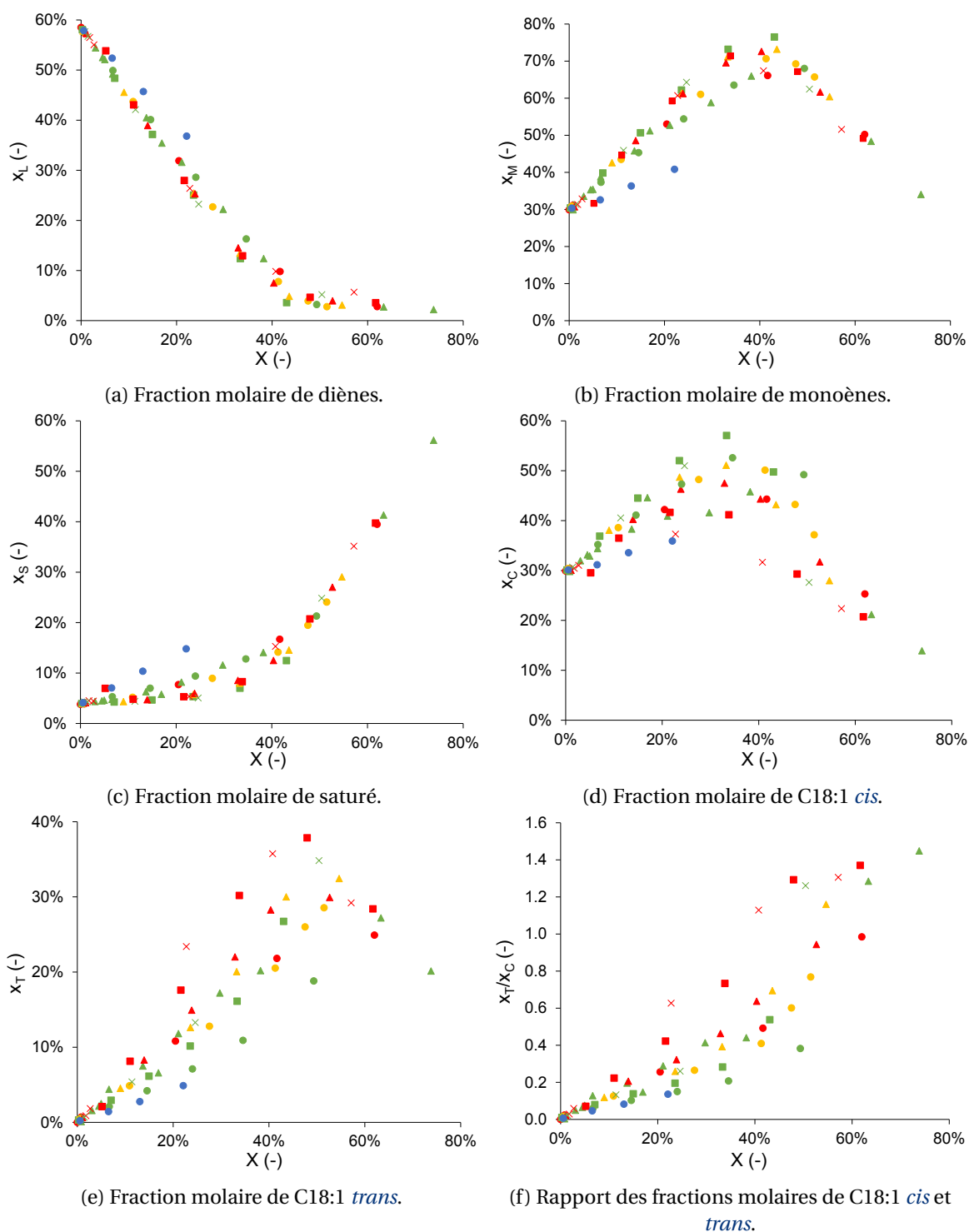


FIGURE 3.3 – Fraction molaire des différents acides gras (a-e) et rapport des fractions des C18:1 *cis* et *trans* (f) en fonction du degré de saturation de l'huile ( $X$ ) : 60°C (bleu), 80°C (vert), 120°C (orange), 160°C (rouge); 2 bar (X), 6 bar (■), 12,5 bar (▲), 31 bar (●).



Il n'en reste pas moins que les données expérimentales retenues sont cohérentes avec les tendances de la littérature, et vont ainsi pouvoir servir de référence à l'identification des paramètres du modèle cinétique précédemment présenté.

### 3.2.2 Méthode d'identification paramétrique

#### 3.2.2.1 Présentation du modèle

La PARTIE 3.1.2 a abouti à un schéma réactionnel présenté FIGURE 3.1. Par ailleurs, les hypothèses finales établies sont rappelées ci-dessous :

- toutes les constantes  $\kappa_i$  suivent une loi d'ARRHENIUS;
- le rapport des constantes  $\kappa_{2,C}$  et  $\kappa_{2,T}$  est supposé être égal à une constante notée  $\phi$ ;
- le rapport des constantes  $\kappa_{iso}$  et  $\kappa_{iso'}$  est supposé être égal à une constante notée  $K_{iso}$ ;
- les constantes  $\kappa_{1,C}$  et  $\kappa_{1,T}$  sont supposées être égales à une unique constante,  $\kappa_1$ .

La vitesse de saturation du diène en monoènes, notée  $r_2$ , respecte ainsi les ÉQUATIONS (3.37) et (3.38).

$$r_2 = r_{2,C} + r_{2,T} \quad (3.37)$$

$$\frac{r_{2,C}}{r_{2,T}} = \phi \quad (3.38)$$

Les vitesses de réaction du C18:2 en C18:1 *cis* et C18:1 *trans* sont ainsi respectivement données par les ÉQUATIONS (3.39) et (3.40).

$$r_{2,C} = \frac{\phi}{1 + \phi} \kappa_2 \theta_L \theta_H \quad (3.39)$$

$$r_{2,T} = \frac{1}{1 + \phi} \kappa_2 \theta_L \theta_H \quad (3.40)$$

Toujours dans le cadre des hypothèses formulées ci-dessus, les vitesses de production du C18:0 respectivement à partir du C18:1 *cis* et du C18:1 *trans* sont données par les ÉQUATIONS (3.41) et (3.42).

$$r_{1,C} = \kappa_1 \theta_C \theta_H \quad (3.41)$$

$$r_{1,T} = \kappa_1 \theta_T \theta_H \quad (3.42)$$

Finalement, les vitesses d'isomérisation du C18:1 *cis* en C18:1 *trans* et réciproquement du C18:1 *trans* en C18:1 *cis* sont données par les ÉQUATIONS (3.43) et (3.44).

$$r_{iso} = \kappa_{iso} \theta_C (1 - \theta_H) \quad (3.43)$$

$$r_{iso'} = \frac{\kappa_{iso}}{K_{iso}} \theta_T (1 - \theta_H) \quad (3.44)$$

Les constantes  $\kappa_i$  suivent une loi d'ARRHENIUS comme montré par l'ÉQUATION (3.45) où  $T_{réf}$  est fixée à 373 K. Cette reformulation de la loi d'ARRHENIUS a pour avantage de réduire la corrélation entre le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation [SCHWAAB et collab., 2008]. La loi de VAN 'T HOFF est utilisée pour la détermination de la constante d'absorption  $K_H$  selon une formulation analogue.

$$\kappa_i = \kappa_{i,0} e^{-\frac{Ea_i}{RT_{réf}} - \frac{T_{réf} - T}{T}} \quad (3.45)$$

L'expression des différents  $\theta$  pour les acides gras a été fournie antérieurement par l'ÉQUATION (3.27). Les constantes d'adsorption des monoènes *cis* et *trans* sont supposées égales à une unique

constante d'adsorption  $K_M$ , à l'image de ce que proposent [SANTACESARIA et collab. \[1994\]](#) et [FERNÁNDEZ et collab. \[2007\]](#). Ces mêmes auteurs ont par ailleurs admis que les diènes avaient deux fois plus de chance de s'adsorber que les monoènes, ainsi  $K_L = 2K_M$ .

Les expressions finales de  $\theta_L$ ,  $\theta_C$  et  $\theta_T$  correspondent alors aux ÉQUATIONS (3.46) à (3.48).

$$\theta_L = \frac{2K_M C_L}{1 + 2K_M C_L + K_M (C_C + C_T)} \quad (3.46)$$

$$\theta_C = \frac{K_M C_C}{1 + 2K_M C_L + K_M (C_C + C_T)} \quad (3.47)$$

$$\theta_T = \frac{K_M C_T}{1 + 2K_M C_L + K_M (C_C + C_T)} \quad (3.48)$$

Des optimisations préliminaires ont montré que  $K_M$  tend à être très grand devant 1, rendant le terme unité au dénominateur de l'expression des  $\theta$  négligeable. La constante d'adsorption étant aussi présente au numérateur (*via* l'hypothèse précédemment établie), elle n'aura finalement pas d'effet sur la valeur numérique des  $\theta$  pour les acides gras. Il a donc été choisi de fixer arbitrairement sa valeur 1 à  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cet ordre de grandeur est justifié par le fait que les concentrations des espèces insaturées sont initialement de l'ordre de  $10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ , rendant toujours le terme unité négligeable, sauf lorsque ces dernières tendent vers zéro. La valeur des  $\theta$  pour les acides gras est donc peu sensible à  $K_M$ , d'où le choix d'une valeur arbitraire.

L'expression de  $\theta_H$  est rappelée par les ÉQUATIONS (3.49) et (3.50) suivant que l'adsorption de l'hydrogène est dissociative ou associative.

*Adsorption dissociative :*

$$\theta_H = \frac{\sqrt{K_H C_{H_2}}}{1 + \sqrt{K_H C_{H_2}}} \quad (3.49)$$

*Adsorption associative :*

$$\theta_H = \frac{K_H C_{H_2}}{1 + K_H C_{H_2}} \quad (3.50)$$

Il est alors possible de faire un bilan des paramètres à identifier. Le modèle implique trois constantes cinétiques ( $\kappa_2$ ,  $\kappa_1$  et  $\kappa_{iso}$ ) et une constante d'adsorption ( $K_H$ ), toutes les quatre suivant l'ÉQUATION (3.45). Ainsi, quatre facteurs pré-exponentiels ( $\kappa_{2,0}$ ,  $\kappa_{1,0}$ ,  $\kappa_{iso,0}$  et  $K_{H,0}$ ), trois énergies d'activation ( $E_{a_2}$ ,  $E_{a_1}$  et  $E_{a_{iso}}$ ) et une chaleur d'adsorption ( $E_H$ ) doivent être optimisés. Il faut y ajouter deux constantes, le rapport  $\phi$  et la constante d'équilibre  $K_{iso}$ . Un total de **dix paramètres** doit donc être identifié.

### 3.2.2.2 Stratégie d'optimisation et méthode numérique

Suite au modèle présenté précédemment, il est à noter que la dépendance des vitesses de réaction est non linéaire par rapport aux paramètres à identifier. Par ailleurs, ces lois de vitesses doivent être intégrées afin d'obtenir l'évolution temporelle des concentrations. L'obtention des paramètres n'est donc pas directe. Il est possible de diviser l'identification en deux optimisations distinctes et successives afin de faciliter la recherche du jeu de paramètres optimal.

Pour ce faire, une approche identique à celle développée par [FERNÁNDEZ et collab. \[2007\]](#) est adoptée : les isomères *cis* et *trans* sont tout d'abord comptés ensemble, les C18:1, notés M pour monoènes. La concentration  $C_M$  est alors définie comme la somme des concentrations en C18:1 *cis* et en C18:1 *trans*. Il est aussi noté que  $\theta_M = \theta_C + \theta_T$ . Le schéma réactionnel résultant, ne s'intéressant qu'aux hydrogénations successives, est donné par la FIGURE 3.4.

Ainsi, seulement deux vitesses de réaction sont à considérer :  $r_2 = \kappa_2 \theta_L \theta_H$  et  $r_1 = \kappa_1 \theta_M \theta_H$ .



FIGURE 3.4 – Schéma réactionnel considéré pour la première étape d'optimisation.

L'objectif de cette stratégie est alors d'identifier, dans un premier temps, seulement six paramètres indépendamment des quatre restants. Ces six paramètres sont les facteurs pré-exponentiels et énergies d'activation (ou chaleur d'adsorption) associés aux constantes  $\kappa_2$ ,  $\kappa_1$  et  $K_H$ .

L'optimisation passe par le calcul d'un résidu, noté  $\chi_1$  et défini par l'ÉQUATION (3.51) pour  $n_{éch}$  échantillons sélectionnés. Ce résidu permet d'estimer l'écart quadratique cumulé entre les fractions expérimentales ( $x_{L,exp}$  et  $x_{M,exp}$ ) et celles prédites par le modèle ( $x_{L,mod}$  et  $x_{M,mod}$ ) pour le C18:2 et les C18:1. Ainsi, pour un jeu de paramètres donné et pour chaque point de mesure, le modèle doit calculer la fraction en C18:2 et C18:1 à ces mêmes pression, température et temps de réaction par intégration des lois de vitesses. L'objectif de l'optimisation est de minimiser  $\chi_1$ . Pour ce faire, l'algorithme doit jouer sur les degrés de liberté mis à sa disposition – ici, les six paramètres en question – afin que la somme des écarts entre les fractions du modèle et les fractions expérimentales soit la plus faible possible.

$$\chi_1 = \sum^{n_{éch}} (x_{L,exp} - x_{L,mod})^2 + \sum^{n_{éch}} (x_{M,exp} - x_{M,mod})^2 \quad (3.51)$$

Une fois ce premier jeu de paramètres optimisé, le schéma réactionnel complet est considéré où les isomères C18:1 *cis* et *trans* sont distingués. Une deuxième optimisation cherche alors à identifier les quatre paramètres restants –  $\phi$ ,  $\kappa_{iso}$ ,  $Ea_{iso}$  et  $K_{iso}$ .

Il est à noter que la majorité des points expérimentaux disponibles pour l'optimisation ont un avancement inférieur à 40%. Dans ces conditions, la proportion de *cis* et *trans* est majoritairement contrôlée par  $\phi$ , c'est-à-dire par la capacité au C18:2 à s'hydrogéner en un isomère plutôt qu'un autre. C'est seulement au-delà de cette valeur, lorsque la concentration en C18:2 est devenue négligeable, que l'effet des vitesses d'isomérisation de *cis* à *trans* ( $r_{iso}$ ) et de *trans* à *cis* ( $r_{iso'}$ ) – et donc de l'équilibre *cis/trans* ( $K_{iso}$ ) – se fait sentir de façon importante sur la proportion des isomères restants.

Pour renforcer le poids des échantillons à avancement élevé et donc la sensibilité à ces derniers paramètres,  $\chi_2$  compare, dans la seconde optimisation, le rapport  $x_T$  sur  $x_C$  déduit de l'expérience et du modèle pour un avancement donné (voir ÉQUATION (3.52)).

$$\chi_2 = \sum^{n_{éch}} \left( \frac{x_{T,exp}}{x_{C,exp}} - \frac{x_{T,mod}}{x_{C,mod}} \right)^2 \quad (3.52)$$

Le calcul de ce résidu a pour avantage de donner un poids plus important aux échantillons où la concentration du C18:1 *trans* est importante (lorsque la quantité de composé C18:1 *cis* commence à diminuer), autrement dit aux points où l'avancement est grand (voir FIGURE 3.3f).

Dans la suite de ce travail, la première optimisation sera dénommée *optimisation à six paramètres* et la seconde, *optimisation à quatre paramètres*. Ainsi, l'*optimisation à six paramètres* fixe la concentration de l'ensemble des C18:1 dans le temps – pour une pression et température données –, puis l'*optimisation à quatre paramètres* déduit la distribution en isomères *cis* et *trans* au sein de cet ensemble de monoènes.

La stratégie globale d'identification paramétrique est alors résumée par l'organigramme FIGURE 3.5 ci-dessous. Cette étude a été réalisée avec le logiciel MATLAB<sup>®</sup> 2018b.

Si les expériences utilisées pour l'optimisation ont été réalisées en l'absence de résistance au transfert externe, il est par contre possible que la gamme de tailles de particule sélectionnée (pourtant inférieure à 40  $\mu\text{m}$ ) ait conduit à des limitations à la diffusion interne des TAG et/ou de l'hydrogène. Pour limiter le calcul des concentrations en phase liquide à l'intégration d'un système d'équations différentielles ordinaires, les bilans considérés pour l'optimisation ne décrivent pas les gradients internes de concentration au sein des particules et les cinétiques optimisées corres-

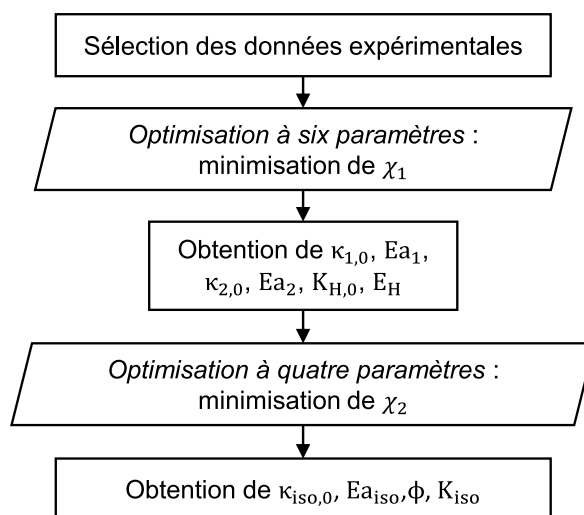


FIGURE 3.5 – Organigramme de la stratégie générale d'identification paramétrique.

pondent donc en toute rigueur à des lois de vitesses apparentes (intégrant à la fois les effets de la cinétique intrinsèque et de la diffusion interne des espèces pour la taille de particule considérée).

**Optimisation à six paramètres, détermination des vitesses de saturation** Comme établi plus tôt, le cas présent implique une régression non-linéaire de six paramètres. L'objectif est de trouver le minimum de la fonction  $\chi_1$  dépendant de ces paramètres.

De nombreux algorithmes existent pour déterminer le minimum d'une fonction [JORGE NOCEDAL, 2006]. Dans le cadre de ce travail, une approche stochastique a été combinée à une approche déterministe (algorithme de descente de gradient). La première méthode peut se révéler lente, mais permet de bien couvrir l'ensemble du domaine de variation possible des paramètres lors de la recherche du minimum de la fonction d'intérêt, elle est ainsi peu sensible à l'initialisation. La seconde est rapide, mais peut potentiellement converger dans un minimum local proche de l'initialisation.

Dans un premier temps, un algorithme de *recuit simulé* est utilisé pour l'approche stochastique. Cette méthode est inspirée de la métallurgie. Par analogie avec le processus physique, la fonction à minimiser est vue comme une énergie et la méthode fait appel à un paramètre fictif, la température du système [INGBER, 1996]. À partir d'une initialisation des paramètres, l'algorithme ne se limite pas à une direction de recherche réduisant la fonction objectif d'étape en étape, mais passe ponctuellement par des états de plus haute énergie, qui sont tolérés avec une certaine probabilité. Cette dernière suit une loi de type BOLTZMANN : plus la « température » est élevée, plus cette probabilité est importante.

Ainsi, la température initiale du recuit est fixée à une valeur élevée, conduisant l'algorithme à explorer de nombreux chemins possibles.

Au fur et à mesure de la progression de l'optimisation, la température s'abaisse (selon une loi de décroissance prédéfinie), limitant la recherche de valeurs loin du minimum trouvé jusqu'alors. La fonction utilisée dans MATLAB<sup>®</sup> est nommée `simulannealbnd`.

Dans un second temps, l'approche déterministe est mise en œuvre. L'algorithme dit de LEVENBERG-MARQUARDT permet de rapidement converger vers un minimum « proche » de celui trouvé par le *recuit simulé*. La fonction utilisée dans MATLAB<sup>®</sup> est `lsqnonlin`.

Afin d'améliorer l'efficacité de l'optimisation, les coefficients pré-exponentiels et les énergies d'activation/chaleur d'adsorption sont identifiés à partir de valeurs de référence, par l'intermédiaire des coefficients d'un vecteur noté  $\beta$ , comme montré par les ÉQUATIONS (3.53) à (3.58).

$$\kappa_{1,0} = |\beta(1)\kappa_{1,0,Réf}| \quad (3.53)$$

$$Ea_1 = |\beta(2)Ea_{1,Réf}| \quad (3.54)$$

$$\kappa_{2,0} = |\beta(3)\kappa_{2,0,Réf}| \quad (3.55)$$

$$Ea_2 = |\beta(4)Ea_{2,Réf}| \quad (3.56)$$

$$K_{H,0} = |\beta(5)K_{H,0,Réf}| \quad (3.57)$$

$$E_H = |\beta(6)E_{H,Réf}| \quad (3.58)$$

Les valeurs de référence présentes dans les équations ci-dessus (indiquées *Réf*) sont tirées de l'article de [FERNÁNDEZ et collab. \[2007\]](#). Ces auteurs ont étudié quatre catalyseurs au palladium différents, et ont supposé pour la modélisation de leur cinétique deux mécanismes distincts d'adsorption de l'hydrogène, dissociatif ou associatif. Pour chacun des mécanismes, les quatre jeux de valeurs correspondants ont été testés comme initialisation. Les valeurs du vecteur  $\beta$  – et donc des facteurs pré-exponentiels et énergie d'activation/chaleur d'adsorption – et les résidus associés ont été examinés à l'issue du processus d'optimisation pour chaque mécanisme.

Un programme a été développé permettant d'associer séquentiellement les deux approches d'optimisation. L'organigramme du programme principal est détaillé à la [FIGURE 3.6](#).

Le programme commence par lire les données expérimentales sélectionnées. Puis, le premier des huit jeux de valeurs de référence de [FERNÁNDEZ et collab. \[2007\]](#) est sélectionné. Les coefficients du vecteur  $\beta$  sont initialisés à 1. Le domaine des valeurs possibles pour les coefficients du vecteur  $\beta$  est borné enfin d'assurer l'obtention de valeurs physiques. La restriction du domaine de recherche permet aussi d'améliorer l'efficacité de l'approche stochastique.

L'algorithme du *recuit simulé* cherche ainsi à optimiser les coefficients du vecteur  $\beta$  grâce au calcul de  $\chi_1$  via une fonction nommée `Calc_Err1`. L'algorithme a une température initiale de 500 et est limité à 7000 itérations, ces réglages ayant été fixés de façon empirique après de nombreux tests préparatoires. La loi de décroissance en température obéit à une progression géométrique de raison 0,95 (valeur par défaut). Les coefficients du vecteur  $\beta$  obtenu (le plus souvent par arrêt de la procédure de *recuit simulé* sur le critère du nombre maximal d'itérations atteint) deviennent l'initialisation de l'algorithme de descente de gradient, cette dernière méthode étant non bornée et limitée à 1000 itérations. Par la suite, si la différence relative entre le résidu obtenu par le *recuit simulé* ( $\chi_{1,RS}$ ) et celui obtenu par l'algorithme de LEVENBERG-MARQUARDT ( $\chi_{1,LM}$ ) est inférieur à  $10^{-4}$ , les coefficients du vecteur  $\beta$  et le résidu associé sont sauvegardés. Dans le cas inverse, les résultats des coefficients du vecteur  $\beta$  servent d'initialisation à un nouveau passage dans la boucle associant le *recuit simulé*, avec une température initiale et un nombre maximum d'itérations alors réduits respectivement à 100 et 2500 afin de concentrer la recherche autour du jeu de paramètres trouvé jusqu'alors. Il s'en suit un nouveau passage dans la méthode de LEVENBERG-MARQUARDT. Les bornes des paramètres fournies au *recuit simulé* peuvent éventuellement être ajustées suivant les résultats du LEVENBERG-MARQUARDT qui le précède dans la séquence. Le nombre total de boucles effectuées est limité à `n_1`.

Une fois ce processus terminé, les coefficients du vecteur  $\beta$  sont ré-initialisés à 1 et une nouvelle séquence d'optimisations hybrides (en boucle) est lancée, et ce, `n_2` fois. Le meilleur jeu de coefficients et le résidu associé sont alors conservés pour chacun des huit jeux de valeurs de référence de [FERNÁNDEZ et collab. \[2007\]](#).

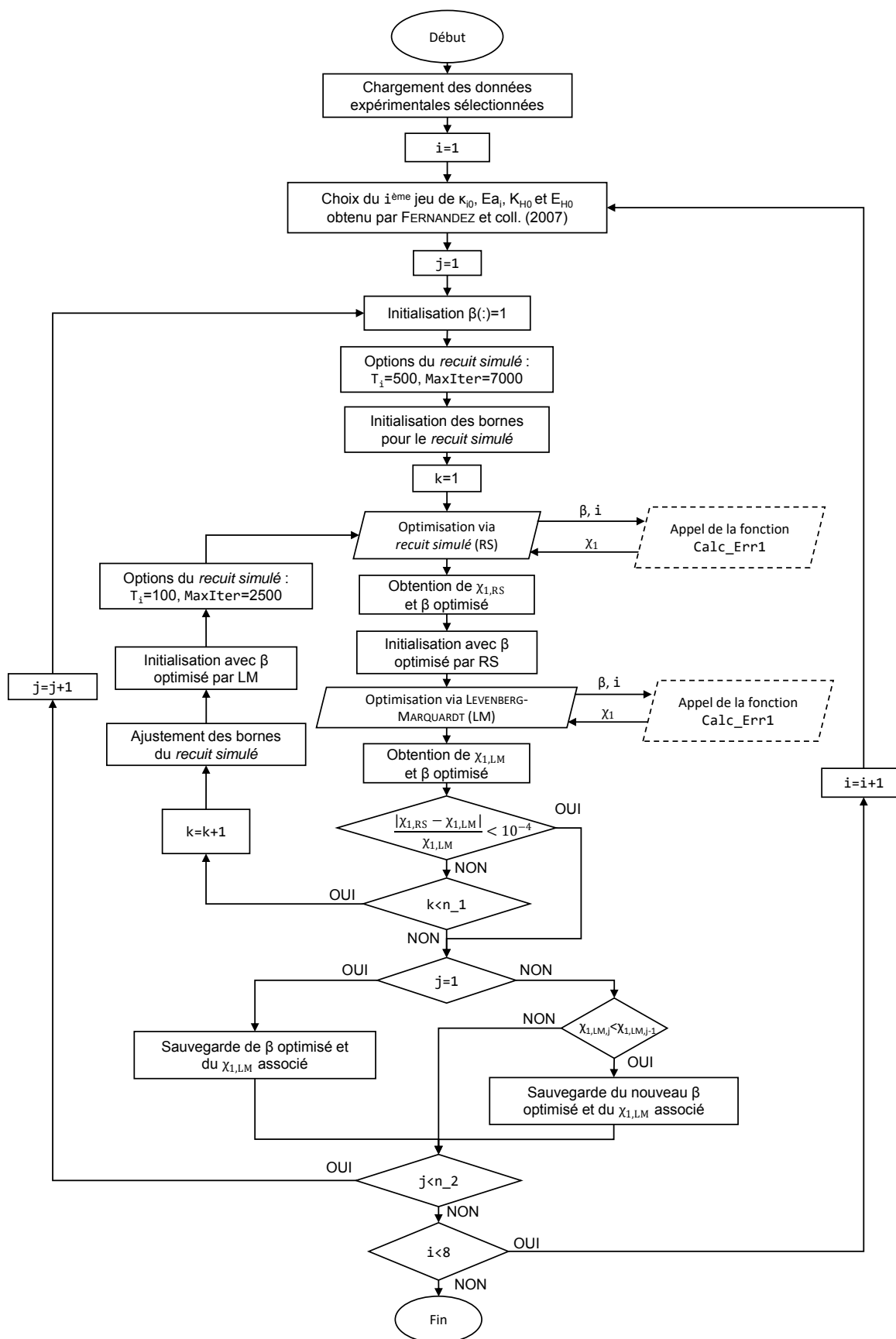


FIGURE 3.6 – Organigramme du programme principal d'optimisation à six paramètres.

Dans tous les cas, les valeurs de  $n\_1$  et  $n\_2$  ont été respectivement fixées à 4 et 3, car elles constituent un compromis entre une recherche exhaustive et un temps de calcul acceptable.

La FIGURE 3.7 donne l'organigramme de la fonction Calc\_Err1. Cette dernière retourne la valeur de  $\chi_1$  pour un vecteur  $\beta$  donné après trois étapes :

- La fonction calcule d'abord les constantes  $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$  et  $K_H$  à la température de l'expérience considérée, à partir du jeu initial de paramètres sélectionné et du vecteur  $\beta$  fourni par l'optimiseur;
- $C_L$  et  $C_M$  sont obtenues par intégration (*via* la fonction MATLAB<sup>®</sup> ode23) des bilans de matière respectifs, utilisant  $r_2$  et  $r_1$ . L'intégration est faite jusqu'à  $t_n$ , temps auquel le  $n^{\text{ème}}$  échantillon a été prélevé.
- Les fractions molaires  $x_{L,mod}$  et  $x_{M,mod}$  en sont déduites et  $\chi_1$  est calculé *via* l'ÉQUATION (3.51).

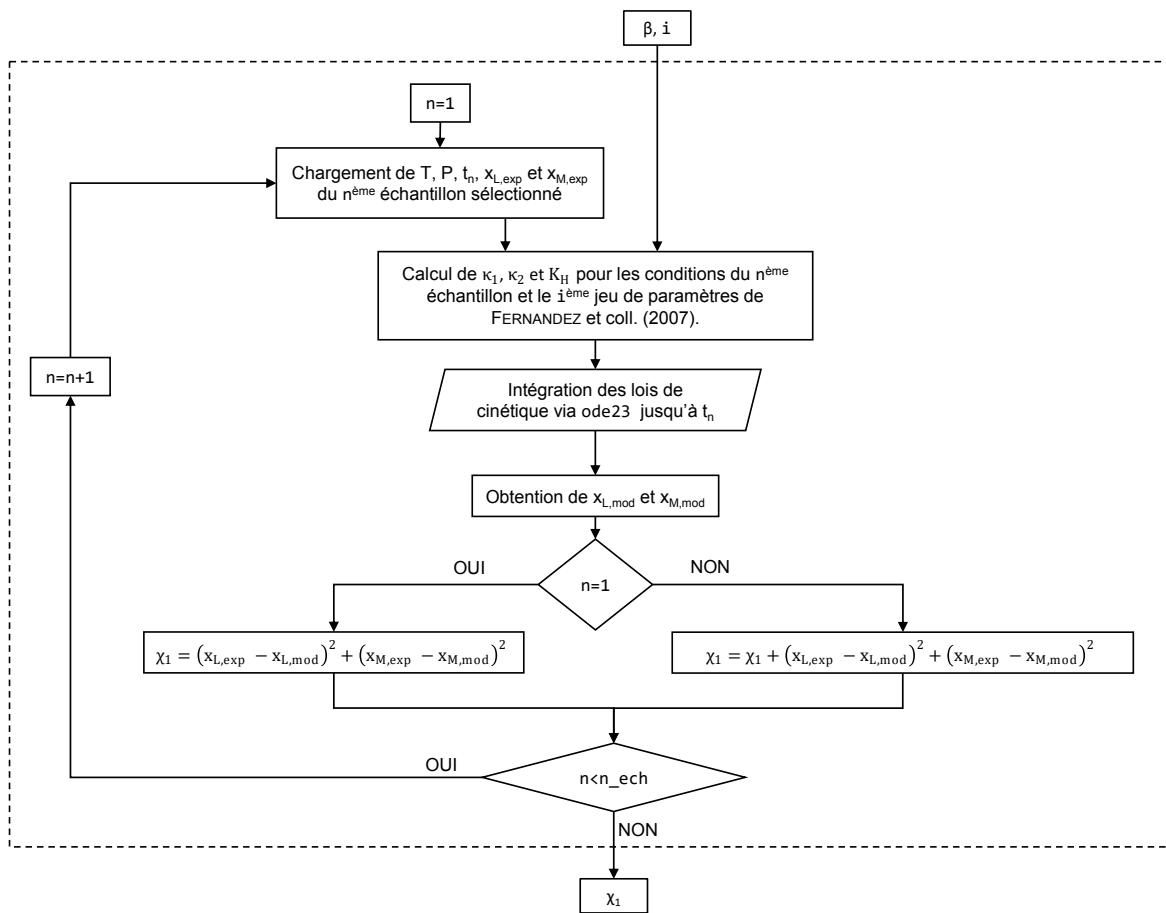


FIGURE 3.7 – Organigramme de la fonction Calc\_Erreur1.

**Optimisation à quatre paramètres, détermination des vitesses d'isomérisation** Les paramètres  $\kappa_{1,0}$ ,  $\kappa_{2,0}$ ,  $K_{H,0}$ ,  $Ea_1$ ,  $Ea_2$  et  $E_H$  étant identifiés pour le mécanisme d'adsorption de l'hydrogène considéré, il est possible d'optimiser  $\kappa_{iso,0}$ ,  $Ea_{iso}$ ,  $\phi$  et  $K_{iso}$  à leur tour.

À l'instar du vecteur  $\beta$  pour l'optimisation à six paramètres, le vecteur  $\gamma$  est introduit comme présenté par les ÉQUATIONS (3.59) à (3.62).

$$\kappa_{iso,0} = |\gamma(1)\kappa_{iso,0,Réf}| \quad (3.59)$$

$$Ea_{iso} = |\gamma(2)Ea_{iso,Réf}| \quad (3.60)$$



$$\phi = |\gamma(3)| \quad (3.61)$$

$$K_{iso} = |\gamma(4)| \quad (3.62)$$

Les valeurs de référence sont une nouvelle fois celles de FERNÁNDEZ et collab. [2007]. L'ordre de grandeur de ces valeurs de référence étant proche pour les huit jeux, il sont donc tous testés indépendamment du choix du mécanisme d'adsorption de l'hydrogène.

Ainsi, la stratégie de cette deuxième optimisation reste identique à la première à quelques différences près :

- Le *recuit simulé* est limité à seulement 1200 et 500 itérations contre 7000 et 2500 dans le cadre de l'*optimisation à six paramètres*. Encore une fois, le choix de ces paramètres d'optimisation est empirique et a été fait sur la base de tests préparatoires.
- La fonction donnant la valeur  $\chi_2$  est appelée Calc\_Err2 et compare le rapport des fractions  $x_C$  sur  $x_T$  expérimentales à celles issues de l'intégration du modèle (voir ÉQUATION (3.52)). Afin de comparer ces rapports pour des proportions en  $x_M$  équivalente, cette deuxième optimisation est effectuée non plus pour le temps  $t_n$  correspondant au  $n^{\text{ème}}$  échantillon, mais pour un avancement donné  $X_n$ . Ceci permet notamment d'éliminer un biais potentiellement introduit par l'*optimisation à six paramètres* dans le cas où les profils temporels de concentrations du modèle seraient relativement éloignés de ceux expérimentaux.

À l'issue des deux optimisations, les différents paramètres régressés et les résidus  $\chi_1$  et  $\chi_2$  associés sont obtenus. Les résultats sont présentés par la suite.

**Détermination des intervalles de confiance des paramètres, méthode *bootstrap*** Les intervalles de confiance de chacun des paramètres sont déterminés *via* la méthode *bootstrap* : les paramètres optimisés  $\beta$  (et respectivement  $\gamma$ ) servent d'initialisation à de nouvelles optimisations pour lesquelles le résidu  $\chi_1$  (et respectivement  $\chi_2$ ) est calculé sur la base de tirages aléatoires des 56 échantillons expérimentaux avec remise. Ainsi, pour chacune des nouvelles optimisations, le résidu est toujours évalué pour un total de 56 points, mais parmi ces points, certains échantillons expérimentaux sont surreprésentés et d'autres absents.

Un grand nombre d'optimisations successives de la sorte est réalisé (de l'ordre de plusieurs milliers), correspondant chacune à un tirage distinct. Les coefficients sont sauvegardés à la fin de chaque régression. Il est alors possible de déterminer une distribution de valeurs pour chaque paramètre et donc leur intervalle de confiance respectif.

En pratique, le nombre total d'optimisations dans le cadre de la méthode *bootstrap* a été fixé à 1000. Chaque optimisation étant déjà convenablement initialisée avec le résultat de l'optimisation conventionnelle, elle est ici réalisée par un simple algorithme de LEVENBERG-MARQUARDT. Ce dernier est limité à 400 itérations et une tolérance relative de  $10^{-6}$ .

### 3.3 Résultats des optimisations

#### 3.3.1 Optimisation à six paramètres

Partant des huit jeux de paramètres proposés par FERNÁNDEZ et collab. [2007], les meilleurs résultats de l'*optimisation à six paramètres* ont été retenus pour chacun des deux mécanismes d'adsorption de l'hydrogène (dissociatif et associatif). Ils sont comparés à ceux de FERNÁNDEZ et collab. [2007] dans le TABLEAU 3.3.

En comparant les valeurs de  $\chi_1$ , un mécanisme associatif semblerait mieux représenter les tendances expérimentales. Cependant, les écarts entre les deux critères restent faibles et ne permettent pas d'invalider complètement un mécanisme par rapport à l'autre (quand les erreurs expérimentales sont aussi intégrées).

TABLEAU 3.3 – Meilleurs résultats de l'optimisation à six paramètres et comparaison avec les données de FERNÁNDEZ et collab. [2007].

	Dissociatif		Associatif		
	Ce travail	Littérature <sup>a</sup>	Ce travail	Littérature <sup>a</sup>	
$\kappa_{2,0}$	17,26	0,47 - 2,03	4,58	0,119 - 0,442 <sup>b</sup>	$\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{Pd}}^{-1}$
$Ea_2$	20,82	34,9 - 58,2	24,38	48,9 - 58,2	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\kappa_{1,0}$	1,292	0,012 - 0,150	0,378	0,013 - 0,035 <sup>b</sup>	$\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{Pd}}^{-1}$
$Ea_1$	3,43	27,4 - 48,7	9,53	39,9 - 45,9	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$K_{H,0}$	$9,38 \times 10^{-4}$	0,106 - 0,681	$4,23 \times 10^{-2}$	0,100 - 0,778	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_H$	11,87	1,2 - 57,6	0,0411	5,8 - 8,3	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\chi_1$	1,36	-	1,18	-	

<sup>a</sup> Plage des paramètres obtenus par FERNÁNDEZ et collab. [2007] respectivement pour les quatre jeux dissociatifs et les quatre jeux associatifs.

<sup>b</sup> Recalculé car  $\theta_H = K_H C_{H_2} / (2 + 2K_H C_{H_2})$  dans FERNÁNDEZ et collab. [2007].

Les valeurs  $\kappa_{2,0}$  et  $\kappa_{1,0}$  dans le cas associatif sont nettement inférieures à celles du cas dissociatif. Il est rappelé que ces valeurs correspondent aux constantes cinétiques calculées à 100°C, température de référence. Ceci est en partie expliqué par la plage des valeurs de  $\theta_H$  pour chacun des deux mécanismes d'adsorption (voir notamment la FIGURE 3.9). Par ailleurs, ces valeurs sont respectivement 15 à 17 fois et 13 à 15 fois supérieures à celles trouvées par FERNÁNDEZ et collab. [2007], et ce pour les deux mécanismes. Ceci indique une plus grande activité du catalyseur fabriqué spécialement dans le cadre de ce travail comparé au catalyseur utilisé par les précédents auteurs.

Les optimisations conduisent bien, comme attendu par les tendances expérimentales, à une énergie d'activation de l'hydrogénation de AGP à AGM ( $Ea_2$ ) supérieure à celle de l'hydrogénation de AGM à AGS ( $Ea_1$ ). Il est donc retrouvé que les hautes températures favorisent l'hydrogénation des AGP plutôt que celle des AGM, privilégiant ainsi la formation de ces derniers. La FIGURE 3.8 montre ainsi l'évolution de rapport  $\kappa_2/\kappa_1$  en fonction de la température.

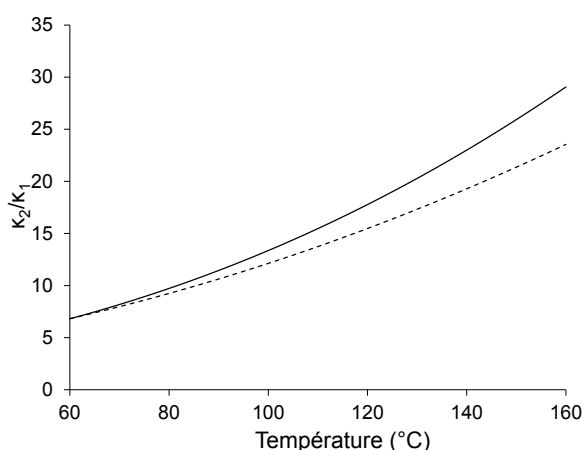


FIGURE 3.8 – Évolution du rapport  $\kappa_2/\kappa_1$  en fonction de la température, pour les mécanismes d'adsorption de  $H_2$  : dissociatif (—) et associatif (- -).

Néanmoins, les valeurs de  $Ea_2$  et  $Ea_1$  régressées sont bien plus faibles que celles de FERNÁNDEZ et collab. [2007] – surtout  $Ea_1$  – et ne dépassent pas  $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , indiquant très probablement une résistance au transfert de matière (interne). Ceci est aussi mis en avant dans le TABLEAU 3.4, où les énergies d'activation de ce travail sont comparées à celles d'études antérieures sur l'hydrogénation d'huiles végétales. Un écart absolu assez élevé entre les deux valeurs d'énergie d'activation identifiées est aussi retrouvé. Les valeurs plus faibles obtenues pour le cas dissociatif peuvent s'ex-

pliquer par une chaleur d'absorption de l'hydrogène  $E_H$  bien plus élevée que dans le cas associatif où elle est quasi-nulle. Il est à noter que [FERNÁNDEZ et collab. \[2007\]](#) avaient obtenu un ordre de grandeur de  $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour  $E_H$ , ce qui est retrouvé dans le cas du mécanisme dissociatif.

TABLEAU 3.4 – Comparaison des énergies d'activation des réactions de saturation de ce travail avec celles d'études antérieures

	Type d'huile	$E_{a_2} (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{a_1} (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
Ce travail (dissociatif)	Tournesol	20 800	3 260
Ce travail (associatif)	Tournesol	24 400	9 530
<a href="#">FERNÁNDEZ et collab. [2007]</a> (dissociatif) <sup>†</sup>	Tournesol	48 800	40 500
<a href="#">FERNÁNDEZ et collab. [2007]</a> (associatif) <sup>†</sup>	Tournesol	51 700	46 400
<a href="#">FILLION et collab. [2002]</a>	Soja	72 999	50 151
<a href="#">BERN et collab. [1975]</a>	Colza	65 010	75 070
<a href="#">SNYDER et collab. [1978]</a>	Soja	36 481	-
<a href="#">GUT et collab. [1979]</a>	Tournesol	-	9 033
<a href="#">CHEN et collab. [1981]</a>	Soja	78 454	30 837
<a href="#">SANTACESARIA et collab. [1994]</a>	Colza	12 500	14 700

<sup>†</sup> Moyenne des paramètres.

La FIGURE 3.9 montre l'évolution de  $\theta_H$  suivant la pression et la température pour une concentration de l'hydrogène prise à saturation (voir ÉQUATION 1.12) et pour les deux mécanismes d'adsorption de l'hydrogène. La faible valeur de  $E_H$  conduit à une faible dépendance de  $\theta_H$  à la température pour le cas associatif; cependant, ce même mécanisme montre une dépendance plus importante de  $\theta_H$  à la pression.

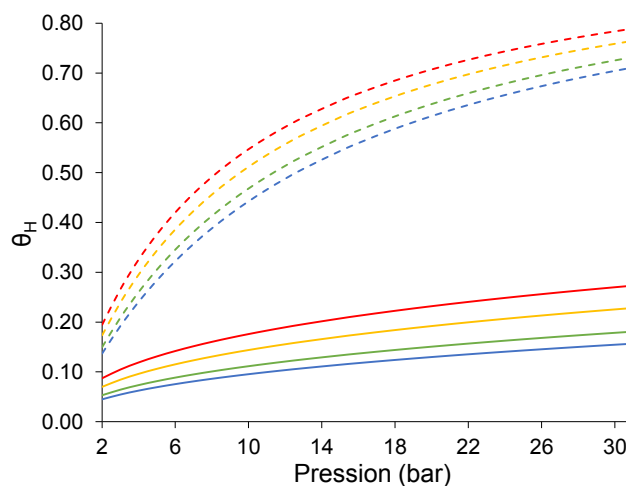


FIGURE 3.9 – Évolution de  $\theta_H$  en fonction de la température et de la pression, pour le mécanisme dissociatif (—) et le mécanisme associatif (- -) : 60°C (bleu), 80°C (vert), 120°C (orange), 160°C (rouge).

Comme suggéré précédemment, la cinétique établie dans ce travail est donc très certainement une cinétique apparente et non une cinétique intrinsèque. Dans le but d'obtenir la cinétique intrinsèque, une étude complémentaire a été menée afin de quantifier précisément les résistances au transfert interne grâce à la résolution des profils de concentration dans les grains de catalyseur, aussi bien pour l'hydrogène et que pour les TAG, *via* la méthode des collocations orthogonales. Ce travail n'a malheureusement pas abouti à ce jour, à cause des problèmes numériques ayant pour origine des profils raides de concentration (aussi bien pour l'hydrogène que pour les TAG selon les conditions opératoires) au sein du catalyseur lors de la résolution.

En l'état, afin d'obtenir un ordre de grandeur des résistances au transfert de matière interne

au sein du catalyseur (supposé ici de forme sphérique), le module de WEISZ-PRATER,  $\Psi_{WP}$ , est calculé pour l'hydrogène et pour l'espèce L (sous forme de TAG, notée L/TAG) sur la base de leur vitesse initiale de réaction respective,  $r_{app,i}$ , exprimée ici par unité de volume de catalyseur.

$$\Psi_{WP} = \frac{n+1}{2} \frac{r_{app,i} (d_p/6)^2}{D_{eff,i} C_{S,i}} \quad (3.63)$$

Ici,  $n$  est l'ordre apparent de la réaction. Si l'hydrogène est l'espèce limitante au sein du catalyseur,  $n$  est fixé à 0,5 pour le mécanisme dissociatif et 1 pour celui associatif (voir FIGURE 3.9). Dans le cas où L est limitant,  $n$  est fixé à 1 (voir définition de  $\theta_L$ , ÉQUATION (3.46)).

$C_{S,i}$  est la concentration à la surface du catalyseur, prise à la valeur à saturation pour l'hydrogène ou à la valeur initiale en phase liquide pour L (en considérant donc les résistances aux transferts externes comme négligeables).

$D_{eff,i}$  est la diffusivité effective de l'hydrogène ou des TAG (dans le cas de L) déduite de l'ÉQUATION (3.64), où  $D_{j,huile}$  est déterminée à partir des ÉQUATIONS (2.17) et (2.18) du CHAPITRE 2 pour une huile de tournesol.  $\epsilon_p$  est la porosité du catalyseur égale à 75% [DURÁN MARTÍNEZ, 2017] et  $\tau_p$  sa tortuosité fixée à 3.

$$D_{eff,j} = \frac{\epsilon_p D_{j,huile}}{\tau_p} \quad (3.64)$$

Les FIGURES 3.10a et 3.10b donnent ainsi les valeurs de  $\Psi_{WP}$  pour les deux espèces et les deux mécanismes d'adsorption, pour des pressions et des températures comprises entre 2 et 31 bar et 60 et 160°C respectivement. Il est rappelé que plus la valeur du module est élevée pour une espèce, plus la résistance à son transfert interne est importante. Pour les deux mécanismes, il est ainsi intéressant de remarquer que les valeurs sont largement supérieures à 0,1 (valeur limite du régime chimique) et que les limitations pour l'un des réactifs prennent le pas sur l'autre suivant les conditions opératoires : l'hydrogène est plus limitant à basse pression et haute température, et c'est l'inverse pour les TAG.

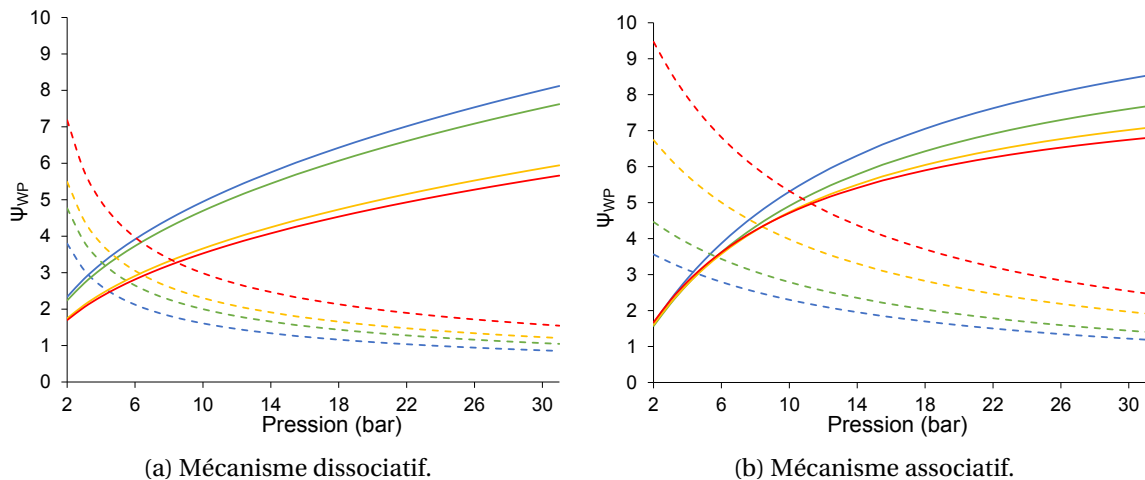


FIGURE 3.10 – Évaluation du module de WEISZ-PRATER pour H<sub>2</sub> (- -) et L/TAG (—) pour les deux mécanismes d'adsorption : 60°C (bleu), 80°C (vert), 120°C (orange), 160°C (rouge).

Par ailleurs, les valeurs de  $\Psi_{WP}$  diminuent avec la température pour L/TAG, aussi bien pour le mécanisme associatif que dissociatif. Ceci est peu commun, les vitesses de réaction étant souvent plus sensibles à la température que la diffusivité effective. Ce n'est pas le cas ici, du fait de la faible valeur de  $Ea_2 - \kappa_2$  augmentant d'un facteur 5,7 et 7,6 entre 60 et 160°C pour les cas dissociatif et associatif, respectivement – et de la forte dépendance de  $D_{TAG-huile}$  à la viscosité de l'huile donnée par l'ÉQUATION (2.18) –  $D_{TAG-huile}$  étant multipliée par un facteur 10,6 entre 60 et 160°C.

En utilisant les valeurs de  $\Psi_{WP}$  les plus élevées (pour lesquelles une seule espèce est limitante) – 8,1 et 9,5 respectivement pour le mécanisme dissociatif et associatif –, il est possible d'estimer

l'efficacité du catalyseur dans les conditions les moins favorables. Ces valeurs étant très grandes devant 3, le facteur d'efficacité tend vers  $1/\Psi_{WP}$  [FROMENT et collab., 2010], soit 12 et 11% respectivement.

Il est néanmoins intéressant de noter que les grains ont un diamètre moyen,  $d_p$ , voisin de 30  $\mu\text{m}$ . Ainsi, la longueur caractéristique de diffusion de l'objet catalytique est de  $d_p/6 = 5 \mu\text{m}$ , soit l'ordre de grandeur de l'épaisseur du *washcoat* déposé à la paroi des monotubes utilisés dans le CHAPITRE 5. Ces lois de vitesse restent donc pertinentes pour la modélisation du capillaire catalytique.

Les FIGURES 3.11 et 3.12 comparent les prédictions des deux modèles aux mesures expérimentales pour certains essais sélectionnés. La comparaison avec les profils des autres hydrogénations est disponible en ANNEXES (FIGURES A.5 et A.6).

Les modèles semblent donner dans certains cas des vitesses sensiblement inférieures à celles observées expérimentalement – voir l'évolution de la concentration du C18:0 pour les hydrogénations #1 et #9, FIGURES 3.11a et 3.11b – et, à l'inverse, parfois supérieures – voir l'hydrogénation #14, FIGURES 3.12a et 3.12b. Malgré la sélection en amont des données expérimentales, les hydrogénations #1 (FIGURES 3.11a et 3.11b) et #18 (FIGURES A.6e et A.6f) ne sont pas décrites de façon entièrement satisfaisante. Ceci peut être expliqué par le fait que ces expériences ont été réalisées aux bornes des plages de températures et pressions considérées dans ce travail, respectivement 160°C - 31 bar et 60°C - 31 bar.

Les différences entre les deux mécanismes sont marginales pour les hydrogénations #1 et #9, respectivement FIGURES 3.11a et 3.11b, et FIGURES 3.11c et 3.11d. La correspondance semble légèrement meilleure avec le mécanisme associatif pour les hydrogénations #13, #14 #15 et #16 (voir FIGURES 3.11e à 3.12f). Ceci est cohérent avec les résultats de résidu  $\chi_1$  trouvés pour les mécanismes respectifs. Néanmoins, à l'issue de l'*optimisation à six paramètres*, il est difficile de conclure si l'un ou l'autre des modèles cinétiques est le plus adapté.

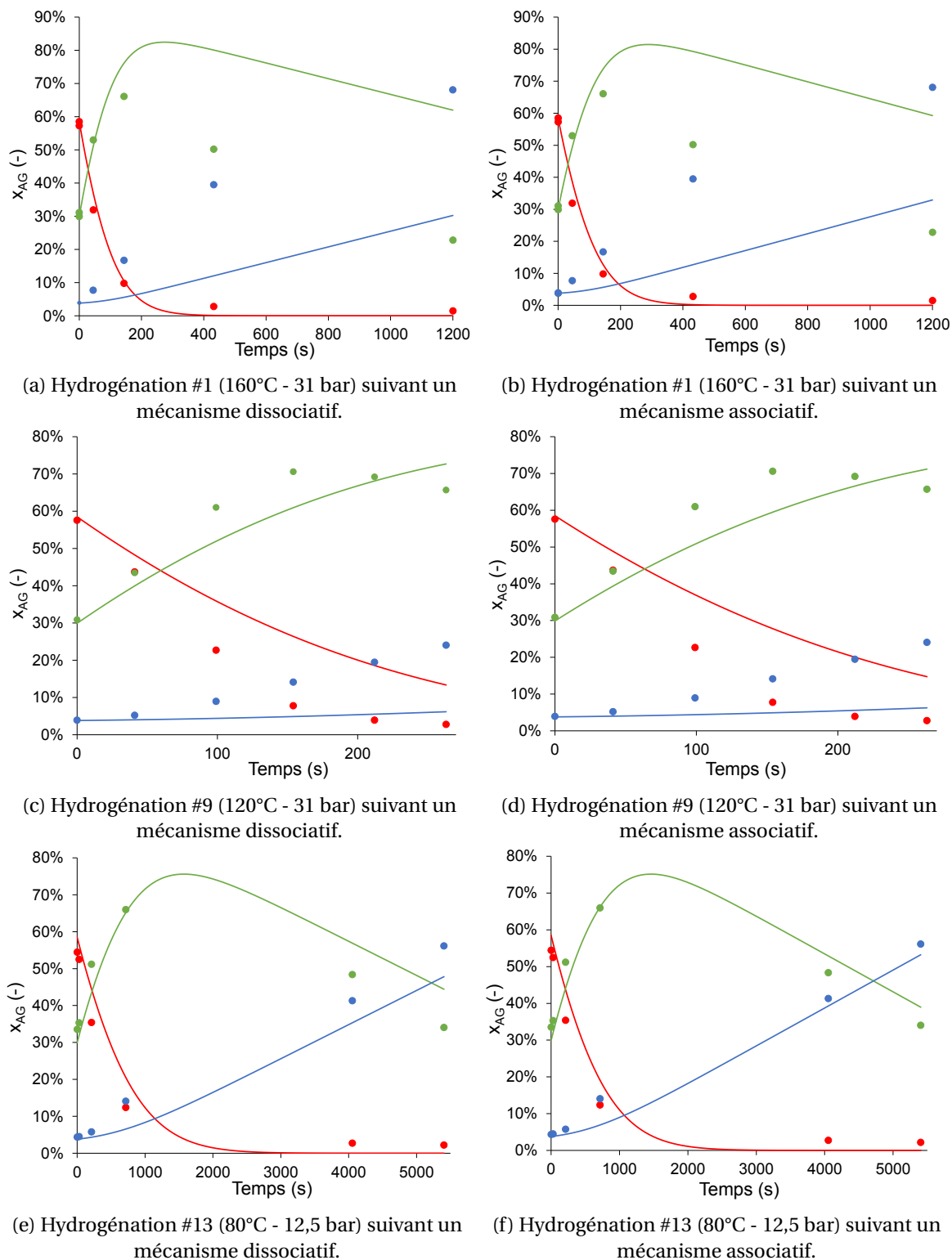


FIGURE 3.11 – Points expérimentaux et modèle cinétique sans isomérisation pour les deux mécanismes d'adsorption de H<sub>2</sub> - dissociatif et associatif : C18:2 (rouge), C18:1 (vert) et C18:0 (bleu).

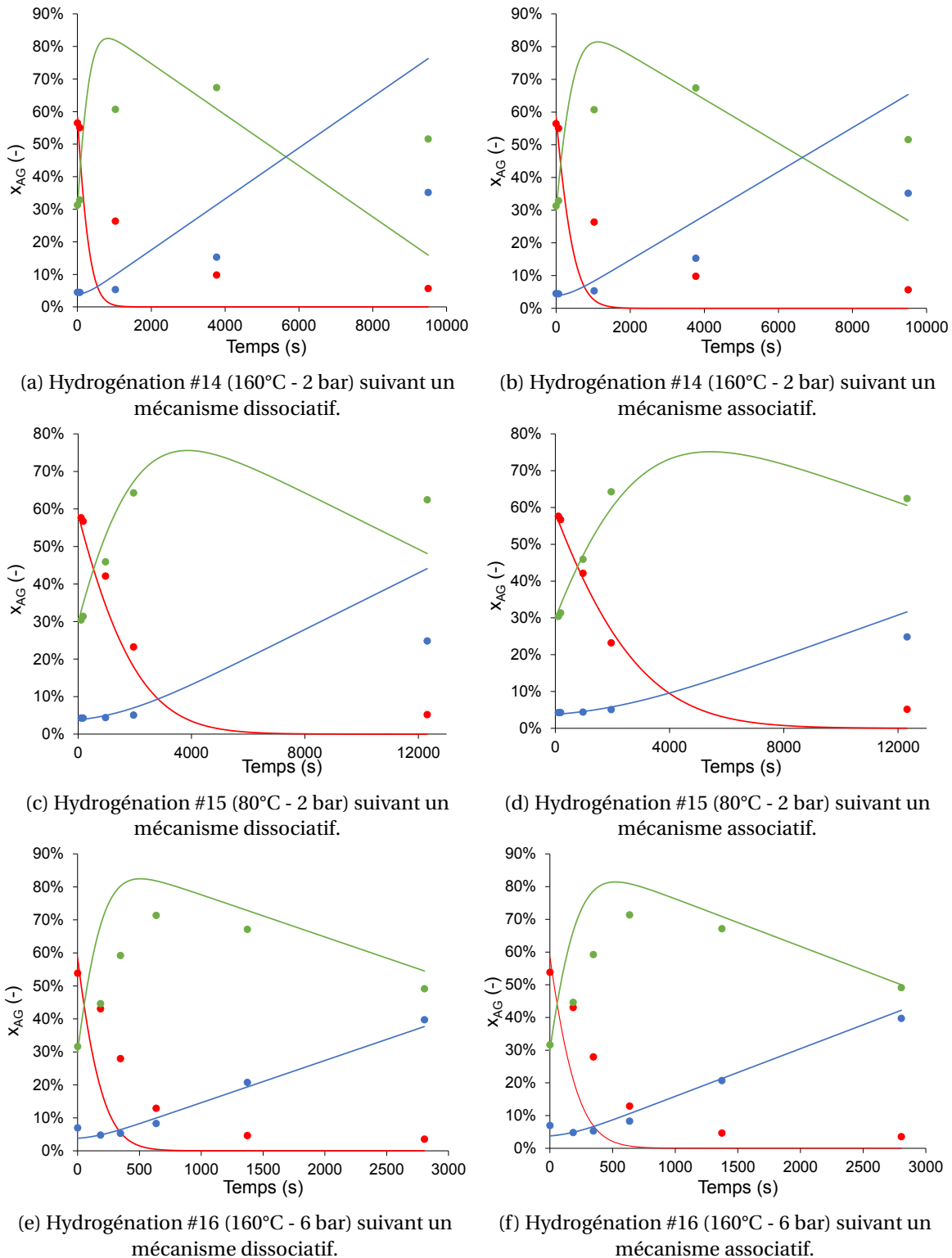


FIGURE 3.12 – Points expérimentaux et modèle cinétique sans isomérisation pour les deux mécanismes d'adsorption de  $H_2$  - dissociatif et associatif : C18:2 (rouge), C18:1 (vert) et C18:0 (bleu).

### 3.3.2 Optimisation à quatre paramètres

Sur la base des paramètres identifiés lors de l'*optimisation à six paramètres*, celle à quatre paramètres a été réalisée pour les deux mécanismes considérés. Ces résultats sont fournis dans le TABLEAU 3.5.

TABLEAU 3.5 – Meilleurs résultats de l'*optimisation à quatre paramètres*, basés sur les paramètres de l'*optimisation à six paramètres*, et comparaison avec les données de FERNÁNDEZ et collab. [2007]

	Dissociatif		Associatif		
	Ce travail	Littérature <sup>†</sup>	Ce travail	Littérature <sup>†</sup>	
$\kappa_{iso,0}$	1 010	237 - 623	1 283	89 - 266	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{Pd}}^{-1}$
$Ea_{iso}$	37,11	46,7 - 57,0	35,09	55,0 - 59,9	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\phi$	4,49	-	2,44	-	-
$K_{iso}$	1,26	2	1,31	2	-
$\chi_2$	0,503	-	0,654	-	-

<sup>†</sup> Plage des paramètres obtenus par FERNÁNDEZ et collab. [2007] respectivement pour les quatre jeux dissociatifs et les quatre jeux associatifs.

Si l'*optimisation à six paramètres* avait conduit à un résidu  $\chi_1$  plus faible pour le mécanisme associatif, c'est ici que le mécanisme dissociatif donne un critère significativement meilleur pour l'*optimisation à quatre paramètres*.

Les valeurs des paramètres obtenus sont proches pour les deux mécanismes à l'exception de  $\phi$ . Les énergies d'activation des réactions d'isomérisation ( $Ea_{iso}$ ) sont, à l'instar des énergies  $Ea_2$  et  $Ea_1$  pour les réactions de saturation, inférieures à celles obtenues par FERNÁNDEZ et collab. [2007], de 35% en moyenne. Néanmoins,  $Ea_{iso}$  est sensiblement plus grand que  $Ea_1$  et  $Ea_2$ , indiquant une plus grande sensibilité de la réaction d'isomérisation à la température par rapport au réaction de saturation. Ceci est en accord avec les observations expérimentales, où la formation des composés *trans* est favorisée à haute température. Enfin, les constantes  $\kappa_{iso,0}$  - calculées à 100°C - sont supérieures d'un facteur 2,4 et 7,8 à celles obtenues par les précédents auteurs. Ceci est à l'image de ce qui avait été observé lors de l'*optimisation à six paramètres*.

Les FIGURES 3.13a et 3.13b comparent les rapports  $\kappa_2/\kappa_{iso}$  et  $\kappa_1/\kappa_{iso}$  pour les deux mécanismes d'adsorption de l'hydrogène. Il est intéressant de remarquer que la constante cinétique  $\kappa_{iso}$  devient plus grande que  $\kappa_1$  à une température de 110°C pour le mécanisme dissociatif, alors que c'est le cas pour toute température comprise entre 60 et 160°C pour le mécanisme associatif. Cependant, cela ne veut pas nécessairement dire que les C18:1 *cis* s'isomérisent plus vite qu'ils ne seaturent; pour rappel les réactions de saturation sont proportionnelles à  $\theta_H$  et celles d'isomérisation à  $(1 - \theta_H)$ .

De plus,  $\phi$  est, comme attendu, nettement supérieur à 1 pour les deux mécanismes, signifiant que le C18:2 seature préférentiellement en C18:1 *cis* plutôt qu'en C18:1 *trans*.

De la même façon,  $K_{iso}$  est lui-même supérieur à 1, indiquant que l'isomère *trans* est plus stable que le *cis*. Ceci est en accord avec la littérature. Cependant, cette valeur reste inférieure à celle fixée par FERNÁNDEZ et collab. [2007] (valeur de 2).

De manière équivalente à l'*optimisation à six paramètres*, les FIGURES 3.14 et 3.15 comparent les prédictions des modèles (pour les deux mécanismes d'adsorption de l'hydrogène) aux profils expérimentaux de concentration, en distinguant en plus les AGM *cis* et *trans*. Les autres comparaisons sont disponibles en ANNEXES (FIGURES A.5 et A.6). Les courbes établies précédemment pour les espèces C18:2, C18:1 et C18:0 lors de l'*optimisation à six paramètres* restent inchangées. Seule la distinction entre les isomères *cis* et *trans* parmi les C18:1 est ajoutée.

Il est remarqué que l'évolution des AGM *cis* et *trans* se fait suivant deux régimes. La concentration des deux isomères, et en particulier celle du *cis*, augmente initialement grâce à l'hydrogénation rapide du diène. La concentration maximale en C18:1 *cis* est atteinte lorsque la fraction molaire du C18:2 est proche de 10%. S'amorce alors une deuxième étape où la concentration du



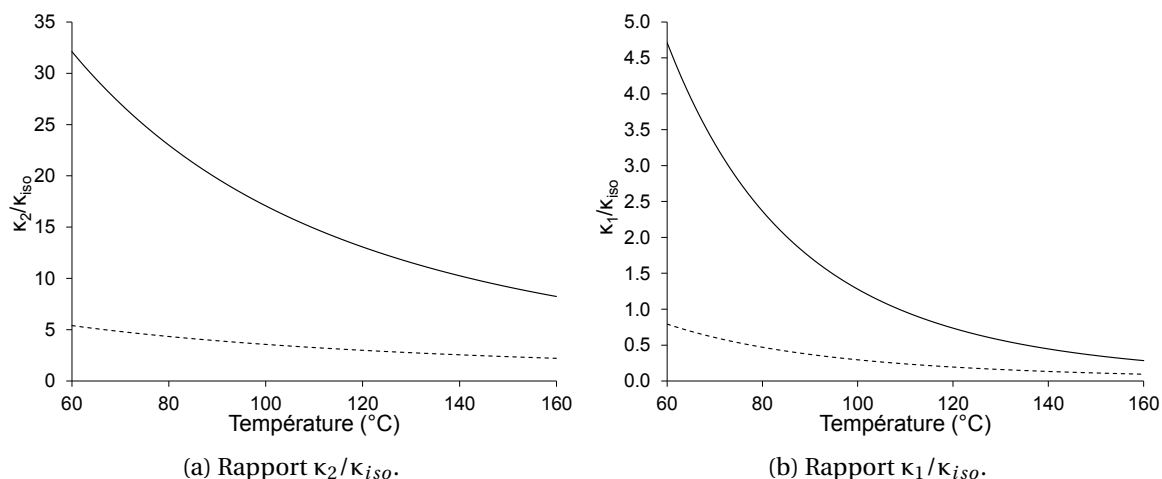


FIGURE 3.13 – Évolution des rapports  $\kappa_2/\kappa_{iso}$  et  $\kappa_1/\kappa_{iso}$  en fonction de la température, pour le mécanisme dissociatif (—) et le mécanisme associatif (- -).

*cis* chute alors que celle du *trans*, thermodynamiquement plus stable, continue de croître. Finalement, la concentration de l'isomère *trans* passe au-dessus de celle du *cis*. Le rapport des fractions molaires des deux espèces reste constant (et égal à  $K_{iso}$ ). Les espèces étant consommées par la deuxième réaction de saturation, leurs concentrations chutent de concert.

Les FIGURES 3.16a et 3.16b donnent le rapport des fractions molaires *cis/trans*, respectivement pour le mécanisme dissociatif et le mécanisme associatif. Il est remarqué que ce rapport atteint un plateau ayant pour valeur  $K_{iso}$  pour des avancements importants. Ce plateau est, en outre, atteint pour des avancements d'autant plus faibles que la température est élevée et la pression est basse. Ceci est en accord avec les observations expérimentales et indique un compromis à trouver pour la température si l'on souhaite obtenir un maximum de composé *cis* (une température élevée défavorisant par contre la formation du composé saturé).

La comparaison entre les mécanismes montre clairement une meilleure correspondance du modèle aux données expérimentales pour le mécanisme dissociatif. Ceci peut être expliqué par la trop grande sensibilité à la pression – *via* le terme  $(1 - \theta_H)$  – de la réaction d'isomérisation pour le modèle associatif. Cette tendance initialement mise en avant par la FIGURE 3.9 est ainsi confirmée.

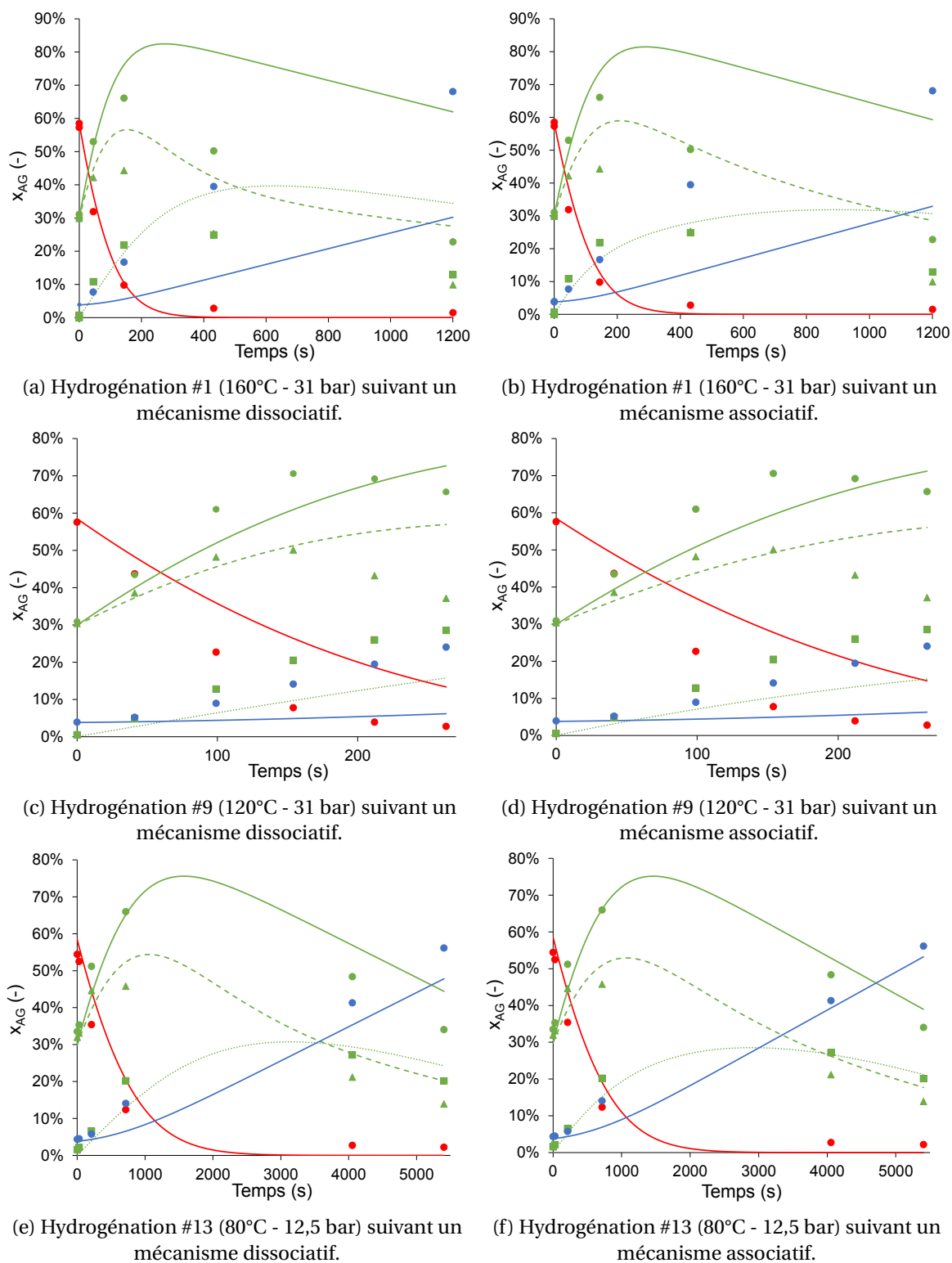


FIGURE 3.14 – Points expérimentaux et modèle cinétique complet pour les deux mécanismes d'adsorption de  $H_2$  - dissociatif et associatif : C18:2 (rouge), C18:1 (vert), C18:0 (bleu); espèces sans distinction *cis* ou *trans* (●, —), *cis* (▲, - -), *trans* (■, ···).

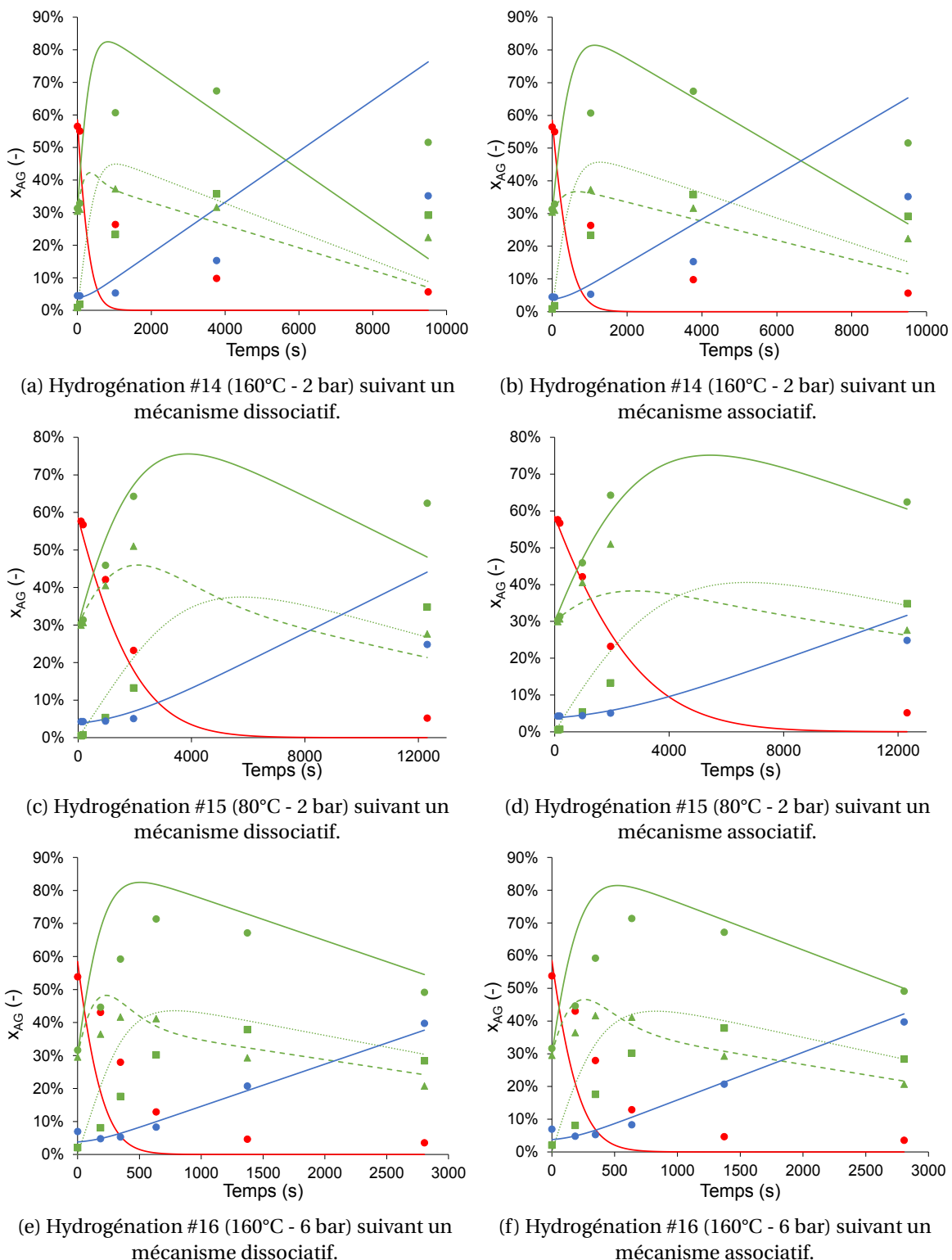
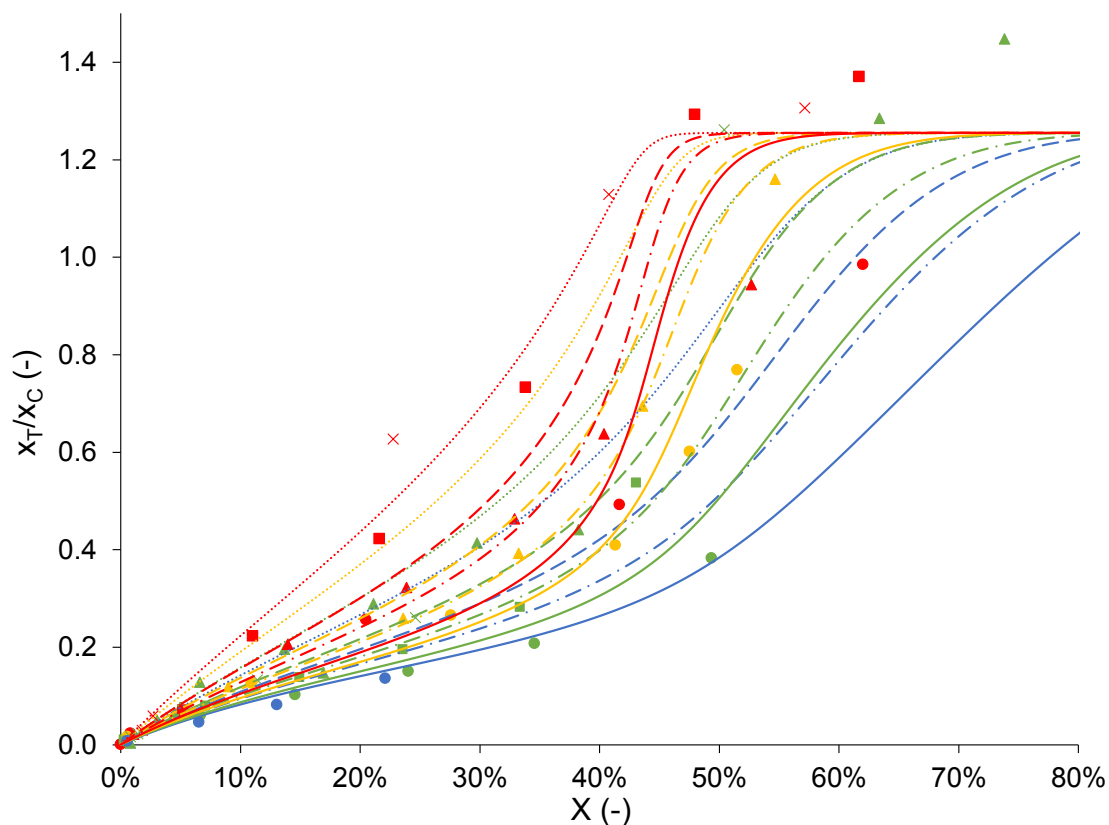
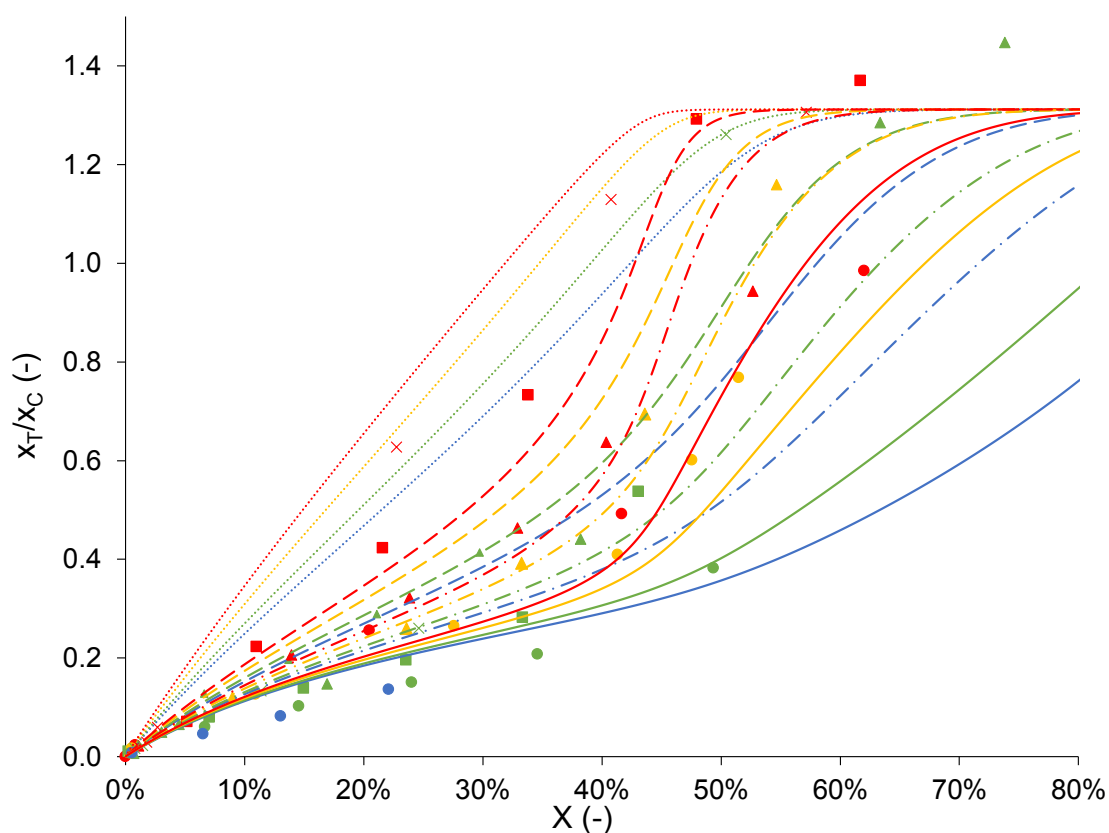


FIGURE 3.15 – Points expérimentaux et modèle cinétique complet pour les deux mécanismes d'adsorption de  $H_2$  - dissociatif et associatif : C18:2 (rouge), C18:1 (vert), C18:0 (bleu); espèces sans distinction *cis* ou *trans* (●, —), *cis* (▲, - -), *trans* (■, ...).



(a) Points expérimentaux et modèle cinétique pour un mécanisme dissociatif.



(b) Points expérimentaux et modèle cinétique pour un mécanisme associatif.

FIGURE 3.16 – Rapport des fractions des C18:1 *cis* et *trans* en fonction du degré de saturation de l'huile (X) pour les deux mécanismes d'adsorption de H<sub>2</sub> - dissociatif et associatif : 60°C (bleu), 80°C (vert), 120°C (orange), 160°C (rouge); 2 bar (X, ...), 6 bar (■, - -), 12,5 bar (▲, - · -), 31 bar (●, —).

### 3.3.3 Intervalles de confiance

Les TABLEAUX 3.6 et 3.7 donnent les résultats du *bootstrap* respectivement pour le mécanisme dissociatif et le mécanisme associatif. Les moyennes obtenues des 1 000 valeurs du *bootstrap* sont comparées aux résultats des optimisations précédentes. Les bornes inférieure et supérieure de chacun des paramètres sont celles de l'intervalle de confiance à 95%.

Les moyennes du *bootstrap* correspondent ainsi aux valeurs les plus probables pour chacun des paramètres. Paradoxalement, ces valeurs ne donnent pas des résidus plus faibles que les valeurs obtenues par les optimisations précédentes. Il est néanmoins important de noter que les moyennes du *bootstrap* sont très proches des résultats trouvés précédemment.

Il existe cependant une exception à cette dernière remarque :  $E_H$  pour le mécanisme associatif. Pour ce paramètre, la valeur obtenue précédemment était déjà très faible comparée à celle du mécanisme dissociatif. Le *bootstrap* a pour tendance de la réduire encore (signe d'une faible sensibilité du modèle à ce paramètre).

TABLEAU 3.6 – Résultats du *bootstrap* et comparaison avec l'optimisation pour le mécanisme dissociatif

	Optimisation <sup>a</sup>	Moyenne <sup>b</sup>	Borne inférieure <sup>c</sup>	Borne supérieure <sup>d</sup>	
$\kappa_{1,0}$	1 292,1	1 292,1	1 291,9	1 292,5	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{Pd}}^{-1}$
$\kappa_{2,0}$	17 262	17 261	17 257	17 264	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{Pd}}^{-1}$
$\kappa_{iso,0}$	1 010	986	792	1 183	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{Pd}}^{-1}$
$K_{H,0}$	0,94	1,00	0,58	1,72	$\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$
$Ea_1$	3,43	3,54	2,34	5,68	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$Ea_2$	20,82	20,86	19,54	22,36	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$Ea_{iso}$	37,11	37,51	32,06	43,62	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_H$	11,87	11,88	11,87	11,89	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\phi$	4,49	4,31	3,57	4,90	-
$K_{iso}$	1,26	1,26	1,13	1,38	-

<sup>a</sup> Résultats de l'optimisation initiale, voir TABLEAUX 3.3 et 3.5.

<sup>b</sup> Moyenne des 1 000 valeurs obtenues par le *bootstrap* pour chaque paramètre.

<sup>c</sup> Valeur du percentile 2,5 de chaque paramètre après tri par ordre croissant des 1000 valeurs du *bootstrap*.

<sup>d</sup> Valeur du percentile 97,5 de chaque paramètre après tri par ordre croissant des 1000 valeurs du *bootstrap*.

La FIGURE 3.17 présente graphiquement les données des TABLEAUX 3.6 et 3.7. Il est remarqué que les intervalles de confiance des constantes cinétiques à  $T_{ref}$  –  $\kappa_{1,0}$ ,  $\kappa_{2,0}$  et  $\kappa_{iso,0}$  – sont très étroits pour les deux mécanismes. Au contraire, les intervalles de confiance des énergies d'activation et chaleur d'adsorption –  $Ea_1$ ,  $Ea_2$ ,  $Ea_{iso}$  et  $E_H$  – sont relativement restreints pour le mécanisme dissociatif et très larges pour le mécanisme associatif. En particulier pour  $Ea_1$  et  $Ea_2$ , les valeurs des bornes inférieures sont plus faibles pour le mécanisme associatif, alors que les valeurs moyennes correspondantes sont significativement plus grandes.

Cette analyse statistique vient alors conforter les résultats de l'*optimisation à quatre paramètres* en ce qui concerne la pertinence du mécanisme dissociatif vis-à-vis du mécanisme associatif. Un choix du modèle portant sur une adsorption dissociative de l'hydrogène est alors privilégié.

TABLEAU 3.7 – Résultats du *bootstrap* et comparaison avec l'optimisation pour le mécanisme associatif

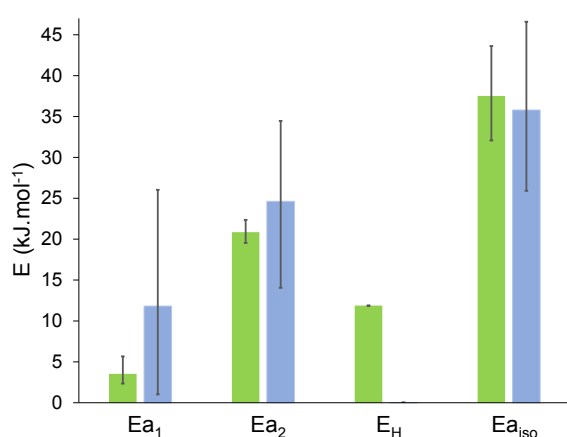
	Optimisation <sup>a</sup>	Moyenne <sup>b</sup>	Borne inférieure <sup>c</sup>	Borne supérieure <sup>d</sup>	
$\kappa_{1,0}$	378	379	375	390	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{Pd}}^{-1}$
$\kappa_{2,0}$	4 582	4 589	4 577	4 681	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{Pd}}^{-1}$
$\kappa_{iso,0}$	1 283	1288	742	1795	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{Pd}}^{-1}$
$K_{H,0}$	43,3	44,4	30,5	62,9	$\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$
$Ea_1$	9,53	11,82	1,03	26,04	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$Ea_2$	24,38	24,63	14,05	34,46	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$Ea_{iso}$	35,09	35,79	25,91	46,59	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_H$	41,1	19,7	0	25,2	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\phi$	2,44	2,51	1,71	3,50	-
$K_{iso}$	1,31	1,32	1,19	1,44	-

<sup>a</sup> Résultats de l'optimisation initiale, voir TABLEAUX 3.3 et 3.5.

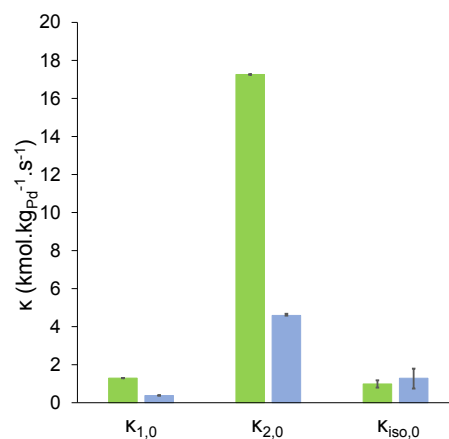
<sup>b</sup> Moyenne des 1 000 valeurs obtenues par le *bootstrap* pour chaque paramètre.

<sup>c</sup> Valeur du percentile 2,5 de chaque paramètre après tri par ordre croissant des 1000 valeurs du *bootstrap*.

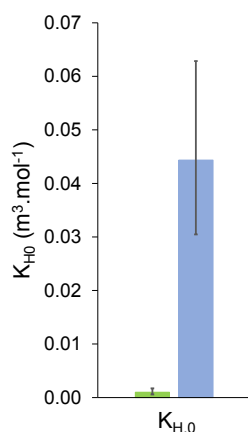
<sup>d</sup> Valeur du percentile 97,5 de chaque paramètre après tri par ordre croissant des 1000 valeurs du *bootstrap*.



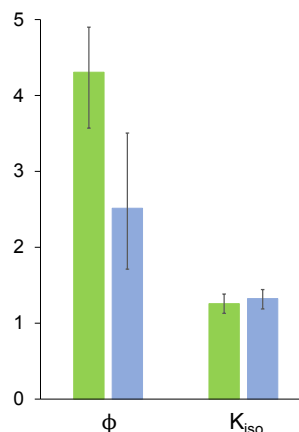
(a) Énergies d'activation et chaleur d'absorption.



(b) Constantes de réaction à la température de référence.



(c) Constantes de réaction à la température de référence.



(d) Rapport des vitesses d'hydrogénation de L en isomères *cis* et *trans* et constante d'équilibre entre les isomères *cis* et *trans*.

FIGURE 3.17 – Résultats du *bootstrap* : moyenne de chaque paramètre et intervalle de confiance à 95%; comparaison entre le mécanisme dissociatif (vert) et le mécanisme associatif (bleu).

### 3.4 Conclusion

Le travail développé dans ce chapitre propose un modèle cinétique d'hydrogénation de l'huile de tournesol dont le principal apport a été une distinction de la dépendance à la pression d'hydrogène pour les réactions de saturation et d'isomérisation.

Pour ce faire, un schéma réactionnel global prenant en compte quatre acides gras (C18:2, C18:1 *cis*, C18:1 *trans* et C18:0) est considéré. Les étapes réactionnelles ont été détaillées pour deux mécanismes d'adsorption moléculaire de l'hydrogène, dissociatif et associatif. Les espèces insaturées seaturent ou s'isomèrisent selon le mécanisme de HORIUTI-POLANYI où des intermédiaires à moitié hydrogénés apparaissent suivant des réactions de surface réversibles. La prise en compte de ces étapes élémentaires a conduit à des lois cinétiques où les vitesses de saturation sont proportionnelles à  $\theta_H$  et celle d'isomérisation à  $(1 - \theta_H)$ . Ceci implique qu'une forte présence en hydrogène favorise les réactions de saturation et inhibe celles d'isomérisation, et inversement en cas de défaut d'hydrogène. Après simplification, les vitesses de production/consommation pour chacune des espèces dépendent de dix paramètres, propres à chaque mécanisme d'adsorption de  $H_2$ .

Une stratégie d'identification de ces paramètres cinétiques a alors été mise en place. Elle fait appel à une méthode numérique stochastique (*recuit simulé*) et à une méthode déterministe (algorithme de LEVENBERG-MARQUARDT) afin de déterminer les paramètres réduisant à son minimum l'écart quadratique moyen entre les concentrations expérimentales et celles prédites. Des hydrogénations avec de l'huile de tournesol ont ainsi été réalisées en autoclave agité avec un catalyseur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthétisé spécialement pour ce travail, et ce pour des conditions opératoires comprises entre 2 et 31 bar et 60 et 160°C. Il s'agit du même catalyseur que celui déposé en paroi des monotubes du pilote continu étudié au CHAPITRE 5.

Pour chacun des mécanismes d'adsorption de  $H_2$ , l'optimisation a été réalisée en deux étapes. Six paramètres sont tout d'abord identifiés afin de faire correspondre les profils temporels de concentrations déduits du modèle à ceux obtenus expérimentalement, sans distinction des isomères. Les quatre paramètres restant sont, par la suite, optimisés en considérant la distribution en isomères *cis* et *trans* pour l'espèce monoinsaturée, seul acide gras pour lequel ces isomères ont été distingués dans l'analyse.

Suite à l'*optimisation à six paramètres*, les résultats issus des deux mécanismes d'adsorption suivent de façon satisfaisante les données expérimentales. En outre, le catalyseur ayant servi aux hydrogénations du projet est 13 à 17 fois plus actif à 100°C qu'un catalyseur équivalent mentionné dans la littérature. Il est toutefois à noter que les valeurs obtenues pour les énergies d'activation sont faibles (comprises entre 3 et 24 kJ·mol<sup>-1</sup>) indiquant une très probable limitation au transfert de matière interne. Ceci a été confirmé par l'intermédiaire du module de WEISZ-PRATER calculé pour l'hydrogène et l'acide gras polyinsaturé à partir de leurs vitesses initiales de réaction (apparente) respectives. Il est intéressant de remarquer que l'hydrogène et les TAG peuvent être limitants, et que suivant les conditions opératoires cela concernera plutôt l'une ou l'autre de ces espèces. Sur la base du module de WEISZ-PRATER, un facteur d'efficacité du catalyseur aussi faible que 0,1 a pu être estimé, alors que les particules sont de diamètre inférieur à 40 µm. Cela souligne l'effet marqué des faibles diffusivités moléculaires mesurées dans les huiles végétales sur le transfert des espèces.

L'*optimisation à quatre paramètres* donne des résultats significativement meilleurs pour le mécanisme d'adsorption dissociatif. L'énergie d'activation de la réaction d'isomérisation des monoènes *cis* en *trans* est par ailleurs relativement élevée (35-37 kJ·mol<sup>-1</sup>) en comparaison de celles des réactions de saturation. Ceci révèle une forte sensibilité de cette réaction à la température, en accord avec ce qui est classiquement rapporté dans la littérature.

Enfin, les intervalles de confiance associés à chaque paramètre ont été évalués, pour les deux mécanismes, par l'intermédiaire d'une méthode *bootstrap*. Des incertitudes nettement plus importantes sont notées pour le mécanisme associatif.

À la lumière de ces résultats, le modèle cinétique basé sur une adsorption dissociative de l'hydrogène a été retenu pour la simulation du réacteur capillaire d'étude mise en oeuvre au CHAPITRE 5. Auparavant, dans le CHAPITRE 4, ce modèle de réacteur est d'abord mis en place et exploité pour un schéma réactionnel plus simple, ne considérant pas l'isomérisation *cis/trans*, et des lois cinétiques issues de la littérature.



### 3.5 Références

- BERN, L., M. HELL et N. H. SCHÖÖN. 1975, «Kinetics of the hydrogenation of rapeseed oil : li. rate equations of chemical reactions», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 52, n° 10, doi :10.1007/BF02545272, p. 391–394, ISSN 1558-9331. URL <https://doi.org/10.1007/BF02545272>. 102
- CHEN, A. H., D. D. MCLNTIRE et R. R. ALLEN. 1981, «Modeling of reaction rate constants and selectivities in soybean oil hydrogenation», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 58, n° 8, doi :10.1007/BF02665587, p. 816–818, ISSN 1558-9331. URL <https://doi.org/10.1007/BF02665587>. 102
- DELIY, I., N. MAKSIMCHUK, R. PSARO, N. RAVASIO, V. D. SANTO, S. RECCHIA, E. PAUKSHTIS, A. GOLOVIN et V. SEMIKOLENOV. 2005, «Kinetic peculiarities of cis/trans methyl oleate formation during hydrogenation of methyl linoleate over pd/MgO», *Applied Catalysis A : General*, vol. 279, n° 1-2, doi :10.1016/j.apcata.2004.10.017, p. 99–107. 82, 83
- DURÁN MARTÍNEZ, F. 2017, *Réacteur-échangeur de type monolith - stratégie de modélisation et description des phénomènes à l'échelle d'un canal catalytique unique*, thèse de doctorat. URL <http://www.theses.fr/s175472>. 103
- FERNÁNDEZ, M. B., G. M. TONETTO, G. CRAPISTE et D. E. DAMIANI. 2007, «Kinetics of the hydrogenation of sunflower oil over alumina supported palladium catalyst», *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 5, n° 1. xvii, 82, 83, 94, 97, 100, 101, 102, 107
- FILLION, B., B. I. MORSI, K. R. HEIER et R. M. MACHADO. 2002, «Kinetics, gas-liquid mass transfer, and modeling of the soybean oil hydrogenation process», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 41, n° 4, doi :https://doi.org/10.1021/ie0104013, p. 697–709. URL <https://doi.org/10.1021/ie0104013>. 102
- FROMENT, G. F., K. B. BISCHOFF et J. D. WILDE. 2010, *Chemical Reactor Analysis and Design*, Wiley, ISBN 0470565411. URL [https://www.ebook.de/de/product/12355179/gilbert\\_f\\_froment\\_kenneth\\_b\\_bischoff\\_juray\\_de\\_wilde\\_chemical\\_reactor\\_analysis\\_and\\_design.html](https://www.ebook.de/de/product/12355179/gilbert_f_froment_kenneth_b_bischoff_juray_de_wilde_chemical_reactor_analysis_and_design.html). 104
- GRAU, R. J., A. E. CASSANO et M. A. BALTANAS. 1986, «Kinetics of methyl oleate catalytic hydrogenation with quantitative evaluation of cis-trans isomerization equilibrium», *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 25, n° 3, p. 722–728. 82, 83, 84
- GUT, G., J. KOSINKA, A. PRABUCKI et A. SCHUERCH. 1979, «Kinetics of the liquid-phase hydrogenation and isomerisation of sunflower seed oil with nickel catalysts», *Chemical Engineering Science*, vol. 34, n° 8, doi :https://doi.org/10.1016/0009-2509(79)80005-6. 82, 102
- INGBER, L. 1996, «Adaptive simulated annealing (asa) : Lessons learned», *Control and Cybernetics* 25, p. 33–54. URL <https://arxiv.org/abs/cs/0001018>. 96
- JONKER, G. H., J.-W. VELDSINK et A. A. C. M. BEENACKERS. 1997, «Intrinsic kinetics of 9-monoenic fatty acid methyl ester hydrogenation over nickel-based catalysts», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 36, n° 5, doi :10.1021/ie960140a, p. 1567–1579. 82
- JORGE NOCEDAL, S. W. 2006, *Numerical Optimization*, Springer-Verlag GmbH, ISBN 0387303030. URL [https://www.ebook.de/de/product/5259764/jorge\\_nocedal\\_stephen\\_wright\\_numerical\\_optimization.html](https://www.ebook.de/de/product/5259764/jorge_nocedal_stephen_wright_numerical_optimization.html). 96
- MURZIN, D. Y. et I. L. SIMAKOVA. 2008, «Kinetic aspects of stereoselectivity in hydrogenation of fatty acids», *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, vol. 286, n° 1-2, doi :10.1016/j.molcata.2008.02.020, p. 156–161. 82, 83

- RATNAYAKE, W. M. N. et G. PELLETIER. 1992, «Positional and geometrical isomers of linoleic acid in partially hydrogenated oils», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 69, n° 2, doi :10.1007/BF02540557, p. 95–105, ISSN 1558-9331. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02540557>. 88
- SANTACESARIA, E., P. PARRELLA, M. SNM DI SERIO et G. BORRELLI. 1994, «Role of mass transfer and kinetics in the hydrogenation of rapeseed oil on a supported palladium catalyst», *Applied Catalysis A : General*, vol. 116, n° 1, doi :[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)80294-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)80294-7), p. 269 – 294, ISSN 0926-860X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X94802947>. 82, 94, 102
- SCHWAAB, M., L. P. LEMOS et J. C. PINTO. 2008, «Optimum reference temperature for reparameterization of the arrhenius equation. part 2 : Problems involving multiple reparameterizations», *Chemical Engineering Science*, vol. 63, n° 11, doi :10.1016/j.ces.2008.03.010, p. 2895–2906. 93
- SNYDER, J. M., H. J. DUTTON et C. R. SCHOLFIELD. 1978, «Laboratory-scale continuous hydrogenation», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 55, n° 4, doi :10.1007/BF02911896, p. 383–386, ISSN 1558-9331. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02911896>. 102
- SUSU, A. A., A. F. OGUNYE et C. O. ONYEBADO. 1978, «Kinetics and mechanism of nickel-catalysed palm oil hydrogenation», *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, p. 823–833. 82
- VELDSINK, J. W., M. J. BOUMA, N. H. SCHÖÖN et A. A. BEENACKERS. 1997, «Heterogeneous hydrogenation of vegetable oils : a literature review», *Catalysis Reviews*, vol. 39, n° 3, p. 253–318. 82, 90



## Chapitre 4

# Développement d'un modèle CFD de l'hydrogénation d'huile de tournesol en réacteur de type monolithe

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Stratégie pour la simulation d'un réacteur-échangeur de type monolithe . . . . .</b>	<b>120</b>
4.1.1	Rappels sur les réacteurs monolithes triphasiques (RMT) . . . . .	120
4.1.2	Approche dite de la <i>cellule unitaire</i> . . . . .	120
4.1.3	Présentation succincte de l'outil numérique, COMSOL MULTIPHYSICS® . . . . .	121
4.1.4	Mise en place du modèle CFD . . . . .	122
4.1.4.1	Description générale de la stratégie . . . . .	122
4.1.4.2	Géométrie de la cellule unitaire . . . . .	122
4.1.4.3	Modélisation mathématique . . . . .	123
4.1.4.4	Maillage du domaine . . . . .	126
4.1.4.5	Réglages du solveur . . . . .	127
<b>4.2</b>	<b>Études de cas . . . . .</b>	<b>127</b>
4.2.1	Description des cas . . . . .	127
4.2.1.1	Conditions d'entrée et géométrie de la cellule unitaire . . . . .	128
4.2.1.2	Schéma réactionnel considéré . . . . .	128
4.2.2	Résultats pour le CAS 1A . . . . .	130
4.2.2.1	Analyse de sensibilité au maillage . . . . .	130
4.2.2.2	Description de l'hydrodynamique . . . . .	130
4.2.2.3	Description du transfert de matière . . . . .	134
4.2.3	Effet de l'évolution de la viscosité : comparaison des CAS 1A et 2A . . . . .	136
4.2.4	Sensibilité des résultats au coefficient de diffusion des triglycérides . . . . .	139
<b>4.3</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>140</b>
<b>4.4</b>	<b>Références . . . . .</b>	<b>142</b>

---

Ce chapitre a pour objectif de développer un modèle CFD pour la prédiction du taux de conversion et de la sélectivité de l'hydrogénation d'huile végétale en réacteur-échangeur polyphasique de type monolithe.

La stratégie globale est dans un premier temps discutée : l'approche de *cellule unitaire* est introduite, permettant la simulation du réacteur monolithe dans son intégralité, puis les étapes de développement du modèle CFD sur l'application COMSOL MULTIPHYSICS® sont explicitées.

Par la suite, une étude préliminaire est réalisée en utilisant l'une des cinétiques d'hydrogénation d'huile de tournesol proposées par FERNÁNDEZ et collab. [2007]. L'effet de la prise en compte ou non de l'évolution des propriétés physico-chimiques avec le degré de saturation de l'huile est notamment abordé.

## 4.1 Stratégie pour la simulation d'un réacteur-échangeur de type monolithe

### 4.1.1 Rappels sur les réacteurs monolithes triphasiques (RMT)

Ce type de réacteur, décrit de façon extensive dans la PARTIE 1.2, est formé d'un monobloc percé de part en part, renfermant plusieurs canaux de diamètre compris entre 1 et 4 mm. En configuration de *réacteur-échangeur triphasique de type monolithe (RMT-EX)*, il est constitué d'une structure conductrice de la chaleur, réalisée notamment par impression additive métallique (frittage laser de poudre), et certains de ses capillaires sont parcourus par un fluide caloporteur pour maintenir le réacteur à la température désirée. Les autres sont recouverts d'un *washcoat* de catalyseur de quelques microns d'épaisseur, déposé sur leur paroi interne, et sont le siège de la réaction. Ces derniers sont alimentés en huile et hydrogène par l'intermédiaire de dispositifs, comme des buses d'aspersion ou autres systèmes plus sophistiqués, permettant d'assurer une distribution homogène des fluides à leur entrée.

Le débit des fluides dans les capillaires réactifs est choisi pour obtenir le régime d'écoulement dit de TAYLOR – succession de bulles et de bouchons liquides – connu pour favoriser le transfert de matière gaz-liquide (voir PARTIE 1.2). Il doit être noté qu'il n'existe pas de cartographie des régimes hydrodynamiques pour le système constitué de l'huile et de l'hydrogène. À défaut, les vitesses superficielles de gaz et de liquide sont choisies sur la base de la cartographie pour le système eau-air développée par HAASE et collab. [2016].

La modélisation du réacteur implique donc un problème tridimensionnel, localement instationnaire, et qui doit être décrit à l'échelle du réacteur, du canal, de la bulle et de la couche de catalyseur. Les phénomènes multi-physiques (hydrodynamique, transfert de matière et réaction) sont alors couplés, couplage accentué par la dépendance de certaines propriétés physico-chimiques au degré de saturation de l'huile, comme vu au CHAPITRE 2.

### 4.1.2 Approche dite de la *cellule unitaire*

Comme vu précédemment, la stratégie classiquement adoptée pour modéliser les écoulements de TAYLOR au sein d'un canal micro- ou milli-métrique est celle de la *cellule unitaire* (voir PARTIE 1.2.5). Cette démarche tire profit du caractère périodique de l'écoulement comme montré par la FIGURE 4.1. Le domaine considéré est alors constitué d'une bulle et deux demi-bouchons de liquide. La résolution est donc effectuée dans le référentiel de la bulle, cette dernière étant ainsi suivie le long du canal. Aussi, il est rappelé que cette approche n'est pertinente que pour une bulle formée et de forme stabilisée, c'est-à-dire à l'exclusion des zones d'entrée et de sortie du canal.

DURÁN MARTÍNEZ [2017] a par ailleurs montré que cette stratégie pouvait être pertinente pour modéliser l'intégralité d'un RMT-EX moyennant certaines hypothèses :

- la distribution du gaz et du liquide est uniforme à l'entrée de chaque canal;
- la température de tous les canaux est égale et uniforme. Compte tenu de la forte exothermicité de la réaction d'hydrogénation – entre  $-117$  et  $-121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{insaturation}}$  [VELDSINK et col-

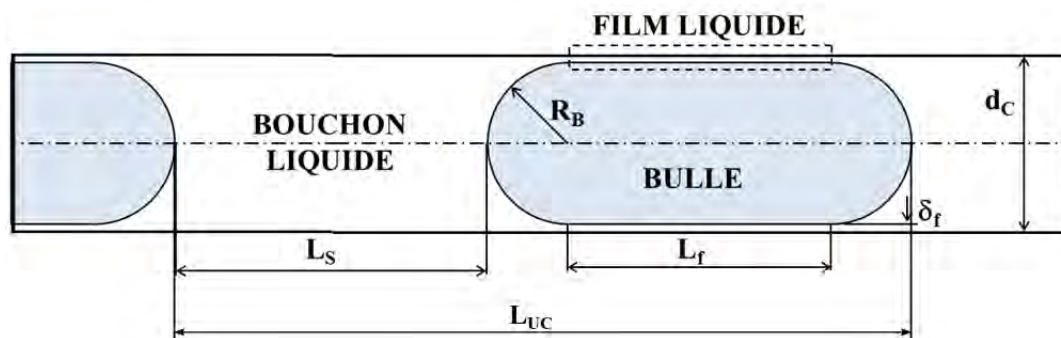


FIGURE 4.1 – Représentation schématique de l'écoulement de TAYLOR et ses dimensions caractéristiques [DURÁN MARTÍNEZ, 2017].

lab., 1997] – cette hypothèse n'est valide que pour un débit de fluide caloporteur suffisant dans les canaux voisins.

Dans ces conditions, un canal caractéristique représentant l'intégralité des canaux du réacteur peut être considéré.

Grâce à l'approche de la cellule unitaire, une résolution à l'échelle de la bulle permet de simuler ce canal représentatif, et donc l'ensemble du réacteur. Cette démarche a ainsi l'avantage évident de réduire de façon drastique le domaine de calcul, rendant le temps de résolution des simulations CFD acceptable.

#### 4.1.3 Présentation succincte de l'outil numérique, COMSOL MULTIPHYSICS®

Le logiciel COMSOL MULTIPHYSICS® résout les équations aux dérivées partielles (EDP) propres aux physiques choisies au moyen de la méthode des éléments finis.

L'environnement de COMSOL intègre par ailleurs les outils nécessaires à la mise en œuvre de simulations :

- Composants correspondant à des simulations en 0D, 1D, 2D, 1D ou 2D axisymétrique ou encore 3D (plusieurs pouvant être sélectionnés simultanément) ;
- Outils de représentation de la géométrie, permettant de dessiner directement le ou les domaine(s) de calcul, ou à défaut d'importer des fichiers CAO ;
- Interface dédiée au choix de physiques ou d'EDP classiques, réparties dans 30 modules, chacun étant adapté à différentes problématiques. L'utilisateur peut ainsi simuler une ou plusieurs physiques dans un domaine de calcul. Des schémas de stabilisation dédiés sont également disponibles.
- Outils de maillage autorisant le choix de la géométrie des mailles (quadrangles ou triangles en 2D) et l'ajustement aisé (et adaptatif) de leur taille et de leur distribution dans le domaine de calcul ;
- Environnement évolutif de résolution autorisant le choix et le réglage de différentes méthodes numériques, dont des solveurs directs ou itératifs de matrice creuse, des méthodes multigrilles algébriques et géométriques ;
- Interface de post-traitement permettant une analyse directe des résultats.

Parmi les nombreux outils CFD existants, COMSOL MULTIPHYSICS® a donc été sélectionné car il permet d'implémenter et de coupler facilement les différentes physiques présentes dans ce travail et donc de décrire les différents phénomènes au niveau de complexité adéquat.

Concernant les caractéristiques logiciel et matériel, les simulations réalisées dans le cadre de cette étude ont été exécutées sur un PC sous WINDOWS 10 (64 bits) muni d'un processeur INTEL XEON W-2123 (3,60 GHz) et de 128 Go de mémoire vive. Les versions de COMSOL MULTIPHYSICS® utilisées sont la 5.4 et la 5.5.

#### 4.1.4 Mise en place du modèle CFD

##### 4.1.4.1 Description générale de la stratégie

Il faut d'abord rappeler ici que la résolution dans le repère de la bulle est instationnaire. Le domaine de calcul est par ailleurs restreint à la phase liquide, comme proposé par [DURÁN MARTÍNEZ et collab. \[2016\]](#). En effet, la volatilité de l'huile aux températures considérées est négligeable, et la phase gaz est ainsi uniquement composée d'hydrogène. La viscosité de l'huile est, en outre, très grande devant celle du gaz, permettant de négliger les contraintes de cisaillement à l'interface gaz-liquide (conditions de glissement parfait).

Initialement, la réduction de la taille de bulle au cours de la réaction (et donc de la cellule unitaire à volume de liquide constant) avait été prise en compte dans la résolution en utilisant la technique de *maillage mobile* de COMSOL MULTIPHYSICS® (méthode ALE) couplée à un bilan de masse. Cependant, l'examen des champs de concentration des TAG a révélé des incohérences puisque qu'il n'y avait pas conservation de leur concentration totale dans le liquide (avec dans certains cas une perte de matière allant jusqu'à 30%) malgré la convergence du calcul. Ce résultat reste inexplicable à ce jour, et le support technique de COMSOL n'ayant pas apporté de réponses satisfaisantes à ce problème, cette stratégie a dû être abandonnée.

Dans ces conditions, la géométrie de la bulle – et par conséquent l'aire d'échange gaz-liquide – a par la suite été considérée comme inchangée lors de la résolution. Un des apports de ce travail réside néanmoins dans la prise en compte de la réduction du nombre de moles de gaz et donc de  $U_B$  via la corrélation de [BREHERTON \[1961\]](#) durant le calcul (voir l'ÉQUATION (4.5)). La vitesse de défilement de la paroi est alors mise à jour en cours de résolution (voir la discussion sur les conditions aux limites ci-dessous).

La simulation est arrêtée lorsque l'évaluation implicite de  $\epsilon_G$  atteint  $\epsilon_{G,mini}$ , c'est-à-dire la rétention de gaz pour laquelle la bulle serait théoriquement une sphère. En effet, pour une rétention de gaz plus faible, le film de lubrification disparaîtrait. Les phénomènes physiques alors toujours décrits dans la géométrie initiale ne seraient plus pertinents.

Enfin, la position de la cellule unitaire,  $z$ , est connue à chaque instant grâce à l'intégration de  $U_{TP}$  par rapport au temps, cette dernière et  $U_B$  étant mises à jour simultanément.

##### 4.1.4.2 Géométrie de la cellule unitaire

Les cas traités dans le cadre de ce travail sont réalisés au sein de canaux millimétriques cylindriques. Par ailleurs, les vitesses superficielles de gaz,  $u_{GS}$ , et de liquide,  $u_{LS}$ , sont choisies pour être en conditions d'écoulement de TAYLOR et pour que le nombre capillaire,  $Ca$ , ait une valeur proche ou inférieure à  $10^{-3}$ . L'expression de ce dernier est rappelée ÉQUATION (4.1), où  $U_B$  est la vitesse de la bulle,  $\mu_L$  la viscosité du liquide et  $\sigma_L$  la tension superficielle.

$$Ca = \frac{\mu_L U_B}{\sigma_L} \quad (4.1)$$

L'obtention de  $\mu_L$  est discutée plus bas.  $\sigma_L$  suit une évolution linéaire avec la température (voir PARTIE 1.1.3.3), donnée par l'ÉQUATION (4.2). Elle a été régressée sur des mesures faites sur un tensiomètre KRÜSS DSA100 pour de l'huile de tournesol raffinée entre 20 et 78°C. Cette loi sera extrapolée à des températures supérieures.

$$\sigma_L = 35,7 - 0,101T \quad (4.2)$$

Où  $\sigma_L$  est en  $mN \cdot m^{-1}$  et  $T$  en degrés Celsius.

Ainsi, pour des valeurs de  $Ca$  inférieures à  $10^{-3}$ , la forme de la bulle peut être considérée comme idéale : constituée d'un corps cylindrique et deux hémisphères aux extrémités. Le domaine

de calcul peut être réduit à une géométrie 2D axisymétrique.

Pour des vitesses  $u_{GS}$  et  $u_{LS}$  initiales choisies, il est possible de déterminer la vitesse diphasique comme définie par l'ÉQUATION (4.3). La vitesse de la bulle à l'entrée du canal puis le taux de gaz,  $\epsilon_G$ , peuvent être calculés respectivement grâce aux ÉQUATIONS (4.5) – issue de BRETHERTON [1961] – et (4.4).

$$\mathbf{U}_{TP} = u_{GS} + u_{LS} \quad (4.3)$$

$$u_{GS} = \epsilon_G \mathbf{U}_B \quad (4.4)$$

$$\frac{\mathbf{U}_B - \mathbf{U}_{TP}}{\mathbf{U}_B} = 1,29 \times (3Ca)^{2/3} \quad (4.5)$$

Une fois  $\mathbf{U}_B$  déterminée, l'épaisseur du film de lubrification,  $\delta_f$ , peut être déduite de la relation de AUSSILLOUS et QUÉRÉ [2000] rappelée par l'ÉQUATION (4.6) :

$$\frac{\delta_f}{R_C} = \frac{1,34Ca^{2/3}}{1 + 1,34(2,5)Ca^{2/3}} \quad (4.6)$$

Les ÉQUATIONS (4.5) et (4.6) sont valides pour des  $Ca$  respectivement inférieurs à 0,005 et 0,03. Il ne reste ainsi qu'à connaître la longueur initiale de la cellule unitaire,  $L_{UC}$ , pour que la géométrie complète de cette dernière soit connue. Cette longueur dépend de nombreux paramètres (débits des phases, technologie de mise en contact, tension de surface, mouillabilité des parois *et cetera*) et ne peut être, *a priori*, déterminée qu'expérimentalement ou par un modèle CFD décrivant la zone d'entrée (de type VOF ou *level-set* par exemple). Un ordre de grandeur caractéristique, allant de quelques millimètres à quelques dizaines de millimètres, doit donc être fixé.

#### 4.1.4.3 Modélisation mathématique

**Mise en équations des physiques** Deux physiques sont considérées, l'hydrodynamique de la phase liquide et le transport de l'hydrogène et des différents acides gras au sein de cette même phase.

L'écoulement étant considéré comme incompressible et laminaire ( $Re < 840$ ), les équations de NAVIER-STOKES peuvent être directement résolues (ÉQUATIONS (4.7) et (4.8)). La physique est dénommée *spf* dans COMSOL.

— Équation de continuité

$$\nabla \cdot (\rho_L \mathbf{u}) = 0 \quad (4.7)$$

— Équation de conservation de la quantité de mouvement

$$\frac{\partial \rho_L \mathbf{u}}{\partial t} + \rho_L (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla P + \nabla \cdot [\mu_L (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T)] + \rho_L \mathbf{g} \quad (4.8)$$

La masse volumique de huile,  $\rho_L$ , est supposée invariante avec le degré de saturation, comme montré par TOPALLAR et collab. [1995] (voir PARTIE 1.1.3). Après des mesures effectuées sur un densimètre ANTON PAAR 4100M pour de l'huile de tournesol raffinée entre 20 et 100°C,  $\rho_L$  est donnée par l'approximation linéaire présentée ÉQUATION (4.9).

$$\rho_L = 933 - 0,667T \quad (4.9)$$

Où  $\rho_L$  est en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$  et  $T$  en degrés Celsius.



À l'inverse, la viscosité  $\mu_L$  suit le modèle semi-prédictif développé dans le CHAPITRE 2 et dont l'expression générale est donnée par l'ÉQUATION (4.10).

$$\ln \mu_L = K'_0 + K'_1 X + K'_2 X^2 \quad (4.10)$$

Où  $X$  est le degré de saturation et  $K'_i$  pour  $i = [0; 1; 2]$  sont des constantes à une température donnée.

Cette dernière équation étant implémentée en tant que fonction définie en tout point du domaine d'étude dans COMSOL, la viscosité est ainsi calculée localement.

Le transport des espèces dans la phase liquide pour une espèce  $j$ , hydrogène ou acide gras, est représenté par l'ÉQUATION (4.11), disponible sous le nom *tds* dans COMSOL. Concernant les acides gras, seuls les champs de concentration des espèces insaturées sont résolus, la concentration de l'espèce saturée (C18:0) est déduite en tout point par simple bilan matière.

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{j-huile} \nabla c_j) + \mathbf{u} \cdot \nabla c_j = 0 \quad (4.11)$$

Selon si  $j$  est l'hydrogène ou un acide gras,  $D_{j-huile}$  est donnée par l'ÉQUATION (4.12) ou l'ÉQUATION (4.13), elles aussi déduites du CHAPITRE 2. Il est rappelé que les acides gras sont transportés sous forme de TAG, et ont ainsi tous la même diffusivité,  $D_{TAG-huile}$ . La viscosité étant par ailleurs calculée localement,  $D_{H_2-huile}$  et  $D_{TAG-huile}$  le sont aussi.

$$D_{H_2-huile} = \frac{1,858 \times 10^{-15} (\Theta M_{huile})^{0,5} T}{\mu_L^{n_1} V_A^{0,6}} \quad (4.12)$$

$$D_{TAG-huile} = \frac{AT}{\mu_L^{n_2}} \quad (4.13)$$

Concernant  $D_{H_2-huile}$ , les valeurs de  $\Theta$  et  $n_1$  sont respectivement 42 et 0,4 pour une viscosité et une température respectivement renseignées en Pa · s et K. Pour  $D_{TAG-huile}$ ,  $A$  et  $n_2$  valent  $7,72 \times 10^{-16}$  (SI) et 1,2.

On doit souligner qu'un schéma d'interpolation a été choisi pour chaque physique afin d'augmenter la précision de leur résolution respective. Pour l'hydrodynamique, un ordre mixte P2-P1 a été utilisé : approximation quadratique par morceaux pour les vitesses, et approximation linéaire par morceaux pour la pression. Le transport d'espèces suit, quant à lui, une approximation cubique par morceaux.

**Conditions aux limites** Les conditions aux frontières du domaine doivent être fixées de façon pertinente pour les deux physiques. Concernant l'hydrodynamique, une condition de glissement est appliquée à l'interface gaz-liquide. La vitesse de la paroi est quant à elle imposée et vaut  $U_B$  pour un écoulement descendant et  $-U_B$  pour un écoulement ascendant. Pour rappel, la vitesse de bulle est mise à jour en cours de calcul grâce à l'évaluation implicite de la rétention de gaz,  $\epsilon_G$ , durant la résolution.

Une condition de périodicité est appliquée entre la frontière supérieure et la frontière inférieure de la cellule unitaire. Le profil de vitesse entre les deux frontières est alors identique. La différence de pression entre les deux frontières, notée  $\Delta P$ , est imposée par l'utilisateur. Afin de déterminer cette dernière, l'approche de la *cellule ouverte* développée par DURÁN MARTÍNEZ et collab. [2016] et décrite dans la PARTIE 1.2.5.2 est adoptée.  $\Delta P$  est alors invariante durant la résolution. La pertinence de cette approche est discutée dans l'étude de cas de ce chapitre.

Pour le transport de matière, un flux nul est contraint à l'interface gaz-liquide pour les acides gras non volatils. Dans le cas de l'hydrogène, une condition de DIRICHLET est utilisée. La valeur imposée est égale à la concentration à l'équilibre thermodynamique,  $c_{H_2}^*$ , pour une pression et tem-

pérature données, ces dernières étant supposées invariantes durant la résolution. Cette concentration à saturation est donnée par l'ÉQUATION (4.14). Celle-ci a été estimée à partir de mesures faites dans l'huile de soja [FILLION et collab., 2002], et son application est ici étendue à l'huile de tournesol.

$$c_{\text{H}_2}^* = H_0 e^{\frac{-\Delta E}{RT}} P_{\text{H}_2} \quad (4.14)$$

Où  $c_{\text{H}_2}^*$  est en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$  et  $T$  en K.  $H_0$  est égale à  $11,3 \text{ bar} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\Delta E$  à  $5000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  [FILLION et MORSI, 2000].

À l'instar de l'hydrodynamique, une condition de périodicité entre la frontière supérieure et la frontière inférieure de la cellule unitaire est appliquée au profil de concentration, qui est donc identique sur ces deux frontières.

Enfin, les réactions catalytiques ont lieu à la paroi où se trouve le *washcoat*. Le dépôt ayant une épaisseur,  $\delta_c$ , de quelques microns seulement, les profils de concentration en son sein ne sont pas résolus. Néanmoins, les résistances éventuelles au transfert de matière interne peuvent être prises en compte implicitement *via* l'utilisation d'une vitesse apparente adaptée. Le dépôt catalytique est ainsi réduit à une surface active équivalente dans le modèle. Par conséquent, les densités de flux de réaction sont données par l'ÉQUATION (4.15), où  $r_j$  est la vitesse de consommation/production de l'espèce  $j$  – par unité de masse de métal actif – déduite grâce aux concentrations locales des espèces. Elle est exprimée par unité de masse de métal actif.  $\rho_S$  et  $w_{Pd}$  sont respectivement la masse volumique apparente du catalyseur et la fraction massique de métal actif qu'il renferme, ici du palladium.

$$\Phi_{P,j} = r_j \delta_c \rho_S w_{Pd} \quad (4.15)$$

Les vitesses  $r_j$  sont déduites du schéma réactionnel considéré. Elles sont notamment dépendantes des fractions de recouvrement des sites actifs, notées  $\theta$ , et dont l'expression caractéristique peut prendre la forme donnée par l'ÉQUATION (4.16) pour un acide gras  $j$ .

$$\theta_j = \frac{K_j C_j}{1 + K_L C_L + K_M C_M} \quad (4.16)$$

Où  $K$  et  $C$  sont respectivement la constante d'adsorption et la concentration locale à la paroi des acides gras C18:2 (indicées L) et C18:1 (indicées M).

Des études préliminaires ont montré une éventuelle instabilité du schéma numérique lorsque les concentrations des espèces insaturées tendent vers zéro en proche paroi. Afin de résoudre ce problème, l'expression de  $\theta_j$  est linéarisée, l'ÉQUATION (4.16) devenant l'ÉQUATION (4.17).

$$0 = \frac{1}{1 + \theta_j} K_j C_j - \frac{\theta_j}{1 + \theta_j} (1 + K_L C_L + K_M C_M) \quad (4.17)$$

La valeur locale de  $\theta_j$  n'est plus calculée directement mais par résolution en tout point de la paroi de l'équation algébrique associée.

**Équations différentielles ordinaires** Deux équations différentielles ordinaires sont résolues afin de déterminer la rétention gaz  $\epsilon_G$  et la position de la cellule unitaire  $z$  à chaque instant.

En ce qui concerne  $\epsilon_G$ , le flux total d'hydrogène quittant la bulle,  $\Phi_{bulle, \text{H}_2}$ , est connu *via* l'intégration du flux diffusif local à l'interface gaz-liquide (voir ÉQUATION (4.18)).

$$\Phi_{bulle, \text{H}_2} = \iint_{bulle} -D_{\text{H}_2\text{-huile}} \left( \frac{\partial c_{\text{H}_2}}{\partial z} \cdot n_z + \frac{\partial c_{\text{H}_2}}{\partial r} \cdot n_r \right) dS_{bulle} \quad (4.18)$$

En considérant  $\text{H}_2$  comme un gaz parfait, le volume de la bulle,  $V_B$ , suit l'équation différentielle ordinaire explicitée par l'ÉQUATION (4.19).

$$\frac{dV_B}{dt} = \frac{RT}{P} \Phi_{bulle, H_2} \quad (4.19)$$

Connaissant  $V_B$  et en supposant le volume de liquide dans la cellule unitaire invariant,  $\epsilon_G$  est alors directement calculée à chaque instant. La vitesse de bulle,  $U_B$ , est alors mise à jour à partir de l'ÉQUATION (4.5).

La vitesse  $U_{TP}$  est déduite des ÉQUATIONS (4.3) et (4.4), pour  $U_B$  et  $\epsilon_G$  connues. L'intégration de l'ÉQUATION (4.20) donne alors la position de la cellule unitaire.

$$\frac{dz}{dt} = U_{TP} \quad (4.20)$$

#### 4.1.4.4 Maillage du domaine

La fiabilité des résultats obtenus dépend grandement du maillage du domaine de calcul. Ce dernier est divisé en cinq sous-domaines : les deux bouchons liquides, les zones proches des deux calottes et le film de lubrification.

Grâce à la forme supposée idéale de la bulle, les deux bouchons et le film sont des sous-domaines rectangulaires. Un maillage composé de quadrangles structurés est alors adopté car il permet de contrôler aisément la distribution radiale et axiale des cellules. Un maillage libre composé de triangles est choisi autour des deux calottes. Pour ce dernier, seules les tailles maximale et minimale dans les sous-domaines sont ajustées.

Une attention particulière doit notamment être portée aux zones où les gradients de vitesse et de concentrations sont raides, à savoir au voisinage de l'interface gaz-liquide et de la paroi. Un maillage dit *couches limites* est ainsi adopté pour toutes ces frontières, tous sous-domaines – bouchons, calottes et film – confondus. Ce type maillage est composé de quadrangles « allongés » permettant d'augmenter le nombre d'éléments dans la direction orthogonale à l'interface d'intérêt, pour capturer les gradients les plus abrupts.

Dans le cadre de la géométrie de la cellule unitaire, ces frontières sont majoritairement parallèles à l'axe de symétrie. L'adoption d'éléments *couches limites* correspond donc à un raffinement radial du maillage.

Un autre point important à considérer lors de l'établissement du maillage est l'évaluation du nombre de PÉCLET local,  $Pe_{local}$ , défini par l'ÉQUATION (4.21). Ce nombre compare les phénomènes convectif et diffusif à l'échelle de la maille.

$$Pe_{local} = \frac{u\Delta x}{D} \quad (4.21)$$

Où  $u$  est la vitesse du fluide,  $\Delta x$  la taille caractéristique de la maille et  $D$  la diffusivité (ici celle associée au TAG car la plus faible).

Des instabilités numériques peuvent apparaître lors de la résolution de l'équation de convection-diffusion (voir ÉQUATION (4.11)) lorsque  $Pe_{local}$  est supérieur à 1 [ZIENKIEWICZ et collab., 2005]. Ainsi, pour une diffusivité de  $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et une vitesse  $u$  de  $0,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  – soit les ordres de grandeur de  $D_{TAG-huile}$  et des vitesses de bulles couramment rencontrées dans les écoulements de TAYLOR – la taille de maille idéale devrait donc être de  $10^{-9} \text{ m}$ . Une telle taille impliquerait un nombre total de mailles considérable sur le domaine – de l'ordre de  $10^{19}$  éléments pour une cellule unitaire de 1 cm de long dans un canal millimétrique. Ceci n'est pas envisageable pour les calculs sur un PC.

Afin de palier à ce problème, COMSOL a introduit des méthodes de stabilisation dont celle de CARMO et GALEÃO [1991]. Cette dernière augmente la diffusivité uniquement dans la direction de  $u$ , abaissant ainsi  $Pe_{local}$ . Cet ajout d'une diffusivité artificielle anisotrope permet ainsi de ne pas

modifier le flux de matière transporté par diffusion orthogonalement au vecteur vitesse, tout en stabilisant le schéma numérique.

Dans le cadre de ce travail, la composante principale de la vitesse est majoritairement axiale. Afin de limiter la contribution de la méthode de CARMO et GALEÃO [1991], le raffinement axial du maillage, à l'instar de celui radial, doit être adéquat.

L'étude préliminaire de ce chapitre met en application les directives de ce paragraphe.

#### 4.1.4.5 Réglages du solveur

Un solveur ségrégué MUMPS a été choisi. L'approche ségréguée a notamment pour avantage de réduire significativement la mémoire vive requise pour la résolution des équations, en divisant cette dernière en différentes étapes.

L'ensemble des variables du modèle est résolu en deux temps. La première étape du solveur résout les équations liées au transport de matière (sur la base de l'hydrodynamique du pas précédent) :

- les équations de transport pour les champs des concentrations;
- les équations algébriques pour l'obtention des  $\theta$  en tout point de la paroi;
- l'équation différentielle ordinaire intégrant le volume de gaz quittant la bulle pour l'évaluation implicite de  $\epsilon_G$ .

La seconde étape du solveur remet à jour les variables en lien avec l'hydrodynamique :

- le champs de vitesse;
- le champs de pression;
- l'équation algébrique de BREHERTON [1961] pour déduire  $U_B$ ;
- l'équation différentielle ordinaire intégrant  $U_{TP}$  pour connaître la position de la cellule unitaire, notée  $z$ .

Le solveur ségrégué permet également d'imposer des limites inférieures à certaines variables. Comme déjà précisé, le schéma numérique tend à devenir instable lorsque les concentrations des espèces tendent vers zéro voire deviennent négatives. Ainsi, une limite inférieure nulle est imposée à toutes les concentrations.

Pour rappel, une condition d'arrêt est renseignée dans le solveur pour  $\epsilon_G$ , égale ou inférieure à  $\epsilon_{G,mini}$ , taux de rétention de gaz pour une bulle théoriquement sphérique. Enfin, la tolérance relative et le pas de temps maximum sont respectivement fixés à  $10^{-3}$  et 0,25 s.

## 4.2 Études de cas

L'objectif de ce paragraphe est de faire des premières études de cas dans des conditions données afin de mettre en évidence les phénomènes rencontrés lors de l'hydrogénation d'huile végétale en réacteur monolithe.

### 4.2.1 Description des cas

L'hydrogénation d'une huile de tournesol raffinée est considérée. Afin de mesurer l'effet du couplage multiphysique induit par la dépendance de certaines propriétés physico-chimiques au degré de saturation de l'huile, deux cas sont étudiés :

- dans le CAS 1A, aucune évolution des propriétés physico-chimiques n'est prise en compte, ces dernières restant égales à leur estimation respective en entrée;
- dans le CAS 2A, la viscosité et, *a fortiori*, les diffusivités des espèces évoluent avec le degré de saturation de l'huile selon les équations développées dans le CHAPITRE 2.

#### 4.2.1.1 Conditions d'entrée et géométrie de la cellule unitaire

Les conditions de simulation – ici pour un écoulement ascendant – sont données dans le TABLEAU 4.1. Connaissant la température, les propriétés physico-chimiques en entrée sont déduites des mesures effectuées sur l'huile de tournesol raffinée (HTR), présentées au CHAPITRE 2. Dans le cas de la viscosité, les paramètres  $A'_0$  à  $D'_0$  à renseigner dans l'ÉQUATION (4.10) sont issus du TABLEAU 2.8.

TABLEAU 4.1 – Conditions des simulations

T (K)	$P_{H_2}$ (bar)	$u_{LS}$ ( $m \cdot s^{-1}$ )	$\epsilon_{G,0}$ (%)	$x_{L,0}$ (%-mol)	$x_{M,0}$ (%-mol)	$x_{S,0}$ (%-mol)
373,15	30	$5 \times 10^{-3}$	60	60	30	10

En imposant  $u_{LS}$  et  $\epsilon_{G,0}$ ,  $u_{GS,0}$  et  $U_{B,0}$  sont calculées à partir des ÉQUATIONS (4.3), (4.4) et (4.5). Ces vitesses, en plus des propriétés physico-chimiques, sont disponibles dans le TABLEAU 4.2.

TABLEAU 4.2 – Propriétés et vitesses déduites des conditions de simulation

$\mu_{L,0}$ ( $mPa \cdot s$ )	$\sigma_L$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$\rho_L$ ( $kg \cdot m^{-3}$ )	$u_{GS,0}$ ( $m \cdot s^{-1}$ )	$U_{B,0}$ ( $m \cdot s^{-1}$ )
6,7 <sup>a</sup>	25,4 <sup>b</sup>	850 <sup>c</sup>	$9,29 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-2}$

<sup>a</sup> Déduite de l'ÉQUATION (4.10) pour HTR (voir CHAPITRE 2).

<sup>b</sup> Déduite de l'ÉQUATION (4.2).

<sup>c</sup> Déduite de l'ÉQUATION (4.9).

L'épaisseur de film,  $\delta_f$ , peut alors être déduite de l'ÉQUATION (4.6) pour un diamètre de canal,  $d_C$ , connu. Pour une longueur de cellule imposée (ici fixée arbitrairement à 40 mm), la longueur de film,  $L_f$ , est fixée. La géométrie de la cellule unitaire est donc connue (voir TABLEAU 4.3).

TABLEAU 4.3 – Géométrie de la cellule unitaire

$d_C$	$L_{UC}$	$\delta_f$	$L_f$
3 mm	40 mm	47 $\mu m$	23,6 mm

Concernant les conditions d'entrée pour le transport de masse, les concentrations en acides gras sont déduites de la composition de l'huile de tournesol considérée. Celle de l'hydrogène est quant à elle égale à la concentration à saturation. Toutes les concentrations sont initialement unimodales dans le liquide.

#### 4.2.1.2 Schéma réactionnel considéré

Dans le cadre de cette étude préliminaire, la distinction entre les isomères *cis* et *trans* n'est pas faite. Le TABLEAU 4.1 donne ainsi les fractions molaire en L (C18:2) et M (C18:1) pour une huile de tournesol raffinée caractéristique. Le schéma réactionnel considéré est alors donné par l'ÉQUATION (4.22).



Les vitesses de réactions sont ici celles proposées par FERNÁNDEZ et collab. [2007] pour l'hydrogénation de l'huile de tournesol sur un catalyseur Pd/ $\gamma(N)$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et un mécanisme dissociatif d'adsorption de l'hydrogène. Aucune correction n'y est apportée pour tenir compte d'éventuelles

résistances au transfert interne dans le *washcoat*. Comme indiqué précédemment, les vitesses de réactions déterminées au CHAPITRE 3 seront exploitées dans le CHAPITRE 5. Les paramètres associés à cette cinétique sont disponibles dans le TABLEAU 4.4. Le mécanisme correspondant distingue les sites d'adsorption de H<sub>2</sub> et des TAG.

TABLEAU 4.4 – Paramètres cinétiques de l'étude pour un catalyseur Pd/γ(N)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et un mécanisme d'adsorption dissociatif de l'hydrogène, d'après FERNÁNDEZ et collab. [2007]

$\kappa_{1,0}$ (mol · s <sup>-1</sup> · kg <sub>Pd</sub> <sup>-1</sup> )	$\kappa_{2,0}$ (mol · s <sup>-1</sup> · kg <sub>Pd</sub> <sup>-1</sup> )	$K_{H,0}$ (m <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> )	$E_{a1/R}$ (K)	$E_{a2/R}$ (K)	$E_{H/R}$ (K)	$K_S/K_M$ (-)
82,3	674	0,298	4 800	7 000	6 930	1,38 × 10 <sup>-11</sup>

Les constantes cinétiques et d'adsorption suivent respectivement les lois d'ARRHENIUS et de VAN'T HOFF. Les vitesses  $r_2$  et  $r_1$  sont respectivement données par les ÉQUATIONS (4.23) et (4.24).

$$r_2 = \kappa_2 \theta_L \theta_H \quad (4.23)$$

$$r_1 = \kappa_1 \theta_M \theta_H \quad (4.24)$$

Le taux de recouvrement des sites actifs de l'hydrogène pour un mécanisme d'adsorption dissociatif est donné par l'ÉQUATION (4.25).

$$\theta_H = \frac{\sqrt{K_H C_{H_2}}}{1 + \sqrt{K_H C_{H_2}}} \quad (4.25)$$

Concernant ceux des espèces insaturées,  $\theta_L$  et  $\theta_M$ , FERNÁNDEZ et collab. [2007] ont supposé que le nombre de sites vacants pour les TAG est négligeable. Leur expression est alors donnée par les ÉQUATIONS (4.26) et (4.27) respectivement.

$$\theta_L = \frac{2C_L}{2C_L + C_M + K_S/K_M C_S} \quad (4.26)$$

$$\theta_M = \frac{C_M}{2C_L + C_M + K_S/K_M C_S} \quad (4.27)$$

Il est à noter que la valeur du rapport  $K_S/K_M$  obtenu par les auteurs est très faible. Ceci a pour conséquence l'obtention de valeurs non physiques de ces deux variables lorsque les concentrations  $C_L$  et  $C_M$  en proche paroi tendent vers zéro (le dénominateur de leur expression tendant vers zéro). Les expressions des fractions ont donc été modifiées, en réintroduisant les sites vacants et en fixant la constante d'adsorption des monoènes  $K_M$  arbitrairement à 1 m<sup>3</sup> · mol<sup>-1</sup>. Un terme unité apparaît donc au dénominateur des expressions de  $\theta_L$  et  $\theta_M$ . Ce terme est négligeable à des concentrations importantes d'espèces insaturées (dans le domaine où ces cinétiques ont été optimisées), mais permet une cohérence mathématique à faibles concentrations. Les ÉQUATIONS (4.26) et (4.27) deviennent alors les ÉQUATIONS (4.28) et (4.29) respectivement.

$$\theta_L = \frac{2C_L}{1 + 2C_L + C_M + K_S/K_M C_S} \quad (4.28)$$

$$\theta_M = \frac{C_M}{1 + 2C_L + C_M + K_S/K_M C_S} \quad (4.29)$$

Les vitesses de production/consommation des différentes espèces correspondent aux ÉQUATIONS (4.30) à (4.33).

$$r_{H_2} = -(r_1 + r_2) \quad (4.30)$$

$$r_L = -r_2 \quad (4.31)$$

$$r_M = r_2 - r_1 \quad (4.32)$$

$$r_S = r_1 \quad (4.33)$$

Il est finalement possible de déterminer les conditions aux limites à la paroi pour le transport de matière des différentes espèces présentes dans le liquide suivant l'ÉQUATION (4.15). L'épaisseur de *washcoat* sélectionnée est de 7  $\mu\text{m}$ , il s'agit en effet de l'ordre de grandeur trouvé par DURÁN MARTÍNEZ [2017] pour ses hydrogénations en monotubes. La fraction massique en palladium est fixée à 0,77% et la masse volumique du catalyseur à 1 600  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , soit les caractéristiques du catalyseur Pd/ $\gamma(\text{N})\text{-Al}_2\text{O}_3$  étudié par FERNÁNDEZ et collab. [2007].

## 4.2.2 Résultats pour le CAS 1A

### 4.2.2.1 Analyse de sensibilité au maillage

La stratégie proposée dans la PARTIE 4.1.4.4 pour mailler le domaine de calcul a été adoptée. La géométrie 2D-axisymétrique, constituée de la phase liquide de la cellule unitaire, est ainsi divisée en cinq sous-domaines : les bouchons liquides, les zones proches des calottes et le film de lubrification.

Une étude de sensibilité sur le maillage est réalisée pour le CAS 1A, où la viscosité est invariante le long du canal. Pour ce faire, la composition finale et la longueur totale de canal,  $z_f$ , pour atteindre le critère d'arrêt (bulle sphérique) sont comparées pour différents nombres totaux de mailles. Les résultats sont résumés dans le TABLEAU 4.5.

TABLEAU 4.5 – Comparaison des compositions et longueur de canal pour différents maillages pour le CAS 1A

MAILLAGE	Nombre total de mailles	$x_L$ (-% mol)	$x_M$ (-% mol)	$x_S$ (-% mol)	$X_f$ (%)	$z_f$ (mm)
1	21 597	40,4	21,8	37,8	31,6	831
2	55 512	40,4	21,8	37,8	31,6	844
3	190 170	40,5	21,7	37,8	31,5	854
4	280 289	40,5	21,7	37,8	31,5	858
5	433 533	40,5	21,6	37,8	31,5	862

La FIGURE 4.2 présente ainsi  $z_f$  suivant le nombre total de mailles. La différence relative entre la longueur  $z_f$  pour les MAILLAGES n°4 et n°5 est seulement de 0,5%. Cette variable semble alors tendre vers un plateau. Un compromis doit être trouvé entre la mémoire vive disponible, le temps de calcul et la précision souhaitée des résultats.

Dans ce contexte, le MAILLAGE n°5 avec 433 533 mailles a été retenu (il est illustré sur la FIGURE 4.3), ce qui induit un temps de calcul compris entre trois et cinq jours suivant le cas considéré. À titre de comparaison, les simulations de VAN BATEN et KRISHNA [2004] et DURÁN MARTÍNEZ et collab. [2016] avaient respectivement 72 890 et 77 318 éléments.

### 4.2.2.2 Description de l'hydrodynamique

Les caractéristiques hydrodynamiques des écoulements de TAYLOR sont retrouvées dans ce travail. Les FIGURES 4.4 et 4.5a montrent, dans les bouchons de liquide, le développement d'un profil de vitesse de HAGEN-POISEUILLE et les vortex de recirculation, classiquement décrits dans la littérature [VAN BATEN et KRISHNA, 2004; TAYLOR, 1961; THULASIDAS et collab., 1995].

Une inversion du profil de vitesse dans le film liquide est aussi remarquée (voir FIGURE 4.5b). Ce phénomène est attribué au fait que la bulle se déplace légèrement plus vite que le liquide ( $U_B > U_{TP}$ ). Ainsi, la conservation du débit massique induit une vitesse plus lente dans le film, voire de

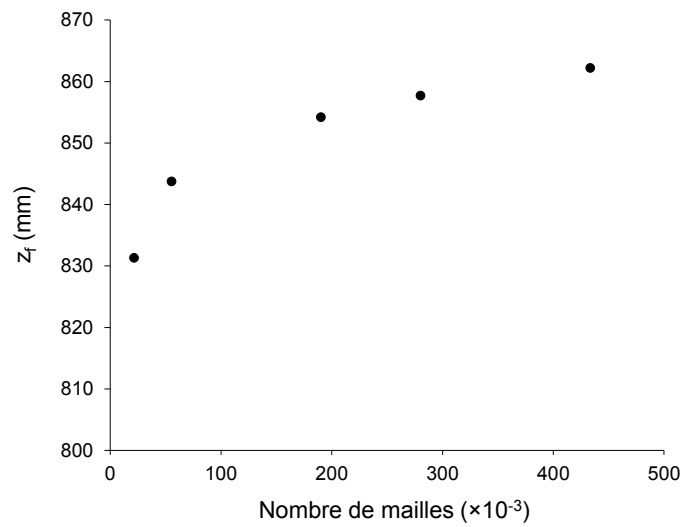


FIGURE 4.2 – Longueur totale de canal ( $z_f$ ) suivant le nombre de mailles pour le CAS 1A.

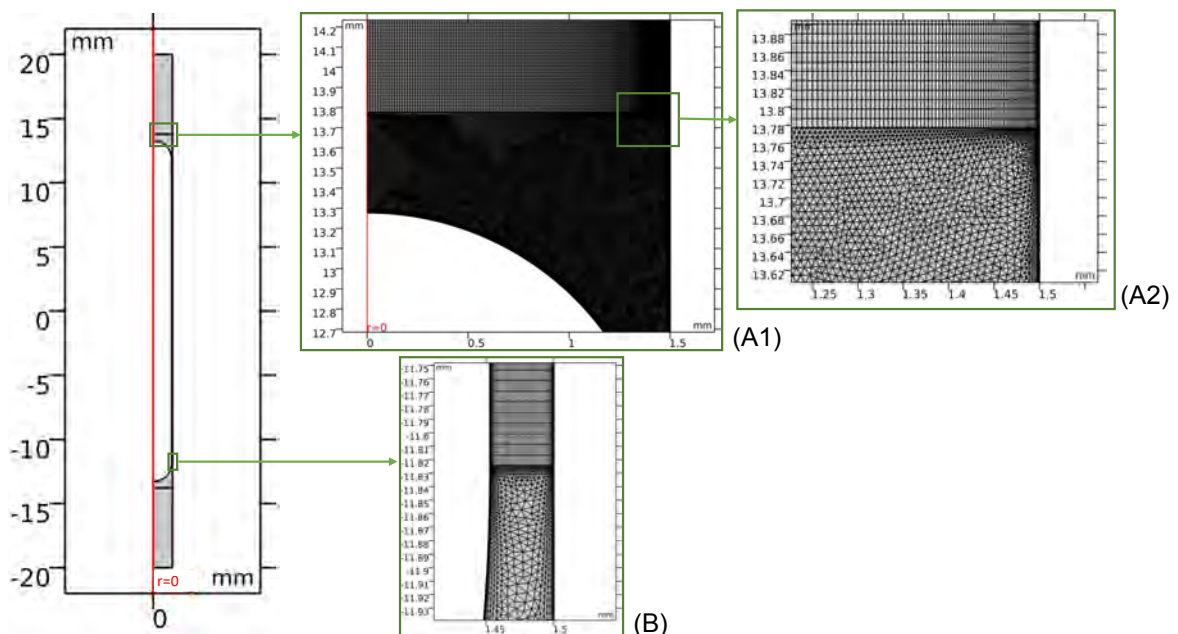


FIGURE 4.3 – Aspect du MAILLAGE n°5, et zooms à la jonction entre les sous-domaines composés de quadrangles structurés et de triangles libres : calotte de la bulle - bouchon liquide (A1-A2), et calotte de la bulle - film liquide (B).



direction opposée à celle observée dans les bouchons [ABIEV, 2008; DURÁN MARTÍNEZ et collab., 2016].

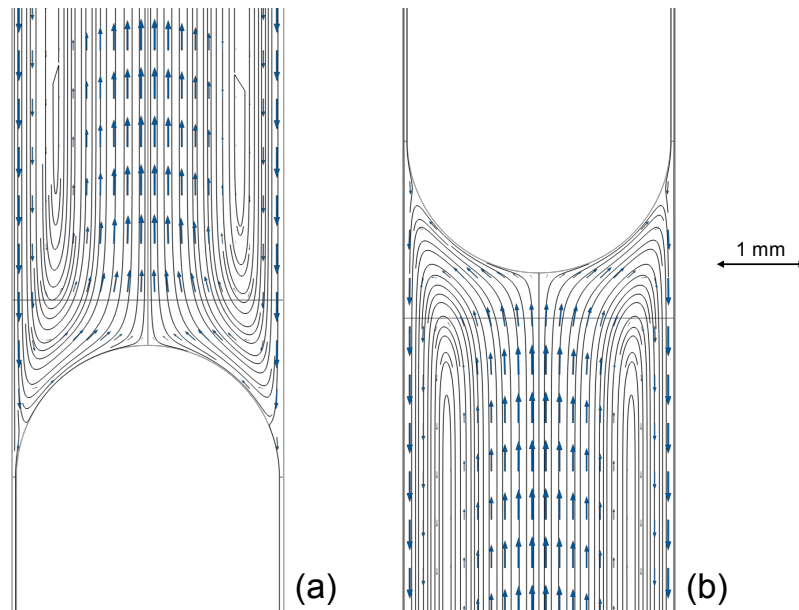


FIGURE 4.4 – Champs de vitesse en entrée de canal au niveau du nez (a) et du culot (b) de la bulle pour le CAS 1A : lignes de courant (lignes noires), vecteur vitesse dans le référentiel de la bulle (flèches bleues), frontières des sous-domaines (lignes grises).

Par ailleurs, la consommation de gaz est prise en compte par la mise à jour de la vitesse de la bulle en cours de résolution, et donc de la vitesse de défilement de la paroi. Celle-ci diminue, ce qui a un effet notable sur les profils de vitesse dans les bouchons de liquide et le film de lubrification qui diffèrent entre l'entrée et la sortie du canal, comme montré par la FIGURE 4.5.

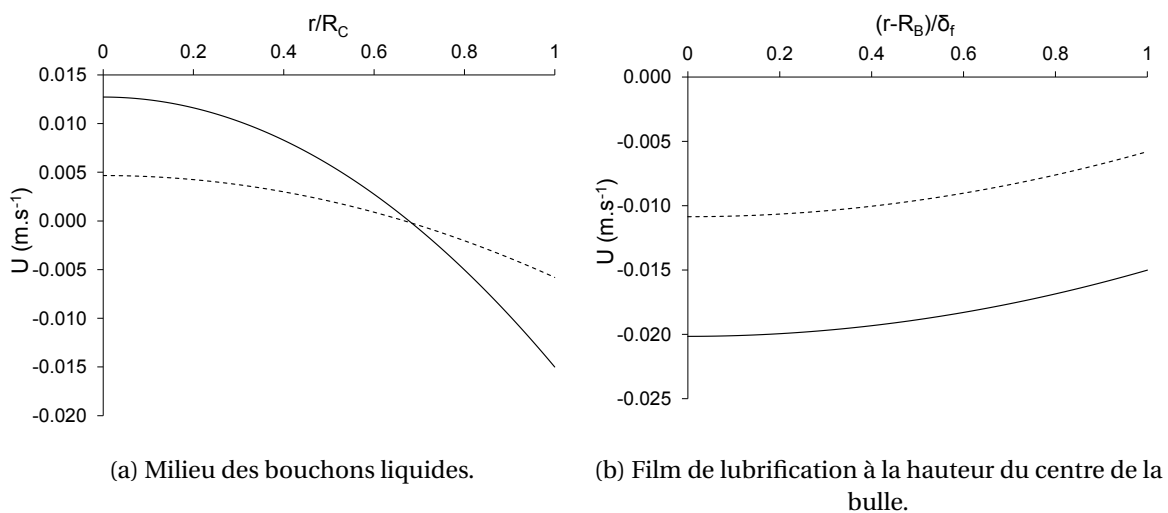


FIGURE 4.5 – Profils de vitesses au milieu des bouchons liquides et du film de lubrification pour le CAS 1A à l'entrée et à la sortie du canal :  $z = 0$  (—),  $z = z_f$  (- -).

La condition de glissement à l'interface gaz-liquide induit une faible contrainte de cisaillement dans le film de lubrification. Aussi, la consommation de gaz réduit la vitesse de bulle  $U_B$  et la vitesse diphasique  $U_{TP}$  le long du canal, ce qui a un effet sur le temps de séjour et donc sur la valeur l'avancement  $X$  à une position donnée de la cellule unitaire (voir FIGURE 4.6).

Pour rappel, la condition de périodicité impose une différence de pression entre le haut et le

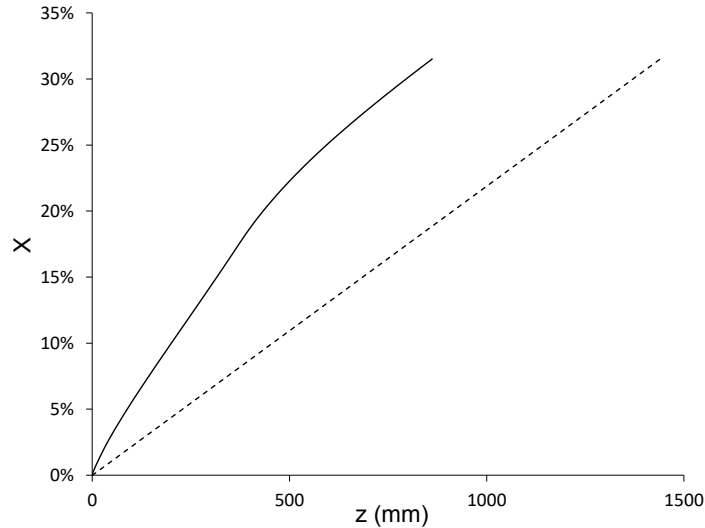


FIGURE 4.6 – Degré de saturation  $X$  suivant la position de la cellule unitaire  $z$  dans le CAS 1A, pour  $U_B$  mise à jour durant la résolution (—) et  $U_B$  laissée constante (- -).

bas de la cellule unitaire,  $\Delta P$ , déterminée suivant l'approche dite de la *cellule ouverte* développée par DURÁN MARTÍNEZ et collab. [2016] et appliquée ici aux conditions d'entrée. L'effet de ce paramètre est discuté ci-après.

Ainsi, la FIGURE 4.7 compare les profils de vitesse obtenus dans le film et les bouchons à l'entrée de canal pour deux cas :  $\Delta P$  égale à  $-400$  Pa (valeur donnée par la méthode de la cellule ouverte) et  $\Delta P$  nulle. Dans les deux cas, le profil de HAGEN-POISEUILLE est retrouvé et il est identique au milieu du bouchon liquide. Une très légère différence entre les profils de vitesse est cependant constatée dans le film, avec une contrainte de cisaillement plus faible dans le cas où  $\Delta P$  est considérée comme nulle.

En outre, la composition en acide gras en sortie est inchangée dans les deux cas. La longueur totale de canal,  $z_f$ , est cependant 5,5% plus importante dans le cas  $\Delta P$  nulle que dans le cas  $\Delta P = -400$  Pa. Il sera noté que cette différence reste relativement faible lorsqu'on la compare à l'écart constaté ultérieurement entre les CAS 1A et 2A (viscosité évolutive). Le choix de garder  $\Delta P$  égale à  $-400$  Pa et invariante durant la résolution est alors maintenu.

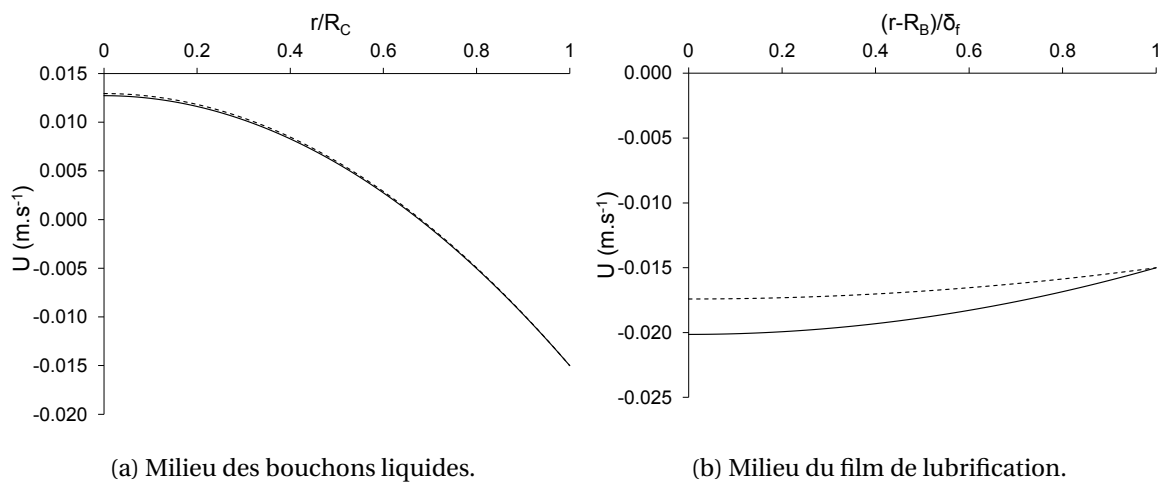


FIGURE 4.7 – Profils de vitesse au milieu des bouchons liquides et du film de lubrification dans le CAS 1A, à l'entrée du canal pour  $\Delta P = 400$  Pa (—) et  $\Delta P$  nulle (- -).

#### 4.2.2.3 Description du transfert de matière

Le champ de concentration de l'AGP (C18:2) au niveau des calottes et pour une position  $z = 0,45z_f$  (soit  $z = 388$  mm) est représenté FIGURE 4.8. La consommation de cette espèce par la réaction catalytique a pour conséquence l'apparition d'un contraste très marqué entre la région en proche paroi et le reste du liquide. Néanmoins, les recirculations dans les bouchons permettent de transporter, en partie, ces espèces du centre du capillaire vers la paroi où elles sont consommées. La connexion entre ces deux zones est faite via le nez et le culot de la bulle.

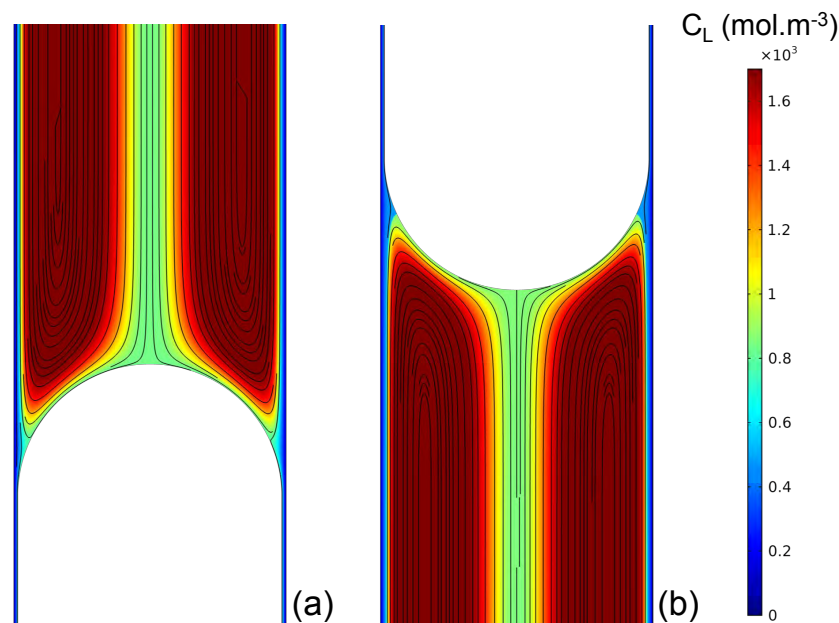


FIGURE 4.8 – Champs de concentration de C18:2 et lignes de courant au niveau du nez (a) et du culot (b) de la bulle à  $z = 0,45z_f$  pour le CAS A1.

Une distinction peut donc être faite entre la couche massive située en proche paroi et le reste du liquide. Trois zones différentes de fonctionnement peuvent aussi être mises en évidence le long du canal, lorsqu'on examine l'évolution de la concentration des acides gras et de l'hydrogène à la paroi (voir FIGURE 4.9) :

1. En début de canal, les acides gras C18:2 sont vite consommés et la concentration en C18:1 augmente. Ceci a pour origine une vitesse d'hydrogénation des AGP plus rapide que pour celle des AGM (conduisant aux AGS). Le transport de l'hydrogène devient rapidement le phénomène limitant. Cette zone s'achève à l'endroit où la concentration en AGM atteint son maximum à la paroi, c'est-à-dire pour une position très proche de l'entrée du canal à  $z_1 = 0,04z_f$ .
2. Dans la zone suivante, la concentration en AGP tend vers zéro, tandis que celle des AGM commence à chuter, l'hydrogénation en AGS devenant dominante. Tandis que la concentration en espèces insaturées décroît à la paroi, celle en hydrogène remonte, indiquant que le transport du soluté gazeux n'est plus limitant, contrairement à la zone précédente.
3. Enfin, la concentration en AGM tend à son tour vers zéro pour une position  $z_2 = 0,45z_f$ . La diffusion des espèces insaturées vers la paroi devient alors l'étape limitante, et la concentration en C18:0 atteint un plateau. Par conséquent, la concentration en hydrogène à la paroi augmente brusquement en  $z_2$ .

La FIGURE 4.10 illustre le comportement de la cellule unitaire pour ces 3 phases réactionnelles. La vitesse d'hydrogénation des AGP étant importante, les acides gras C18:2 sont rapidement consommés à la paroi, ce qui a pour conséquence l'apparition d'un gradient très raide à ce niveau. Les AGP présents dans le reste du liquide alimentent en partie la réaction grâce au vortex

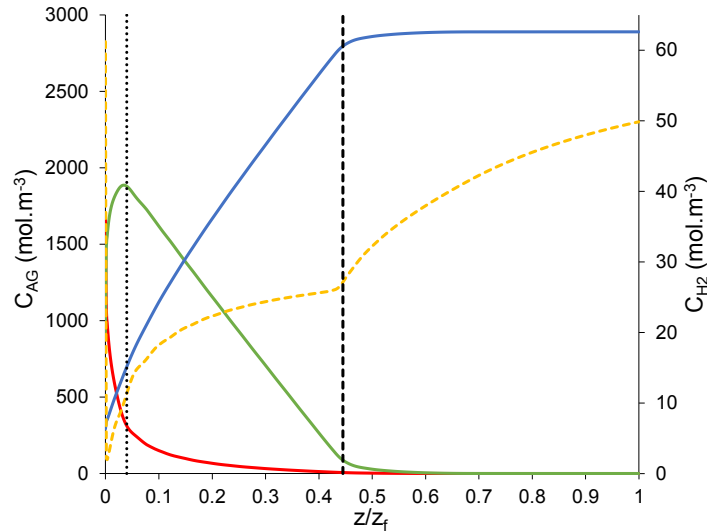


FIGURE 4.9 – Concentrations moyennes des acides gras et de l'hydrogène à la paroi suivant la position de la cellule unitaire : C18:2 (rouge), C18:1 (vert), C18:0 (bleu), H<sub>2</sub> (jaune - deuxième axe). Coordonnées  $z_1/z_f$  (···) et  $z_2/z_f$  (- -) représentées.

de recirculation qui connecte le centre du capillaire et la zone proche de la paroi. Cette connexion est établie au niveau du nez et du culot des bulles (voir FIGURE 4.8). Il est néanmoins intéressant de remarquer que malgré cette connexion, la concentration de ces acides gras est bien plus importante au centre du canal qu'à la paroi pour une position  $z$  donnée. Ceci peut être expliqué par deux phénomènes :

- La ligne de courant située le plus à l'extérieur d'un vortex donné n'est pas en contact direct avec la paroi mais avec une couche limite de matière. Les espèces fraîchement arrivées doivent alors diffuser jusqu'à la paroi pour réagir. L'hypothèse proposée notamment par [NIRMAL et collab. \[2019\]](#) de considérer un film liquide dans la zone des bouchons liquides semble donc pertinente.
- Le temps caractéristique de recirculation, spécifique à ce cas d'étude, est faible, limitant ainsi le renouvellement des espèces réactives en proche paroi.

La formulation du nombre de PÉCLET proposé par [YANG et collab. \[2017\]](#) est rappelé ÉQUATION (4.34) et donne une valeur de  $4,5 \times 10^4$  (pour les triglycérade en entrée de canal). Ceci implique que le mélange radial des TAG (perpendiculairement aux lignes de courant) et de nature essentiellement diffusif (à l'exception des zones proches des calottes) est très lent.

$$Pe = \frac{t_{diffusion}}{t_{convection}} = \frac{R_C^2 U_B}{8DL_S} \quad (4.34)$$

Ainsi, contrairement au centre du capillaire, la concentration des AGP au centre des vortex reste invariante sur toute la longueur du canal : la concentration à  $z_f$  pour  $r/R_C \in [0,55;0,8]$  est égale à la concentration d'entrée dans la FIGURE 4.10. L'hypothèse classiquement émise que les bouchons liquides seraient des régions entièrement bien mélangées est donc invalidée, comme cela a déjà été souligné par plusieurs auteurs [[BUTLER et collab., 2016](#); [NIRMAL et collab., 2019](#); [YANG et collab., 2017](#)].

De façon réciproque, la consommation des AGP induit une augmentation de la concentration en AGM en proche paroi, l'hydrogénation des C18:2 étant bien plus rapide que celle des C18:1. Par conséquent, une concentration en monoène légèrement supérieure à la concentration d'entrée y est observée, ainsi qu'au milieu du capillaire grâce aux vortex de recirculation. La cellule unitaire finit néanmoins par atteindre une position dans le canal où l'épuisement en C18:2 à la paroi est tel que la vitesse de production des C18:1 devient inférieure à leur vitesse de consommation. Cela

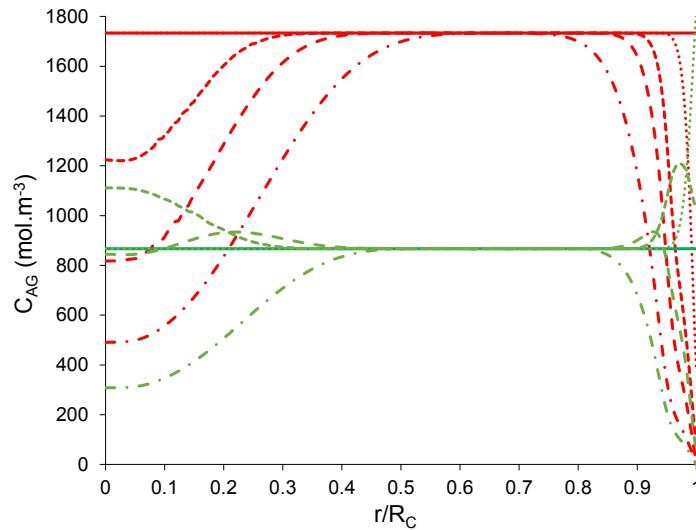


FIGURE 4.10 – Distribution radiale des concentrations en acides gras insaturés selon la position de la cellule unitaire pour le CAS 1A : C18:2 (rouge), C18:1 (vert);  $z = 0$  (—),  $z = z_1 = 0,04z_f$  (···),  $z = 0,25z_f$  (- -),  $z = z_2 = 0,45z_f$  (- - -),  $z = z_f$  (- · -).

correspond au début de la zone 2 observée le long du canal lors de l'analyse de la FIGURE 4.9. Leur concentration en paroi diminue donc et le profil radiaux de C18:2 et C18:1 finissent par exhiber la même allure. Le transport des espèces insaturées étant majoritairement diffusionnel, les AGP parvenant à la paroi sont directement convertis en AGM, et ces derniers sont eux-mêmes hydrogénés en AGS sans avoir le temps de rejoindre le reste du liquide.

Les concentrations moyennes finales dans le liquide sont données par le TABLEAU 4.5 pour le MAILLAGE n°5. Il y est noté que la limitation rapide du transfert des TAG à la paroi a pour conséquence l'obtention d'une faible concentration de l'espèce d'intérêt, les C18:1, dans ce cas d'étude. Ces limitations ont notamment pour origine la restriction sur  $Ca$  (inférieur à  $10^{-3}$ ) et donc sur  $U_B$ , réduisant considérablement les effets convectifs.

### 4.2.3 Effet de l'évolution de la viscosité : comparaison des CAS 1A et 2A

La géométrie et le maillage du CAS 2A sont identiques en tout point à ceux du cas précédent. La seule différence entre les CAS 1A et 2A réside dans la prise en compte de l'évolution locale de la viscosité et donc des coefficients de diffusivité avec le degré de saturation de l'huile, le long du réacteur. Ceci est rendu possible grâce aux modèles développés dans le CHAPITRE 2.

Le TABLEAU 4.6 compare la composition en acides gras et le degré de saturation à la sortie, ainsi que la longueur totale de canal correspondant à une même quantité totale d'hydrogène transférée depuis la bulle dans les deux cas. Il est ici remarqué que la composition reste quasiment inchangée tandis que la longueur  $z_f$  augmente de 45%.

TABLEAU 4.6 – Teneurs moyennes en acides gras dans la cellule unitaire, degré de saturation, et longueur totale de canal parcourue au critère d'arrêt ( $\epsilon_G = \epsilon_{G,mini}$ ) pour les CAS 1A et 2A

CAS	$x_L$ (-% mol)	$x_M$ (-% mol)	$x_S$ (-% mol)	$X_f^\dagger$ (-%)	$z_f$ (mm)
1A	40,5	21,6	37,8	31,5	862
2A	40,8	21,4	37,8	31,4	1254

<sup>†</sup> La petite variation sur  $X_f$  a pour origine une quantité d'hydrogène dissoute différente dans le liquide (champs de concentration différents à  $z_f$ ).

L'évolution de la viscosité et des diffusivités moyennes dans le liquide, ainsi que leurs valeurs minimales et maximales en sortie du canal sont données dans le TABLEAU 4.7 . Une augmentation de 23% de la viscosité moyenne est observée le long du canal dans le CAS 2A. En outre, les diffusivités de l'hydrogène et des TAG diminuent respectivement de 7 et 18%.

TABLEAU 4.7 – Évolution de la viscosité et des coefficients de diffusivité dans la cellule unitaire entre l'entrée et la sortie du canal dans le CAS 2A

Propriétés physico-chimiques	Entrée ( $z = 0$ )	Sortie ( $z = z_f$ )
$\mu_{L,moy}$ (mPa · s)	6,7	8,3
$\mu_{L,min}$ (mPa · s)	-	6,7
$\mu_{L,max}$ (mPa · s)	-	12,2
$D_{H_2-huile,moy}$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$1,26 \times 10^{-8}$	$1,17 \times 10^{-8}$
$D_{H_2-huile,min}$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	-	$9,95 \times 10^{-9}$
$D_{H_2-huile,max}$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	-	$1,26 \times 10^{-8}$
$D_{TAG-huile,moy}$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$1,16 \times 10^{-10}$	$9,54 \times 10^{-11}$
$D_{TAG-huile,min}$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	-	$5,70 \times 10^{-11}$
$D_{TAG-huile,max}$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	-	$1,16 \times 10^{-10}$

La FIGURE 4.11 montre le degré de saturation local dans le liquide à la sortie du canal pour le CAS 2A. Les avancements les plus importants sont, comme attendu, constatés en proche paroi. Ceci induit en retour un gradient de viscosité qui affecte les profils de vitesse dans les bouchons et le film, comme montré par la FIGURE 4.12 qui compare les profils de vitesse pour les deux cas à la sortie. Un léger écart au profil de HAGEN-POISEUILLE est ainsi noté dans les bouchons dans le CAS 2A, alors que la viscosité élevée en proche paroi a pour effet de réduire le taux de cisaillement dans le film. Il faut rappeler que la  $\Delta P$  dans le CAS 2A est identique à celle du CAS 1A, soit -400 Pa.

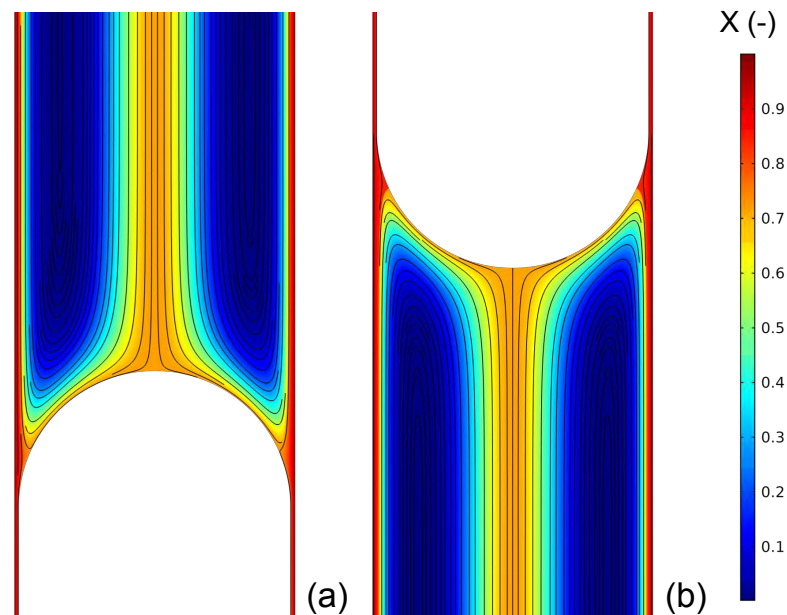


FIGURE 4.11 – Distribution du degré de saturation et lignes de courant au niveau du nez (a) et du culot (b) de la bulle à  $z = z_f$  pour le CAS 2A.

De surcroît, les valeurs importantes de viscosité en proche paroi engendrent de faibles valeurs de diffusivité dans cette même région. Ceci a pour conséquence de réduire d'autant plus le trans-

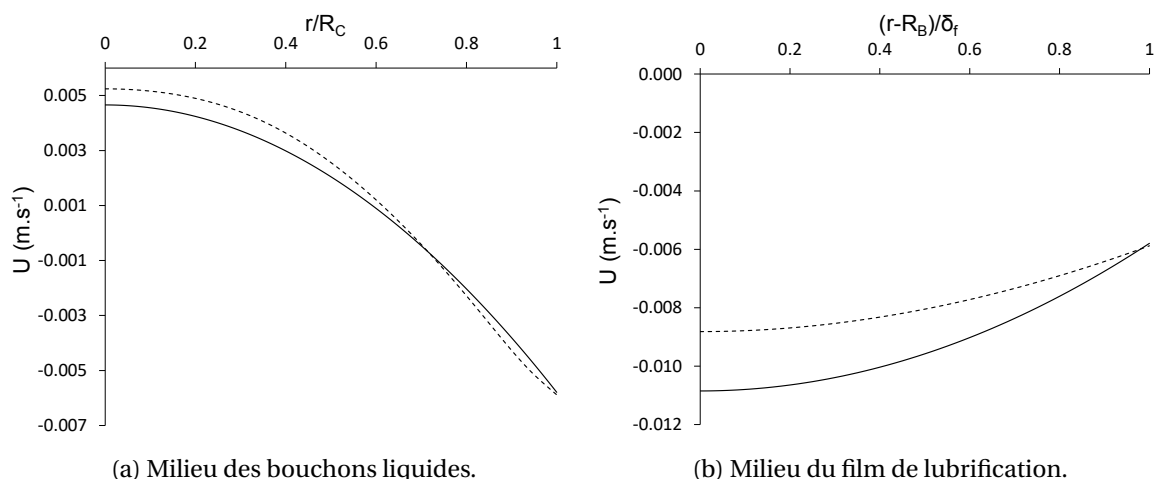


FIGURE 4.12 – Profils de vitesse au milieu des bouchons liquides et du film de lubrification à  $z = z_f$  pour les CAS 1A (—) et 2A (- -).

port de réactifs frais de la zone *bulk* à la paroi, et réciproquement d'empêcher les produits nouvellement formés d'atteindre le cœur du liquide. Les effets de la résistance au transfert de matière sont alors accentués, conduisant à une longueur de canal plus importante pour un avancement équivalent.

Comme la FIGURE 4.9 pour le CAS 1A, la FIGURE 4.13 montre les concentrations moyennes des espèces à la paroi le long du capillaire pour le CAS 2A. Les mêmes caractéristiques sont retrouvées dans ce dernier cas, à savoir la présence de trois zones distinctes de fonctionnement. Néanmoins, les transitions entre ces différentes zones apparaissent plus tôt dans le canal dans le CAS 2A (voir TABLEAU 4.8). Ces limitations ont pour origine la réduction des diffusivités dans la zone proche de la paroi. Les résistances au transfert de matière déjà constatées dans le CAS 1A sont alors exacerbées, augmentant la longueur de canal nécessaire pour atteindre un avancement équivalent.

On peut noter que le transport des AGP et AGM est affecté de la même manière, car ces derniers partagent la même diffusivité. Par conséquent, la distribution en acides gras à la sortie est équivalente pour les deux cas (voir TABLEAU 4.6).

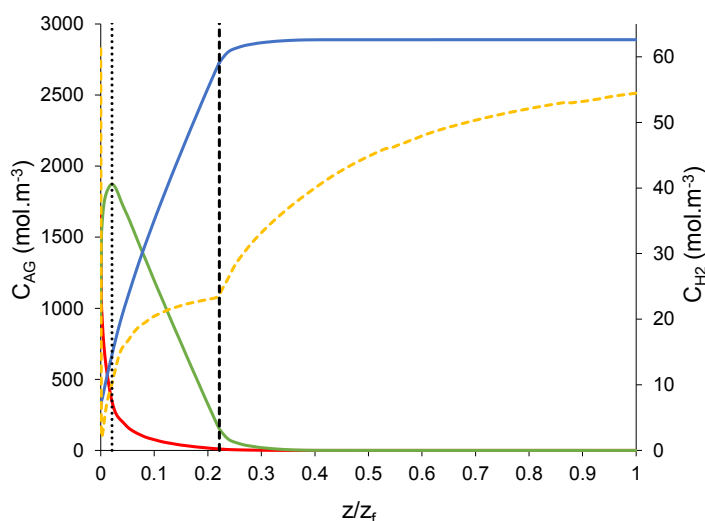


FIGURE 4.13 – Concentrations moyennes des acides gras et de l'hydrogène à la paroi selon la position de la cellule unitaire pour le CAS 2A : C18:2 (rouge), C18:1 (vert), C18:0 (bleu), H<sub>2</sub> (jaune - deuxième axe). Coordonnées  $z_1/z_f$  (···) et  $z_2/z_f$  (- -) représentées.

TABLEAU 4.8 – Localisation des transitions de régimes pour les CAS 1A et 2A

	CAS 1A	CAS 2A
$z_1$	30 mm (0,04 $z_f$ )	26 mm (0,02 $z_f$ )
$z_2$	388 mm (0,45 $z_f$ )	278 mm (0,22 $z_f$ )

#### 4.2.4 Sensibilité des résultats au coefficient de diffusion des triglycérides

Les limitations évidentes au transfert des TAG en paroi du capillaire s'expliquent pas la très faible diffusivité de ces derniers. Cette situation est aggravée quand l'évolution de la viscosité est prise en compte. En considérant les écarts sur les valeurs de diffusivité  $D_{TAG-huile}$  disponibles dans la littérature (variant d'un facteur cinq entre GUT et collab. [1979] et ANDERSSON et collab. [1974]), une étude de sensibilité a été menée sur ce paramètre. Les CAS 1A et 2A ont donc été simulés à nouveau avec  $D_{TAG-huile}$  augmentée par un facteur cinq. Ces deux nouvelles déclinaisons sont respectivement nommées **1B** – pour une viscosité constante – et **2B** – pour une viscosité évoluant avec le degré de saturation.

Le TABLEAU 4.9 montre la composition à  $z = z_f$ , mais aussi les valeurs des propriétés physico-chimiques pour l'ensemble des cas considérés. L'influence du coefficient de diffusivité des TAG est manifeste : la longueur totale de canal,  $z_f$ , diminue de 40% entre les CAS 1A et 1B, et de 55% entre les CAS 2A et 2B. De plus, la composition en acides gras à  $z = z_f$  est clairement modifiée par l'augmentation de la diffusivité, avec notamment une fraction en AGM nettement supérieure dans les CAS B par rapport aux CAS A.

TABLEAU 4.9 – Comparaison des propriétés physiques, composition à la sortie et longueur totale de canal pour les CAS 1A, 2A, 1B et 2B

CAS	1A	1B	2A	2B
$\mu_{L,moy}$ (mPa·s)	6,7	6,7	8,3	8,3
$D_{H_2-huile,moy}$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$1,26 \times 10^{-8}$	$1,26 \times 10^{-8}$	$1,17 \times 10^{-8}$	$1,17 \times 10^{-8}$
$D_{TAG-huile,moy}$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$1,16 \times 10^{-10}$	$5,81 \times 10^{-10}$	$9,54 \times 10^{-11}$	$4,71 \times 10^{-10}$
$x_L$ (-% mol)	40,5	33,9	40,8	35,7
$x_M$ (-% mol)	21,6	32,0	21,4	30,5
$x_S$ (-% mol)	37,8	32,1	37,8	33,9
$X_f^\dagger$ (-%)	31,5	32,1	31,4	32,1
$z_f$ (mm)	862	520	1254	562

<sup>†</sup> La petite variation de  $X_f$  a pour origine une quantité différente d'hydrogène dissoute dans le liquide (champs de concentration différents) à  $z_f$ .

Pour terminer, la FIGURE 4.15 montre l'évolution des fractions molaires des AGP et AGM selon le degré de saturation  $X$  pour tous les cas A et B, ainsi que pour un cas « idéal » où les résistances au transfert externe (et au transfert intraparticulaire) sont négligeables. Dans ce dernier cas, la résolution est réalisée en supposant un écoulement piston et des concentrations des TAG et de l'hydrogène (à saturation) uniformes entre les zones *bulk* et de paroi pour toutes les cellules unitaires successives.

On remarque que dans les CAS A (faibles diffusivités calculées), les fractions molaires des acides gras insaturés s'écartent rapidement de celles obtenues dans le cas idéal. À l'inverse, les fractions des CAS B (diffusivités multipliées par 5) suivent ces valeurs pour des avancements plus importants. Dans ce cas d'étude, l'écoulement de TAYLOR fait apparaître une forte résistance au transfert des TAG à la paroi, entravant ainsi la sélectivité recherchée en AGM, le produit intermédiaire du schéma réactionnel consécutif.

Finalement, il est constaté que les valeurs moyennes des diffusivités des espèces ont un effet



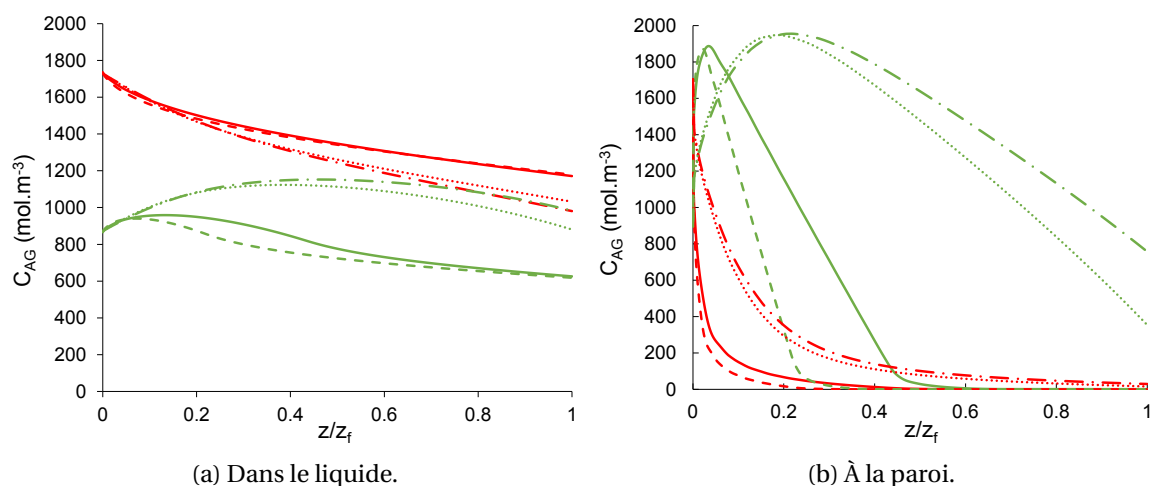


FIGURE 4.14 – Concentrations moyennes dans le liquide et à la paroi selon la position relative de la cellule unitaire,  $z/z_f$ , pour les CAS 1A (—), 2A (---), 1B (- · -) et 2B (···) : C18:2 (rouge) et C18:1 (vert).

bien plus important sur les concentrations finales que la prise en compte (ou non) de leur évolution le long du canal. En effet, les CAS 1B et 2B donnent tous deux des résultats plus proches du cas idéal.

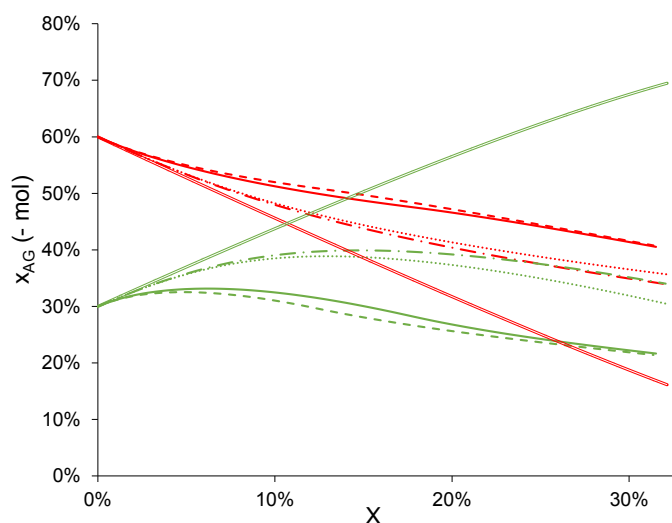


FIGURE 4.15 – Fractions molaires moyennes dans le liquide de la cellule unitaire selon l'avancement  $X$  : CAS 1A (—), 2A (---), 1B (- · -), 2B (···) et cas idéal (===) ; C18:2 (rouge) et C18:1 (vert).

### 4.3 Conclusion

Ce chapitre a décrit la stratégie numérique adoptée pour simuler l'hydrogénation d'huile de tournesol en réacteur monolithe, en considérant notamment le couplage multi-physiques fort induit par la dépendance des propriétés physico-chimiques au degré de saturation. Cette étude a été déclinée en différents cas afin de mieux appréhender les phénomènes clés rencontrés.

Les spécificités de la configuration de réacteur-échangeur (uniformité en température) et de l'écoulement de TAYLOR (périodicité) ont permis d'appliquer l'approche dite de la *cellule unitaire* pour prédire les performances du réacteur, sur la base d'une résolution instationnaire de l'écoulement et du transport de matière à cette échelle élémentaire.

Un modèle CFD a ainsi été développé sur le logiciel COMSOL MULTIPHYSICS<sup>®</sup>, après avoir examiné des points essentiels liés au schéma numérique (choix d'une méthode de stabilisation et réglage des paramètres du solveur) et au maillage.

Cette présentation se veut être un « mode d'emploi » détaillé, permettant l'établissement de simulations CFD pour la modélisation de réacteurs-échangeurs monolithes appliqués à l'hydrogénation d'huile végétale, et de façon plus large, opérant en écoulement de TAYLOR en présence d'une réaction à la paroi.

Dans un second temps, des études de cas ont pu mettre en application ce modèle CFD pour évaluer notamment l'influence de l'évolution de la viscosité – et des coefficients de diffusion – le long de canaux catalytiques. Un résultat important de ce travail a été la mise en évidence d'une forte résistance au transfert des espèces insaturées des bouchons liquides vers la paroi (et inversement), due à la faible diffusivité des TAG. Un régime essentiellement diffusif est rapidement observé, remettant en question l'hypothèse couramment admise d'une phase liquide bien mélangée au sein des bouchons.

Les AGM, espèces d'intérêt et intermédiaires réactionnels des hydrogénations consécutives, sont consommés en paroi à mesure qu'ils sont produits, sans avoir le temps de migrer dans le cœur du liquide, tandis que le taux de renouvellement en AGP est faible. Il en résulte une faible concentration en C18:1 obtenue en sortie de réacteur.

La prise en compte du couplage multi-physiques fait apparaître ce régime diffusif d'autant plus rapidement, ce qui augmente la longueur de canaux nécessaire pour atteindre un taux de conversion équivalent. La considération de l'évolution des propriétés physico-chimiques et donc essentielle pour bien prédire les performances du réacteur. En revanche, les acides ayant tous la même diffusivité, la distribution des concentrations en sortie reste inchangée.

Finalement, les valeurs moyennes des diffusivités des espèces auront *a priori* plus d'effet sur le résultat de l'opération que le fait de prendre en compte leur évolution le long de l'appareil. La bonne connaissance de ces valeurs est donc cruciale.

Depuis la publication de ce travail [ALBRAND et collab., 2020], du recul a été pris concernant ses implications à l'égard de l'intérêt de la technologie monolithe (avec *washcoat* catalytique) pour l'hydrogénation d'huile. Si des résistances au transfert liquide-solide y sont indéniablement présentes, leur effet est probablement ici accentué par les choix faits concernant la géométrie ( $d_C$  et  $L_{UC}$ ) et les vitesses ( $U_{TP}$  et  $U_B$ ). En effet, les valeurs de  $d_C$  et  $L_{UC}$  se situent dans la gamme haute de diamètres de capillaires et de longueurs de cellules unitaires rencontrés dans les écoulements de TAYLOR. Ces longueurs importantes ont pour conséquence d'augmenter le temps caractéristique de recirculation dans les bouchons et de diffusion en proche paroi. Par ailleurs, la faible vitesse  $U_B$  – choisie initialement pour obtenir un  $Ca$  faible – a pour effet de limiter considérablement la convection au sein des bouchons.

Les conséquences de ces choix géométriques et de vitesses sont abordées dans le chapitre suivant, qui s'intéresse également à évaluer la sélectivité *cis/trans* dans le réacteur monolithe à partir des lois cinétiques développées dans le CHAPITRE 3.

## 4.4 Références

- ABIEV, R. S. 2008, «Simulation of the slug flow of a gas-liquid system in capillaries», *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, vol. 42, n° 2, doi :10.1134/S0040579508020012, p. 105–117. 132
- ALBRAND, P., C. JULCOUR, V. GERBAUD et A.-M. BILLET. 2020, «Accurate hydrogenated vegetable oil viscosity predictions for monolith reactor simulations», *Chemical Engineering Science*, vol. 214, doi :10.1016/j.ces.2019.115388, p. 115 388. 141
- ANDERSSON, K., M. HELL, L. LÖWENDAHL et N. SCHÖÖN. 1974, «Diffusivities of hydrogen and glyceryl trioleate in cottonseed oil at elevated temperature», *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 51, n° 4, doi :10.1007/BF02639732, p. 171–173, ISSN 1558-9331. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02639732>. 139
- AUSSILLOUS, P. et D. QUÉRÉ. 2000, «Quick deposition of a fluid on the wall of a tube», *Physics of Fluids*, vol. 12, n° 10, doi :https://doi.org/10.1063/1.1289396, p. 2367. 123
- VAN BATEN, J. et R. KRISHNA. 2004, «Cfd simulations of mass transfer from taylor bubbles rising in circular capillaries», *Chemical Engineering Science*, vol. 59, n° 12, doi :https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.03.010, p. 2535 – 2545, ISSN 0009-2509. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250904001861>. 130
- BRETHERTON, F. P. 1961, «The motion of long bubbles in tubes», *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 10, n° 2, doi :10.1017/S0022112061000160, p. 166–188. 122, 123, 127
- BUTLER, C., E. CID et A.-M. BILLET. 2016, «Modelling of mass transfer in taylor flow : Investigation with the plif-i technique», *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 115, Part B, doi : https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.09.001, p. 292 – 302, ISSN 0263-8762. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876216302866>, 10th European Congress of Chemical Engineering. 135
- CARMO, E. G. D. D. et A. C. GALEÃO. 1991, «Feedback petrov-galerkin methods for convection-dominated problems», *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 88, n° 1, doi :10.1016/0045-7825(91)90231-t, p. 1–16. 126, 127
- DURÁN MARTÍNEZ, F. 2017, *Réacteur-échangeur de type monolith - stratégie de modélisation et description des phénomènes à l'échelle d'un canal catalytique unique*, thèse de doctorat. URL <http://www.theses.fr/s175472>. xiv, 120, 121, 130
- DURÁN MARTÍNEZ, F., C. JULCOUR, A.-M. BILLET et F. LARACHI. 2016, «Modelling and simulations of a monolith reactor for three-phase hydrogenation reactions — rules and recommendations for mass transfer analysis», *Catalysis Today*, vol. 273, doi :10.1016/j.cattod.2016.04.009, p. 121–130. 122, 124, 130, 132, 133
- FERNÁNDEZ, M. B., G. M. TONETTO, G. CRAPISTE et D. E. DAMIANI. 2007, «Kinetics of the hydrogenation of sunflower oil over alumina supported palladium catalyst», *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 5, n° 1. xviii, 120, 128, 129, 130
- FILLION, B. et B. MORSI. 2000, «Gas-liquid mass-transfer and hydrodynamic parameters in a soybean oil hydrogenation process under industrial conditions», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, n° 7, doi :https://doi.org/10.1021/ie990882e, p. 2157–2168. URL <https://doi.org/10.1021/ie990882e>. 125
- FILLION, B., B. I. MORSI, K. R. HEIER et R. M. MACHADO. 2002, «Kinetics, gas-liquid mass transfer, and modeling of the soybean oil hydrogenation process», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 41, n° 4, doi :https://doi.org/10.1021/ie0104013, p. 697–709. URL <https://doi.org/10.1021/ie0104013>. 125

- GUT, G., J. KOSINKA, A. PRABUCKI et A. SCHUERCH. 1979, «Kinetics of the liquid-phase hydrogenation and isomerisation of sunflower seed oil with nickel catalysts», *Chemical Engineering Science*, vol. 34, n° 8, doi :[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(79\)80005-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(79)80005-6). 139
- HAASE, S., D. Y. MURZIN et T. SALMI. 2016, «Review on hydrodynamics and mass transfer in mini-channel wall reactors with gas-liquid Taylor flow», *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 113, doi :<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.06.017>, p. 304 – 329, ISSN 0263-8762. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876216301496>. 120
- NIRMAL, G. M., T. F. LEARY et A. RAMACHANDRAN. 2019, «Mass transfer dynamics in the dissolution of Taylor bubbles», *Soft Matter*, vol. 15, doi :10.1039/C8SM01144C, p. 2746–2756. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C8SM01144C>. 135
- TAYLOR, G. I. 1961, «Deposition of a viscous fluid on the wall of a tube», *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 10, n° 02, doi :10.1017/s0022112061000159, p. 161. 130
- THULASIDAS, T., M. ABRAHAM et R. CERRO. 1995, «Bubble-train flow in capillaries of circular and square cross section», *Chemical Engineering Science*, vol. 50, n° 2, doi :10.1016/0009-2509(94)00225-g, p. 183–199. 130
- TOPALLAR, H., Y. BAYRAK et M. ISCAN. 1995, «Effect of hydrogenation on density and viscosity of sunflowerseed oil», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 72, n° 12, doi :10.1007/BF02577846, p. 1519–1522, ISSN 1558-9331. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02577846>. 123
- VELDSINK, J. W., M. J. BOUMA, N. H. SCHÖÖN et A. A. BEENACKERS. 1997, «Heterogeneous hydrogenation of vegetable oils : a literature review», *Catalysis Reviews*, vol. 39, n° 3, p. 253–318. 120
- YANG, L., M. J. NIEVES-REMACHA et K. F. JENSEN. 2017, «Simulations and analysis of multiphase transport and reaction in segmented flow microreactors», *Chemical Engineering Science*, vol. 169, doi :<https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.12.003>, p. 106–116. 135
- ZIENKIEWICZ, O. C., R. L. TAYLOR et P. NITHIARASU. 2005, *The Finite Element Method for Fluid Dynamics*, Butterworth-Heinemann, ISBN 1493302906. URL [https://www.ebook.de/de/product/23221485/olek\\_c\\_zienkiewicz\\_robert\\_l\\_taylor\\_p\\_nithiarasu\\_the\\_finite\\_element\\_method\\_for\\_fluid\\_dynamics.html](https://www.ebook.de/de/product/23221485/olek_c_zienkiewicz_robert_l_taylor_p_nithiarasu_the_finite_element_method_for_fluid_dynamics.html). 126



## Chapitre 5

# Expérimentation et modélisation de l'hydrogénation d'huile de tournesol en réacteur monocanal – développement d'un outil de pré-dimensionnement

### Sommaire

---

<b>5.1 Etude expérimentale de l'hydrogénation d'huile de tournesol en réacteur monocanal</b> . . . . .	<b>147</b>
5.1.1 Matériel et méthodes . . . . .	147
5.1.1.1 Monotubes catalytiques . . . . .	147
5.1.1.2 Description succincte de l'unité pilote . . . . .	148
5.1.1.3 Déroulement de l'expérience . . . . .	150
5.1.1.4 Réactifs utilisés et analyse des huiles hydrogénées . . . . .	151
5.1.2 Campagnes expérimentales . . . . .	151
5.1.2.1 Déroulement des campagnes expérimentales . . . . .	151
5.1.2.2 Résultats des campagnes expérimentales . . . . .	153
<b>5.2 Simulation CFD des hydrogénations en réacteur monocanal</b> . . . . .	<b>158</b>
5.2.1 Calculs préliminaires . . . . .	158
5.2.2 Schéma réactionnel considéré . . . . .	160
5.2.3 Modélisation mathématique . . . . .	161
5.2.3.1 Équations des physiques . . . . .	162
5.2.3.2 Conditions aux limites . . . . .	162
5.2.3.3 Conditions en entrée de réacteur et conditions d'arrêt . . . . .	163
5.2.4 Déroulement des simulations . . . . .	164
5.2.5 Résultats des simulations . . . . .	164
5.2.5.1 Initialisation des études . . . . .	164
5.2.5.2 Présentation et discussion des résultats . . . . .	166
5.2.6 Comparaison entre les expériences réalisées en unité pilote et leurs simulations respectives . . . . .	175
5.2.6.1 Comparaison des avancements . . . . .	175
5.2.6.2 Comparaison des sélectivités . . . . .	177
5.2.7 Détermination des coefficients de transfert . . . . .	182
5.2.7.1 Calcul des coefficients de transfert à partir des simulations CFD . . . . .	182
5.2.7.2 Calcul des coefficients de transfert à partir des corrélations disponibles dans la littérature . . . . .	184
<b>5.3 Développement d'un outil de pré-dimensionnement</b> . . . . .	<b>189</b>
5.3.1 Mise en équations . . . . .	189

5.3.2	Comparaison entre le modèle CFD « complet » et le modèle « simplifié » . . .	191
5.3.3	Effet de l'évolution des aires spécifiques le long du réacteur . . . . .	191
5.3.4	Cartographie de la sélectivité suivant la pression et la température . . . . .	194
<b>5.4</b>	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>198</b>
<b>5.5</b>	<b>Références</b> . . . . .	<b>201</b>

---

Ce chapitre a pour objectif de modéliser l'hydrogénation continue d'huile de tournesol en monocanal catalytique dans des conditions d'écoulement de TAYLOR. Un outil de dimensionnement d'un réacteur-échangeur de type monolithe est par la suite proposé.

Pour ce faire, plusieurs étapes se sont succédées :

- Une étude expérimentale a été effectuée dans laquelle de l'huile de tournesol a été hydrogénée en réacteur monocanal, constitué d'un unique capillaire comportant un *washcoat* catalytique.
- Des simulations ont ensuite été réalisées dans les mêmes conditions que celles choisies expérimentalement. Grâce à l'application COMSOL MULTIPHYSICS<sup>®</sup>, les différents modèles développés jusqu'à présent ont été mis en œuvre simultanément. Le modèle de viscosité établi dans le CHAPITRE 2 a été implémenté dans le modèle CFD basé sur l'approche de cellule unitaire, comme explicité dans le CHAPITRE 4. En outre, le modèle cinétique développé dans le CHAPITRE 3 a été à son tour introduit *via* le terme de réaction à la paroi dans ce modèle CFD désormais « complet ». Les résultats numériques peuvent être ainsi comparés aux expériences réalisées sur l'unité pilote.
- Une approche phénoménologique simplifiée a été enfin mise en place, pour laquelle un modèle 1D est établi suivant l'hypothèse d'écoulement piston et utilise des coefficients volumétriques de transfert de matière déduits des simulations CFD précédentes.

## 5.1 Etude expérimentale de l'hydrogénation d'huile de tournesol en réacteur monocanal

### 5.1.1 Matériel et méthodes

L'unité pilote d'hydrogénation conçue et construite au LGC lors de la thèse de DURÁN MARTÍNEZ [2017], dans le cadre du projet ANR HYDROMoRe, a été adaptée au cas du traitement des huiles végétales.

#### 5.1.1.1 Monotubes catalytiques

L'hydrogénation s'effectue au niveau de monotubes catalytiques munis d'une double-enveloppe et montés en série sur l'unité. D'une longueur,  $L_{MT}$ , de 200 mm et d'un diamètre interne,  $d_C$ , de 2 mm, ils sont en alliage AlSi<sub>10</sub>Mg travaillé par la technique de fusion laser par la société FUSIA. Leur représentation par CAO est montrée FIGURE 5.1.

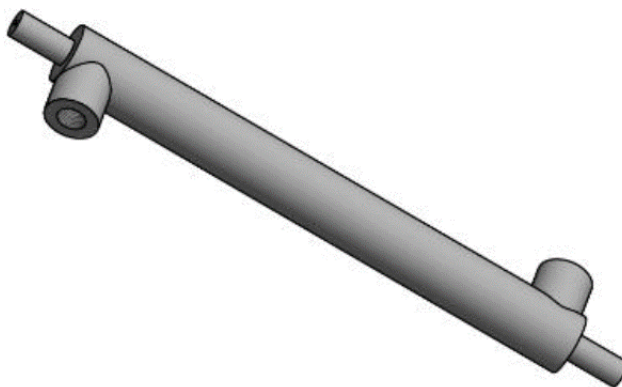


FIGURE 5.1 – Monotube avec double-enveloppe [DURÁN MARTÍNEZ, 2017].

Le catalyseur est déposé sous forme de *washcoat* sur la paroi interne des tubes. La technique établie par Pierre ALPHONSE et Marion KREZMAN-BRUN du CIRIMAT a été reproduite par l'entreprise MECAPROTEC.



Le dépôt catalytique est constitué d'un support poreux alumine  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  renfermant environ 1% massique de palladium. Les différentes étapes pour obtenir ce dernier sont données par DURÁN MARTÍNEZ [2017] et sont rappelées ci-dessous avec les modifications réalisées depuis :

- Dégraissage, décapage et neutralisation de la surface du substrat;
- Dépôt et séchage d'une couche de  $\text{AlOOH}$ ;
- Traitement thermique sous air ( $450^\circ\text{C}$ , 2 h) de la couche de  $\text{AlOOH}$  pour l'obtention d'alumine  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- Imprégnation de l'alumine poreuse avec une solution d'acétylacétonate de palladium dans le mésitylène (1 min);
- Traitement thermique sous  $\text{H}_2$  ( $250^\circ\text{C}$ , 30 min) pour décomposer le précurseur en nanoparticules de palladium.

Dans le cadre de ce travail, aucune analyse des monotubes n'a pu être réalisée pour déterminer précisément la fraction de palladium contenue dans le *washcoat*, ainsi que l'épaisseur de ce dernier.

Ces grandeurs, notamment nécessaires pour les simulations CFD, ont alors été estimées. Le dépôt étant fabriqué dans les mêmes conditions que la poudre du CHAPITRE 3, la fraction massique de palladium est supposée être égale à 0,70%. En outre, DURÁN MARTÍNEZ [2017] avait obtenu des épaisseurs de dépôt comprises entre 7,5 et 15  $\mu\text{m}$ . Une valeur de  $\delta_c$  égale à 10  $\mu\text{m}$  a été retenue.

Les monotubes catalytiques sont livrés par paire et scellés à leurs extrémités pour éviter toute oxydation du catalyseur. Ils sont conservés sous cloche à atmosphère inerte avant d'être montés sur l'unité pilote.

### 5.1.1.2 Description succincte de l'unité pilote

Le pilote de monocanal utilisé pour l'hydrogénation continue d'huile de tournesol est traversé par un écoulement à co-courant descendant d'huile et d'hydrogène. Ce dispositif expérimental est présenté de façon détaillée par DURÁN MARTÍNEZ [2017].

Initialement conçu pour l'hydrogénation de l' $\alpha$ -pinène en pinane, il a dû être adapté ici pour tenir compte de la formation de margarine partiellement ou totalement solide suivant le degré de saturation de l'huile. Par conséquent, des modifications ont été apportées pour assurer l'écoulement du liquide en sortie de réacteur, mais aussi dans l'objectif de recycler une huile partiellement hydrogénée (pour augmenter son degré de saturation, limité par la longueur totale des canaux et les plages de débits nécessaires à un écoulement de type TAYLOR).

Le schéma simplifié du circuit des fluides et de l'instrumentation du pilote (ou *piping and instrumentation diagram* (PI&D)) est représenté sur la FIGURE 5.2, modifications comprises. Une photographie de l'unité est également disponible en ANNEXE, FIGURE A.7.

Le nouveau pilote permet l'alimentation en huile non hydrogénée ou déjà hydrogénée. À cet effet, deux bacs en acier inoxydable et équipés d'un agitateur à pales sont montés sur plaque chauffante pour fluidifier l'huile hydrogénée, (partiellement) solide à température ambiante. Une vanne trois voies permet de passer d'un bac à l'autre. L'intégralité du circuit liquide est ensuite tracée de cordons chauffants (représentés par l'entrelacement marron FIGURE 5.2), doublés d'une gaine isolante.

Dans le cas où une huile hydrogénée a servi d'alimentation, de l'huile non hydrogénée est introduite en fin d'expérience depuis le deuxième bac afin de purger la tuyauterie et d'éviter le bouchage des circuits par la prise en masse de cette huile hydrogénée lors du refroidissement.

La pompe P1 utilisée pour l'alimentation en liquide est différente de celle utilisée par DURÁN MARTÍNEZ [2017]. Il s'agit désormais d'une pompe doseuse HPLC, de modèle HPD PUMP MULTITHERM 200 3351 (BISCHOFF CHROMATOGRAPHY), pouvant délivrer un débit compris entre 1 et

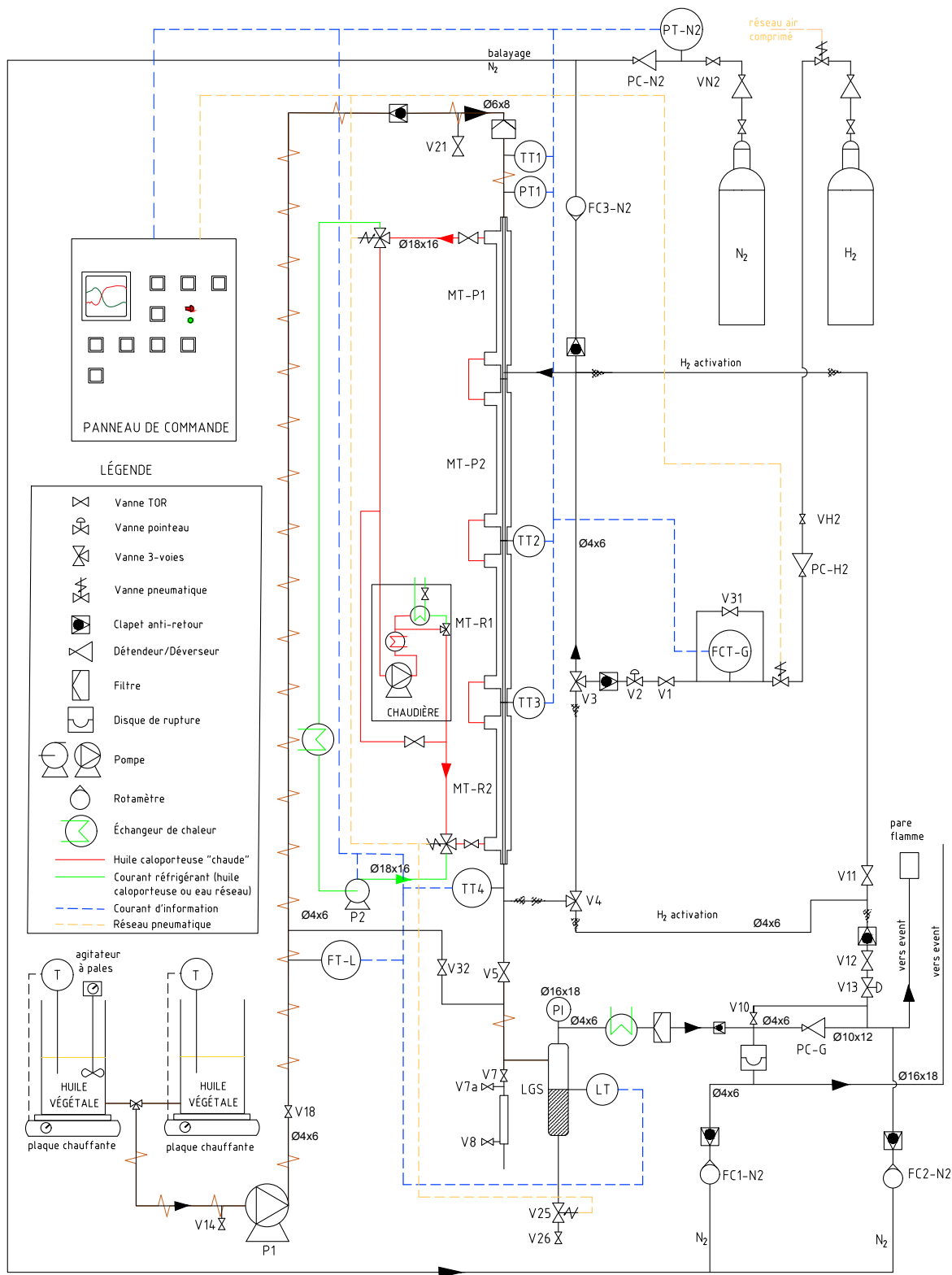


FIGURE 5.2 – Schéma simplifié du circuit des fluides et de l'instrumentation de l'unité pilote d'hydrogénation continue.

19,9 mL/min. La tête de pompe est par ailleurs surmontée d'une chambre chauffante TCU 200 reliée à un régulateur JULABO LC4. Cette chambre assure la mise en température (entre 5 et 200°C) de la pompe afin d'éviter toute solidification de l'huile au sein de cette dernière.

L'huile arrive dans un premier monotube dépourvu de *washcoat* catalytique (MT-P1). Sa fonction est de préchauffer le liquide grâce au fluide caloporteur circulant dans la double-enveloppe. Un deuxième monotube de préchauffage, MT-P2, est monté en série. La mise en contact de l'huile et de l'hydrogène est faite par l'intermédiaire d'un raccord en T entre les monotubes MT-P1 et MT-P2. L'ajout de MT-P1 est une modification apportée au pilote.

L'écoulement gaz-liquide descendant entre ensuite dans les monotubes catalytiques MT-R1 et MT-R2, montés en série. Les quatre monotubes sont disposés entre des plaques d'isolant afin de limiter la déperdition de chaleur.

Les températures à l'entrée de MT-R1, entre MT-R1 et MT-R2, et en sortie de MT-R2 sont mesurées par les sondes TT2, TT3 et TT4 respectivement. DURÁN MARTÍNEZ [2017] avait remarqué un écart significatif entre les températures relevées par les sondes TT2 et TT3, et celle mesurée par la sonde TT4. Après vérification, il s'est avéré que l'écart a pour origine une perte thermique au niveau du point de mesure (sonde située hors des plaques isolantes) et la distance entre ce point de mesure et le dernier monotube (plusieurs centimètres). Cette différence de température a été réduite grâce à des efforts pour isoler thermiquement la sonde, mais cet écart est néanmoins resté important (de l'ordre de 10°C pour une hydrogénation à 160°C). Les valeurs mesurées par cette sonde n'ont donc pas été prises en compte.

Une prise d'échantillons est montée en sortie des monotubes par l'intermédiaire des vannes V7 et V8. Le reste de l'écoulement arrive dans le séparateur gaz-liquide, LGS. L'huile fraîchement hydrogénée y est mélangée à de l'huile non hydrogénée faisant office de garde liquide permettant le contrôle automatique du niveau bas de liquide dans l'appareil. Ce mélange est récupéré en fin d'expérience. Le gaz est évacué en tête du séparateur. Il est séché, filtré et inerté à l'azote avant d'être envoyé à l'évent.

L'unité est constituée de nombreux organes et systèmes de sécurité. Ces derniers n'ont pas été modifiés et leur description est disponible dans la thèse de DURÁN MARTÍNEZ [2017].

### 5.1.1.3 Déroulement de l'expérience

Une description détaillée du déroulement des essais en réacteur monocanal est disponible en ANNEXE A.6, un résumé en est proposé ci-dessous.

Une activation *in situ* sous hydrogène des monotubes catalytiques est effectuée dès leur installation afin de réduire les atomes de palladium du dépôt qui auraient pu s'oxyder durant la phase de conservation des tubes. L'activation est accomplie par la circulation d'hydrogène à haute température, dans le sens d'écoulement descendant (pendant 30 min à 100°C, puis 45 min à 230°C), puis ascendant (45 min à 230°C).

Avant le début de chaque essai, de l'huile non hydrogénée est introduite directement dans le séparateur LGS pour assurer la garde liquide et y éviter la prise en masse de l'hydrogénat, le séparateur n'étant ni chauffé ni calorifugé.

La consigne de la chaudière est réglée afin d'obtenir la température souhaitée au niveau des monotubes actifs (lue par les sondes TT2 et TT3) et les cordons chauffants sont allumés.

Une fois que la température souhaitée est atteinte au niveau de l'ensemble de l'installation, le débit de gaz est fixé à la valeur nominale grâce au réglage du débitmètre régulé FCT-G. La température de la chambre chauffante de P1 est fixée à 90°C et l'alimentation du liquide est mise en route au débit désiré. Par ailleurs, la pression au sein de l'unité est maintenue constante en ajustant la vanne du déverseur PC-G.

Une chute de la température mesurée par TT2 (environ 2°C en quelques secondes) indique l'instant où le liquide entre dans le premier monotube catalytique. Le temps zéro de l'expérience est ainsi établi à cet instant.

Les échantillons sont prélevés en cours d'expérience grâce à l'ouverture et fermeture successives des vannes V7 puis V8. Le volume de tuyauterie compris entre ces dernières est soigneusement vidangé avant chaque prise d'échantillon.

#### 5.1.1.4 Réactifs utilisés et analyse des huiles hydrogénées

L'hydrogène utilisé a été fourni par la société AIR LIQUIDE à une pureté de 99,95%.

L'huile de tournesol ayant servi aux hydrogénations en réacteur monocanal est une huile fournie par l'ITERG, très similaire à celle utilisée pour l'étude cinétique du CHAPITRE 3. La composition en acides gras de cette dernière avant hydrogénation est obtenue par analyse CPG/FID (voir ANNEXE A.5) et est donnée par le TABLEAU 3.1.

Les échantillons prélevés lors des hydrogénations en réacteur monocanal sont aussi caractérisés par analyse CPG/FID. Un total de 21 acides gras sont identifiés sur le chromatogramme. Néanmoins, seule l'évolution des acides gras C18 (représentant plus de 90% en masse des composés) est suivie pour chaque essai. Les acides gras polyinsaturés *trans* étant minoritaires devant leur isomère *cis*, les C18:2 *cis* et *trans* sont regroupés en une seule espèce « C18:2 ».

### 5.1.2 Campagnes expérimentales

#### 5.1.2.1 Déroulement des campagnes expérimentales

Deux paires de monotubes avec dépôt catalytique ont été utilisées dans le cadre de ce travail, notées respectivement MT1 et MT2. Un total de onze essais ont été réalisés, repartis sur trois campagnes : deux effectuées avec la première paire de monotubes et une campagne unique réalisée avec la seconde paire.

Comme précisé précédemment, une réactivation préalable du catalyseur est effectuée après l'installation d'une paire de monotubes sur l'unité. En outre, un nettoyage au décane de l'intégralité de l'installation et une réactivation sous hydrogène des monotubes ont également été mis en œuvre entre la première et deuxième campagne de MT1.

Les conditions opératoires de l'ensemble des hydrogénations effectuées en monocanal sont données par le TABLEAU 5.1.

La majorité des essais ont été réalisés à 160°C et 21 bar (huit sur onze), avec des vitesses superficielles de liquide et de gaz égales à  $1,68 \times 10^{-2}$  et  $4,63 \times 10^{-2}$  m/s, respectivement. Ces conditions opératoires de référence permettent un suivi de l'activité des monotubes catalytiques et une comparaison entre les deux paires utilisées. En outre, deux de ces essais, MT1-C2-E2 et MT1-C2-E3, ont eu pour alimentation non pas de l'huile de tournesol non hydrogénée, mais de l'huile partiellement hydrogénée issue d'un essai précédent (deux recyclages successifs). Le mélange ainsi récupéré au séparateur gaz-liquide LGS est constitué de l'hydrogénat qui a été produit et de l'huile non hydrogénée préalablement introduite pour éviter sa prise en masse.

Finalement, les conditions opératoires des essais MT2-C3-E2, MT2-C3-E3 et MT2-C3-E5 diffèrent des conditions de référence par une température ou une pression réduite.

TABLEAU 5.1 – Liste des hydrogénations réalisées en monocanal et leurs conditions opératoires respectives

Paire	Campagne	Essai	Alimentation	$X_{\text{Alimentation}}$	T (°C)	P (bar)	$u_{\text{LS}}$ (m/s)	$u_{\text{GS},0}$ (m/s)	N <sub>échantillons</sub>	$t_{\text{exp}}$ (min)	
<i>Activation</i>											
MT1	C1	E1	Huile non hydrogénée	-	160	21	$1,68 \times 10^{-2}$	$4,63 \times 10^{-2}$	6	43	
		E2	Huile non hydrogénée	-	160	21	$1,68 \times 10^{-2}$	$4,63 \times 10^{-2}$	12	245	
		E3	Huile non hydrogénée	-	160	21	$1,68 \times 10^{-2}$	$4,63 \times 10^{-2}$	5	39	
	<i>Nettoyage &amp; réactivation</i>										
	C2	E1	Huile non hydrogénée	-	160	21	$1,68 \times 10^{-2}$	$4,63 \times 10^{-2}$	10	180	
		E2	Sortie liquide de MT1-C2-E1 <sup>†</sup>	3,0%	160	21	$1,68 \times 10^{-2}$	$4,63 \times 10^{-2}$	11	140	
E3		Sortie liquide de MT1-C2-E2 <sup>†</sup>	4,5%	160	21	$1,68 \times 10^{-2}$	$4,63 \times 10^{-2}$	11	141		
<i>Activation</i>											
MT2	C3	E1	Huile non hydrogénée	-	160	21	$1,68 \times 10^{-2}$	$4,63 \times 10^{-2}$	7	60	
		E2	Huile non hydrogénée	-	120	21	$1,09 \times 10^{-2}$	$2,48 \times 10^{-2}$	7	60	
		E3	Huile non hydrogénée	-	80	21	$5,26 \times 10^{-3}$	$1,35 \times 10^{-2}$	6	75	
		E4	Huile non hydrogénée	-	160	21	$1,68 \times 10^{-2}$	$4,63 \times 10^{-2}$	4	60	
		E5	Huile non hydrogénée	-	160	10	$1,68 \times 10^{-2}$	$5,73 \times 10^{-2}$	7	62	

<sup>†</sup> Huile récupérée au séparateur LGS, mélange d'huile hydrogénée et non hydrogénée.

### 5.1.2.2 Résultats des campagnes expérimentales

Le TABLEAU 5.2 donne les résultats des analyses CPG/FID par essai. Pour chacun, la moyenne des fractions molaires en C18:2 ( $x_L$ ), C18:1 *cis* ( $x_C$ ), C18:1 *trans* ( $x_T$ ), C18:0 ( $x_S$ ) et des avancements ( $X$ ) a été faite sur l'ensemble des échantillons recueillis au cours du temps en sortie de réacteur. Le premier échantillon est prélevé à une durée d'expérience correspondant à 10 fois le temps de passage dans l'unité, ce qui est *a priori* suffisant pour l'obtention d'un régime établi en l'absence de désactivation du catalyseur.

TABLEAU 5.2 – Résultats des hydrogénations réalisées en monocanal : moyenne des concentrations et avancements des échantillons respectifs

Paire	Campagne	Essai	$x_L$ (-% mol)	$x_C$ (-% mol)	$x_T$ (-% mol)	$x_S$ (-% mol)	$X$ (-)
<i>Huile non hydrogénée</i>			58,5	30,1	< 0,1	3,8	-
MT1	C1	E1	42,9	33,0	7,4	8,9	14,0
		E2	47,7	30,5	5,5	8,5	10,4
		E3	53,1	30,1	2,2	7,0	5,6
	C2	E1	52,1	29,7	3,3	7,2	6,4
		E2	50,8	29,3	3,2	9,0	8,6
		E3	50,6	29,2	3,2	9,2	8,9
MT2	C3	E1	40,8	32,3	8,7	10,5	16,4
		E2	47,8	30,2	4,1	10,2	11,4
		E3	52,7	29,7	1,6	8,3	6,8
		E4	49,6	29,0	2,6	11,2	10,8
		E5	52,4	29,6	2,4	7,9	6,7

**Avancements et activité** Les avancements les plus importants sont de l'ordre de 15% et sont obtenus pour les premières hydrogénations de chaque paire de monotubes (MT1-C1-E1 et MT2-C3-E1) effectuées à 160°C - 21 bar.

Pour la paire MT1, une diminution significative du taux d'hydrogénation est notée entre les essais de la campagne C1, pourtant réalisés dans des conditions identiques. L'activité des monotubes est partiellement récupérée grâce à leur nettoyage au décane et réactivation sous hydrogène, précédant l'essai MT1-C2-E1. Cette désactivation du catalyseur subie au cours des campagnes expérimentales est clairement mise en évidence sur la FIGURE 5.3, où les avancements de tous les échantillons correspondant aux essais à 160°C et 21 bar avec de l'huile non hydrogénée sont représentés en fonction du temps cumulé d'opération pour chacune des paires de monotubes.

Dans aucun des cas, les avancements ne semblent atteindre un plateau correspondant à une stabilisation de l'activité du catalyseur. Ceci diffère du comportement observé par [BOGER et collab. \[2004\]](#) lors de l'hydrogénation d'huile de soja avec un catalyseur monolithe fixé à un agitateur à auto-induction de gaz. Les auteurs avaient en effet obtenu une activité quasi-constante du catalyseur après trois cycles d'hydrogénation (sept cycles au total). Cela peut être expliqué par le fait que ces derniers utilisaient une configuration *batch*, le catalyseur étant ainsi moins soumis aux impuretés éventuelles de la charge qu'en fonctionnement continu.

On peut noter que la chute d'activité entre le premier et deuxième essai à 160°C - 21 bar est équivalente pour la première et la deuxième paire de monotubes :  $X$  passe de 14,0% à 10,4% en moyenne entre MT1-C1-E1 et MT1-C1-E2, et de 16,4% à 10,8% entre MT2-C3-E1 et MT2-C3-E4. Cette reproductibilité de performance entre les deux paires de tubes est aussi mise en avant par la FIGURE 5.3.

Les deux essais dont l'alimentation a été composée en partie d'huile hydrogénée, MT1-C2-E2 et MT1-C2-E3, ont de façon décevante conduit à des avancements finaux relativement faibles, de

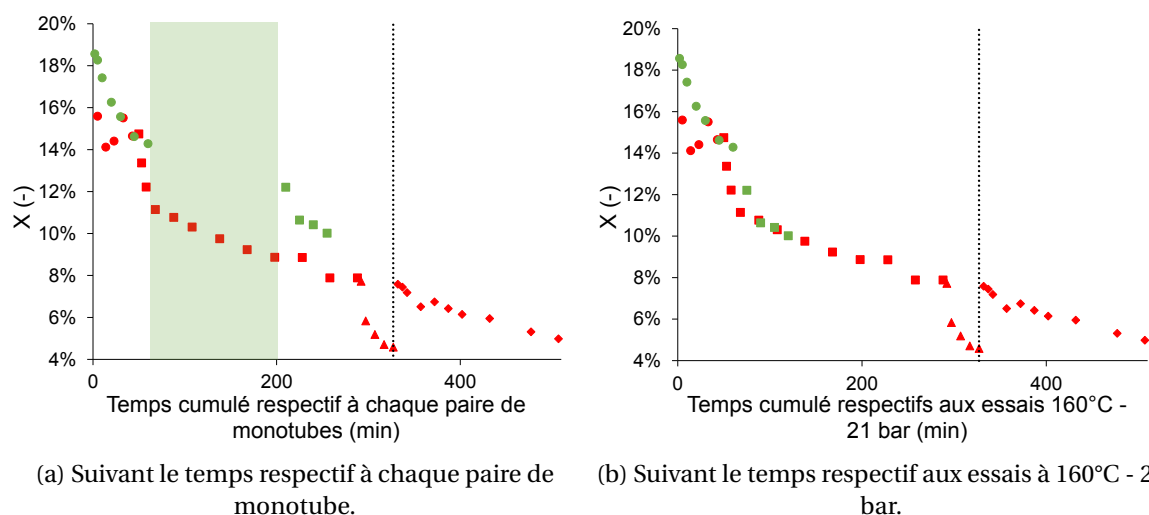


FIGURE 5.3 – Avancements des essais à 160°C - 21 bar pour la paire MT1 (rouge) et MT2 (vert) en fonction du temps d'opération cumulé : MT1-C1-E1 et MT2-C3-E1 (●), MT1-C1-E2 et MT2-C3-E4 (■), MT1-C1-E3 (▲), MT1-C2-E1 (◆); nettoyage et réactivation avant la campagne MT1-C2 (⋯).

8,6 et 8,9% respectivement. Ces avancements sont inférieurs à ceux observés pour les premières hydrogénations de la campagne MT1-C1, ce qui s'explique par :

- la dilution de l'hydrogénat par de l'huile non hydrogénée dans le séparateur LGS, conduisant à un faible degré de saturation des alimentations successives (3,0 et 4,5% respectivement, voir TABLEAU 5.1),
- la désactivation progressive du catalyseur.

La FIGURE 5.4a montre l'évolution de l'avancement au cours de ces essais de la campagne MT1-C2 utilisant de l'huile recyclée. L'obtention d'un quasi-régime permanent à la fin de chaque essai est noté.

Les trois essais dont les conditions opératoires sont différentes de celles de référence ont tous été réalisés lors de la campagne MT2-C3. L'évolution de leur avancement  $X$  est représentée sur la FIGURE 5.4b. L'expérience MT2-C3-E2 (120°C - 21 bar) ne montre pas de stabilisation évidente de  $X$  en 60 min contrairement à l'essai E1, ce qui pourrait s'expliquer par la réduction des vitesses  $u_{LS}$  et  $u_{GS}$  effectuée pour augmenter le temps séjour dans le réacteur (voir TABLEAU 5.1). Cependant, cela a aussi été le cas pour l'essai E3 (à 80°C - 21 bar) qui atteint bien un palier. Enfin, l'hydrogénation E5 réalisée à 160°C et 10 bar conduit au plus faible avancement de la campagne, ce qui est attribuable non seulement à l'effet de la pression sur la cinétique réactionnelle, mais aussi à la désactivation observée d'essai en essai (la réduction de vitesse moyenne observée est en effet d'un facteur 2 environ, supérieure à ce que prédisent les lois de vitesse d'hydrogénation).

**Compositions des huiles hydrogénées obtenues** L'évolution de la composition en acides gras des échantillons prélevés au cours des essais à 160°C - 21 bar est montrée sur la FIGURE 5.5. La fraction en AGP descend jusqu'à 37% pour le premier échantillon de MT2-C3-E1. Cette fraction est bien sûr tributaire de l'activité du catalyseur, mais reste pour la plupart des échantillons en dessous de 50%. En revanche, la fraction  $x_C$  est sensiblement la même que celle de l'huile d'origine, à l'exception des premiers échantillons prélevés lors des premières hydrogénations avec chacune des paires de tubes (MT1-C1-E1 et MT2-C3-E1 respectivement). La fraction en AGT,  $x_T$ , est en moyenne inférieure à 5% sur l'ensemble des échantillons issus des essais à 160°C - 21 bar, hormis, encore une fois, pour les expériences MT1-C1-E1 et MT2-C3-E1 dont les fractions respectives sont de 10%. La fraction en AGS,  $x_S$ , reste quant à elle toujours proche 10% pour ces essais, même pour ceux où l'activité a chuté de façon significative, ce qui suggère une perte de sélectivité vers les composés monoinsaturés. Dans le cadre des hydrogénations réalisées dans ce travail, les fractions

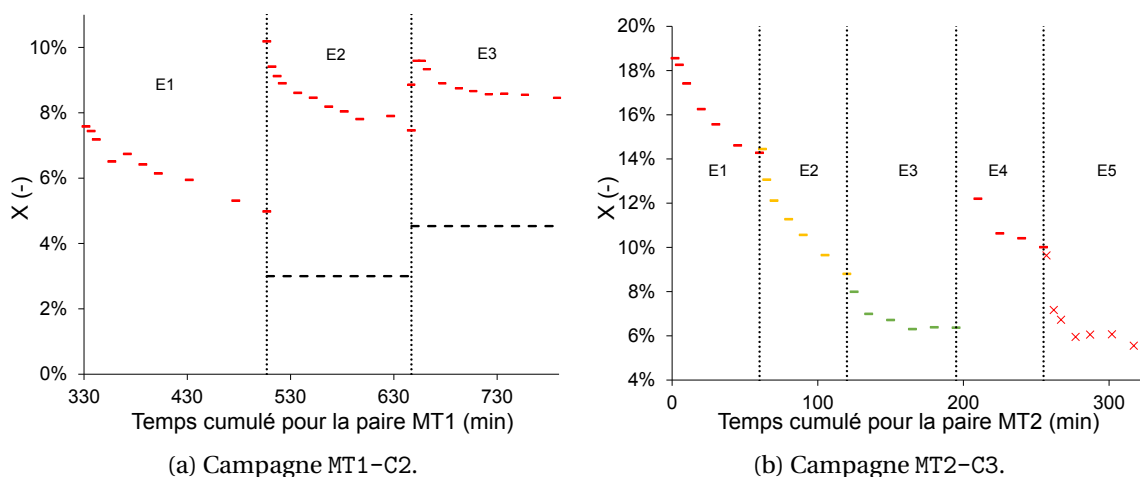


FIGURE 5.4 – Avancements des campagnes MT1-C2 et MT2-C3 : 160°C (rouge), 120°C (orange), 80°C (vert); 21 bar (—), 10 bar (◆); fin/début d'essai (···), avancement de l'alimentation (—).

$x_T$  ne dépassent jamais les fractions  $x_S$ .

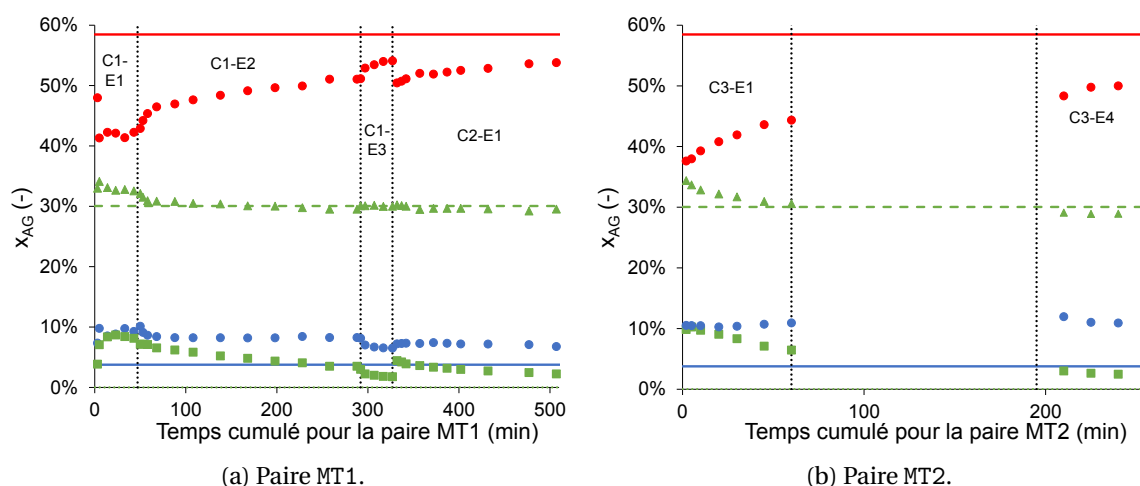


FIGURE 5.5 – Évolution de la composition des hydrogénats lors des essais à 160°C - 21 bar en fonction du temps cumulé pour ces expériences : C18:2 (rouge), C18:1 (vert), C18:0 (bleu). Les symboles indiquent la composition des hydrogénats obtenus, les traits horizontaux la composition de l'huile non hydrogénée et les traits verticaux (···) les débuts et fins d'essais : espèces sans distinction *cis/trans* (échantillons ●, huile non hydrogénée —), *cis* (échantillons ▲, huile non hydrogénée - -), *trans* (échantillons ■, huile non hydrogénée ···)

La composition des hydrogénats obtenus dans des conditions opératoires autres que celles de référence est montrée sur la FIGURE 5.6. Les mêmes caractéristiques concernant la distribution en  $x_C$  et  $x_T$  sont retrouvées. Les avancements étant globalement moins importants pour ces essais, la fraction  $x_L$  (de l'ordre de 50% ici) est logiquement plus élevée que pour les premiers essais à 160°C et 21 bar.

Les sélectivités obtenues en monocanal sont finalement comparées pour un même taux d'hydrogénation à celles obtenues en autoclave lors des hydrogénations faites pour l'établissement du modèle cinétique (cf. CHAPITRE 3). Pour rappel, le catalyseur en poudre utilisé en autoclave et celui constituant le *washcoat* des monotubes ont été réalisés en utilisant la même procédure de synthèse.

Les FIGURES 5.7a et 5.7c montrent des fractions  $x_L$  et  $x_S$  assez peu dépendantes des conditions



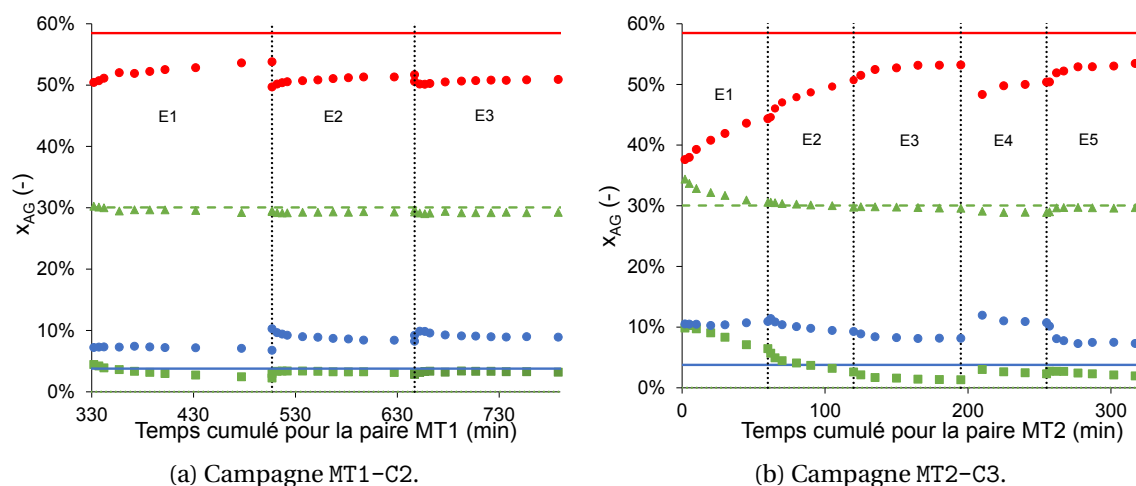


FIGURE 5.6 – Evolution de la composition des hydrogénats lors des campagnes MT1-C2 et MT2-C3 en fonction du temps cumulé pour ces expériences : C18:2 (rouge), C18:1 (vert), C18:0 (bleu). Les symboles indiquent la composition des hydrogénats obtenus, les traits horizontaux la composition de l'huile non hydrogénée et les traits verticaux (···) les début et fin d'essais : espèces sans distinction *cis/trans* (échantillons ●, huile non hydrogénée —), *cis* (échantillons ▲, huile non hydrogénée - -), *trans* (échantillons ■, huile non hydrogénée ···).

opératoires en monocanal et très clairement supérieures à celles obtenues en autoclave pour le même avancement. À l'inverse, les monoènes et en particulier les C18:1 *cis* sont nettement moins présents en monocanal qu'en réacteur autoclave (voir FIGURES 5.7b et 5.7d).

L'hydrogénation #18 effectuée à 60°C - 31 bar (voir symboles ●) est la seule expérience réalisée en autoclave pour laquelle les sélectivités en C18:2, C18:1 et C18:0 sont équivalentes à celles obtenues en monocanal. Cependant il s'agit là d'une très faible température qui n'a pas été explorée en monocanal et qui défavorise la production de monoènes (cf. CHAPITRE 3).

Dans ces conditions, la plus faible sélectivité vers les monoènes observée en monocanal peut s'expliquer par les limitations au transfert des TAG en paroi, telles que mises en évidence au CHAPITRE 4 pour une cinétique de la littérature, et/ou par une sélectivité intrinsèque réduite du *washcoat* par rapport au catalyseur en poudre (longueur caractéristique de diffusion plus élevée conduisant à des limitations à la diffusion interne plus importantes ou encore effet de la désactivation qui apparaît particulièrement marquée en mode continu).

Par contre, de façon intéressante, la FIGURE 5.7e montre des fractions  $x_T$  très voisines pour les deux réacteurs. La comparaison des hydrogénations faites à 160°C indique même des concentrations en AGT légèrement inférieures pour le monocanal, alors qu'elles ont été réalisées pour la plupart à des pressions plus faibles que celles en autoclave, ce qui devrait favoriser la formation de composés *trans*. De plus, l'essai MT2-C3-E3 à 80°C - 21 bar (voir symboles -) fait apparaître des fractions  $x_T$  particulièrement faibles, les avancements associés étant néanmoins inférieurs à 10%.

Enfin, le rapport des fractions  $x_T$  sur  $x_C$  en fonction de  $X$  est donné par la FIGURE 5.7f. Il s'avère cependant plus important pour le monocanal, compte tenu de la plus faible concentration en C18:1 *cis*.

Pour discriminer les différents effets possibles expliquant les différences de sélectivité en réacteur autoclave et en monocanal catalytique et pour valider le modèle d'hydrogénation sélective développé pour le dernier cas, ces résultats expérimentaux seront donc comparés aux prédictions du modèle CFD. Les résultats de ce dernier sont d'abord examinés spécifiquement dans le paragraphe qui suit.

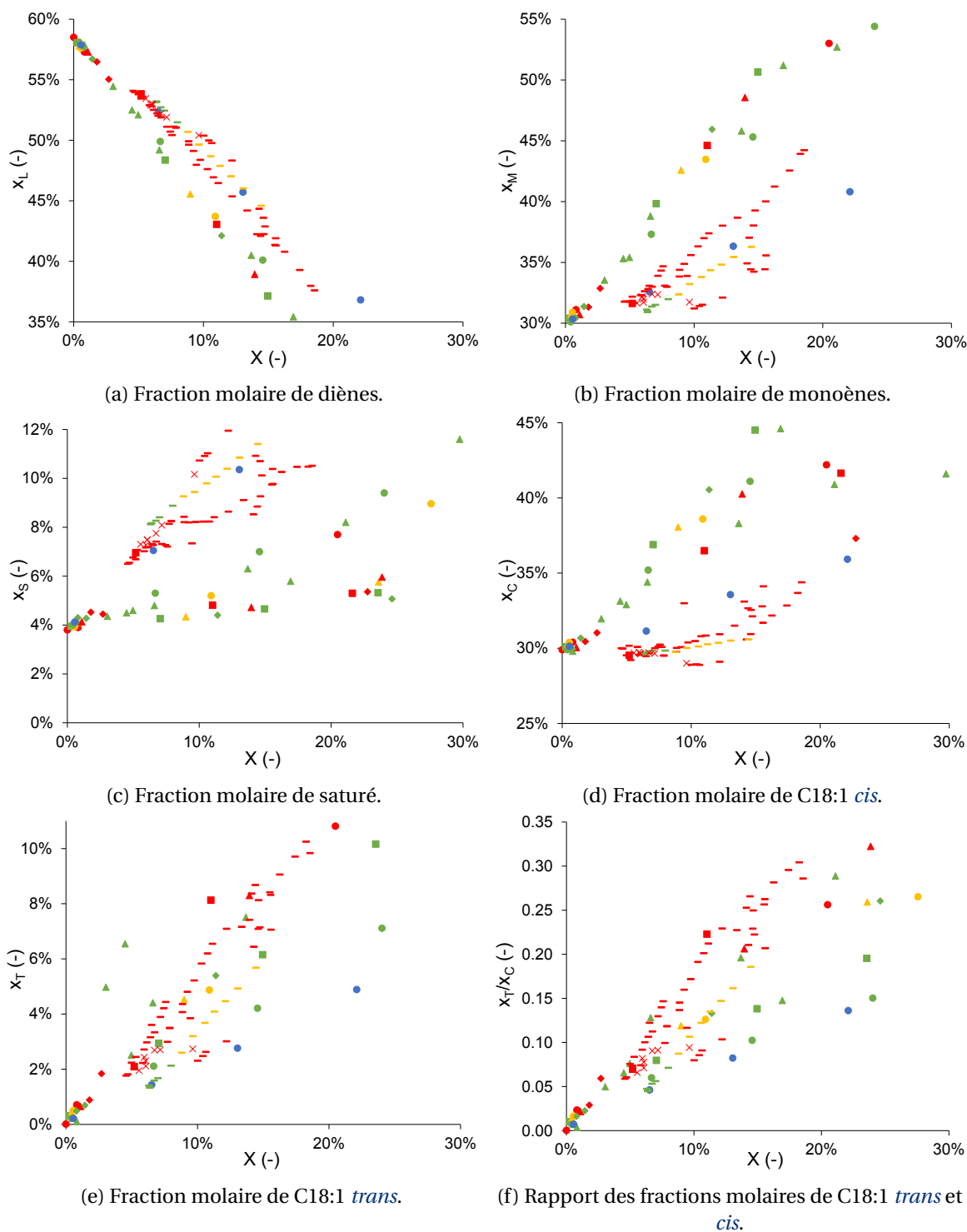


FIGURE 5.7 – Comparaison entre les hydrogénations réalisées en autoclave et en monocanal : fraction molaire des différents acides gras (a-e) et rapport des fractions des C18:1 *cis* et *trans* (f) en fonction du degré de saturation de l'huile (X) : 60°C (bleu), 80°C (vert), 120°C (orange), 160°C (rouge); 2 bar (◆, autoclave), 6 bar (■, autoclave), 10 bar (×, monocanal), 12,5 bar (▲, autoclave), 21 bar (–, monocanal), 31 bar (●, autoclave).

## 5.2 Simulation CFD des hydrogénations en réacteur monocanal

L'objectif de cette partie est de mettre en place un modèle CFD permettant la simulation de l'hydrogénation de l'huile de tournesol en monocanal. Les résultats sont établis dans les mêmes conditions opératoires que celles des expériences précédemment présentées, et par la suite ils sont comparés à ces dernières. Il sera ainsi possible de valider ou non cette approche numérique et d'élargir son application.

Pour ce faire, les différents modèles développés tout au long de ce travail sont regroupés pour former un unique modèle CFD « complet », résolu à l'aide du logiciel COMSOL MULTIPHYSICS®. L'approche de la *cellule unitaire* isotherme, couplée au modèle de viscosité du CHAPITRE 2, est reprise comme présentée dans le CHAPITRE 4. À noter, que contrairement à ce dernier chapitre, le sens d'écoulement est descendant ce qui affectera le signe de la vitesse de défilement à la paroi et de la pression entre la frontière supérieure et inférieure de la cellule. Le modèle cinétique retenu dans le CHAPITRE 3 est, de plus, implémenté.

### 5.2.1 Calculs préliminaires

La méthodologie permettant la mise en œuvre de l'approche de *cellule unitaire* dans le cadre de l'hydrogénation des huiles végétales en réacteur de type monolithe-échangeur a été détaillée de façon exhaustive dans le CHAPITRE 4.

Dans ce paragraphe, différents cas sont simulés selon les conditions opératoires disponibles dans le TABLEAU 5.1. À l'instar de la PARTIE 4.2, les propriétés physico-chimiques évoluent avec le degré de saturation de l'huile et sont déduites des expressions établies au CHAPITRE 2 en ce qui concerne la viscosité et les diffusivités de H<sub>2</sub> et des TAG pour l'huile de tournesol raffinée. La masse volumique et la tension de surface sont quant à elles supposées invariantes et données par les ÉQUATIONS (4.9) et (4.2).

Dans les cas d'études de la PARTIE 4.2, la vitesse superficielle du liquide,  $u_{LS}$ , et la rétention de gaz à l'entrée,  $\epsilon_{G,0}$ , étaient fixées. Ici, ne sont connues que les vitesses superficielles à l'entrée du réacteur, à savoir  $u_{LS}$  et  $u_{GS,0}$ . Afin de retrouver  $\epsilon_{G,0}$ , donnée indispensable pour obtenir la géométrie de la cellule unitaire, la vitesse de bulle en entrée,  $U_{B,0}$ , est déduite de la vitesse diphasique,  $U_{TP0}$ , et de la corrélation de BRETHERTON [1961], dont les expressions sont rappelées ÉQUATIONS (5.1) et (5.2).  $\epsilon_{G,0}$  est finalement calculée grâce à l'ÉQUATION (5.3).

$$U_{TP0} = u_{GS,0} + u_{LS} \quad (5.1)$$

$$\frac{U_{B,0} - U_{TP0}}{U_{B,0}} = 1,29 \times (3Ca_0)^{2/3} \quad (5.2)$$

$$u_{GS,0} = \epsilon_{G,0} U_{B,0} \quad (5.3)$$

Où  $Ca_0 = \frac{\mu_{L,0} U_{B,0}}{\sigma_L}$ .

À partir des conditions opératoires des hydrogénations réalisées (cf. TABLEAU 5.1), il est alors possible de déterminer les différents paramètres d'entrée indispensables à la mise en œuvre du modèle CFD complet (voir le TABLEAU 5.3). Compte tenu des faibles avancements obtenus lors des essais dont l'alimentation était en partie composée d'huile végétale hydrogénée, la simulation numérique de ces derniers n'est pas réalisée.

On peut constater que le nombre capillaire en entrée,  $Ca_0$ , est supérieur à  $10^{-3}$ . Pour rappel, l'hypothèse d'une bulle de forme idéale, c'est-à-dire composée d'un corps cylindrique et de deux hémisphères à ses extrémités, n'est *a priori* valide que pour  $Ca < 10^{-3}$ . Le travail de [DURÁN MARTÍNEZ, 2017] a néanmoins montré que l'erreur sur le flux de transfert gaz-liquide entre une bulle de forme idéale et une bulle de forme « réaliste » était de 19% pour  $Ca$  égal à  $4 \times 10^{-3}$ . Lors des cas d'études de la PARTIE 4.2, il a, par ailleurs, été vu que c'est le transfert des TAG au niveau du catalyseur qui devient rapidement limitant. Par conséquent, l'écart sur le flux de transfert gaz-liquide

TABEAU 5.3 – Propriétés, vitesses et rétention gaz initiales déduites des conditions opératoires des essais en unité pilote

T (°C)	P (bar)	$\mu_{L,0}$ (mPa·s)	$\sigma_L$ (mN·m <sup>-1</sup> )	$\rho_L$ (kg·m <sup>-3</sup> )	$U_{TP,0}$ (m·s <sup>-1</sup> )	$U_{B,0}$ (m·s <sup>-1</sup> )	$\epsilon_{G,0}$ (%)	$Ca_0$ (-)
160	21	2,79	19,6	826	$6,31 \times 10^{-2}$	$7,22 \times 10^{-2}$	64,1	$1,0 \times 10^{-2}$
160	10	2,79	19,6	826	$7,41 \times 10^{-2}$	$8,63 \times 10^{-2}$	66,4	$1,2 \times 10^{-2}$
120	21	4,85	23,6	853	$3,56 \times 10^{-2}$	$3,99 \times 10^{-2}$	62,0	$8,2 \times 10^{-3}$
80	21	9,95	27,7	879	$1,88 \times 10^{-2}$	$2,09 \times 10^{-2}$	64,5	$7,5 \times 10^{-3}$

introduit par la forme de la bulle devrait avoir peu d'effet. Une forme idéale est alors considérée pour les cas à suivre.

La corrélation de AUSSILLOUS et QUÉRÉ [2000] – rappelée ÉQUATION (5.4) – donne l'épaisseur du film de lubrification,  $\delta_f$ . Il a été vu PARTIE 1.2.3.1 que cette équation est toujours valide pour  $Ca < 0,03$  [KURIMOTO et collab., 2018]. Les valeurs de  $\delta_f$  sont disponibles TABLEAU 5.4. Pour rappel, la géométrie étant invariante durant la résolution,  $\delta_f$  reste elle aussi constante.

$$\frac{\delta_f}{R_C} = \frac{1,34 Ca_0^{2/3}}{1 + 1,34(2,5) Ca_0^{2/3}} \quad (5.4)$$

Seule la longueur de cellule unitaire,  $L_{UC}$ , est manquante pour obtenir la géométrie complète du domaine de calcul. Cette longueur ne peut *a priori* pas être déduite directement d'après les raisons invoquées au CHAPITRE 4 (dépendance aux débits des phases, à la technologie de mise en contact, à la tension de surface, à la mouillabilité des parois *et cetera*). Elle est alors choisie arbitrairement d'après l'ordre de grandeur observé en milieu visqueux au laboratoire [BUTLER et collab., 2018] :  $L_{UC}$  est ainsi fixée à 40 mm. L'influence de cette longueur sur les résultats sera néanmoins examinée pour le cas à 160°C et 21 bar en fixant également  $L_{UC}$  à 20 mm.

La longueur de film,  $L_f$ , est alors directement déduite pour  $L_{UC}$ ,  $\delta_f$  et  $\epsilon_{G,0}$  donnés. Les paramètres de la géométrie associée à chaque jeu de conditions opératoires sont fournis dans le TABLEAU 5.4.

Concernant le maillage, la stratégie vue PARTIE 4.1.4.4 est conservée. Elle consiste à choisir un maillage de quadrangles structurés pour les zones de bouchons liquides et film de lubrification, et un maillage constitué de triangles libres autour des calottes de la bulle. Dans la PARTIE 4.2, le maillage sélectionné pour les cas d'études préliminaires comportait 433 533 mailles. Ces cas d'études considéraient seulement deux espèces : les C18:2 et C18:1 (les C18:0 étant déduits par bilan matière local). Ici, les isomères *cis/trans* de l'AGM sont de plus distingués, conduisant à résoudre le champ de concentration d'une espèce supplémentaire. Le nombre de mailles doit donc être ajusté pour ne pas dépasser les capacités en mémoire vive de la machine de calcul. Par ailleurs, l'étude préliminaire du CHAPITRE 4 a montré que l'influence du nombre de mailles sur la longueur finale de canal ( $z_f$ ) nécessaire à l'obtention d'un avancement donné était modeste au-delà de 100 000 mailles, et ce pour un domaine de calcul de taille comparable (voir FIGURE 4.2).

Compte tenu de ces remarques, le nombre de mailles des études à suivre a été réduit à environ 266 000 (voir TABLEAU 5.4). Ce nombre reste néanmoins très largement supérieur à celui de DURÁN MARTÍNEZ [2017] qui avait fait une étude similaire pour l'hydrogénation de l' $\alpha$ -pinène avec 36 698 mailles.

TABLEAU 5.4 – Caractéristiques géométriques et nombre de mailles des simulations CFD

CAS	Expériences associées	T (°C)	P (bar)	$d_C$ (mm)	$L_{UC}$ (mm)	$L_f$ (mm)	$\delta_f$ ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de mailles
	MT1-C1							
1a	MT1-C2-E1	160	21	2	40	27,4	55	265 896
	MT2-C3-E1 et E4							
1b	<i>Idem</i> au CAS 1a	160	21	2	20	13,1	55	265 968
2	MT2-C3-E2	120	21	2	40	26,1	48	266 298
3	MT2-C3-E3	80	21	2	40	27,1	46	265 976
4	MT2-C3-E5	160	10	2	40	28,8	60	265 966

## 5.2.2 Schéma réactionnel considéré

Le modèle cinétique retenu au CHAPITRE 3, c'est-à-dire correspondant à un mécanisme de type HORIUTI-POLANYI avec adsorption dissociative de l'hydrogène, est considéré ici. Le schéma réactionnel est appelé FIGURE 5.8.

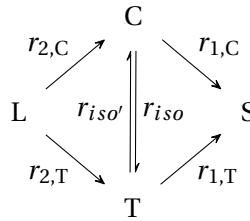


FIGURE 5.8 – Schéma réactionnel du modèle cinétique simplifié.

Les vitesses de production/consommation des C18:2 (L), C18:1 *cis* (C), C18:1 *trans* (T) et C18:0 (S) sont alors données par les ÉQUATIONS (5.5) à (5.8). Celle de l'hydrogène est déduite de l'ÉQUATION (5.9).

$$r_L = -(r_{2,C} + r_{2,T}) \quad (5.5)$$

$$r_C = r_{2,C} - r_{iso} + r_{iso'} - r_{1,C} \quad (5.6)$$

$$r_T = r_{2,T} + r_{iso} - r_{iso'} - r_{1,T} \quad (5.7)$$

$$r_S = r_{1,C} + r_{1,T} \quad (5.8)$$

$$r_{H_2} = -(r_{2,C} + r_{2,T} + r_{1,C} + r_{1,T}) \quad (5.9)$$

Compte tenu de la désactivation du catalyseur constatée lors des essais sur l'unité pilote, un coefficient  $\alpha$  est introduit afin de pondérer, de concert, l'ensemble des vitesses de réaction. Ainsi, plus  $\alpha$  est petit et moins le catalyseur est actif. Une valeur de  $\alpha$  égale à 1 donne donc des vitesses de production/consommation identiques à celles observées en autoclave.

Les expressions des vitesses  $r_{2,C}$  à  $r_{iso'}$  sont alors fournies par les ÉQUATIONS (5.10) à (5.15).

$$r_{2,C} = \alpha \frac{\phi}{1 + \phi} \kappa_2 \theta_L \theta_H \quad (5.10)$$

$$r_{2,T} = \alpha \frac{1}{1 + \phi} \kappa_2 \theta_L \theta_H \quad (5.11)$$

$$r_{1,C} = \alpha \kappa_1 \theta_C \theta_H \quad (5.12)$$

$$r_{1,T} = \alpha \kappa_1 \theta_T \theta_H \quad (5.13)$$

$$r_{iso} = \alpha \kappa_{iso} \theta_C (1 - \theta_H) \quad (5.14)$$

$$r_{iso'} = \alpha \frac{\kappa_{iso}}{\kappa_{iso'}} \theta_T (1 - \theta_H) \quad (5.15)$$

Les fractions de recouvrement de l'hydrogène et des acides gras insaturés sont données par les ÉQUATIONS (5.16) à (5.19), avec  $K_M$  égale à  $1 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$$\theta_H = \frac{\sqrt{K_H C_{H_2}}}{1 + \sqrt{K_H C_{H_2}}} \quad (5.16)$$

$$\theta_L = \frac{2K_M C_L}{1 + 2K_M C_L + K_M (C_C + C_T)} \quad (5.17)$$

$$\theta_C = \frac{K_M C_C}{1 + 2K_M C_L + K_M (C_C + C_T)} \quad (5.18)$$

$$\theta_T = \frac{K_M C_T}{1 + 2K_M C_L + K_M (C_C + C_T)} \quad (5.19)$$

Les constantes cinétiques  $\kappa_i$  (et constante d'adsorption  $K_H$ ) suivent une loi d'ARRHENIUS (et respectivement de VAN 'T HOFF) selon l'ÉQUATION (5.20), avec  $T_{réf}$  égale à 373 K.

$$\kappa_i = \kappa_{i,0} e^{-\frac{E a_i}{R T_{réf}} \frac{T_{réf} - T}{T}} \quad (5.20)$$

Finalement les constantes cinétiques obtenues lors de l'identification paramétrique du CHAPITRE 3 sont rappelées TABLEAU 5.5.

TABLEAU 5.5 – Paramètres du modèle cinétique considéré

Paramètre	Valeur	Unité
$\kappa_{2,0}$	17,26	$\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{Pd}}^{-1}$
$E a_2$	20,82	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\kappa_{1,0}$	1,29	$\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{Pd}}^{-1}$
$E a_1$	3,43	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$K_{H,0}$	$9,38 \times 10^{-4}$	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_H$	11,87	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\kappa_{iso,0}$	1,01	$\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{Pd}}^{-1}$
$E a_1$	37,11	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$K_{iso}$	1,26	-
$\phi$	4,49	-

### 5.2.3 Modélisation mathématique

Les équations résolues et les conditions aux limites sont identiques à celles présentées PARTIE 4.1. Elles sont rappelées brièvement ci-dessous.

Cependant, la condition en entrée de réacteur concernant la concentration en hydrogène dissous est distincte de celle des cas d'études de la PARTIE 4.2 du fait d'une présaturation partielle dans l'un des monotubes de préchauffage et elle est abordée ci-après.

### 5.2.3.1 Équations des physiques

L'obtention des champs des vitesses et de pression passe par la résolution des équations de NAVIER-STOKES pour un fluide incompressible (voir ÉQUATIONS (5.21) et (5.22)).

— Équation de continuité

$$\nabla \cdot (\rho_L \mathbf{u}) = 0 \quad (5.21)$$

— Équation de conservation de la quantité de mouvement

$$\frac{\partial \rho_L \mathbf{u}}{\partial t} + \rho_L (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla P + \nabla \cdot [\mu_L (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T)] + \rho_L \mathbf{g} \quad (5.22)$$

La viscosité  $\mu_L$  est déduite localement à partir du modèle du CHAPITRE 2 (voir ÉQUATION (5.23), où  $X$  est le degré de saturation et  $K'_i$  pour  $i = [0; 1; 2]$  sont des constantes à une température donnée.

$$\ln \mu_L = K'_0 + K'_1 X + K'_2 X^2 \quad (5.23)$$

De façon équivalente, le transport de matière pour  $H_2$  et les acides gras – transportés sous forme de TAG – suit l'équation de diffusion-convection correspondant à l'ÉQUATION (5.24). Pour rappel, la concentration de C18:0 n'est pas résolue par cette équation, mais elle est déduite d'un bilan matière local connaissant la concentration des autres acides gras.

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{j-huile} \nabla c_j) + \mathbf{u} \cdot \nabla c_j = 0 \quad (5.24)$$

La diffusivité  $D_{j-huile}$  est obtenue par des corrélations – elles aussi développées dans le CHAPITRE 2 : ÉQUATION (5.25) ou ÉQUATION (5.26). À l'instar de la viscosité, les diffusivités de  $H_2$  et des TAG sont calculées localement.

$$D_{H_2-huile} = \frac{1,858 \times 10^{-15} (\Theta M_{huile})^{0,5} T}{\mu_L^{n_1} V_A^{0,6}} \quad (5.25)$$

$$D_{TAG-huile} = \frac{AT}{\mu_L^{n_2}} \quad (5.26)$$

Pour ces deux équations, la viscosité doit être en  $\text{Pa} \cdot \text{s}$  et la température en K. Les paramètres  $\Theta$  et  $n_1$  valent respectivement 42 et 0,4 pour  $D_{H_2-huile}$ . Ceux de  $D_{TAG-huile}$ ,  $A$  et  $n_2$ , sont égaux à  $7,72 \times 10^{-16}$  (SI) et 1,2.

### 5.2.3.2 Conditions aux limites

Concernant l'hydrodynamique, l'écoulement est ici descendant. La vitesse de défilement de la paroi est alors imposée et égale à  $U_B$ . Cette vitesse est mise à jour durant la résolution selon l'équation de BRETHERTON [1961] (ÉQUATION (5.2)) et l'évaluation implicite de  $\epsilon_G$ . Cette dernière est déduite de l'intégration au cours du temps de la quantité de matière ayant quitté la bulle.

Une condition de glissement parfait est établie à l'interface gaz-liquide, du fait de la grande différence de viscosité entre l'hydrogène et l'huile végétale.

Le même profil de vitesse est imposé aux frontières inférieure et supérieure de la cellule unitaire grâce à une condition de périodicité. La différence de pression entre ces frontières,  $\Delta P$ , est fixée à une valeur déterminée par la méthode dite de la *cellule ouverte* proposée par DURÁN MARTÍNEZ et collab. [2016]. La pertinence de ce choix a été discutée dans le CHAPITRE 4.

Pour le transport de matière, la concentration en hydrogène dissous est supposée être à l'équilibre thermodynamique à l'interface gaz-liquide. Cette concentration,  $c_{H_2}^*$ , qui ne dépend que de la pression et de la température, est donc constante durant la résolution. Toujours à cette interface, un flux nul est imposé pour les acides gras (non volatils).

De même que pour l'hydrodynamique, une condition de périodicité est appliquée pour le transport de matière entre les frontières supérieure et inférieure de la cellule unitaire. Cette condition impose alors un même profil de concentration à ces deux frontières pour les différentes espèces.

À la paroi, siège des réactions, une condition de flux est imposée pour chaque espèce suivant leur vitesse de réaction respective, déduite des ÉQUATIONS (5.5) à (5.9) utilisant les concentrations locales à la paroi.

Pour ce faire, les propriétés du *washcoat* doivent être fixées. Son épaisseur,  $\delta_c$ , est cependant inconnue. Un ordre de grandeur est alors choisi sur la base de la thèse de DURÁN MARTÍNEZ [2017]. La masse volumique du catalyseur,  $\rho_s$ , est déduite de la masse volumique de l'alumine ( $3\,000\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et de la porosité du catalyseur,  $\epsilon_p$ , égale à 75%, données toujours tirées des travaux de DURÁN MARTÍNEZ [2017]. Enfin, la fraction massique en palladium,  $w_{Pd}$ , est supposée égale à celle mesurée pour le catalyseur en poudre réalisé dans les mêmes conditions et par la même équipe (cf. CHAPITRE 3). Le TABLEAU 5.6 rassemble ainsi les caractéristiques du *washcoat*.

TABLEAU 5.6 – Caractéristiques du dépôt catalytique considérées pour les simulations CFD

$\delta_c$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho_s$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$w_{Pd}$ (%-mass)
10	750	0,7

Le flux molaire local associé à chaque espèce est donc donnée par l'ÉQUATION (5.27).

$$\phi_{p,j} = r_j \delta_c \rho_s w_{Pd} \quad (5.27)$$

Le coefficient d'ajustement  $\alpha$ , introduit dans les ÉQUATIONS (5.10) à (5.15) pour tenir compte de la perte d'activité du catalyseur, a donc le même effet qu'une variation de l'un ou l'autre des facteurs du produit  $\delta_c \rho_s w_{Pd}$ .

### 5.2.3.3 Conditions en entrée de réacteur et conditions d'arrêt

Dans les études préliminaires de la PARTIE 4.2, le champ de concentration de l'hydrogène dissous était uniforme en entrée de réacteur et égal à la concentration à saturation. Ici, un champ de concentration « réaliste » est considéré initialement.

Dans cette optique, l'hydrodynamique et le champ de concentration de  $\text{H}_2$  sont résolus sur une longueur  $L_{MT}$  de canal (20 cm), soit la longueur du deuxième monotube de préchauffage (MT-P2, voir PI&D FIGURE 5.2). En effet, la mise en contact entre l'huile et l'hydrogène s'effectue juste en amont de ce monotube avant que le mélange n'arrive à l'entrée des deux monotubes catalytiques agencés en série. Ce monotube de préchauffage est identique aux deux monotubes suivants, à la différence près qu'il ne comporte pas de dépôt catalytique.

L'écoulement est ainsi dans un premier temps résolu en régime permanent en considérant les conditions d'entrée du modèle :  $U_B$  fixée à  $U_{B,0}$  à la paroi et  $\mu_L$  égale à  $\mu_{L,0}$ . Il s'en suit une résolution instationnaire du champ de concentration de l'hydrogène sans réaction à la paroi. Le champ obtenu pour un temps,  $t_p$ , égal à  $L_{MT}/U_{TB,0}$  – soit le temps nécessaire pour que la cellule unitaire parcourt  $L_{MT}$  – sert alors d'initialisation aux tronçons suivants.

Concernant les acides gras, leur champ de concentration est considéré initialement comme uniforme et est déduit des fractions molaires présentées TABLEAU 5.7 (elles-mêmes obtenues d'après le TABLEAU 3.1). Pour rappel, les essais ayant pour alimentation un mélange d'huile hydrogénée et non hydrogénée (MT1-C2-E2 et MT1-C2-E3) ne sont pas simulés.



TABLEAU 5.7 – Composition initiale de l'huile considérée pour les simulations CFD

Fraction molaire (%-mol)	
$x_{L,0}$	58,47
$x_{C,0}$	30,05
$x_{T,0}$	0,01
$x_{S,0}$	3,77

Enfin, les études sont réalisées en deux temps. Une première résolution est faite jusqu'à ce que la position de la cellule unitaire,  $z$ , atteigne 40 cm, soit la longueur totale de canal catalytique présente sur l'unité pilote. Une deuxième étape extrapole les résultats pour des longueurs supérieures à 40 cm jusqu'à ce que le critère d'arrêt  $\epsilon_G = \epsilon_{G,mini}$  soit atteint – soit la position dans le canal où la bulle atteindrait théoriquement la forme d'une sphère. Il doit être noté que dans le cadre des études menées dans ce travail, le critère d'arrêt  $\epsilon_G = \epsilon_{G,mini}$  n'est jamais atteint pour  $z < 40$  cm.

Les compositions obtenues expérimentalement sont évidemment comparées aux compositions du modèle CFD calculées à  $z = 40$  cm.

## 5.2.4 Déroulement des simulations

Cinq cas ont été déterminés dans le TABLEAU 5.4. Chacun de ces cas est lié à des conditions opératoires bien définies (voir TABLEAUX 5.1 et 5.3).

Afin d'évaluer l'effet de l'activité du catalyseur, différentes simulations sont réalisées pour une ou plusieurs valeurs de  $\alpha$  par cas. Un total de neuf résolutions ont ainsi été réalisées et sont récapitulées TABLEAU 5.8.

TABLEAU 5.8 – Listes de simulations réalisées

CAS	Expériences associées	T (°C)	P (bar)	$U_{B,0}$ ( $m \cdot s^{-1}$ )	$\epsilon_{G,0}$ (%)	$L_{UC}$ (mm)	$\alpha$ (-)
	MT1-C1						1
1a	MT1-C2-E1 MT2-C3-E1 et E4	160	21	$7,22 \times 10^{-2}$	64,1	40	0,5 0,2 0,1
1b	<i>Idem</i> au CAS 1a	160	21	$7,22 \times 10^{-2}$	64,1	20	0,2
2	MT2-C3-E2	120	21	$3,99 \times 10^{-2}$	62,0	40	0,2
3	MT2-C3-E3	80	21	$2,09 \times 10^{-2}$	64,5	40	0,2 0,1
4	MT2-C3-E5	160	10	$8,63 \times 10^{-2}$	66,4	40	0,1

## 5.2.5 Résultats des simulations

### 5.2.5.1 Initialisation des études

Les calculs préliminaires permettant notamment d'obtenir  $\Delta P$  et le champ d'hydrogène dissous en entrée de réacteur sont examinés ci-après. Ces résultats sont propres à chaque cas, indépendamment des valeurs de  $\alpha$  puisque qu'aucune réaction n'est encore considérée à ce stade.

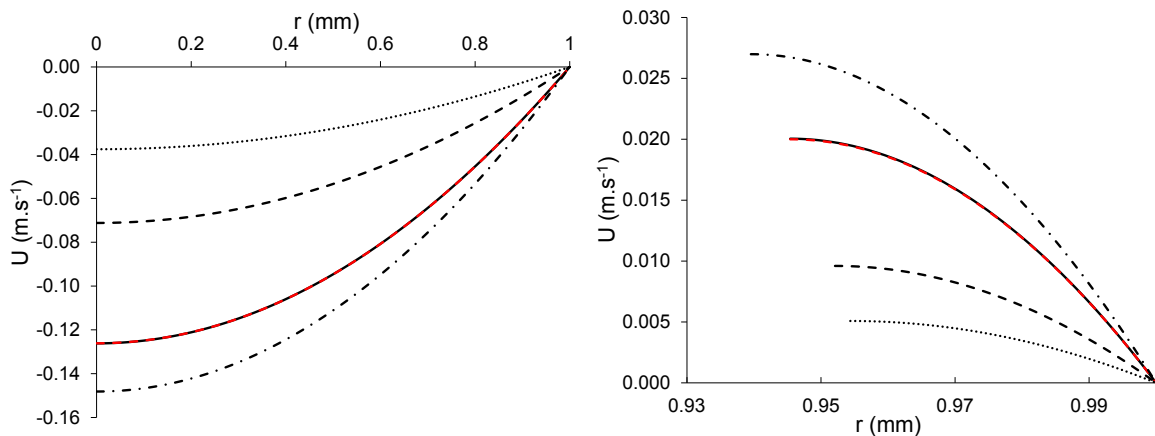
Les valeurs de  $\Delta P$  déterminées pour les différents cas simulés sont données dans le TABLEAU 5.9. Elles apparaissent significativement plus élevées que celle obtenue dans la PARTIE 4.2 – égale

à  $-400$  Pa, la différence de signe ayant pour origine un sens d'écoulement inverse. En effet, dans les cas présentés ici les vitesses  $U_{TP0}$  et donc, les valeurs de  $U_{B,0}$  et  $Ca_0$  – disponibles TABLEAU 5.3 – sont sensiblement plus grandes que celles du chapitre précédent.

Ces valeurs de  $Ca_0$  impliquent un rapport  $\delta_f/R_C$  – via l'ÉQUATION (5.4) – et une différence relative entre  $U_{B,0}$  et  $U_{TP0}$  – via l'ÉQUATION (5.2) – importants. Cette différence de vitesse a pour conséquence d'inverser le profil de vitesse dans le film de lubrification, comme montré par les FIGURES 5.9a et 5.9b. Ceci avait déjà été constaté et discuté dans la PARTIE 4.2.

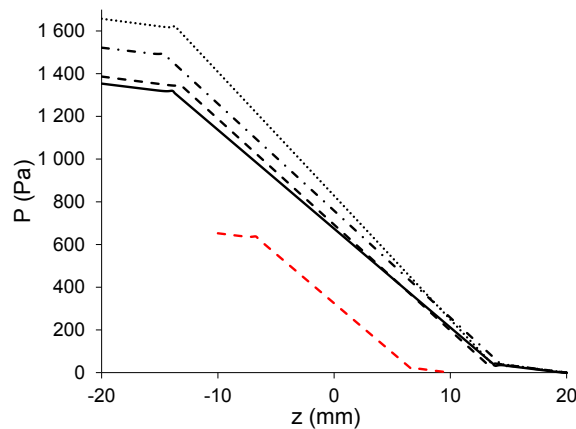
De même, les cas dont les vitesses  $U_{TP0}$  sont les plus importantes exhibent les taux de cisaillement les plus élevés dans le film. Ces cas ne conduisent cependant pas nécessairement aux valeurs de  $\Delta P$  les plus grandes (voir FIGURE 5.9c), chaque géométrie de chaque cas ayant une longueur de film propre, et parfois une température et donc une viscosité distincte.

Il est aussi intéressant de noter que les CAS 1a et 1b (qui ne diffèrent que par la longueur  $L_{UC}$ ) donnent précisément les mêmes profils de vitesse dans les bouchons liquides et dans le film (voir FIGURES 5.9a et 5.9b).



(a) Profil de vitesse axial à mi-bouchon dans le référentiel du laboratoire.

(b) Profil de vitesse axial à mi-film dans le référentiel du laboratoire.



(c) Évolution axiale de la pression relative (frontière supérieure de la cellule unitaire fixée à 0 Pa).

FIGURE 5.9 – Profils de vitesse et de pression au sein des différentes cellules unitaires : CAS 1a (160°C - 21 bar -  $L_{UC} = 40$  mm, —), 1b (160°C - 21 bar -  $L_{UC} = 20$  mm, - -), 2 (120°C - 21 bar -  $L_{UC} = 40$  mm, ···), 3 (80°C - 21 bar -  $L_{UC} = 40$  mm, - · -), 4 (160°C - 10 bar -  $L_{UC} = 40$  mm, - · -).

Le champ de concentration initiale en  $H_2$  est représenté sur les FIGURES 5.10a et 5.10b pour les conditions relatives aux CAS 1a et 3 respectivement (voir FIGURE A.8 pour les autres cas). Ces champs ont été obtenus pour des temps de passage,  $t_p$  (pour rappel égal à  $L_{MT}/U_{TP0}$ ), donnés dans le TABLEAU 5.9.

Pour le CAS 1a,  $t_p$  étant relativement court mais à l'inverse  $U_{TP0}$  grand, le centre des bouchons, le voisinage immédiat des calottes et le film de lubrification sont saturés en premier. La concentration en hydrogène au centre du vortex de recirculation reste, quant à elle, faible.

Dans le CAS 3, le temps de passage est près de trois fois plus important. La contribution de la convection est néanmoins réduite à cause des vitesses superficielles plus faibles. Une différence nette est alors constatée entre les champs de concentration obtenus au niveau du nez et du culot de la bulle. Le temps caractéristique de recirculation dans les bouchons étant significativement plus long dans ce cas, le centre du capillaire est très concentré tandis que les films sont moins saturés au niveau du nez de bulle (sens de circulation anti-horaire, vecteurs vitesses allant de la paroi vers le centre du canal). À l'inverse, au niveau du culot de la bulle, la concentration en proche paroi est élevée du fait du passage de la bulle et le centre du capillaire est, quant à lui, significativement moins concentré en soluté (vecteurs vitesses allant du centre du canal vers la paroi). Finalement, le temps de passage plus long permet à la diffusion de transporter la matière vers le centre des vortex, surtout au niveau du nez de la bulle. Ainsi, à faibles vitesses superficielles, le transport de matière gaz-liquide n'est pas principalement contrôlé par la convection puis par la diffusion, comme le proposait YANG et collab. [2017], mais bien par les deux phénomènes simultanément.

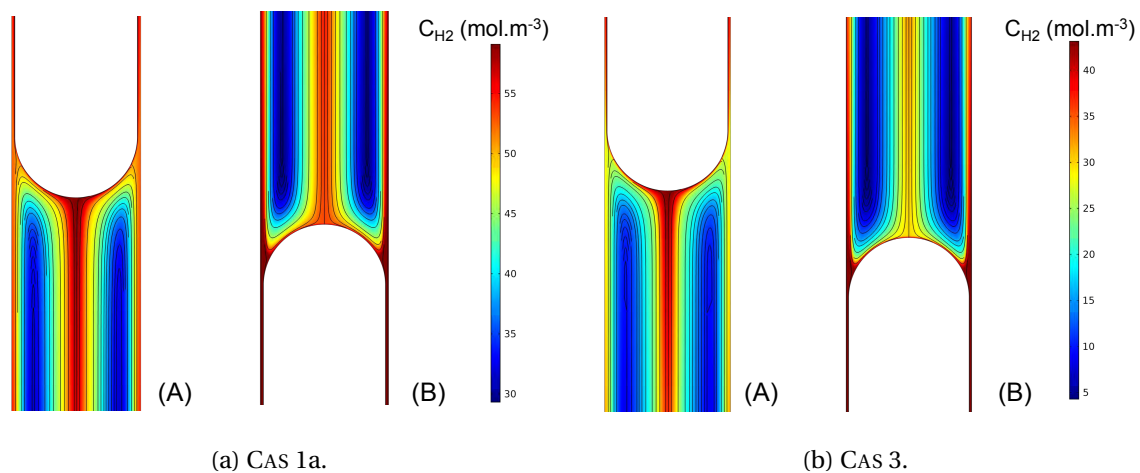


FIGURE 5.10 – Champs de concentration en  $H_2$  et lignes de courant au niveau du nez (A) et du culot (B) de la bulle en entrée des monotubes catalytiques pour différentes conditions opératoires.

La saturation relative du liquide en  $H_2$  – donnée par le rapport de la concentration moyenne d'hydrogène dans le liquide (tout le volume de liquide contenu dans la cellule unitaire) et de la concentration à saturation,  $C_{H_2, moy}/C_{H_2}^*$  – est légèrement supérieure pour les conditions du CAS 3 comparée à celles du CAS 1a. Cependant, toutes les concentrations relatives sont comprises dans un intervalle relativement restreint (entre 72 et 83%) malgré des conditions opératoires très différentes entre chaque cas.

Enfin, il est intéressant de noter que le raccourcissement de  $L_{UC}$  (voir CAS 1a et 1b) augmente sensiblement la saturation relative du liquide en entrée de réacteur (83 contre 76% à la valeur nominale de  $L_{UC}$ ). Le transfert gaz-liquide est donc plus efficace pour des bouchons liquides courts, ce qui correspond à ce qui est admis dans la littérature [BUTLER et collab., 2018].

### 5.2.5.2 Présentation et discussion des résultats

Sur la base de ces initialisations, le modèle CFD est appliqué aux cas présentés dans le TABLEAU 5.8. Les compositions, avancements, temps de passage et autres résultats obtenus pour  $z = 40$  cm, soit la longueur du tronçon actif sur l'unité pilote, et pour  $z = z_f$ , soit la longueur de canal lorsque le critère d'arrêt  $\epsilon_G = \epsilon_{G, mini}$  est atteint, sont donnés par les TABLEAUX 5.10 et 5.11 respectivement.

**Résultats obtenus pour  $z = 40$  cm** En ce qui concerne les résultats obtenus sur les quarante premiers centimètres, à  $\alpha$  et pression équivalentes, l'avancement est d'autant plus important que

TABLEAU 5.9 – Caractéristiques hydrodynamiques et concentration moyenne de H<sub>2</sub> calculées sur le tronçon préliminaire de mélange

CAS	$\Delta P$ (Pa)	$t_p$ (s)	$c_{H_2}^*$ (mol · m <sup>-3</sup> )	$C_{H_2, moy} / c_{H_2}^*$ (%)
1a	1 355	3,2	59,1	76
1b	653	3,2	59,1	83
2	1 387	5,6	51,3	76
3	1 657	10,7	43,1	82
4	1 522	2,7	28,1	72

TABLEAU 5.10 – Résultats des simulations numériques pour  $z = 40$  cm

CAS	$\alpha$ (-)	$t_{p, z=40 \text{ cm}}$ (s)	$x_L$ (%-mol)	$x_C$ (%-mol)	$x_T$ (%-mol)	$x_S$ (%-mol)	$X$ (%)
1a	1	9,9	41,1	28,0	8,9	14,3	19,1
	0,5	9,4	41,3	29,8	10,5	10,8	16,5
	0,2	8,9	42,2	32,1	11,1	6,9	13,3
	0,1	8,5	43,5	33,8	9,8	5,2	11,2
1b	0,2	9,0	41,8	32,2	11,3	7,2	13,7
2	0,2	14,2	44,9	31,8	8,2	7,5	11,9
3	0,2	26,9	46,1	31,4	5,9	9,0	12,0
	0,1	25,4	47,6	33,7	5,0	6,1	9,0
4	0,1	8,2	47,1	32,4	8,9	4,1	8,0

TABLEAU 5.11 – Résultats des simulations numériques pour  $z = z_f$

CAS	$\alpha$ (-)	$\epsilon_{G, mini}$ (%)	$t_{p, z_f}$ (s)	$z_f$ (cm)	$x_L$ (%-mol)	$x_C$ (%-mol)	$x_T$ (%-mol)	$x_S$ (%-mol)	$X_f$ (%)
1a	1	7,3	13,5	48	38,8	25,8	7,6	20,2	24,6
	0,5	7,3	16,3	56	37,2	27,0	9,7	18,5	24,5
	0,2	7,3	23,3	76	34,3	29,4	13,5	15,2	24,2
	0,1	7,3	32,1	102	31,8	31,7	16,5	12,4	24,1
1b	0,2	13,6	20,5	70	34,7	30,1	13,8	13,8	23,1
2	0,2	7,0	41,1	83	37,5	28,0	9,3	17,5	23,7
3	0,2	7,5	88,3	93	38,0	24,5	4,6	25,3	28,6
	0,1	7,5	134,5	139	35,0	27,4	8,0	22,0	28,4
4	0,1	8,6	14,4	55	40,7	33,4	13,5	4,8	12,8

la température est élevée même si des conditions d'écoulement différentes (et donc des temps de contact différents du liquide avec la paroi catalytique) ont été appliqués pour ces différents cas (voir CAS 1a, 2 et 3 pour  $\alpha = 0, 2$ ). Par ailleurs, les simulations associées aux CAS 1a et 4 pour  $\alpha$  égal à 0,1 ont été réalisées à la même température et des vitesses superficielles proches, mais pour des pressions distinctes (21 et 10 bar respectivement) ayant pour effet de faire chuter l'avancement de 11,2 à 8% (en accord avec les tendances de la cinétique d'hydrogénation).

Comme attendu, une réduction de l'activité du catalyseur (au travers du coefficient  $\alpha$ ) diminue le taux d'hydrogénation, mais de façon très modérée (vitesse apparente moyenne réduite à peine d'un facteur 2 pour  $\alpha = 0, 1$ ), indiquant la présence de fortes limitations au transfert externe. Par ailleurs, pour un cas donné, le temps de passage de la cellule unitaire est d'autant plus important que l'activité est importante. En effet, plus le catalyseur est actif et plus la consommation du soluté gazeux est élevée, et par conséquent la vitesse de déplacement de la cellule unitaire ralentit d'autant plus rapidement (*via* la réduction de  $U_B$  durant la résolution). Cette réduction plus importante de  $U_B$  affecte en particulier le transfert de l'hydrogène.

Enfin le choix de la longueur  $L_{UC}$  a relativement peu d'effet sur l'avancement, ce dernier passant de 13,3 à 13,7% pour  $L_{UC}$  réduite de 40 à 20 mm (voir CAS 1a et 1b pour  $\alpha$  égal à 0,2).

Concernant la sélectivité, la fraction en AGP reste comprise entre 50 et 40% pour tous les cas étudiés et est peu sensible à la valeur de  $\alpha$  pour un cas donné. De la même manière,  $x_C$  s'éloigne peu de la fraction en monoène *cis* initiale (30%), toutes simulations confondues. Les distributions des fractions en AGT et AGS sont, quant à elles, plus variables et leur proportion relative est particulièrement dépendante de l'activité du catalyseur : plus  $\alpha$  est faible (c'est-à-dire moins le catalyseur est actif), plus la fraction  $x_T$  est importante et la fraction  $x_S$  est faible.

**Résultats obtenus pour  $z = z_f$**  Pour les résultats calculés jusqu'à  $z = z_f$ , les avancements des différentes simulations sont compris entre 23 et 29%, sauf pour la simulation liée au CAS 4 avec 12,8% : ce calcul réalisé à 10 bar contre 21 bar pour les autres conduit en effet à un épuisement plus rapide du réactif gazeux. Ce dernier cas mis à part, les variations d'avancement ont pour principale origine les différentes  $\epsilon_{G,0}$ , températures (donc masses volumiques de gaz) et  $\delta_f$  (donc volumes finaux de bulles sphériques théoriques) respectives à chaque géométrie.

Un léger écart est de plus noté entre les avancements à  $z = z_f$  obtenus pour les CAS 1a et 1b, qui ne se différencient que par  $L_{UC}$ . Ceci est dû au fait que le critère de bulle sphérique est obtenu pour une longueur de canal plus faible lorsque la cellule est courte (et donc le volume initial de la bulle est plus faible). Dans ce cas, la fraction résiduelle de gaz  $\epsilon_{G,mini}$  est plus élevée.

D'autre part, les différentes valeurs de  $\alpha$  donnent des avancements proches pour un cas donné. Les faibles écarts observés ont pour origine des champs de concentration en hydrogène légèrement différents lorsque  $\epsilon_G$  atteint  $\epsilon_{G,mini}$  : la concentration moyenne tend à être plus pauvre dans le liquide lorsque l'activité est importante, induisant un avancement plus important pour une même quantité de matière transférée depuis la bulle.

Comme pour les résultats en  $z = 40$  cm (où  $X$  était voisin de 15%), la fraction  $x_C$  obtenue à  $z = z_f$  (pour un avancement de l'ordre de 25%) reste proche voire inférieure à la fraction d'entrée. Elle est cependant clairement plus élevée lorsque l'activité du catalyseur est réduite. En outre, la fraction totale en monoène,  $x_M$ , dépasse aussi les 45% dans les cas où  $\alpha$  est égal à 0,1 (CAS 1a et 4 à 160°C - 21 et 10 bar, respectivement). Concernant la distribution des produits indésirables, ce qui a été constaté pour une longueur de canal plus courte est retrouvé ici : une plus forte activité du catalyseur semble favoriser la formation d'AGS au détriment de la fraction en AGT.

Par ailleurs, en comparant les résultats des simulations pour les CAS 1a, 2 et 3 réalisées à différentes températures (160°C, 120°C et 80°C), une augmentation de la production de composés saturés et une réduction de celle de composés *trans* sont notées lorsque la température est abaissée pour une même valeur de  $\alpha$ , en accord avec les tendances de la cinétique réactionnelle. La fraction en  $x_C$  résultant principalement d'un compromis entre  $x_T$  et  $x_S$  à un avancement donné, elle s'avère ainsi somme toute assez peu sensible aux conditions de température.

Enfin, de manière équivalente à ce qui a été noté à la cote  $z = 40$  cm, la longueur de cellule unitaire (CAS 1a et 1b à  $\alpha = 0,2$ ) a relativement peu d'effet sur la sélectivité finale. Par la suite, les différentes analyses et comparaisons seront donc restreintes au CAS 1a.

**Champs de concentration et comparaison de l'évolution des concentrations dans le liquide et à la paroi** Les FIGURES 5.11 et 5.12 montrent les champs de concentrations en C18:2 et H<sub>2</sub> en  $z = 40$  cm, respectivement pour le CAS 1a (première figure) et les CAS 3 et 4 (seconde figure). Pour les trois conditions considérées, les champs de concentration en AGP exhibent les mêmes caractéristiques que celles rencontrées dans le CHAPITRE 4 :

- de très faibles concentrations en proche paroi sont observées;
- le centre du capillaire est sensiblement moins concentré que le reste du bouchon liquide du fait de la recirculation transportant les AGP de cette région jusqu'au film liquide en proche paroi où ils sont consommés;
- la fraction  $x_L$  au centre des vortex reste sensiblement égale à la fraction en entrée.

Les champs de concentration du soluté gazeux montrent des caractéristiques qui lui sont propres. Comme vu pour les champs de concentrations en H<sub>2</sub> en entrée du réacteur (FIGURE 5.10), la zone liquide au niveau du nez de la bulle tend à présenter une concentration importante au centre du canal, alors que c'est le film de lubrification qui est proche de la saturation au niveau du culot de la bulle, indiquant que le transfert de l'hydrogène n'est pas limitant à ce niveau. Il existe cependant des exceptions à cette dernière tendance, visibles sur les FIGURES 5.11b et 5.12f où en queue de bulle le film n'est plus saturé, révélant ici une potentielle limitation au transfert de l'hydrogène ayant pour origine la forte activité du catalyseur ou la faible pression opératoire (donc la faible valeur de  $c_{H_2}^*$ ).

Les FIGURES 5.13 et 5.14 donnent respectivement les concentrations moyennes dans le liquide et à la paroi le long du canal pour les CAS 1a, 3 et 4 (voir en ANNEXE pour les autres cas et valeurs de  $\alpha$ , FIGURE A.9). Pour une activité et un cas donnés, des écarts importants sont constatés pour toutes les concentrations entre l'ensemble du liquide et la paroi, indiquant une forte résistance au transfert de matière entre la région *bulk* et le siège de la réaction.

Cependant, parmi les zones de fonctionnement de la cellule unitaire introduites au CHAPITRE 4 (voir p. 134 notamment) pour distinguer l'évolution des concentrations des acides gras et de l'hydrogène à la paroi, seule la zone 2 – où les C18:2 ont été entièrement consommés et un pic de monoènes est obtenu – est atteinte. La zone 3, où l'ensemble des espèces insaturées a disparu à la paroi, n'est quant à elle jamais observée, tous cas confondus (alors qu'elle était observée dès  $z = 0,25z_f$  au CHAPITRE 4). Si les résistances au transfert de matière des TAG sont donc encore bien présentes, elles sont néanmoins moins importantes que pour les cas étudiés dans le chapitre précédent. Ceci peut s'expliquer par le choix de vitesses superficielles plus élevées et d'un diamètre de canal plus petit (2 mm ici contre 3 mm dans le CHAPITRE 4). Comme discuté précédemment, le choix de la longueur de cellule unitaire semble cependant avoir, quant à lui, un effet négligeable, du moins dans le cas où le transfert de l'hydrogène est assez vite peu limitant (voir FIGURE 5.14b).

Ainsi seule la simulation associée au CAS 1a avec  $\alpha$  égal à 1 montre une limitation au transfert de H<sub>2</sub> en paroi sur les dix premiers centimètres (voir FIGURE 5.13b). Ceci rejoint ce qui a été mentionné sur le champ de H<sub>2</sub> à la FIGURE 5.11b. Ce manque d'hydrogène à la paroi a pour effet d'inhiber les réactions de saturation et de promouvoir celle d'isomérisation, effet clairement montré par la chute de la concentration en monoène *cis* dès l'entrée du réacteur. La concentration en AGT passe alors au-dessus de celle en composé *cis* dès  $z = 3,1$  cm. La réduction de l'activité du catalyseur a un effet très net sur cette perte de sélectivité, voire tend à la faire disparaître (voir FIGURES 5.13d et 5.13f). En conséquence, la position où la concentration en AGT passe au-dessus de celle du monoène *cis* à la paroi est repoussée vers la sortie du réacteur ( $z = 8,0$  cm, 27 cm et 61 cm pour  $\alpha$  égal à 50%, 20% et 10% respectivement). Dans une moindre mesure, un effet similaire est noté pour le CAS 4 pour une pression de 10 bar (FIGURE 5.14f).

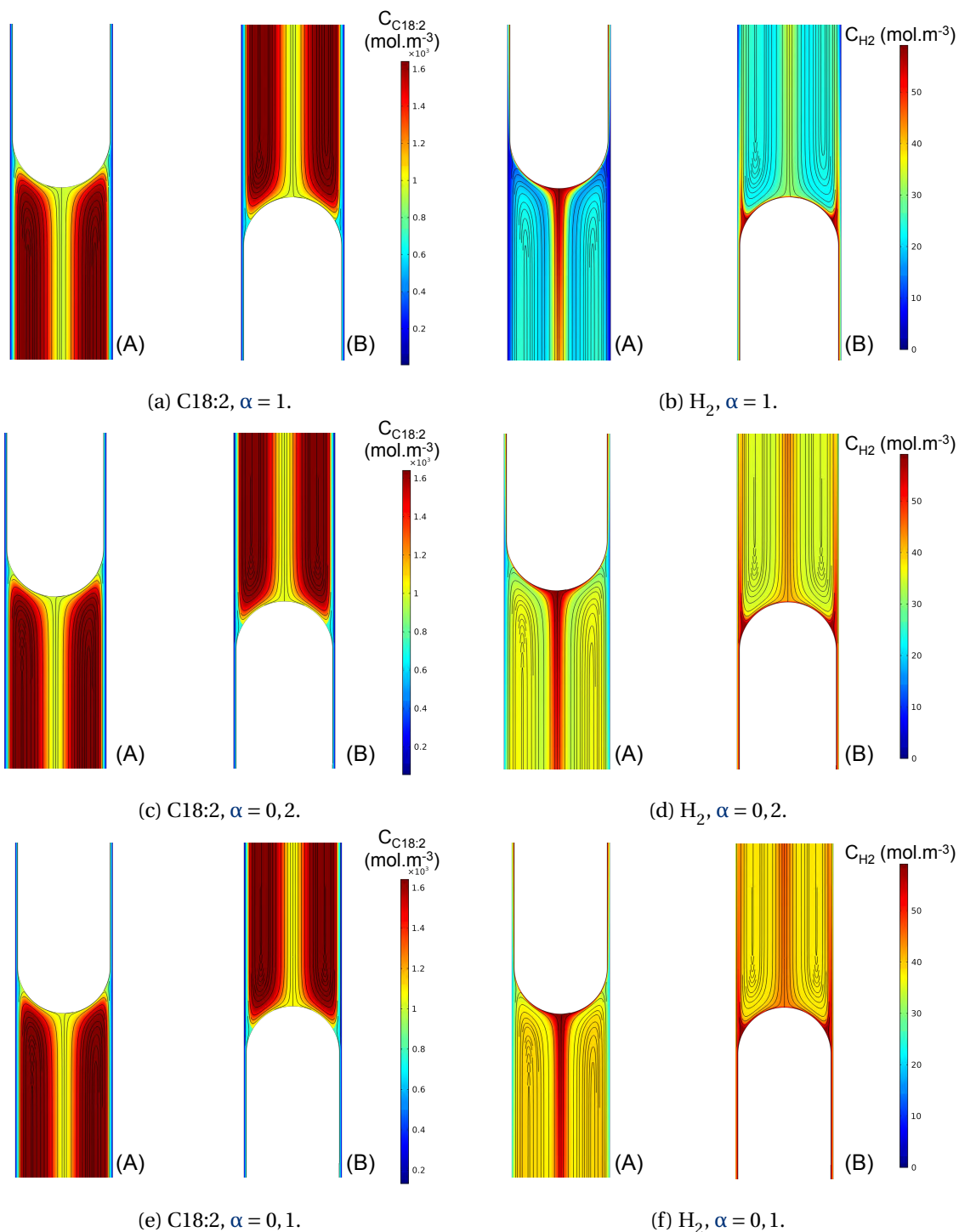


FIGURE 5.11 – Champs de concentration en C18:2 et H<sub>2</sub>, et lignes de courant au niveau du nez (A) et du culot (B) de la bulle à  $z = 40$  cm pour le CAS 1a (160°C - 21 bar -  $L_{UC} = 40$  mm) avec  $\alpha$  égal à 1, 0,2 ou 0,1.

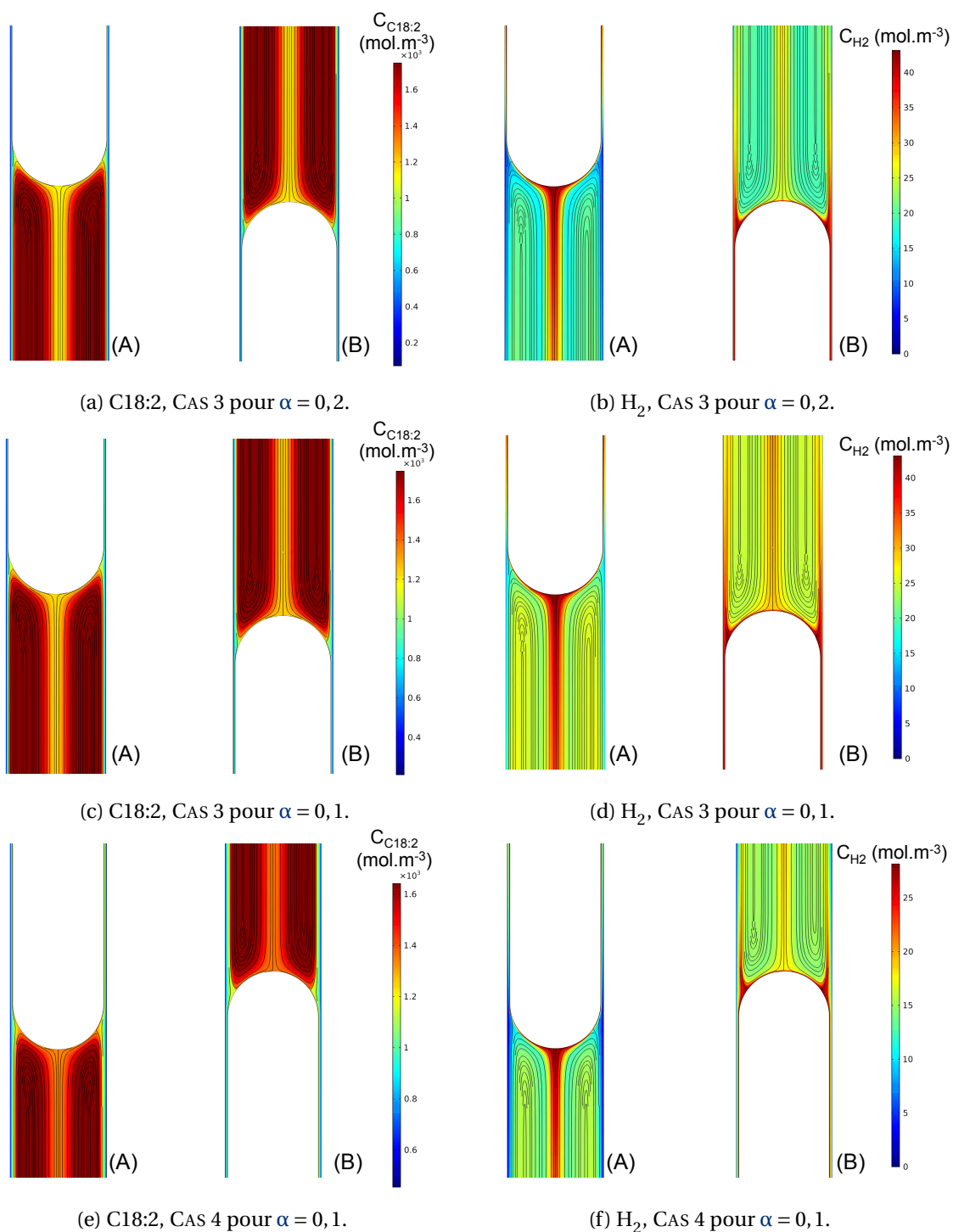


FIGURE 5.12 – Champs de concentration en C18:2 et H<sub>2</sub>, et lignes de courant au niveau du nez (A) et du culot (B) de la bulle à  $z = 40$  cm pour le CAS 3 (80°C - 21 bar -  $L_{UC} = 40$  mm -  $\alpha = 0,2$  ou  $0,1$ ) et le CAS 4 (160°C - 10 bar -  $L_{UC} = 40$  mm -  $\alpha = 0,1$ ).



Ce comportement à la paroi ne rend cependant pas compte de la situation dans le *bulk*, comme vu au TABLEAU 5.11 : une faible activité du catalyseur laisse le temps aux espèces produites à la paroi de migrer vers le reste du liquide et tend donc à favoriser les monoènes, dont les *trans*. Ainsi, les profils de concentration obtenus dans le *bulk* pour 160°C - 21 bar et 80°C - 21 bar indiquent qu'un compromis doit être trouvé sur l'activité du catalyseur afin de :

- privilégier les monoènes, mais ce qui inclut les C18:1 *trans* : cas d'une activité faible ;
- réduire les AGT, mais ce qui favorise aussi la production d'AGS : cas d'une activité élevée.

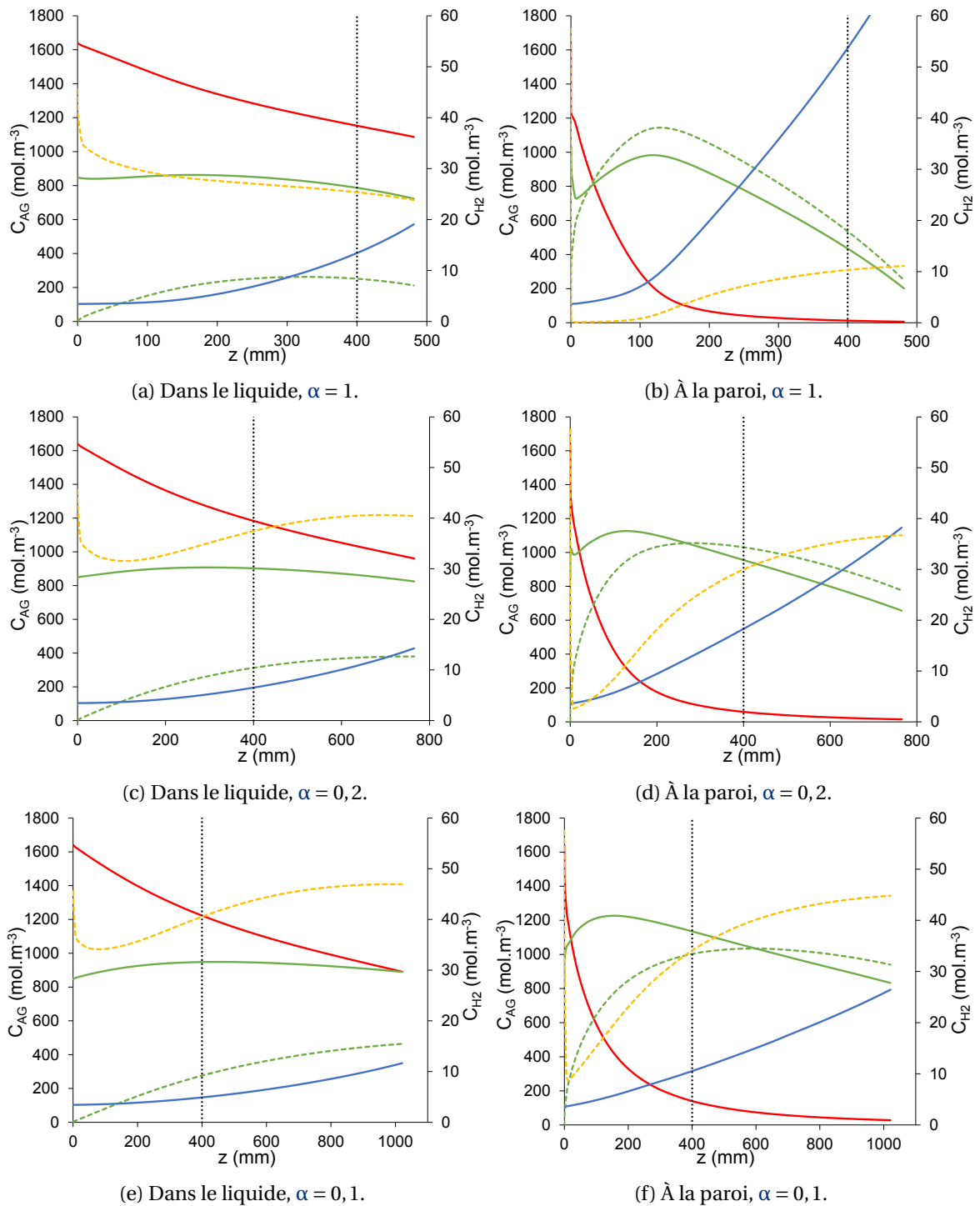


FIGURE 5.13 – Concentrations moyennes des acides gras et de l'hydrogène dans le liquide (moyenne volumique) et à la paroi (moyenne selon la cote axiale sur  $L_{UC}$ ) selon la position de la cellule unitaire pour le CAS 1a (160°C - 21 bar -  $L_{UC} = 40$  mm) : C18:2 (—), C18:1 *cis* (—), C18:1 *trans* (- -), C18:0 (—),  $H_2$  (- - deuxième axe); coordonnée  $z = 400$  mm (· · ·) représentée.

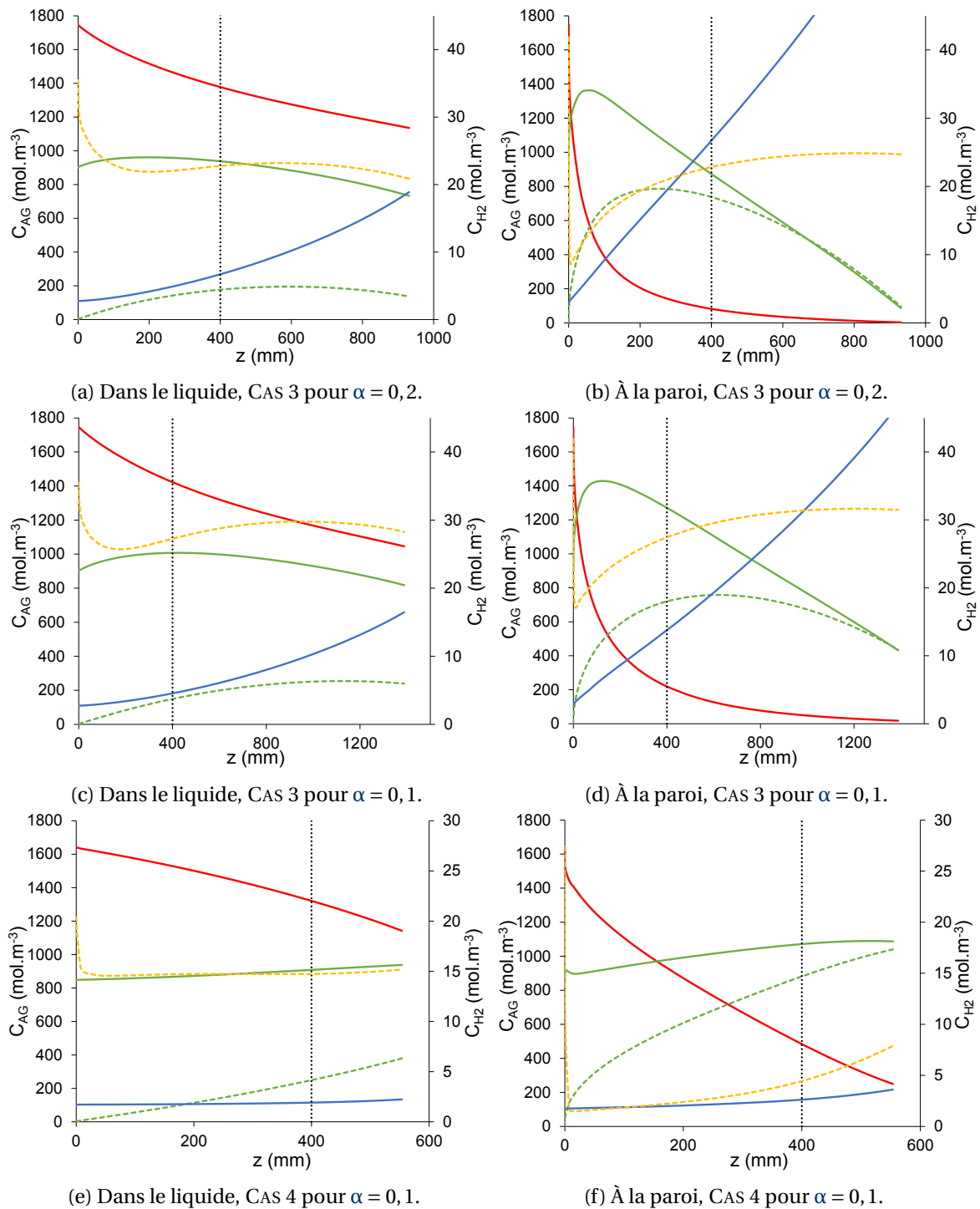


FIGURE 5.14 – Concentrations moyennes des acides gras et de l'hydrogène dans le liquide (moyenne volumique) et à la paroi (moyenne selon la cote axiale sur  $L_{UC}$ ) selon la position de la cellule unitaire pour le CAS 3 (80°C - 21 bar -  $L_{UC}=40$  mm) et le CAS 4 (160°C - 10 bar -  $L_{UC} = 40$  mm) : C18:2 (—), C18:1 *cis* (—), C18:1 *trans* (- -), C18:0 (—), H<sub>2</sub> (- - deuxième axe); coordonnée  $z = 400$  mm (···) représentée.

## 5.2.6 Comparaison entre les expériences réalisées en unité pilote et leurs simulations respectives

Chaque simulation correspond aux conditions de l'une ou plusieurs des hydrogénations réalisées sur le réacteur monocanal (voir TABLEAU 5.4). La comparaison entre les résultats numériques du TABLEAU 5.10 et les analyses des échantillons du TABLEAU 5.2 permet donc d'évaluer la justesse et la robustesse du modèle CFD « complet » et peut aussi clarifier certaines des tendances expérimentales observées.

### 5.2.6.1 Comparaison des avancements

La FIGURE 5.15 superpose les avancements obtenus pour les hydrogénations à 160°C et 21 bar et les prédictions du modèle pour différentes « activités relatives »  $\alpha$ . Sans correction de l'activité du catalyseur par rapport à celle mesurée en autoclave ( $\alpha = 1$ ), l'avancement prédit par la simulation est très proche de celui mesuré sur le tout premier échantillon prélevé lors de l'essai MT2-C3-E1, avec des valeurs respectives de 19,1% et 18,6%. L'activité des monotubes chutant très rapidement comme rappelé sur la FIGURE 5.15, les résultats des échantillons suivants correspondent plutôt à ceux des simulations où  $\alpha$  est égal à 0,5 voire 0,2. Dès le deuxième essai dans ces conditions, c'est plutôt  $\alpha = 0,1$  qui représente le mieux les avancements des premiers échantillons mesurés sur chacun des monotubes. Les avancements obtenus ultérieurement sont largement inférieurs à ce dernier cas simulé, et le rinçage et la réduction sous hydrogène des tubes catalytiques ne permettent même pas de retrouver ce niveau d'activité.

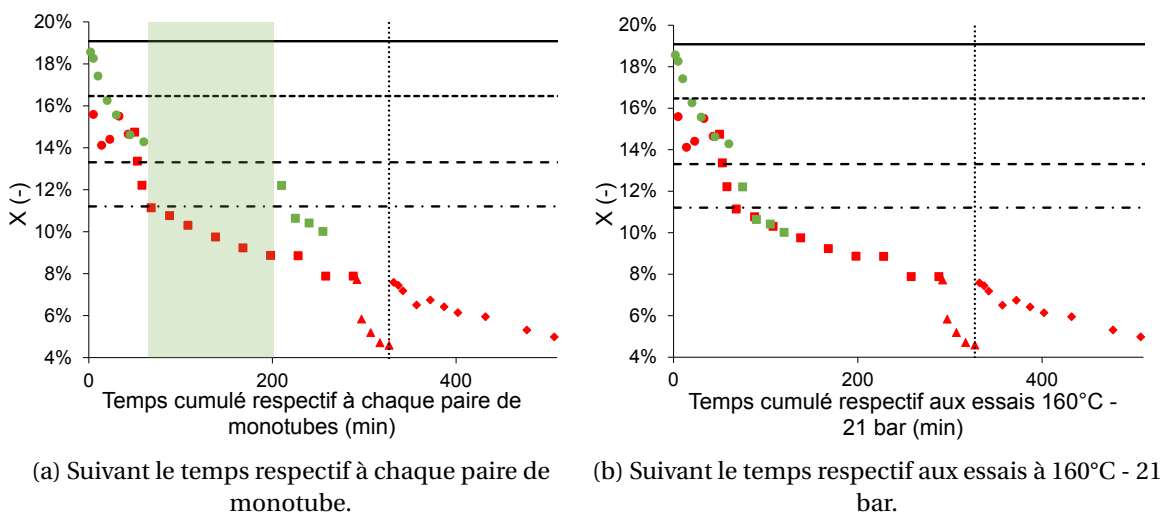


FIGURE 5.15 – Comparaison entre les avancements des essais à 160°C - 21 bar et ceux obtenus par simulations numériques directes pour différentes activités : les symboles correspondent aux résultats expérimentaux des paires MT1 (rouge) et MT2 (vert) ; les lignes horizontales indiquent les prédictions du modèle CFD pour  $\alpha = 1$  (—), 0,5 (- -), 0,2 (- · -) ou 0,1 (- · ·) ; le nettoyage et la réactivation de la paire MT1 est figurée par la ligne verticale (· · ·).

De la même manière, la FIGURE 5.16 compare les taux d'hydrogénation des expériences réalisées lors de la campagne MT2-C3 et les simulations associées. Outre les essais à 160°C et 21 bar, les ordres de grandeur des avancements effectués à différentes températures et pression sont retrouvés. Ainsi la simulation correspondant à l'hydrogénation à 120°C - 21 bar (CAS 2 et essai MT2-C3-E2) donne des résultats satisfaisants pour  $\alpha = 0,2$ , malgré le fait les avancements ne soient pas totalement stabilisés expérimentalement. Pour les essais suivants, MT2-C3-E3 et MT2-C3-E4, réalisés respectivement à 80°C - 21 bar et 160°C - 21 bar, les avancements obtenus sont du même ordre de grandeur, mais restent surévalués par les calculs numériques, même pour  $\alpha = 0,1$ . Ce décalage est encore accentué pour l'expérience MT2-C3-E5 réalisée à 10 bar.

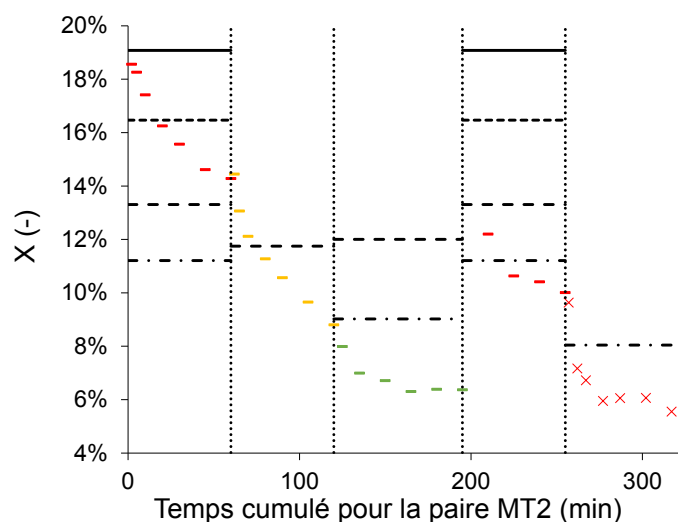


FIGURE 5.16 – Comparaison entre les avancements de la campagne MT2-C3 et ceux obtenus par simulations numériques directes pour différentes activités : les symboles correspondent aux résultats expérimentaux à 160°C (rouge), 120°C (orange), 80°C (vert), 21 bar (-), 10 bar (◆); les lignes horizontales indiquent les prédictions du modèle CFD aux conditions respectives pour  $\alpha = 1$  (—), 0,5 (- -), 0,2 (- · -) ou 0,1 (- · · -); les lignes verticales (· · ·) séparent les différents essais.

Le TABLEAU 5.12 montre sur l'ensemble de la campagne d'essais les différences relatives entre les degrés de saturation moyens observés expérimentalement et ceux déduits des simulations CFD pour la valeur de  $\alpha$  la plus plausible parmi celles testées. Ainsi, si les essais où l'activité s'effondre (respectivement MT1-C1-E3 et MT1-C2-E1) sont mis de côté, les simulations numériques tendent à surestimer les avancements des expériences, les écart relatifs entre les deux étant compris entre 0,6 et 32,3%. Ce résultat est relativement satisfaisant sachant que  $\alpha$  n'a pas été optimisé et que les valeurs respectives choisies suivent bien une tendance monotone. Ce comportement est aussi cohérent avec celui observé par DURÁN MARTÍNEZ [2017] dans sa thèse sur l'hydrogénation de l' $\alpha$ -pinène. Ce dernier avait en effet obtenu expérimentalement un taux de conversion maximum de 12,8% contre 40,6% prédit par le modèle, soit un rapport par un facteur 3 environ. Il avait en particulier imputé cet écart à la chute progressive de l'activité du catalyseur de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> constatée lors de sa campagne d'essais réalisée sur le même type de monotubes avec *washcoat*. Néanmoins dans son travail, cet écart entre modèle et expérience était flagrant dès le premier essai (nécessitant d'introduire un facteur d'activité relative de 0,1 à 0,2 pour réconcilier les deux). Si une désactivation différente en présence de pinène et d'huile végétale n'est pas à exclure, il est fort probable que son modèle surestimait la conversion en ne tenant pas compte de la réduction de la vitesse de gaz le long du réacteur.

Outre l'effet manifeste de la désactivation, les écarts entre modèle et expériences peuvent également s'expliquer en partie par les hypothèses suivantes, également émises par DURÁN MARTÍNEZ [2017] :

- un régime d'écoulement dans le canal différent de celui de TAYLOR (il est rappelé que de faibles vitesses superficielles de liquide et des rétentions de gaz initialement élevées ont été appliquées pour obtenir des avancements significatifs après 40 cm) ;
- des caractéristiques et une activité du catalyseur déposé dans les monotubes différentes de celles du catalyseur en poudre utilisé pour établir les lois cinétiques (ceci est d'autant plus vrai que les propriétés du dépôt n'ont pu qu'être estimées dans cette étude) ;
- une taille de cellule unitaire choisie arbitrairement.

Il faut y ajouter ici la complexité du schéma réactionnel considéré (avec des réactions consécutives et parallèles concurrentes), conduisant à des incertitudes plus importantes sur les lois de vitesses

utilisées. Enfin, si contrairement au modèle de DURÁN MARTÍNEZ [2017], la vitesse de la bulle  $U_B$  a été ici mise à jour au cours de la résolution, son aire interfaciale est par contre restée inchangée, surestimant le transfert de l'hydrogène. Il est aussi rappelé que la forme de bulle a été considérée comme idéale alors que le nombre capillaire en entrée,  $Ca_0$ , est supérieur à  $10^{-3}$ .

Parmi ces différentes sources d'erreur, il semblerait que celle d'un effet de  $L_{UC}$  puisse être écartée, vu le faible effet observé lors de l'étude de sensibilité à ce paramètre (voir CAS 1a et 1b TABLEAU 5.10). Par ailleurs, il a été vu que le transfert des TAG devenait rapidement le phénomène limitant, si bien que les écarts sur l'aire interfaciale gaz-liquide réelle affectent probablement assez peu les résultats du calcul. Cette aire interfaciale sera d'ailleurs facilement mise à jour dans le modèle « simplifié » 1D, développé par la suite, pour le vérifier.

TABLEAU 5.12 – Écarts relatifs entre les avancements moyens des hydrogénations réalisées en unité pilote et les simulations numériques pour une activité choisie

Essai	CAS	$\alpha$ choisi (-)	$X_{exp,moy}$ (%)	$X_{CFD}$ (%)	Écart relatif (%)
<i>Activation</i>					
MT1-C1-E1	1a	0,5	14,0	16,5	17,9
MT1-C1-E2	1a	0,2	10,4	13,3	27,9
MT1-C1-E3	1a	0,1	5,6	11,2	100
<i>Nettoyage &amp; réactivation</i>					
MT1-C2-E1	1a	0,1	6,4	11,2	75,0
<i>Activation</i>					
MT2-C3-E1	1a	0,5	16,4	16,5	0,6
MT2-C3-E2	2	0,2	11,4	11,9	4,4
MT2-C3-E3	3	0,1	6,8	9,0	32,3
MT2-C3-E4	1a	0,1	10,8	11,2	3,7
MT2-C3-E5	4	0,1	6,7	8,0	19,4

Il reste maintenant à voir si le modèle développé est capable de rendre compte des tendances expérimentales sur les proportions relatives des différents acides gras formés.

### 5.2.6.2 Comparaison des sélectivités

La FIGURE 5.17 compare les sélectivités en acides gras obtenues expérimentalement et numériquement pour les cas à 160°C - 21 bar, la valeur de  $\alpha$  réconciliant le mieux les taux d'avancement ayant été utilisée pour les comparaisons. La comparaison équivalente pour les cas effectués en dehors des conditions de référence est disponible en ANNEXE, FIGURE A.10.

La très faible évolution de la composition en monoène *cis* entre l'entrée et la sortie du réacteur est bien capturée par les simulations CFD sur toute la plage d'activité du catalyseur.

Par ailleurs, la fraction résiduelle d'AGP,  $x_L$ , est aussi relativement bien représentée par le modèle, en particulier pour la paire MT2. Celui-ci sous-estime cependant  $x_L$  pour les essais MT1-C1-E3 à MT1-C2-E1 pour lesquels une même valeur de  $\alpha = 0,1$  ne permettrait pas de rendre compte du taux de conversion fortement réduit.

L'analyse des résultats expérimentaux avait montré que la fraction en AGT ne dépasse jamais celle d'AGS, et que cette dernière était par ailleurs voisine de 10%. Dans le cas du modèle CFD, la proportion relative de ces acides gras est fortement dépendante de l'activité du catalyseur. Ainsi dans le cas à 160°C - 21 bar, la fraction  $x_T$  apparaît nettement supérieure à  $x_S$  pour  $\alpha = 0,1$  et 0,2.

Le TABLEAU 5.13 indique les valeurs correspondantes de compositions moyennes expérimentales et prédites. Si l'on exclut les expériences MT1-C1-E3 et MT1-C2-E1 conduisant à un avancement largement surestimé par le modèle CFD, les fractions  $x_L$  et  $x_S$  sont en moyenne sous-estimées de respectivement 3,7% et 2,0% en écart absolu par les calculs numériques – 7,5 et 21% en écart relatif. Celles en  $x_C$  et  $x_T$  tendent, quant à elles, à être surestimées de 1,3% et 4,5% en écart

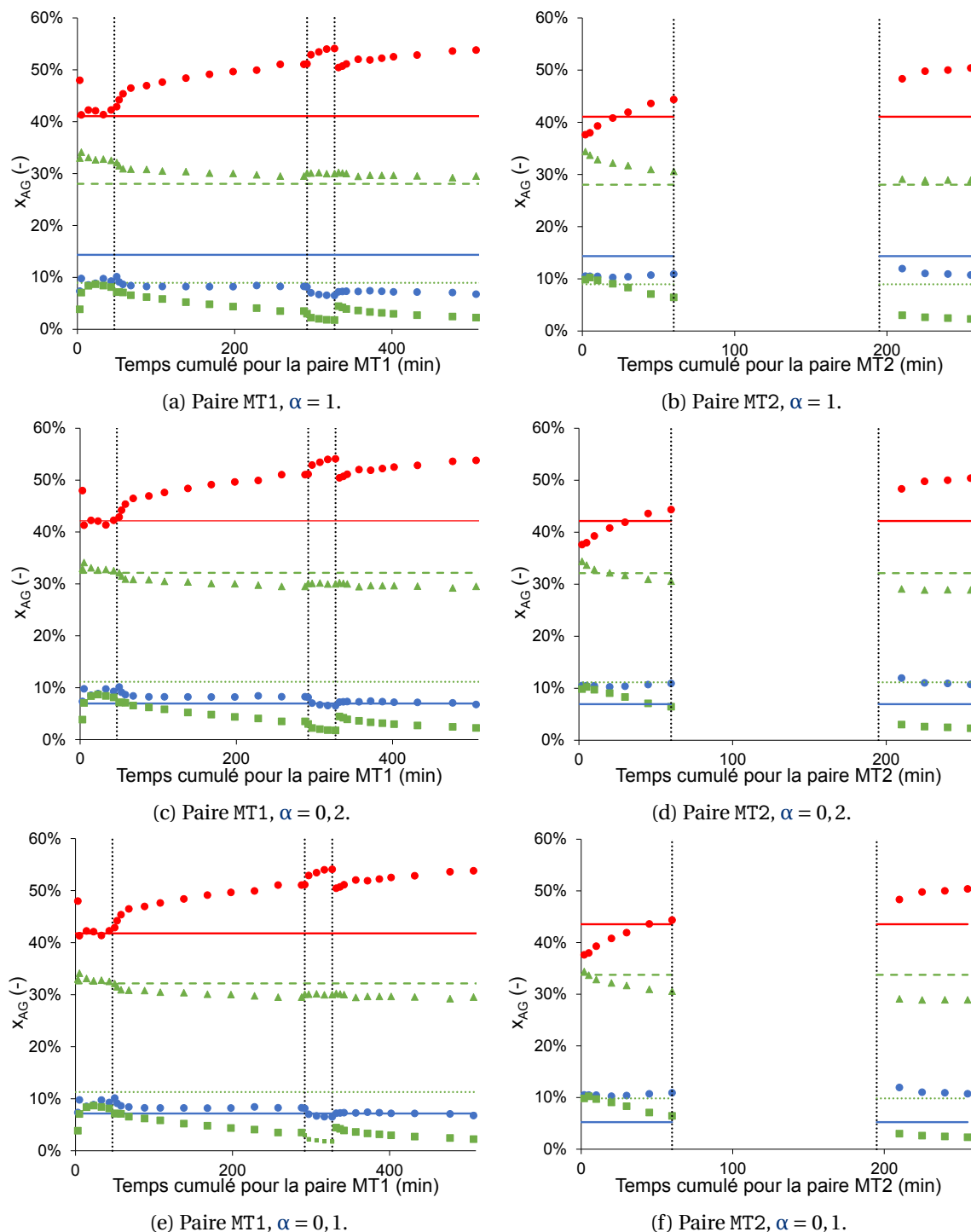


FIGURE 5.17 – Comparaison entre les distributions des acides gras obtenues lors des essais à 160°C - 21 bar et celles issues des simulations numériques directes pour différentes activités : C18:2 (rouge), C18:1 (vert), C18:0 (bleu); espèces sans distinction *cis/trans* (échantillons ●, résultats des simulations numériques —), *cis* (échantillons ▲, résultats des simulations numériques - -), *trans* (échantillons ■, résultats des simulations numériques ···); fin/début d'essai (···).

absolu – soit 1,3% en écart relatif pour le *cis* et près d'un facteur 2,5 pour le *trans*.

TABLEAU 5.13 – Comparaison des compositions moyennes en acides gras obtenues lors des hydrogénations réalisées en unité pilote et de celles issues des simulations numériques

Essai	$x_L$ (%-mol)		$x_C$ (%-mol)		$x_T$ (%-mol)		$x_S$ (%-mol)		X (%)	
	Exp,moy	CFD <sup>†</sup>	Exp,moy	CFD <sup>†</sup>	Exp,moy	CFD <sup>†</sup>	Exp,moy	CFD <sup>†</sup>	Exp,moy	CFD <sup>†</sup>
<i>Activation</i>										
MT1-C1-E1	42,9	41,3	33,0	29,8	7,4	10,5	8,9	10,8	14,0	16,5
MT1-C1-E2	47,7	42,2	30,5	32,1	5,5	11,1	8,5	13,3	10,4	13,3
MT1-C1-E3	53,1	43,5	30,1	33,8	2,2	9,8	7,0	5,2	5,6	11,2
<i>Nettoyage &amp; réactivation</i>										
MT1-C2-E1	52,1	43,5	29,7	33,8	3,3	9,8	7,2	5,2	6,4	11,2
<i>Activation</i>										
MT2-C3-E1	40,8	41,3	32,3	29,8	8,7	10,5	10,5	10,8	16,4	16,5
MT2-C3-E2	47,8	44,9	30,2	29,8	4,1	10,5	10,2	10,8	11,4	11,9
MT2-C3-E3	52,7	47,6	29,7	33,7	1,6	5,0	8,3	6,1	6,8	9,0
MT2-C3-E4	49,6	43,5	29,0	33,8	2,6	9,8	11,2	5,2	10,8	11,2
MT2-C3-E5	52,4	47,1	29,6	32,4	2,4	8,9	7,9	4,1	6,7	8,0

<sup>†</sup> Prédictions des simulations du TABLEAU 5.12 (pour  $\alpha$  sélectionné d'après les valeurs d'avancement).



Finalement, la FIGURE 5.18 compare les compositions obtenues expérimentalement et celles issues des simulations en fonction du degré de saturation : ainsi, les fractions en C18:2, C18:1 et C18:0 sont données respectivement par les FIGURES 5.18a, 5.18b et 5.18c. Pour ces trois composés, l'ensemble des résultats numériques suivent d'abord une tendance commune aux faibles taux d'avancement :  $x_L$  et  $x_M$  évoluent inversement l'une par rapport à l'autre dans des proportions assez similaires, tandis que  $x_S$  ne croît que très peu. Ces comportements sont dictés par les cinétiques réactionnelles obtenues dans le CHAPITRE 3 (comme cela est aussi visible FIGURE 5.7 pour les expériences dont elles sont tirées) : les AGP sont hydrogénés de façon privilégiée lorsqu'ils sont très concentrés.

Les courbes prédites pour ces trois acides gras quittent ce comportement « idéal » dès 5% d'avancement environ. En effet, pour ce taux de conversion, les AGP initialement présents en proche paroi ont été majoritairement consommés et les résistances au transfert de matière externe commencent à avoir un effet sur les espèces produites ou consommées au niveau du catalyseur. Comme précédemment établi, lorsque les TAG sont limitants à la paroi, les AGM tendent à être préférentiellement consommés pour un avancement donné, ce qui est retrouvé ici. Cette limitation est d'autant plus marquée que l'activité du catalyseur est élevée (conduisant à un maximum de monoène réduit et précoce, FIGURE 5.18b). La température agit sur les vitesses de réaction et donc sur l'effet des résistances au transfert externe. Il est cependant difficile ici de comparer les simulations effectuées aux différentes températures en raison de conditions hydrodynamiques distinctes.

La modélisation du CAS 4 (160°C – 10 bar) est la seule à suivre une tendance proche de celle dictée par le schéma réactionnel. Pour rappel, il s'agit du cas où la limitation de l'hydrogène à la paroi est la plus marquée, du fait de la pression d'hydrogène modérée. La dépendance à la concentration de H<sub>2</sub> dissous étant équivalente pour les deux réactions de saturation, la résistance au transfert de H<sub>2</sub> n'a que très peu d'effet sur les compositions en AGP, AGM et AGS pour différents avancements.

Ces évolutions prédites ne traduisent que partiellement celles des fractions expérimentales. En effet, la formation des AGS est intervenue relativement tôt lors des essais en unité pilote, et selon une progression qui est restée relativement linéaire, alors que cette dernière se met à croître brutalement d'après les simulations. Ceci pousse à s'interroger sur l'équivalence du catalyseur sous ses deux formes (*washcoat* d'une part, et poudre ayant servi à l'établissement du modèle cinétique d'autre part) – que ce soit à l'origine ou du fait de la désactivation –, et/ou sur l'existence de résistances supplémentaires au transfert interne au sein du *washcoat*.

Concernant la distribution en isomères *cis/trans*, la fraction  $x_C$  déduite des simulations varie relativement peu et ne dépasse pas 34%. En outre, elle est d'autant plus faible que l'activité est importante. Ceci peut être expliqué par le fait que la production globale  $x_M$  est réduite lorsque les limitations par diffusion externe se font sentir, comme dans le cas des valeurs élevées de  $\alpha$  (voir FIGURE 5.18d). Cependant, expérimentalement, les meilleures sélectivités vers les composés monoinsaturés ont plutôt été obtenues pour les tous premiers échantillons, alors même que le catalyseur devrait *a priori* être le plus actif. Ceci traduit encore le fait que les limitations au transfert externe ne sont probablement pas les seules responsables des performances dégradées observées en réacteur capillaire par rapport au réacteur autoclave. Malgré tout, la fraction en isomère *cis* est assez bien représentée par le modèle, alors que celle des *trans* tend à être largement surestimée, pour des avancements inférieurs à 15% (soit la majorité des échantillons expérimentaux) et plus particulièrement pour les hautes températures. Ceci vient de la majoration de la production en AGM en premier lieu, et également d'une isomérisation importante dans les cas où les vitesses d'hydrogénation sont fortes et rendent le transport d'hydrogène limitant.

Enfin, le rapport  $x_T/x_C$ , FIGURE 5.18f, exhibe le même comportement que la fraction  $x_T$ , compte tenu de la très faible évolution de  $x_C$ .

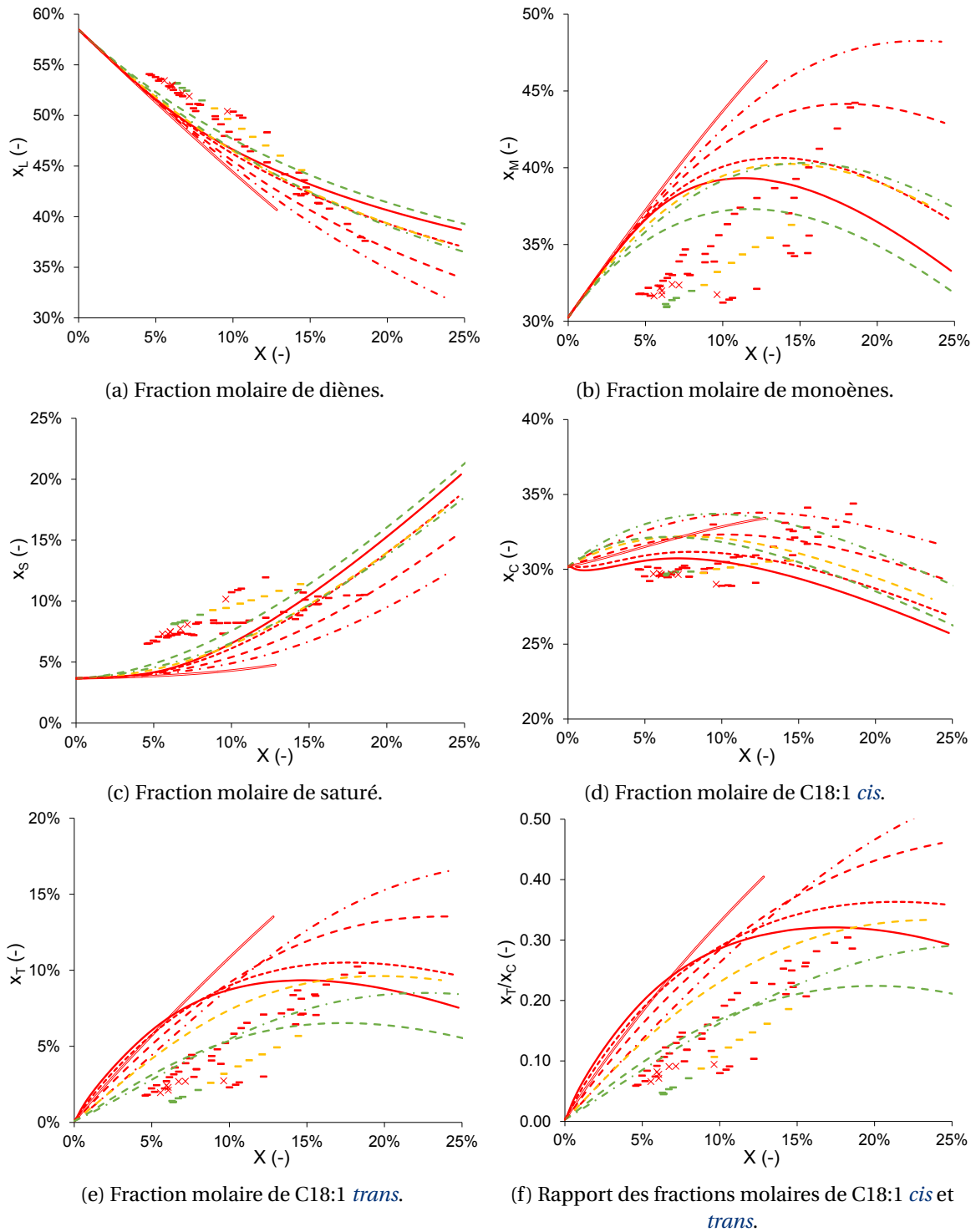


FIGURE 5.18 – Comparaison entre les hydrogénations réalisées en monocanal et les simulations numériques directes : fraction molaire des différents acides gras (a-e) et rapport des fractions des C18:1 *cis* et *trans* (f) en fonction du degré de saturation de l'huile ( $X$ ) : 80°C (vert), 120°C (orange), 160°C (rouge); 10 bar (X), 21 bar (-);  $\alpha = 1$  (—), 0,5 (- -), 0,2 (- · -), 0,1 (- · · -); 160°C - 10 bar -  $\alpha = 0,1$  (===).

## 5.2.7 Détermination des coefficients de transfert

### 5.2.7.1 Calcul des coefficients de transfert à partir des simulations CFD

À partir des résultats des simulations, il est possible de déterminer des coefficients de transfert entre phases pour l'hydrogène et les TAG. Ils peuvent, par la suite, être comparés aux coefficients déduits de corrélations disponibles dans la littérature.

Pour ce faire, le flux de matière aux interfaces est calculé pour les espèces d'intérêt. Le flux total molaire d'hydrogène transféré peut être déterminé à partir de l'intégration du flux diffusif local à la surface de la bulle. La géométrie des bulles étant considérée comme idéale, le flux de matière transféré par les calottes,  $\Phi_{caps,H_2}$ , peut être distingué du flux venant du reste de la bulle (voir FIGURE 5.19a) et est donné par l'ÉQUATION (5.28).

$$\Phi_{caps,H_2} = \iint_{caps} -D_{H_2-huile} \left( \frac{\partial c_{H_2}}{\partial z} \cdot n_z + \frac{\partial c_{H_2}}{\partial r} \cdot n_r \right) dS_{caps} \quad (5.28)$$

De manière équivalente, les flux molaires des acides gras et de l'hydrogène transférés à la paroi peuvent être distingués selon deux zones : les bouchons liquides et le film (voir FIGURE 5.19b). Suivant la zone choisie le flux est alors donné par l'ÉQUATION (5.29) ou (5.30) (où  $i$  représente les C18:2, C18:1, C18:0 ou  $H_2$ , et  $D_i$  la diffusivité des TAG ou de  $H_2$ ).

$$\Phi_{P,bouchon,i} = \iint_{P,bouchon} -D_i \left( \frac{\partial c_i}{\partial z} \cdot n_z + \frac{\partial c_i}{\partial r} \cdot n_r \right) dS_{P,bouchon} \quad (5.29)$$

$$\Phi_{P,film,i} = \iint_{P,film} -D_i \left( \frac{\partial c_i}{\partial z} \cdot n_z + \frac{\partial c_i}{\partial r} \cdot n_r \right) dS_{P,film} \quad (5.30)$$

Les concentrations moyennes des acides gras (notés  $AG_i$ ) dans le liquide et à la paroi,  $c_{AG_i,moy}$  et  $c_{AG_i,paroi}$ , sont obtenues à partir des ÉQUATIONS (5.31) et (5.32) respectivement.

$$c_{AG_i,L} = \frac{\iiint_{V_L} c_{AG_i} dV}{\iiint_{V_L} dV} \quad (5.31)$$

$$c_{AG_i,P} = \frac{\iint_P c_{AG_i} dS_P}{\iint_P dS_P} \quad (5.32)$$

Les concentrations à la paroi et dans le liquide pour  $H_2$  sont distinguées selon la zone bouchon et la zone film comme montré par les ÉQUATIONS (5.33) à (5.35)).

$$c_{H_2,L,bouchon} = \frac{\iiint_{V_{L,bouchon}} c_{H_2} dV}{\iiint_{V_{L,bouchon}} dV} \quad (5.33)$$

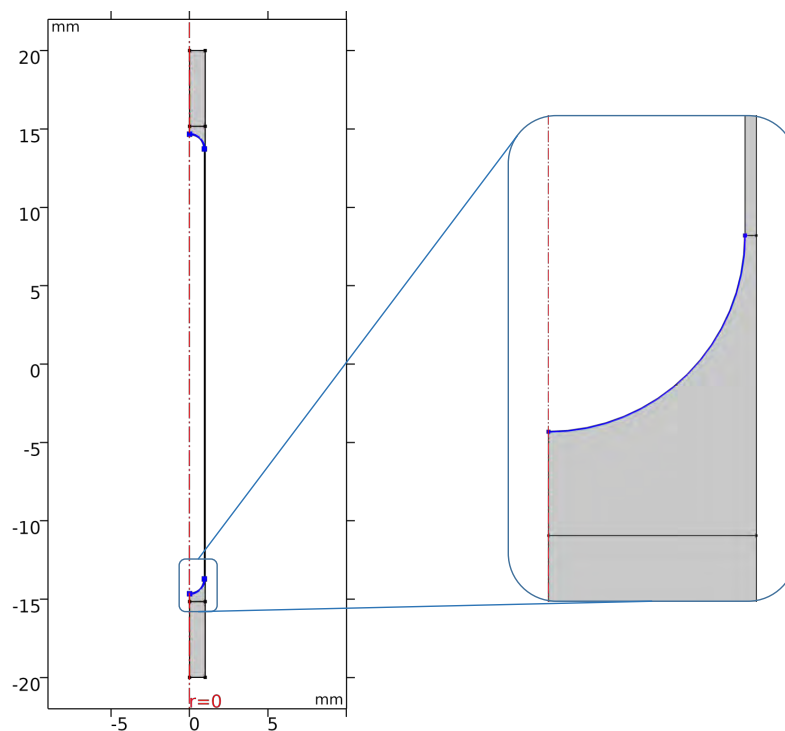
$$c_{H_2,P,bouchon} = \frac{\iint_{P,bouchon} c_{H_2} dS_P}{\iint_{paroi,bouchon} dS_P} \quad (5.34)$$

$$c_{H_2,P,film} = \frac{\iint_{P,film} c_{H_2} dS_P}{\iint_{P,film} dS_P} \quad (5.35)$$

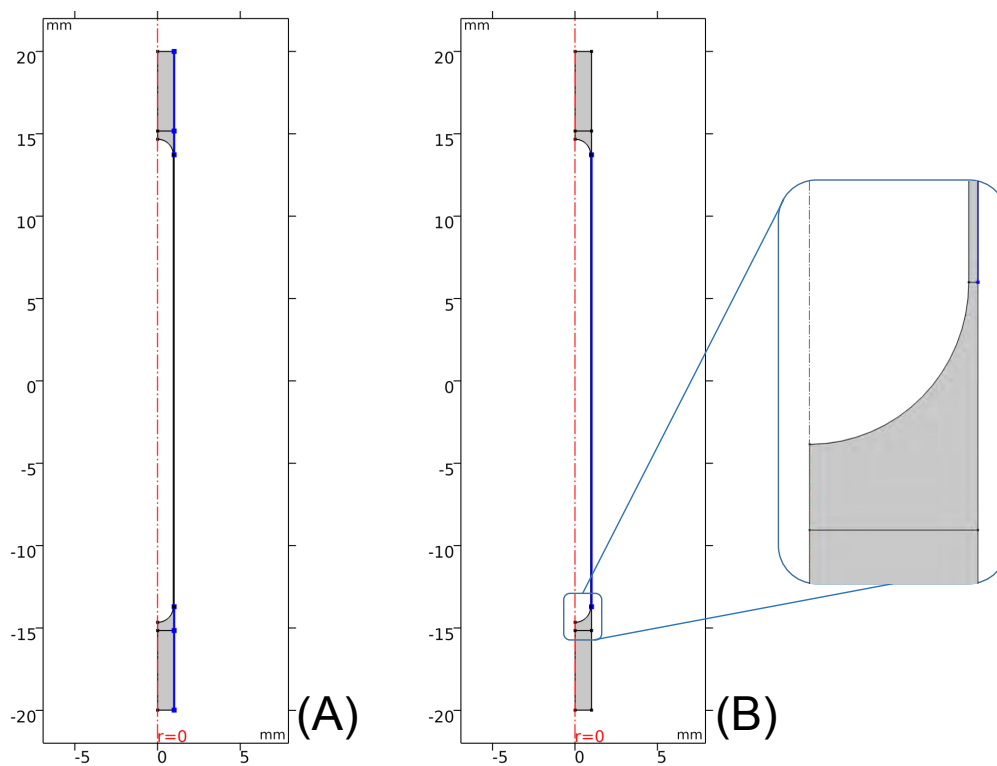
Concernant l'hydrogène, les coefficients volumétriques de transfert gaz-liquide,  $k_{GL} a_{GL}$ , liquide-solide,  $[k_{LS} a_{LS}]_{H_2}$ , et gaz-solide,  $k_{GS} a_{GS}$ , sont calculés par les ÉQUATIONS (5.36) à (5.38).

$$k_{GL} a_{GL} = \frac{\Phi_{caps,H_2}}{c_{H_2}^* - c_{H_2,L,bouchon}} \frac{1}{V_{UC}} \quad (5.36)$$

$$[k_{LS} a_{LS}]_{H_2} = \frac{\Phi_{P,bouchon,H_2}}{c_{H_2,L,bouchon} - c_{H_2,P,bouchon}} \frac{1}{V_{UC}} \quad (5.37)$$



(a) Au niveau des calottes.



(b) À la paroi : (A) zone bouchon, (B) zone film.

FIGURE 5.19 – Frontières choisies pour évaluer les flux et concentration au niveau des calottes ou à la paroi.

$$k_{GS} a_{GS} = \frac{\Phi_{P,film,H_2}}{c_{H_2}^* - c_{H_2,P,film}} \frac{1}{V_{UC}} \quad (5.38)$$

Le transfert liquide-solide des TAG est obtenu par l'ÉQUATION (5.39).

$$[k_{LS} a_{LS}]_{TAG} = \frac{\Phi_{P,film,AG_i} + \Phi_{P,bouchon,AG_i}}{c_{AG_i,L} - c_{AG_i,P}} \frac{1}{V_{UC}} \quad (5.39)$$

Le calcul des aires spécifiques est rappelé par les ÉQUATIONS (5.40) à (5.43).

$$a_{GS} = \frac{4d_B L_f}{d_C^2 L_{UC}} \quad (5.40)$$

$$a_{GL} = \frac{4d_B^2}{d_C^2 L_{UC}} \quad (5.41)$$

$$[a_{LS}]_{H_2} = \frac{4}{d_C} \left( 1 - \frac{L_f}{L_{UC}} \right) \quad (5.42)$$

$$[a_{LS}]_{TAG} = \frac{4}{d_C} \quad (5.43)$$

Ainsi la FIGURE 5.20 montre les valeurs des coefficients de transfert évalués pour les différentes simulations. Il est à noter que le démarrage de ces courbes ( $z < 10$  mm, typiquement) montre de fortes variations qui sont imputables à des effets numériques (raideurs des variations au démarrage de la simulation). Les valeurs des coefficients ne sont donc considérées qu'une fois ces fluctuations initiales passées. Il est alors remarqué que le coefficient de transfert gaz-liquide  $k_{GL}$  décroît de façon significative le long du réacteur, contrairement au coefficient  $k_{GS}$  qui reste relativement invariant (voir FIGURES 5.20a et 5.20b). Ces deux coefficients sont par ailleurs indépendants de l'activité du catalyseur.

Le coefficient  $[k_{LS}]_{H_2}$  passe par un léger maximum entre l'entrée et la sortie du réacteur ; néanmoins les valeurs respectives en ces deux points sont proches (voir FIGURE 5.20c). En outre, ce coefficient est sensible à la valeur de  $\alpha$ , avec notamment un écart maximal de 47% entre  $\alpha = 1$  et  $\alpha = 0,1$  pour le CAS 1a. Cette dépendance à l'activité est moins marquée à 80°C (23%).

Finalement, le coefficient  $[k_{LS}]_{TAG}$  diminue très rapidement le long du réacteur, et ce, tous cas confondus. Il est cependant relativement peu sensible à l'activité du catalyseur (voir FIGURE 5.20d).

Une fois calculés les coefficients associés aux différents mécanismes impliqués dans le transfert du soluté gazeux, un coefficient global de transfert de la bulle vers la paroi peut être déterminé *via* le formalisme de KREUTZER et collab. [2001] (voir ÉQUATION (5.44)).

$$[k_L a]_{ov} = k_{GS} a_{GS} + \left( \frac{1}{k_{GL} a_{GL}} + \frac{1}{[k_{LS} a_{LS}]_{H_2}} \right)^{-1} \quad (5.44)$$

Ainsi la FIGURE 5.21 montre le coefficient  $[k_L a]_{ov}$  pour les différentes simulations. Les valeurs de ce dernier restent relativement constantes et indépendantes de l'activité. Ceci peut être expliqué par le fait que  $k_{GS} a_{GS}$  contribue à hauteur de 82 à 91% au transfert du soluté de la bulle à la paroi. L'aire spécifique  $a_{GS}$  étant invariante durant la résolution,  $[k_L a]_{ov}$  suit ici la tendance de  $k_{GS}$ .

### 5.2.7.2 Calcul des coefficients de transfert à partir des corrélations disponibles dans la littérature

En ce qui concerne les corrélations disponibles dans la littérature, celle de VAN BATEN et KRISHNA [2004] est choisie pour le coefficient de transfert entre le gaz et les bouchons liquides. Par

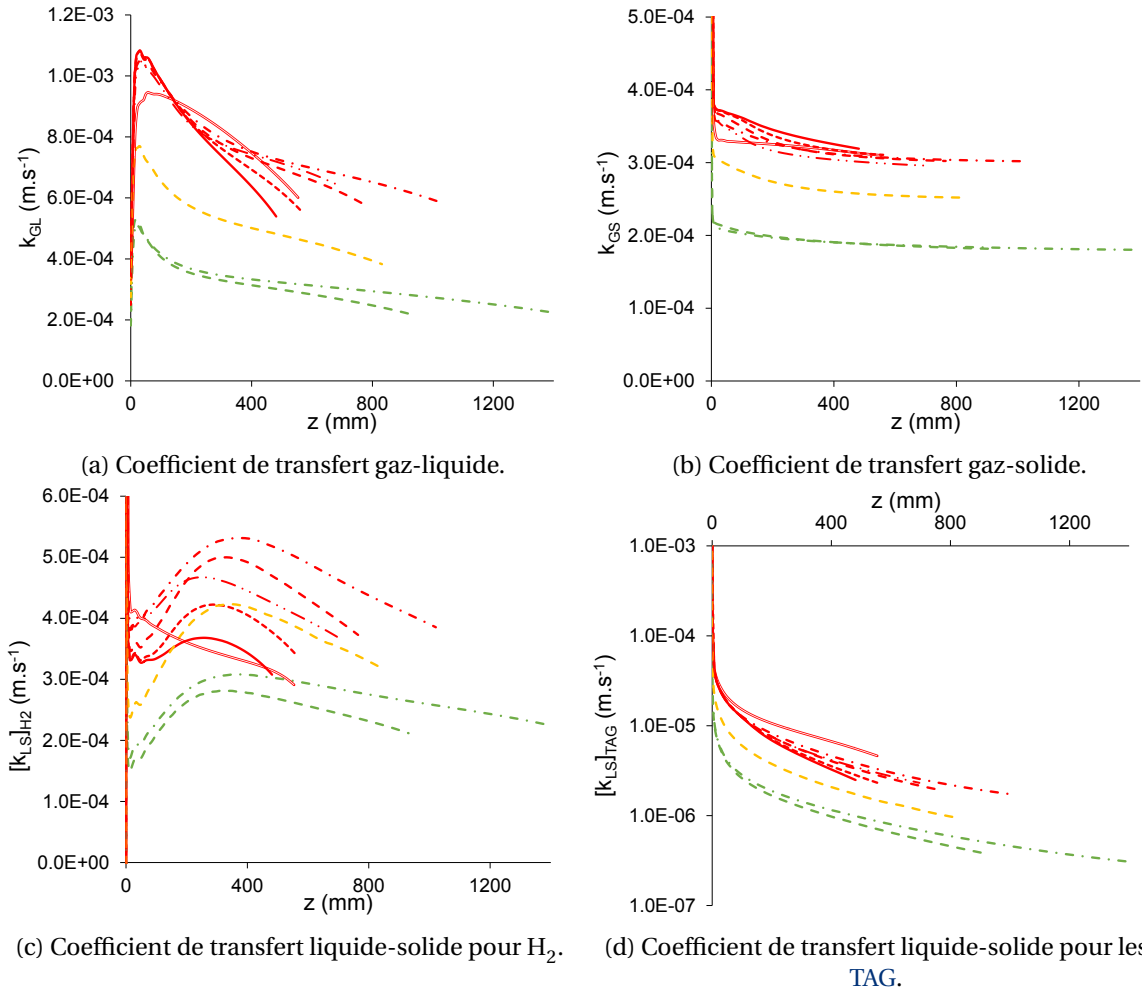


FIGURE 5.20 – Coefficients de transfert de matière évalués numériquement : 80°C (vert), 120°C (orange), 160°C (rouge);  $\alpha = 1$  (—), 0,5 (- -), 0,2 (- -), 0,1 (- · -); 160°C - 21 bar -  $\alpha = 0,2$  -  $L_{UC} = 20$  mm (- · · -), 160°C - 10 bar -  $\alpha = 0,1$  (≡).

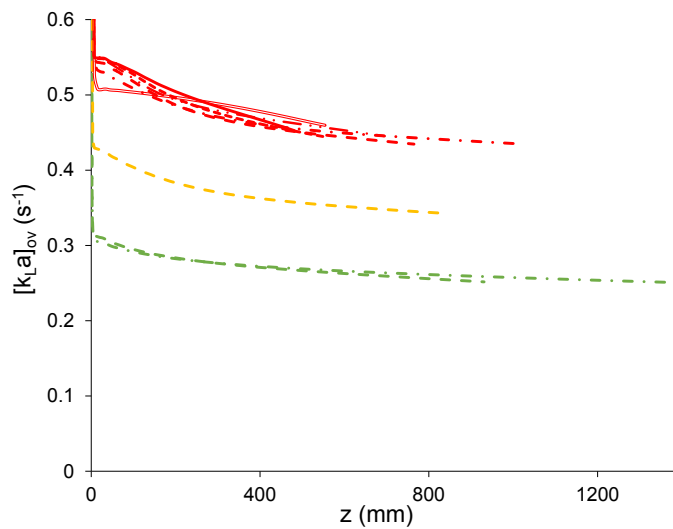


FIGURE 5.21 – Coefficient de transfert global de la bulle vers la paroi évalué numériquement : 80°C (vert), 120°C (orange), 160°C (rouge);  $\alpha = 1$  (—), 0,5 (- -), 0,2 (- -), 0,1 (- · -); 160°C - 21 bar -  $\alpha = 0,2$  -  $L_{UC} = 20$  mm (- · · -), 160°C - 10 bar -  $\alpha = 0,1$  (≡).

ailleurs, en supposant le film de lubrification stagnant, le coefficient de transfert gaz-solide est donné par le rapport entre la diffusivité de H<sub>2</sub> et l'épaisseur du film.

KREUTZER et collab. [2001] ont proposé une corrélation pour le calcul du coefficient  $k_{LS}$  associé au transport d'un soluté entre les bouchons liquides et la paroi. Celle-ci suppose un transfert en série des bouchons vers le film liquide stagnant en paroi (d'épaisseur égale à celle du film de lubrification), puis un transport purement diffusif du film à la paroi.

Enfin, la corrélation de HATZIANTONIOU et ANDERSSON [1982] permet de calculer le coefficient  $k_{LS}$  pour les espèces liquides. Contrairement aux autres, elle a été établie expérimentalement à partir de l'étude de la dissolution d'une couche d'acide benzoïque solide déposée à la paroi. Après une analyse scrupuleuse des données de l'article correspondant, il apparaît que le nombre de REYNOLDS figurant dans l'équation ne doit pas être calculé à partir de la vitesse diphasique, comme indiqué dans l'expression d'origine, mais à partir de la vitesse du liquide. Cette correction a donc été considérée ( $Re_{TP}$  devenant  $Re_L$  dans la corrélation). Enfin ici, aucune distinction n'est faite concernant les acides gras, et un unique coefficient associé aux TAG est déterminé.

L'ensemble des corrélations considérées est détaillé dans le TABLEAU 5.14.

TABLEAU 5.14 – Corrélations disponibles dans la littérature pour estimer les coefficients de transfert de matière entre phases

Transfert	Corrélation
gaz-solide	$k_{GS} = \frac{D_{H_2-huile}}{\delta_f}$
gaz-bouchon <sup>a</sup>	$k_{GL} = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \sqrt{\frac{D_{H_2-huile} U_B}{d_C}}$
bouchon-solide <sup>b</sup> (hydrogène)	$[k_{LS}]_{H_2} = \left[ \frac{1}{20 \frac{D_{H_2-huile}}{d_C} \left[ 1 + 0,003 \left( \frac{L_{UC} - L_f}{d_C Re_{TP} Sc_{H_2}} \right)^{-0,7} \right]} + \frac{\delta_f}{D_{H_2-huile}} \right]^{-1}$
liquide-solide <sup>c</sup> (TAG)	$[k_{LS} a_{LS}]_{TAG} = \frac{4 Sh_{TAG} D_{TAG-huile}}{d_C^2}$ $Sh_{TAG} = 3,51 Re_L^{0,446} Sc_{TAG}^{0,441} \left( \frac{L_{UC}}{d_C} \right)^{-0,449} \left( \frac{L_{UC} - L_f}{d_C} \right)^{-0,087}$

<sup>a</sup> Tirée de VAN BATEN et KRISHNA [2004].

<sup>b</sup> Tirée de KREUTZER et collab. [2001].

<sup>c</sup> Tirée de HATZIANTONIOU et ANDERSSON [1982].

La FIGURE 5.22 compare, pour le CAS 1a -  $\alpha = 1$ , l'évolution le long du canal des quatre coefficients de transfert calculés à partir du modèle CFD et estimés d'après les corrélations précédentes. Pour le calcul de ces dernières, les propriétés physiques considérées sont les valeurs moyennes évaluées sur l'ensemble du liquide.

Ainsi la relation de VAN BATEN et KRISHNA [2004] représente de façon satisfaisante l'évolution de  $k_{GL}$  prédite par la simulation le long du réacteur (voir FIGURE 5.22a). Néanmoins, il existe un écart - ici constant - entre les deux courbes. Il est intéressant de remarquer que cette même différence relative est retrouvée pour les autres cas, malgré des conditions opératoires et hydrodynamiques différentes. Cela indique que cette corrélation est bien à même de traduire les tendances des calculs CFD. La différence entre les deux est évaluée à 33% en moyenne.

De même, la FIGURE 5.22c montre que la corrélation de KREUTZER et collab. [2001] sous-estime la valeur identifiée numériquement pour  $[k_{LS}]_{H_2}$ . Cet écart est également constant sur l'ensemble des simulations et vaut 63% en moyenne.

Un écart inférieur à 7% est constaté entre le calcul de  $k_{GS}$  via les simulations CFD et l'estima-

tion proposée dans la littérature. Le coefficient de transfert gaz-solide calculé s'écarte légèrement de l'estimation proposée dans la littérature à mesure de la progression de la réaction (voir FIGURE 5.22b). Cela peut s'expliquer par le fait que le flux molaire de  $H_2$  intégré le long du film est associé à une diffusivité locale relativement faible dû au degré de saturation particulièrement élevé en proche paroi, alors qu'une diffusivité moyennée sur l'intégralité du liquide (et donc plus élevée) est utilisée dans la relation de la littérature.

Finalement, le coefficient de transfert liquide-solide pour les espèces liquides est estimé à partir du flux à la paroi et des concentrations en AGP. Ce coefficient est très largement surestimé par la corrélation de HATZIANTONIOU et ANDERSSON [1982] (d'un facteur compris entre 1,8 et 15). Par ailleurs, cet écart relatif n'est jamais constant d'un cas à l'autre pour une position dans le réacteur donnée. Dans ces conditions, la corrélation de KREUTZER et collab. [2001], précédemment utilisée pour estimer le coefficient de transfert liquide-solide du soluté gazeux, a aussi été évaluée pour le cas des espèces liquides. Les valeurs données par ces deux corrélations sont comparées FIGURE 5.22d aux valeurs déduites de la CFD.

L'estimation fournie par la relation de KREUTZER et collab. [2001] apparaît bien plus pertinente. Néanmoins l'écart entre cette dernière et les valeurs issues de la simulation numérique n'est pas constant le long du réacteur. De même, ces différences varient d'une simulation à l'autre (comprises entre un facteur 1,2 et 2,8).

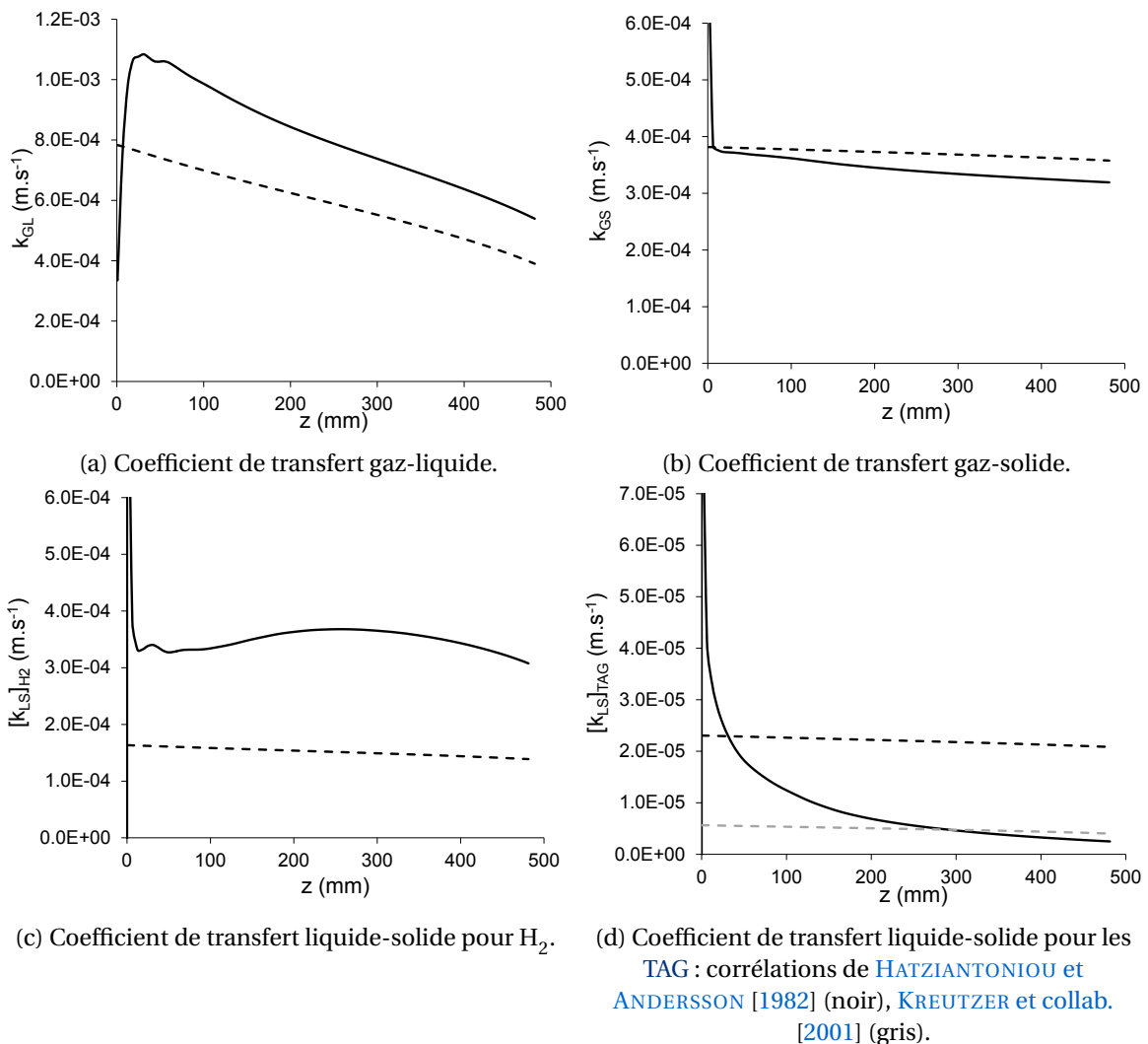


FIGURE 5.22 – Coefficients de transfert de matière évalués pour le CAS 1a -  $\alpha = 1$  par la simulation CFD (—) et par les corrélations existantes (---).



Après ajustement aux résultats de la simulation CFD, *via* un facteur multiplicatif invariant, les corrélations précédentes seront utilisées dans la résolution du modèle « simplifié » 1D pour décrire l'évolution des coefficients de transfert au cours de l'hydrogénation (conduisant notamment à une augmentation de la viscosité et une réduction de la vitesse de gaz), et en fonction des conditions opératoires appliquées. Pour le dernier coefficient ( $[k_{LS}]_{TAG}$ ), une étude de sensibilité spécifique sera réalisée.

### 5.3 Développement d'un outil de pré-dimensionnement

Un modèle « simplifié » à l'image de celui proposé par DURÁN MARTÍNEZ [2017] et décrit en PARTIE 1.2.4.1 a été développé. L'objectif est d'établir un modèle d'hydrogénation des huiles végétales en réacteur monolithe à la fois simple et robuste permettant l'obtention rapide des avancements et sélectivités pour des conditions opératoires données. Ce modèle de type « génie chimique » est basé sur l'évaluation de coefficients de transfert, utilisant des corrélations de la littérature revisitée à la PARTIE 5.2.7 d'après les résultats du modèle CFD « complet ».

Pour ce faire, la mise en équations de ce modèle fait appel à une représentation mono-dimensionnelle, c'est-à-dire ne traduisant que l'évolution axiale des grandeurs (concentrations, vitesse *et cetera*) moyennées radialement dans le canal. Un système d'équations algébriques et différentielles est alors obtenu et est résolu, une nouvelle fois, avec le logiciel COMSOL MULTIPHYSICS®. Ses résultats sont comparés à ceux du modèle CFD « complet » afin d'évaluer la pertinence de ce modèle « simplifié ».

Son application est aussi étendue pour explorer des situations difficiles à simuler directement. Dans un premier temps, la prise en compte de l'évolution des aires interfaciales est examinée. Dans un second temps, le modèle « simplifié » est utilisé pour déterminer les valeurs maximales de sélectivité en monoène *cis* envisageables pour des conditions hydrodynamiques données, d'après une cartographie en pression et température .

#### 5.3.1 Mise en équations

Compte tenu de la périodicité de l'écoulement de TAYLOR, les bouchons de liquide sont considérés indépendants les uns des autres. Une hydrodynamique de type « piston » est supposée. Les gradients radiaux de vitesse et de concentrations, ainsi que la dispersion axiale sont négligés.

Comme dans le cas de la modélisation complète, la température et la pression sont considérées comme invariantes le long du réacteur. La viscosité et les diffusivités évoluent avec l'avancement le long du réacteur, selon les ÉQUATIONS (5.23), (5.25) et (5.26). Les vitesses de réaction sont identiques à celles présentées PARTIE 5.2.2 et les caractéristiques du catalyseur sont disponibles TABLEAU 5.6.

A l'instar du modèle CFD « complet », les bilans de matière sont écrits pour l'hydrogène et trois acides gras, C18:2 (L), C18:1 *cis* (C) et C18:1 *trans* (T) (le C18:0 étant déduit de la conservation de l'ensemble des espèces C18).

Une distinction est alors faite entre les concentrations *bulk*, c'est-à-dire dans le liquide loin de la paroi, et les concentrations à la surface du catalyseur. Le transfert de matière entre ces deux zones est décrit au travers des coefficients de transfert et aires spécifiques associés, vus précédemment.

L'hydrogène est transféré soit directement de la bulle vers la paroi (coefficient volumétrique  $k_{GS} a_{GS}$  associé), soit *via* les bouchons par l'intermédiaire d'un mécanisme en série, c'est-à-dire des calottes vers les bouchons puis des bouchons vers le catalyseur (correspondant aux coefficients volumétriques respectifs  $k_{GL} a_{GL}$  et  $[k_{LS} a_{LS}]_{H_2}$ ). Le transfert des TAG, et donc des acides gras, du liquide à la paroi est modélisé *via* le coefficient volumétrique  $[k_{LS} a_{LS}]_{TAG}$ .

Ces coefficients sont déterminés par l'intermédiaire des corrélations du TABLEAU 5.14 et des corrections établies dans la PARTIE 5.2.7 (par un facteur 1,33 pour  $k_{GL}$  et 1,63 pour  $[k_{LS}]_{H_2}$ ). La correction à apporter au coefficient  $[k_{LS}]_{TAG}$  sera quant à elle déterminée par comparaison entre ce modèle « simplifié » et le modèle CFD vu précédemment.

Les bilans exprimés par unité de volume de réacteur dans la phase liquide et au niveau du catalyseur sont alors donnés pour l'hydrogène et les acides gras par les ÉQUATIONS (5.45) à (5.48).

Pour l'hydrogène :

— *en phase liquide*

$$u_{LS} \frac{dc_{H_2,L}}{dz} + k_{GL} a_{GL} (c_{H_2,L} - c_{H_2}^*) + [k_{LS} a_{LS}]_{H_2} (c_{H_2,L} - c_{H_2,S}) = 0 \quad (5.45)$$

— *dans le catalyseur*

$$[k_{LS} a_{LS}]_{H_2} (c_{H_2,L} - c_{H_2,S}) + k_{GS} a_{GS} (c_{H_2}^* - c_{H_2,S}) - \frac{4w_{Pd}\rho_S \delta_c}{d_C} r_{H_2,S} = 0 \quad (5.46)$$

Pour l'acide gras  $i$  (L, C ou T) noté  $AG_i$  :

— *en phase liquide*

$$u_{LS} \frac{dc_{AG_i,L}}{dz} + [k_{LS} a_{LS}]_{TAG} (c_{AG_i,L} - c_{AG_i,S}) = 0 \quad (5.47)$$

— *dans le catalyseur*

$$[k_{LS} a_{LS}]_{TAG} (c_{AG_i,L} - c_{AG_i,S}) - \frac{4w_{Pd}\rho_S \delta_c}{d_C} r_{AG_i,S} = 0 \quad (5.48)$$

Les vitesses de réaction  $r_{AG_i,S}$  et  $r_{H_2,S}$  sont fonctions des concentrations à la surface du catalyseur, indicées S, et sont données par les ÉQUATIONS (5.5) à (5.8) pour les acides gras et l'ÉQUATION (5.9) pour l'hydrogène. Ces vitesses étant exprimées en  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{Pd}^{-1}$ , elles sont précédées dans les équations d'un facteur renseignant la masse de palladium par unité de volume de réacteur.

Un système d'équations algébro-différentielles est donc obtenu. Le logiciel COMSOL MULTIPHYSICS<sup>®</sup> est alors utilisé pour la résolution stationnaire d'une géométrie 1D selon la variable  $z$ .

À partir des bilans exprimés ci-dessus, le flux local d'hydrogène à l'interface gaz-liquide,  $\Phi_{bulle,H_2}$ , est donné par l'ÉQUATION (5.49). En intégrant ce flux suivant  $z$ , il est possible de déduire la quantité de  $H_2$  consommée entre l'entrée du canal et la cote  $z$  et ainsi la rétention de gaz  $\epsilon_G$  en tout point du réacteur. La vitesse  $U_B$  est alors déterminée par l'intermédiaire de la corrélation de BRETHERTON [1961] rappelée ÉQUATION (5.50). La vitesse superficielle de gaz,  $u_{GS}$ , et la vitesse diphasique,  $U_{TP}$ , sont alors connues pour une position donnée dans le réacteur.

$$\Phi_{bulle,H_2} = k_{GL} a_{GL} (c_{H_2}^* - c_{H_2,L}) + k_{GS} a_{GS} (c_{H_2}^* - c_{H_2,S}) \quad (5.49)$$

$$U_B [1 - 1,29(3Ca)^{2/3}] - U_{TP} = 0 \quad (5.50)$$

Les corrélations donnant les coefficients de transfert dépendent de l'évolution des propriétés physico-chimiques, mais aussi des conditions hydrodynamiques (voir TABLEAU 5.14). Leurs valeurs sont alors remises à jour le long du réacteur.

Les expressions des aires interfaciales ont été données par les ÉQUATIONS (5.40) à (5.43). La rétention de gaz,  $\epsilon_G$ , étant connue localement dans le réacteur, il est possible de remonter jusqu'aux caractéristiques de la cellule unitaire ( $L_{UC}$ ,  $L_f$  voire  $R_B$ ) et donc de tenir compte de l'évolution des aires interfaciales. En effet, la longueur  $L_{UC}$  est donnée par l'ÉQUATION (5.51) pour  $\epsilon_G$  connue (le volume de liquide restant invariant dans la cellule unitaire). Le volume de cette dernière,  $V_{UC}$ , et celui de la bulle,  $V_B$ , sont alors calculés. Si  $V_B$  est supérieure au volume d'une sphère de rayon  $(R_C - \delta_f)$ , alors la bulle a toujours une forme idéale de bulle de TAYLOR, constituée d'un corps cylindrique et de deux hémisphères aux extrémités.  $R_B$  et  $L_f$  sont directement déduits.

$$L_{UC} = \frac{L_{UC,0}(1 - \epsilon_{G,0})}{1 - \epsilon_G} \quad (5.51)$$

Dans le cas contraire, la bulle est une sphère et le film a disparu. Le calcul de  $R_B$  est alors immédiat.

Par la suite, deux cas sont distingués selon que les variations de l'épaisseur de film  $\delta_f$  soient ou non considérées. En effet, la réduction de  $U_B$  (due à la consommation de gaz) induit une baisse du nombre capillaire  $Ca$ , et donc de  $\delta_f$  via la relation de AUSSILLOUS et QUÉRÉ [2000] (rappelée ÉQUATION (5.52)).

$$\frac{\delta_f}{R_C} = \frac{1,34 Ca^{2/3}}{1 + 1,34(2,5) Ca^{2/3}} \quad (5.52)$$

### 5.3.2 Comparaison entre le modèle CFD « complet » et le modèle « simplifié »

Ce modèle 1D est tout d'abord comparé au modèle CFD « complet » afin d'évaluer sa pertinence. Les conditions hydrodynamiques, caractéristiques géométriques et activités relatives du catalyseur ( $\alpha$ ) ont été établies dans les TABLEAUX 5.3, 5.4 et 5.8 respectivement.

La composition en acides gras et la fraction de saturation du liquide en  $H_2$  en  $z = 0$  sont données par les TABLEAUX 5.7 et 5.9.

Les avancements et compositions prédits par les deux modèles sont comparés pour une longueur de réacteur de 40 cm dans le TABLEAU 5.15.

Dans le cadre de cette comparaison, les aires interfaciales d'échange (et donc l'épaisseur du film) sont considérées invariantes, puisque les géométries du modèle CFD « complet » étaient fixes durant l'intégralité de la résolution.

Une étude paramétrique succincte a permis d'identifier le facteur à associer au coefficient de transfert  $[k_{LS}]_{TAG}$ , pour rappel calculé à partir de la corrélation de KREUTZER et collab. [2001] dont l'application a été étendue du soluté gazeux aux espèces liquides. **La valeur de ce facteur est trouvée égale 1,5**, soit du même ordre de grandeur que les facteurs d'ajustement associés à  $k_{GL}$  et  $[k_{LS}]_{H_2}$ , égaux à 1,33 et 1,63 respectivement.

Le TABLEAU 5.15 montre que les avancements des deux modèles diffèrent alors en moyenne de 3%, les différences les plus importantes étant pour le CAS 1a -  $\alpha = 1$  et le CAS 4 -  $\alpha = 0,1$  (respectivement de 8,5 et 6,2%). Pour rappel, ces cas sont les seuls où l'hydrogène s'était avéré limitant à la paroi.

Concernant les sélectivités, les écarts moyens sont de 0,6%, 1,1%, 4,2% et 5,6% respectivement pour les C18:2, C18:1 *cis*, C18:1 *trans* et C18:0. Des différences relatives plus importantes sur les AGT sont encore relevées pour les CAS 1a -  $\alpha = 1$  et CAS 4 -  $\alpha = 0,1$  (6,1 et 8,6%). Sur les AGS, l'écart relatif monte jusqu'à 13,1% pour le CAS 1a -  $\alpha = 1$ , et est compris entre 8 et 9% pour les cas à 80°C (CAS 3).

Les résultats fournis par le modèle simplifié sont donc particulièrement satisfaisants compte tenu des écarts relativement faibles obtenus par rapport à la simulation CFD, et ce sur neuf simulations balayant un large éventail de conditions opératoires et hydrodynamiques.

### 5.3.3 Effet de l'évolution des aires spécifiques le long du réacteur

Le modèle 1D donnant des résultats comparables à ceux du modèle CFD « complet », la prise en compte de l'évolution des aires interfaciales le long du réacteur est alors considérée. Le CAS 1a – pour  $\alpha$  égal à 1 et 0,1 – est donc repris et les résultats du modèle « simplifié » sont comparés dans le TABLEAU 5.16 pour des aires spécifiques (notées  $a_i$ ) soit invariantes, soit variables. Dans le dernier cas,  $\delta_f$  est supposée constante ou est également recalculée.

TABEAU 5.15 – Comparaison entre le modèle CFD « complet » et le modèle « simplifié » : compositions et avancements en  $z = 40$  cm

CAS	$x_L$ (%-mol)		$x_C$ (%-mol)		$x_T$ (%-mol)		$x_S$ (%-mol)		X (%)	
	2D <sup>a</sup>	1D <sup>b</sup>	2D <sup>a</sup>	1D <sup>b</sup>	2D <sup>a</sup>	1D <sup>b</sup>	2D <sup>a</sup>	1D <sup>b</sup>	2D <sup>a</sup>	1D <sup>b</sup>
1a - $\alpha = 1$	41,1	41,5	28,0	29,0	8,9	9,5	14,3	12,5	19,1	17,5
1a - $\alpha = 0,5$	41,3	41,6	29,8	30,2	10,5	10,4	10,8	10,2	16,5	15,8
1a - $\alpha = 0,2$	42,2	42,4	32,1	32,2	11,1	10,8	6,9	7,0	13,3	13,2
1a - $\alpha = 0,1$	43,5	43,7	33,8	33,7	9,8	9,5	5,2	5,4	11,2	11,2
1b - $\alpha = 0,2$	41,8	41,6	32,2	32,5	11,3	11,4	7,2	6,9	13,7	13,6
2 - $\alpha = 0,2$	44,9	44,9	31,8	31,9	8,2	7,9	7,5	7,7	11,9	11,7
3 - $\alpha = 0,2$	46,1	46,4	31,4	30,9	5,9	5,4	9,0	9,7	12,0	12,2
3 - $\alpha = 0,1$	47,6	47,7	33,7	33,2	5,0	4,9	6,1	6,6	9,0	9,3
4 - $\alpha = 0,1$	47,1	47,9	32,4	32,1	8,9	8,1	4,1	4,3	8,0	7,5

<sup>a</sup> Modèle CFD « complet ».

<sup>b</sup> Modèle « simplifié ».

TABEAU 5.16 – Compositions et avancements à  $z = 40$  cm prédits par le modèle « simplifié » pour le CAS 1a, selon que les évolutions des aires spécifiques et de l'épaisseur de film le long du réacteur soient ou non prises en compte

	$x_L$ (%-mol)		$x_C$ (%-mol)		$x_T$ (%-mol)		$x_S$ (%-mol)		X (%)	
	$\alpha = 1$	$\alpha = 0,1$	$\alpha = 1$	$\alpha = 0,1$	$\alpha = 1$	$\alpha = 0,1$	$\alpha = 1$	$\alpha = 0,1$	$\alpha = 1$	$\alpha = 0,1$
$a_i$ fixes	41,5	43,7	29,0	33,7	9,5	9,5	12,5	5,4	17,5	11,2
$a_i$ variables <sup>a</sup>	41,8	43,9	29,9	33,7	10,6	9,5	10,2	5,4	15,7	11,0
$a_i$ variables <sup>b</sup>	39,3	42,6	29,7	34,2	11,8	10,2	11,6	5,4	18,4	11,9

<sup>a</sup>  $\delta_f$  constante.

<sup>b</sup>  $\delta_f$  variable.

Tout d'abord, **pour  $\delta_f$  constante**, la prise en compte de l'évolution des aires spécifiques conduit à un avancement significativement plus faible dans le CAS 1a -  $\alpha = 1$ , alors que l'effet reste modéré pour le CAS 1a -  $\alpha = 0, 1$ .

Ceci peut s'expliquer par le fait que le transfert de l'hydrogène est limitant dans ce premier cas (voir PARTIE 5.2.5.2). La FIGURE 5.23 et le TABLEAU 5.17 montrent l'évolution des aires spécifiques associées. Une réduction de  $a_{GS}$  est notée le long du réacteur, alors que  $[a_{LS}]_{H_2}$  et  $a_{GL}$  augmentent. Ce comportement vient du raccourcissement relatif de  $L_f$  par rapport à  $L_{UC}$  (voir ÉQUATIONS (5.40) à (5.42)). La participation des bouchons au transfert du soluté vers la paroi augmente alors que celle du film est réduite (voir coefficients volumétriques du TABLEAU 5.17). La contribution du film de lubrification au flux de  $H_2$  alimentant la paroi étant importante (comme vu dans le modèle CFD « complet », PARTIE 5.2.7), la prise en compte de l'évolution des aires spécifiques a un effet net sur l'avancement.

Dans le deuxième cas ( $\alpha = 0, 1$ ), ce sont les triglycérides qui sont limitants en paroi. L'unique aire spécifique d'échange associée aux TAG,  $[a_{LS}]_{TAG}$ , est égale à  $4/d_c$  et reste donc invariante. La prise en compte des changements des aires spécifiques liées à l'hydrogène a ici peu d'effet.

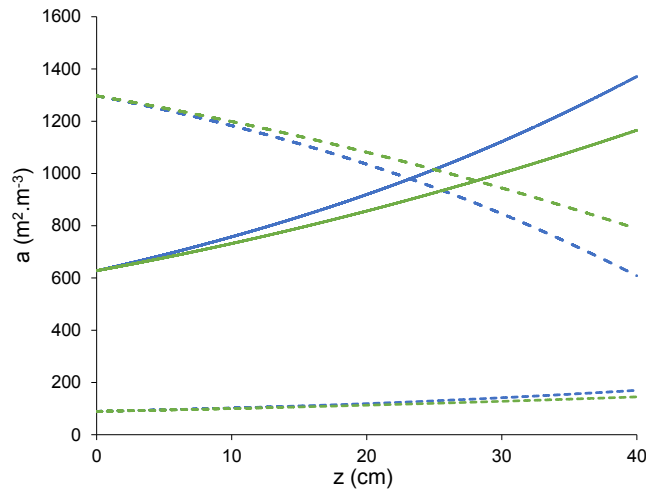


FIGURE 5.23 – Évolution des aires spécifiques de le long du réacteur pour le CAS 1a -  $\alpha = 1$  :  $\delta_f$  constante (vert) ou variable (bleu) ;  $[a_{LS}]_{H_2}$  (—),  $a_{GS}$  (- -),  $a_{GL}$  (- -).

Cependant, **lorsque l'évolution de  $\delta_f$  est prise en compte**, les conclusions peuvent différer. Ainsi dans le CAS 1a -  $\alpha = 1$ , l'avancement devient finalement légèrement plus grand (cf. TABLEAU 5.16). La réduction de  $\epsilon_G$  entraîne un abaissement de la vitesse  $U_B$  et donc un amincissement du film de lubrification. Or l'épaisseur  $\delta_f$  intervient directement dans l'évaluation de  $[k_{LS}]_{H_2}$  et  $[k_{LS}]_{TAG}$  (via la corrélation de KREUTZER et collab. [2001]) et de  $k_{GS}$  (égal à  $D_{H_2-huile}/\delta_f$ ). Pour mesurer cet effet, les écarts relatifs sur ces coefficients entre l'entrée et la sortie du canal sont évalués dans le TABLEAU 5.17. Ils se voient ici augmentés, alors qu'ils diminuaient dans les cas précédents (aires constantes ou aires variables à  $\delta_f$  constante).

Le TABLEAU 5.17. indique aussi que la réduction de  $a_{GS}$  est ainsi en partie compensée par l'augmentation  $k_{GS}$  avec  $\delta_f$  réduit. Le transfert en série de l'hydrogène au niveau des bouchons bénéficie de l'augmentation conjointe des coefficients volumétriques  $k_{GL}a_{GL}$  et  $[k_{LS}a_{LS}]_{H_2}$  (en particulier de celle du dernier).

Enfin  $[k_{LS}a_{LS}]_{TAG}$  augmente entre l'entrée et la sortie, ce qui a un effet notable sur la sélectivité (voir la fraction en AGM dans le TABLEAU 5.16).

L'actualisation de l'épaisseur de film lors de l'évaluation des aires spécifiques le long du réacteur est donc cruciale. Au total, les effets combinés sur le transfert global de l'hydrogène de l'évolution des aires interfaciales et de la réduction de  $\delta_f$  tendent à se compenser. Les tendances des résultats précédemment obtenus avec le modèle CFD « complet », où les géométries étaient

TABLEAU 5.17 – Valeurs des aires spécifiques et coefficients (volumétriques) de transfert à l'entrée du canal pour le CAS 1a -  $\alpha = 1$ ; évolution relative entre l'entrée et la sortie selon la variation des aires spécifiques

	Valeurs en entrée	Écarts relatifs entre l'entrée et la sortie		
		$a_i$ fixes	$a_i$ variables <sup>a</sup>	$a_i$ variables <sup>b</sup>
$a_{GL}$	89 m <sup>-1</sup>	-	62%	90%
$a_{GS}$	628 m <sup>-1</sup>	-	-39%	-53%
$[a_{LS}]_{H_2}$	1 297 m <sup>-1</sup>	-	86%	119%
$[a_{LS}]_{TAG}$	2 000 m <sup>-1</sup>	-	-	-
$k_{GL}$	$1,0 \times 10^{-3}$ m · s <sup>-1</sup>	-37%	-33%	-38%
$k_{GS}$	$3,8 \times 10^{-4}$ m · s <sup>-1</sup>	-5%	-4%	63%
$[k_{LS}]_{H_2}$	$2,7 \times 10^{-4}$ m · s <sup>-1</sup>	-11%	-11%	5%
$[k_{LS}]_{TAG}$	$8,5 \times 10^{-6}$ m · s <sup>-1</sup>	-21%	-21%	7%
$k_{GL} a_{GL}$	0,09 s <sup>-1</sup>	-37%	8%	18%
$k_{GS} a_{GS}$	0,50 s <sup>-1</sup>	-5%	-42%	-23%
$[k_{LS} a_{LS}]_{H_2}$	0,17 s <sup>-1</sup>	-11%	65%	128%
$[k_{LS} a_{LS}]_{TAG}$	0,02 s <sup>-1</sup>	-21%	-21%	7%

<sup>a</sup>  $\delta_f$  constante.

<sup>b</sup>  $\delta_f$  variable.

fixes durant la résolution, sont donc pertinentes.

### 5.3.4 Cartographie de la sélectivité suivant la pression et la température

L'objectif de ce paragraphe est d'étendre l'application du modèle « simplifié » afin d'établir une cartographie en pression et température des sélectivités atteignables pour l'hydrogénation d'huile de tournesol en réacteur monolithe. Ces résultats seront comparés à un cas « idéal » où aucune résistance au transfert de matière externe n'est considérée pour H<sub>2</sub> et les TAG.

Les plages explorées en pression et température sont respectivement de 2 à 31 bar et de 60 à 160°C, soit les conditions opératoires pour lesquelles la cinétique d'hydrogénation a été établie (voir CHAPITRE 3).

L'ensemble des simulations a été réalisé pour des conditions hydrodynamiques équivalentes. Ainsi, le nombre capillaire et la rétention de gaz en entrée de réacteur sont fixés respectivement à 0,01 et 70%, quelle que soit la pression ou la température d'étude. La valeur de  $Ca_0$  choisie correspond à un compromis entre des conditions ne s'éloignant pas excessivement de celles donnant une forme de bulle idéale et des conditions maximisant les effets convectifs au sein des bouchons liquides. La valeur fixée de  $\epsilon_{G,0}$  permet d'obtenir une quantité de gaz maximale dans la cellule unitaire tout en s'assurant que les bouchons liquides ne soient pas trop courts, afin d'éviter l'apparition d'un régime d'écoulement annulaire.

Connaissant  $Ca_0$ ,  $U_{B,0}$  est directement calculée pour  $\mu_{L,0}$  et  $\sigma_L$  évaluées à la température choisie. La relation de BRETHERTON [1961] donne alors directement  $U_{TP,0}$  (voir ÉQUATION (5.50)), et  $u_{GS,0}$  est obtenue à partir du produit de  $U_{B,0}$  et  $\epsilon_{G,0}$ . Finalement,  $u_{LS}$  est calculée à partir de la vitesse superficielle de gaz et de la vitesse diphasique en entrée. Ainsi, fixer  $Ca_0$  et  $\epsilon_{G,0}$  revient à arrêter l'intégralité des conditions d'écoulement à l'entrée du réacteur.

La concentration de l'hydrogène dans le liquide en entrée est prise à 80% de la saturation, soit l'ordre de grandeur trouvé après un passage dans un tube de préchauffage de 20 cm dans le modèle CFD « complet » (voir TABLEAU 5.9). Par ailleurs, l'activité du catalyseur est fixée à  $\alpha = 0,2$ . Finalement, la longueur de la cellule unitaire en entrée et le diamètre de canal sont respectivement de 40 et 2 mm.

Comme vu précédemment, les évolutions des aires spécifiques d'échanges et de l'épaisseur du film de lubrification sont prises en compte le long du réacteur.

La FIGURE 5.24 compare les fractions molaires en AGM totaux ( $x_M$ ), C18:1 *cis* ( $x_C$ ) et C18:1 *trans* ( $x_T$ ) suivant l'avancement, pour l'hydrogénation en monocanal – représentée ici par le modèle « simplifié » – et pour un cas « idéal » où aucune résistance au transfert externe n'est considérée.

Ainsi, dans le cas « idéal », il est possible d'obtenir jusqu'à 83% de monoène, pour une température de 160°C et un avancement de 42% (voir FIGURE 5.24b). Ce maximum est indépendant de la pression. En effet, d'après le schéma réactionnel considéré, les réactions de saturation des AGP en AGM et des AGM en AGS suivent la même dépendance à la concentration d'hydrogène dissous, gommant ainsi l'effet de la pression dans ce cas où les résistances au transfert de matière en paroi sont négligées. Par ailleurs, il est bien retrouvé que les hautes températures tendent à favoriser l'hydrogénation des AGP par rapport à celle des AGM.

Le modèle « simplifié », FIGURE 5.24a, montre que la fraction  $x_M$  obtenue en réacteur monolithique est d'autant plus importante que la température est élevée, mais aussi que la pression est basse. Elle n'a d'ailleurs pas toujours atteint son maximum lorsque l'hydrogène est épuisé.

Une explication quant à cette dépendance de la sélectivité en AGM à la pression peut être fournie par l'analyse des profils de concentrations en acides gras et en hydrogène dans le liquide et au niveau du catalyseur. Les FIGURES 5.25a à 5.25d montrent ainsi les fractions en L, C, T, S et le rapport  $c_{H_2}/c_{H_2}^*$  le long du réacteur pour les cas à 160°C - 2 et 31 bar. A basse pression, la concentration de  $H_2$  à la paroi est quasi-nulle tout le long du réacteur (voir FIGURE 5.25c). À l'inverse, dans le cas à 31 bar, la concentration l'AGP s'effondre en paroi jusqu'à ce que la bulle disparaisse (voir  $\epsilon_G$  à 150 cm FIGURE 5.25f). A partir de là, les acides gras C18:2 ne sont plus consommés (par manque d'hydrogène) et leurs concentrations dans le *bulk* et à la paroi s'égalisent. L'hydrogène est donc limitant à 2 bar, alors que ce sont les AGP à 31 bar. Suivant l'espèce en défaut à la paroi, les effets sur la sélectivité en C18:2, C18:1 et C18:0 diffèrent alors :

- lorsque l'hydrogène est limitant, les vitesses d'hydrogénation des AGP et des AGM sont affectées de manière équivalente et les fractions  $x_M$  tendent à suivre l'évolution du cas « idéal »;
- lorsque les AGP sont limitants, le fonctionnement mis en évidence lors des études préliminaires du CHAPITRE 4 est retrouvé. Les C18:2 initialement présents à la paroi sont rapidement consommés, puis les C18:1 fraîchement produits réagissent à leur tour. *In fine*, la concentration en C18:1 croît peu dans le *bulk*, voire même diminue.

Ainsi les basses pressions tendent à favoriser les AGM lorsque des limitations au transfert externe de matière sont impliquées.

Par ailleurs, l'augmentation de température a un double effet dans ce cas : elle favorise la production d'AGM d'après la cinétique (ce qui est retrouvé dans le cas « idéal »), et de plus elle tend à rendre l'hydrogène plus rapidement limitant à la paroi. **Ainsi dans le cas de l'hydrogénation d'huile végétale en réacteur monolithique, la formation de C18:1 tend à être favorisée à haute température et basse pression.** Plusieurs passes seront cependant nécessaires suivant l'avancement souhaité.

Concernant la sélectivité recherchée en C18:1 *cis*, un maximum de 58% est obtenu pour la fraction  $x_C$  dans le cas « idéal » sur la plage opératoire explorée : il correspond à 80°C - 31 bar et 39% d'avancement (voir FIGURE 5.24d). Il est également intéressant de remarquer ici que le maximum de  $x_C$  obtenu à basse pression est d'autant plus élevé que la température est faible. En effet, il a été vu au CHAPITRE 3 que les basses températures tendent à limiter la production d'isomères *trans*. Cet effet de la température est beaucoup moins visible à pression élevée, voire est très légèrement inversé (voir cas à 60°C - 31 bar). Ceci est expliqué par le fait que la sélectivité en C18:1 *cis* tend alors à s'approcher de celle globale en AGM, qui chute avec la température (voir FIGURE 5.24b).



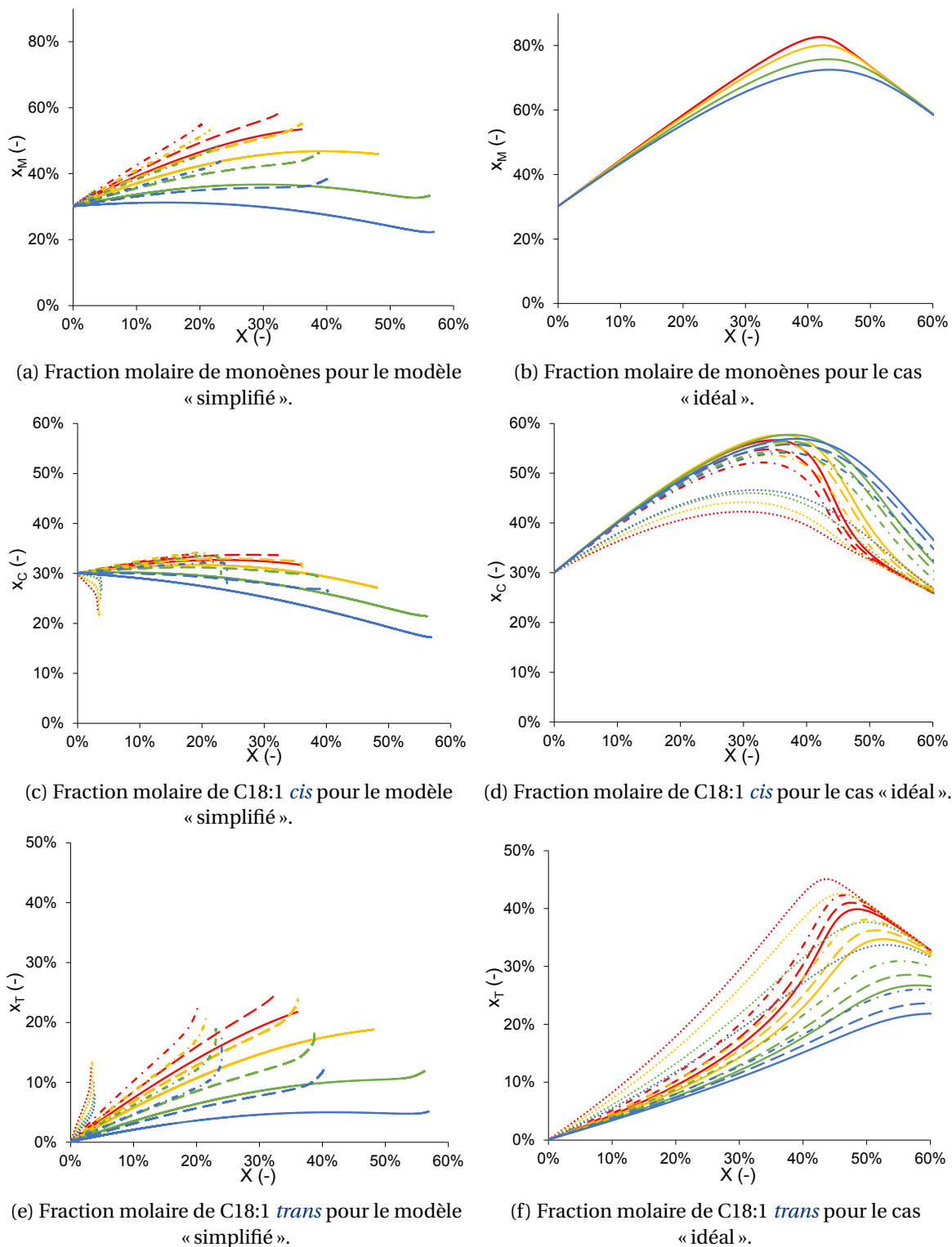


FIGURE 5.24 – Fractions molaires des C18:1 *cis/trans*, et monoènes totaux en fonction du degré de saturation de l'huile ( $X$ ) pour le modèle « simplifié » et un cas « idéal » : 60°C (bleu), 80°C (vert), 120°C (orange), 160°C (rouge); 2 bar ( $\cdots$ ), 12,5 bar ( $-\cdot-\cdot-$ ), 21 bar ( $-\cdot-$ ), 31 bar ( $---$ ).

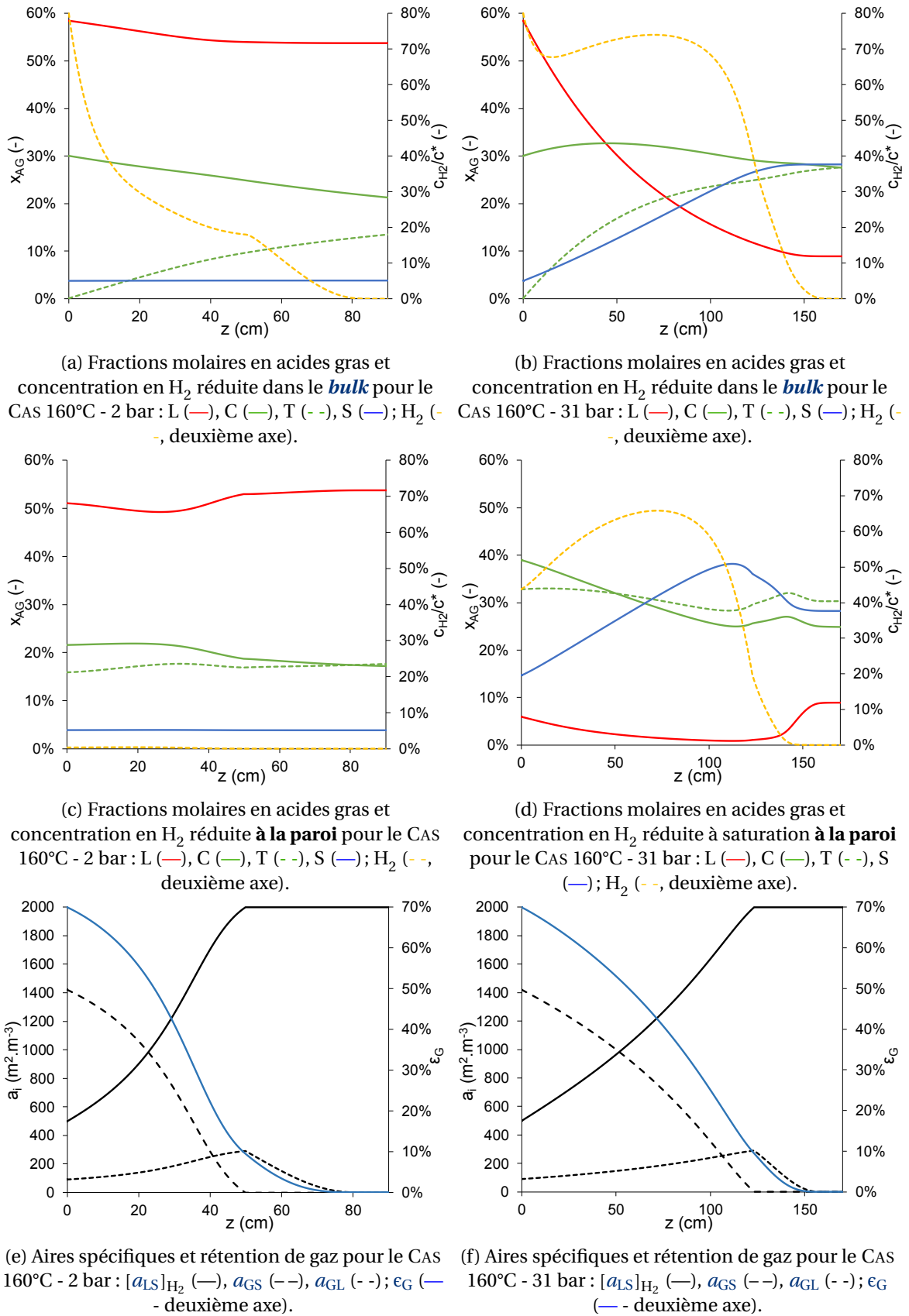


FIGURE 5.25 – Fractions molaires en acides gras, concentration en  $H_2$  rapportée à la concentration à saturation, aires spécifiques d'échange et rétention de gaz le long du réacteur pour les CAS à 160°C - 2 bar et 160°C - 31 bar.

Dans le cas du réacteur monolithe, la fraction  $x_C$  maximale obtenue est de 34% pour 120°C - 12,5 bar et 20% d'avancement (voir FIGURE 5.24d). Le gain entre la composition d'entrée et la fraction maximale en AGM *cis* est donc faible comparé à ce qui serait atteignable en l'absence de résistance au transfert en paroi.

De façon équivalente à un cas « idéal » (mais de manière beaucoup moins marquée), il existerait donc un optimum de pression et de température pour le réacteur d'étude permettant d'obtenir une fraction  $x_C$  maximale. Ce meilleur jeu correspond à des conditions intermédiaires (120°C - 12,5 bar).

Ceci peut être expliqué par les constats faits pour la sélectivité en AGM. Il vient d'être vu que la fraction totale en C18:1 tend à être favorisée à basse pression et température élevée – lorsque l'hydrogène est limitant à la paroi. Il s'agit néanmoins de conditions propices à la production d'isomères *trans* selon le schéma réactionnel considéré. Les conditions permettant la production d'AGM et l'inhibition des réactions d'isomérisation sont donc antagoniques en réacteur monolithe. **La production de composés C18:1 *cis* est alors limitée et elle est favorisée pour des conditions opératoires intermédiaires, c'est-à-dire à des pression et température modérées.**

Enfin, le modèle « simplifié » prédit une augmentation bien plus rapide de la fraction  $x_T$  que le modèle « idéal » lorsque la pression est faible et la température élevée (voir FIGURES 5.24e et 5.24f). Cependant, lorsque ces conditions sont inversées (haute pression et faible température), la plus forte consommation des AGM couplée à des conditions inhibant la formation d'acide gras *trans* induit une fraction  $x_T$  nettement plus faible dans le cas du modèle « simplifié ».

## 5.4 Conclusion

Ce dernier chapitre s'est attaché à développer un modèle fiable du comportement d'un réacteur de type monolithe pour l'hydrogénation d'une huile végétale. L'étude s'est articulée en trois temps distincts :

- des hydrogénations ont tout d'abord été réalisées sur une unité pilote ;
- une modélisation de type CFD, regroupant les différents modèles développés tout au long de ce travail, a été établie afin de prédire l'avancement et la sélectivité de l'hydrogénation de l'huile de tournesol en réacteur monocanal. Une comparaison avec les résultats expérimentaux a ensuite été faite afin d'en évaluer la pertinence ;
- sur la base de cette modélisation directe et complète, un modèle « simplifié » a été dérivé, utilisant une résolution stationnaire 1D de type piston. Il permet de pouvoir prédire aisément (avec des temps de calcul bien plus courts) les sélectivités pour une plage étendue de conditions opératoires.

Ainsi, des expériences ont été réalisées sur une unité continue d'hydrogénation en monocanal. Initialement conçue pour l'hydrogénation de l' $\alpha$ -pinène, elle a été modifiée pour accueillir des huiles végétales pouvant partiellement se solidifier. Elle est constituée de monotubes montés en série, dont deux ont leur paroi interne recouverte d'un dépôt catalytique de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avec une épaisseur de 10  $\mu$ m environ. La longueur totale de la section active est de 40 cm et le diamètre interne des tubes est de 2 mm.

Deux paires de monotubes ont été utilisées pour un total de onze hydrogénations réalisées : neuf ont été effectuées dans conditions de référence – à 160°C - 21 bar–, et trois à des températures ou pression plus faibles.

Toutes expériences confondues, un avancement maximal proche de 20% a été observé. Une désactivation significative du catalyseur a été constatée ayant pour conséquence l'absence de répétabilité des essais et un très faible taux de conversion (inférieur à 5%) pour les derniers échantillons prélevés en sortie de chacune des paires de monotubes.

En ce qui concerne la composition de sortie, la fraction en C18:1 *cis* s'est avérée à peine supérieure, voire inférieure à la fraction d'entrée (30%). De même, la fraction en C18:0 est passée de 3%

à environ 10%, tous essais confondus (malgré leurs avancements distincts). La comparaison des résultats des divers essais semble ainsi indiquer une possible perte en sélectivité du catalyseur. Finalement, la fraction en C18:1 *trans* n'a jamais dépassé 10%. La faible sélectivité obtenue en C18:1 *cis* est décevante vis-à-vis de l'intérêt supposé (et à l'origine de ces travaux) d'utiliser des réacteurs monolithes pour l'hydrogénation des huiles végétales.

Ainsi, les hydrogénations en monocanal consomment sensiblement moins d'acides gras polyinsaturés et produisent plus de composés saturés qu'en réacteur *batch slurry* soumis à une agitation et une dispersion de gaz efficaces. Au global, le monocanal conduit à une teneur en acide gras monoinsaturés significativement moins importante, et en particulier pour le monoène *cis*. Les fractions en composés *trans* sont cependant proches pour les deux types de réacteurs, voire légèrement inférieures dans le monocanal.

Pour expliquer ces résultats, l'approche de la cellule unitaire, appliquée à la simulation des réacteurs-échangeurs de type monolithe dans la thèse de DURÁN MARTÍNEZ [2017], a été complétée avec le modèle de viscosité et le schéma cinétique spécifiquement développés pour l'hydrogénation de l'huile végétale. Des cas d'étude strictement identiques aux essais réalisés sur l'unité pilote ont été simulés, en reproduisant notamment la présaturation initiale du liquide en hydrogène à l'entrée des canaux. Un coefficient multiplicatif a été aussi introduit au niveau des lois cinétiques pour prendre en compte la désactivation du catalyseur constatée expérimentalement.

Une première analyse des résultats numériques montre une dépendance relativement faible du taux d'hydrogénation au coefficient de désactivation introduit, indiquant la présence de fortes résistances au transport externe. Une analyse des profils de concentrations moyennes dans la phase liquide et à la paroi indique que les TAG sont limitants dans la majorité des cas. Néanmoins, un appauvrissement net en hydrogène est constatée à la paroi pour une forte activité du catalyseur ou une pression opératoire faible (10 bar). Une des raisons à l'origine de la faible efficacité du réacteur monolithe pour l'hydrogénation d'huile végétale est mise en évidence : les valeurs particulièrement faibles de la diffusivité des TAG (de l'ordre de  $10^{-11}$  à  $10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s), combinées à la structuration du catalyseur sous forme de *washcoat* (moins accessible qu'en suspension en autoclave), dégrade ici les performances du réacteur, dont les avantages ont pourtant été vantés pour l'hydrogénation d'autres oléfines dans les travaux antérieurs.

En sortie de réacteur, ces résistances au transfert ont pour conséquence l'obtention d'une fraction en C18:1 *cis* très proche de celle en entrée, tous cas confondus. Les fractions en composés indésirables sont, quant à elles, particulièrement sensibles à la température et à l'activité du catalyseur : une forte activité et faible température tendent à favoriser les C18:0 et à réduire les composés *trans*.

La comparaison des avancements obtenus numériquement et expérimentalement montre une bonne concordance pour les premiers essais, lorsque l'activité du catalyseur est encore importante. Par la suite, même en considérant sa désactivation, les simulations tendent à surestimer les avancements. De plus, à avancement donné, la consommation des C18:2 et la production des C18:0 sont légèrement surestimées par les simulations pour un avancement inférieur à 12%. Ceci induit une majoration de la fraction de monoènes et en particulier de C18:1 *trans*, la proportion de son homologue *cis* étant quant à elle assez bien retrouvée par le modèle.

Les simulations ont aussi permis de calculer les différents coefficients de transfert de matière mis en jeu dans cette application spécifique, et de démontrer que plusieurs corrélations de la littérature, établies dans des conditions éloignées, restaient pertinentes, tout du moins pour prédire l'évolution des coefficients le long du réacteur ou en fonction des conditions opératoires. En particulier, pour le transfert de l'hydrogène, un écart constant a été constaté entre les valeurs issues de la CFD et celles données par les corrélations sélectionnées, quel que soit l'essai considéré : 33% pour le coefficient de transfert gaz-liquide et 63% pour le coefficient liquide-solide du soluté. La même relation s'est révélée également satisfaisante pour décrire le transfert liquide-solide des TAG (après un ajustement similaire).

Un modèle « simplifié » 1D a finalement été développé, sous l'hypothèse d'une hydrodynamique de type « piston ». Les échanges de matière entre phases y sont décrits via les coefficients obtenus d'après les corrélations précédentes et corrigés (par une simple constante) d'après la CFD. Ainsi, ce modèle « simplifié » reproduit de façon très fidèle les résultats des simulations complètes, que ce soit en termes d'avancement ou de composition en acides gras. Il a aussi permis d'évaluer l'influence de l'évolution des aires spécifiques d'échange le long du réacteur : les effets induits par la réduction de la longueur de film d'une part et l'amincissement du film de lubrification d'autre part tendent en fait à se compenser. Cela conforte donc la pertinence des simulations CFD réalisées à aires d'échange invariantes.

Enfin, cette stratégie a permis d'établir aisément une cartographie des sélectivités atteignables en réacteur monolithe pour différentes pressions et températures. Ces résultats ont été comparés à un cas « idéal » où aucune résistance au transfert de matière externe n'est considérée. La sélectivité en acides gras monoinsaturés suit les tendances du cas « idéal » à basse pression et haute température, lorsque l'hydrogène est limitant à la paroi, conditions incompatibles avec la production de composés *cis*. La fraction maximale en composé d'intérêt, le C18:1 *cis*, est alors de 34% seulement en réacteur monolithe (pour une composition en entrée de 30%), alors qu'elle est de 58% dans le cas « idéal », uniquement dicté par la cinétique réactionnelle.

## 5.5 Références

- AUSSILLOUS, P. et D. QUÉRÉ. 2000, «Quick deposition of a fluid on the wall of a tube», *Physics of Fluids*, vol. 12, n° 10, doi :<https://doi.org/10.1063/1.1289396>, p. 2367. 159, 191
- VAN BATEN, J. et R. KRISHNA. 2004, «Cfd simulations of mass transfer from taylor bubbles rising in circular capillaries», *Chemical Engineering Science*, vol. 59, n° 12, doi :<https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.03.010>, p. 2535 – 2545, ISSN 0009-2509. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250904001861>. 184, 186
- BOGER, T., M. M. ZIEVERINK, M. T. KREUTZER, F. KAPTEIJN, J. A. MOULIJN et W. P. ADDIEGO. 2004, «Monolithic catalysts as an alternative to slurry systems : hydrogenation of edible oil», *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 43, n° 10, p. 2337–2344. 153
- BREHERTON, F. P. 1961, «The motion of long bubbles in tubes», *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 10, n° 2, doi :[10.1017/S0022112061000160](https://doi.org/10.1017/S0022112061000160), p. 166–188. 158, 162, 190, 194
- BUTLER, C., B. LALANNE, K. SANDMANN, E. CID et A.-M. BILLET. 2018, «Mass transfer in taylor flow : Transfer rate modelling from measurements at the slug and film scale», *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 105, doi :[10.1016/j.ijmultiphaseflow.2018.04.005](https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2018.04.005), p. 185–201. 159, 166
- DURÁN MARTÍNEZ, F. 2017, *Réacteur-échangeur de type monolith - stratégie de modélisation et description des phénomènes à l'échelle d'un canal catalytique unique*, thèse de doctorat. URL <http://www.theses.fr/s175472>. xv, 147, 148, 150, 158, 159, 163, 176, 177, 189, 199
- DURÁN MARTÍNEZ, F., C. JULCOUR, A.-M. BILLET et F. LARACHI. 2016, «Modelling and simulations of a monolith reactor for three-phase hydrogenation reactions — rules and recommendations for mass transfer analysis», *Catalysis Today*, vol. 273, doi :[10.1016/j.cattod.2016.04.009](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.04.009), p. 121–130. 162
- HATZIANTONIOU, V. et B. ANDERSSON. 1982, «Solid-liquid mass transfer in segmented gas-liquid flow through a capillary», *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 21, n° 4, p. 451–456. 186, 187
- KREUTZER, M. T., P. DU, J. J. HEISZWOLF, F. KAPTEIJN et J. A. MOULIJN. 2001, «Mass transfer characteristics of three-phase monolith reactors», *Chemical Engineering Science*, vol. 56, n° 21-22, doi :[10.1016/s0009-2509\(01\)00271-8](https://doi.org/10.1016/s0009-2509(01)00271-8), p. 6015–6023. 184, 186, 187, 191, 193
- KURIMOTO, R., K. HAYASHI, H. MINAGAWA et A. TOMIYAMA. 2018, «Numerical investigation of bubble shape and flow field of gas–liquid slug flow in circular microchannels», *International Journal of Heat and Fluid Flow*, vol. 74, doi :[10.1016/j.ijheatfluidflow.2018.09.008](https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2018.09.008), p. 28–35. 159
- YANG, L., M. J. NIEVES-REMACHA et K. F. JENSEN. 2017, «Simulations and analysis of multiphase transport and reaction in segmented flow microreactors», *Chemical Engineering Science*, vol. 169, doi :<https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.12.003>, p. 106–116. 166



# Conclusion générale

Ce travail arrive à son terme, et il convient de faire un bilan des connaissances recueillies jusqu'à présent.

L'état de l'art a dans un premier temps mis en évidence le potentiel des réacteurs-échangeurs de type monolithe pour les réactions triphasiques dans les conditions d'écoulement dites de TAYLOR. Leur capacité à transférer le soluté de façon efficace et le caractère « piston » de l'écoulement est souligné. Pour l'étude de ce type de réacteur, l'approche dite de la *cellule unitaire* représentant une bulle entourée de demi-bouchons de liquide, permet de simuler numériquement l'intégralité du réacteur à condition de connaître précisément les propriétés des fluides et les cinétiques réactionnelles mises en jeu.

Certaines problématiques spécifiques à l'hydrogénation d'huile végétale ont par ailleurs été constatées. L'évolution des propriétés physico-chimiques, en particulier de la viscosité, avec le degré de saturation d'une huile donnée peut potentiellement induire un couplage fort entre les différents phénomènes opérant au sein d'un réacteur monolithe. Ces propriétés sont bien documentées, néanmoins aucun modèle totalement prédictif n'était disponible dans la littérature afin de quantifier cette modification. De même, l'effet des conditions opératoires (pression et température) sur les sélectivités obtenues de façon expérimentale est clairement rapporté dans la littérature, l'objectif étant de privilégier la formation de composés monoinsaturés *cis* et de limiter celle de composés *trans* ou totalement saturés. Aucun modèle cinétique, dont les différents paramètres ont été identifiés, n'était cependant parvenu à capturer ces comportements.

Ce travail s'est donc structuré suivant cinq axes principaux. Le développement de trois modèles a été entrepris : un modèle prédisant la viscosité des huiles végétales et des diffusivités des espèces lors de leur hydrogénation, un modèle cinétique d'hydrogénation des huiles considérant la sensibilité des sélectivités aux conditions opératoires (en particulier la pression), et l'adaptation d'une modélisation CFD permettant la simulation de l'intégralité des réacteurs-échangeurs *via* l'approche *cellule unitaire* en intégrant le couplage multi-physiques induit par l'évolution des propriétés physico-chimiques. Ces différents modèles ont alors été regroupés dans une dernière partie pour former un outil de dimensionnement unique de réacteur-échangeur de type monolithe pour l'hydrogénation d'huile végétale. Les résultats de ce dernier ont été comparés à des expériences réalisées en réacteur monocanal. Sur ces bases, un modèle monodimensionnel a été proposé afin d'explorer une large gamme de conditions opératoires.

Le modèle de viscosité a été développé à partir d'un modèle à contribution de groupes prédictif disponible dans la littérature, dit modèle de CERIANI et collab. [2007], initialement établi pour les corps gras purs, et dont l'application aux huiles végétales (mélange complexe de triglycérides) s'est avérée inadéquate. Une approche semi-prédictive a alors été retenue afin d'ancrer ce nouveau modèle sur les mesures de viscosité d'une huile ayant une composition connue. À partir de cette référence, les viscosités de cette même huile à tout autre degré de saturation sont alors déduites en adaptant le modèle original de CERIANI et collab. [2007].

Ce nouveau modèle est validé expérimentalement pour trois huiles différentes. Des corrélations sont par la suite proposées pour déterminer les diffusivités de l'hydrogène et des triglycérides dans les huiles végétales pour une température et une viscosité données. Le modèle de viscosité



précédemment développé s'est alors avéré indispensable à l'établissement de ces équations. Il est ainsi noté que la diffusivité des triglycérides est particulièrement faible (environ  $10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s à 100°C) et que sa sensibilité à l'évolution de la viscosité est marquée.

Un modèle cinétique d'hydrogénation des huiles a ensuite été proposé. L'apport original de ce dernier réside dans l'établissement d'une dépendance distincte à la pression d'hydrogène pour les réactions de saturation et celles d'isomérisation, les premières étant favorisées par les fortes pression contrairement aux secondes. Ceci a été rendu possible par la prise en compte d'intermédiaires partiellement hydrogénés apparaissant lors des réactions de surface réversibles, selon un mécanisme d'adsorption de l'hydrogène associatif ou dissociatif. Une stratégie d'identification paramétrique a été mise en place combinant à la fois une approche stochastique et une approche déterministe afin de trouver un jeu de paramètres cinétiques représentant de façon satisfaisante les hydrogénations d'huile de tournesol réalisées en réacteur autoclave avec un catalyseur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en poudre fait à façon. L'identification s'est ainsi déroulée en deux temps. Six paramètres associés uniquement aux réactions de saturation ont d'abord été optimisés, pour les deux mécanismes d'adsorption de l'hydrogène. Une fois ces paramètres fixés, quatre nouveaux paramètres ont à leur tour été optimisés en considérant seulement la distribution des isomères *cis/trans* au sein des acides gras monoinsaturés.

L'activité du catalyseur testé a été significativement plus importante que celle d'un catalyseur du même type trouvé dans la littérature, et ce pour les deux mécanismes d'adsorption de l'hydrogène. Néanmoins, la cinétique obtenue est vraisemblablement une cinétique apparente compte tenu des faibles énergies d'activation trouvées et du calcul du module du WEISZ-PRATER donnant un facteur d'activité aussi faible que 0,1. Finalement, une analyse statistique par l'intermédiaire d'une méthode *bootstrap* montre des incertitudes nettement plus prononcées sur les paramètres associés au mécanisme associatif; le schéma cinétique considérant une adsorption dissociative de l'hydrogène est donc retenu.

La stratégie de modélisation d'un réacteur-échangeur de type monolithe est alors abordée. En supposant une distribution homogène des fluides à l'entrée des canaux du réacteur et une température uniforme le long de ces derniers, la modélisation d'un canal est représentative de l'intégralité des canaux. L'approche de la cellule unitaire, consistant à suivre une bulle entourée de demi-bouchons de liquide, permet de simuler ce canal représentatif et donc le réacteur-échangeur dans son intégralité. Pour ce faire, logiciel COMSOL MULTIPHYSICS® a été utilisé. La résolution de l'écoulement et du transport de masse à l'échelle de la bulle est instationnaire afin de considérer l'évolution des champs de vitesse, de pression et des concentrations le long du réacteur. La viscosité et les diffusivités sont calculées localement et pour chaque pas de temps à partir du modèle et des corrélations développés précédemment. Malgré le fait que la géométrie du domaine de résolution ait été considérée comme invariante, la réduction du volume de bulle due à la consommation du gaz par les réactions est prise en compte *via* la réduction de la vitesse de bulle.

Des études préliminaires ont été alors réalisées pour quantifier l'effet du couplage multi-physique sur les résultats avec une cinétique d'hydrogénation extraite de la littérature et ne distinguant pas les isomères *cis/trans*. Deux cas ont dans un premier temps été analysés : un cas où les propriétés physico-chimiques sont constantes et égales à leur valeur à l'entrée du réacteur, et un cas où elles évoluent suivant le degré de saturation de l'huile comme décrit par leurs modèle ou corrélation respectifs. Le premier cas met en évidence la forte résistance au transfert des acides gras insaturés du liquide vers la paroi due à la présence d'un régime majoritairement diffusif, ayant entre autres pour origine la faible diffusivité des triglycérides et des effets convectifs réduits compte tenu des vitesses superficielles faibles choisies pour satisfaire les contraintes de fonctionnement (nombre capillaire proche de  $10^{-3}$  pour une bulle de forme idéale). Les espèces monoinsaturées, intermédiaires réactionnels, sont fraîchement produites, puis consommées sans avoir le temps de migrer vers le reste du liquide, ayant pour conséquence l'obtention d'une faible concentration de C18:1 dans le liquide en sortie de réacteur. Des résultats très similaires sont re-

trouvés dans le deuxième cas (viscosité variable) en terme de composition de sortie pour un avancement équivalent. La longueur de canal nécessaire pour atteindre cet avancement est cependant 46% plus élevée dans le cas où le couplage multi-physique fort est considéré. L'augmentation de la viscosité le long du réacteur induit en effet un abaissement significatif de la diffusivité des triglycérides, les résistances au transfert de ces espèces ayant lieu d'autant plus tôt dans le réacteur. Pour validation de cette analyse, une étude de sensibilité sur la diffusivité des triglycérides est faite à en la multipliant par un facteur 5 ; la sélectivité en C18:1 en sortie de réacteur est alors nettement améliorée.

Les trois modèles précédents sont combinés pour former un modèle CFD « complet » d'hydrogénation d'huile. Afin d'évaluer sa capacité à prédire les avancements et les compositions, ses résultats sont comparés à des expériences réalisées en réacteur monocanal de 40 cm de long. Les hydrogénations expérimentales montrent une désactivation rapide du catalyseur, le degré de saturation passant de 19% sur les premiers échantillons à moins de 5% sur les derniers, pour les conditions opératoires de référence. Une perte de sélectivité du catalyseur est également notée compte tenu d'une production de composés saturés invariante malgré la chute rapide des avancements. Ces hydrogénations ont, de plus, été comparées à celles précédemment réalisées en autoclave. Il apparaît que le réacteur monocanal consomme moins d'acides gras polyinsaturés et produit sensiblement plus d'espèces saturées à un avancement donné, la fraction en acides gras monoinsaturés étant alors significativement inférieure. La production d'isomères *cis* est donc nettement plus faible dans le réacteur monocanal. Cet état de fait résulte probablement de deux effets : des résistances au transfert différentes dans les deux configurations de réacteur et une sélectivité différente entre les deux formulations du catalyseur (poudre ou *washcoat*). Les simulations numériques réalisées pour les mêmes conditions que celles des expériences permettent de retrouver les mêmes ordres de grandeur concernant les avancements des premiers échantillons, à condition d'introduire un coefficient multiplicatif pour rendre compte de la désactivation observée expérimentalement. Elles montrent que l'hydrogène peut initialement être limitant, pour une activité importante du catalyseur ou une faible pression opératoire. La limitation au transfert externe des TAG est cependant retrouvée dans la plupart des autres conditions opératoires. Les sélectivités obtenues numériquement tendent à surestimer la consommation de C18:2 et la production de C18:0 comparées à l'expérience, induisant une surestimation de la formation de C18:1. L'analyse des isomères composant les monoènes montre une nette majoration des espèces *trans* prédites par le modèle, les espèces *cis* étant correctement évaluées.

En aboutissement de la démarche, un modèle « simplifié » 1D a été développé avec des coefficients de transfert calculés par l'intermédiaire de corrélations dédiées, et éventuellement ajustées grâce aux valeurs identifiées *via* le modèle CFD « complet ». Un très bon accord est alors trouvé entre les résultats des deux modèles, validant l'outil 1D. Grâce à lui, plusieurs facteurs d'impact ou conditions opératoires ont pu être explorés. En particulier, l'évolution des aires spécifiques est considérée, montrant que l'amincissement de l'épaisseur de film (ayant pour origine la réduction de la vitesse de bulle) tend à compenser les effets induits par la réduction de ces aires le long du réacteur. Ce modèle « simplifié » est alors utilisé pour établir une cartographie des sélectivités atteignables en réacteur-échangeur de type monolithe suivant la pression et la température pour une hydrodynamique fixée. Ces résultats ont été comparés à ceux d'un cas « idéal » où les résistances au transfert externe sont négligées. A basse pression et haute température, l'hydrogène est limitant et la production de composés monoinsaturés tend à suivre celle du cas « idéal », mais la production de composés *trans* est elle aussi favorisée. À l'inverse, à haute pression et basse température, les triglycérides deviennent à leur tour limitants, la consommation des C18:1 étant alors privilégiée. Ainsi toute limitation au transfert externe, aussi bien celle de l'hydrogène et que celle des triglycérides, tend à limiter l'obtention d'acides gras C18:1 *cis* : la fraction de ces derniers atteint en réacteur monolithe un maximum de 34% pour une température et une pression modérées, alors qu'elle est de 58% dans un cas « idéal » avec le catalyseur d'étude.

Par conséquent, suite à l'ensemble des résultats rassemblés durant ce travail, il s'avère que le réacteur-échangeur de type monolithe en conditions d'écoulement de TAYLOR n'est pas un bon candidat pour l'hydrogénation directe d'huile végétale, ceci ayant été démontré ici pour le cas de l'huile de tournesol.

Les raisons de ce résultat décevant peuvent néanmoins être identifiées :

- Du point de vue de l'hydrodynamique, la viscosité importante des huiles végétales - comparée à celles d'autres oléfines - implique un nombre capillaire rapidement élevé suivant la vitesse de bulle. Or ce dernier doit être proche  $10^{-3}$  afin de garantir une forme de bulle idéale et la fiabilité des résultats de simulation, cela implique une vitesse de bulle réduite par l'intermédiaire des vitesses superficielles. Cette contrainte diminue considérablement les effets convectifs au sein des bouchons liquides. Un deuxième effet induit par un nombre capillaire grand est une épaisseur de film importante, et donc un temps de diffusion des espèces jusqu'à la paroi d'autant plus long.
- Du point de vue du transport de matière, la très faible diffusivité des TAG (encore abaissée par l'hydrogénation de l'huile), exacerbe les résistances au transfert de matière externe, le régime diffusif étant, en outre, très vite atteint en raison des faibles vitesses superficielles imposées.
- Du point de vue de la réaction, le composé d'intérêt, C18:1 *cis*, tend à être consommé dès que l'hydrogène ou les acides gras polyinsaturés sont en défaut à la paroi (pour former soit les *trans*, soit les saturés), ce qui est quasiment systématique en raison de la présence des fortes résistances transfert de matière externe.

Afin de pouvoir lever certains de ces verrous pour l'hydrogénation d'huile végétale en réacteur monolithe, les propositions suivantes sont alors avancées :

- Privilégier l'hydrogénation d'esters méthyliques d'acide gras aux triglycérides, les premiers ayant une diffusivité plus importante que les seconds.
- Utiliser un solvant, comme par exemple un alcane, afin de réduire la viscosité du milieu réactionnel et également d'augmenter la diffusivité de l'ensemble des espèces chimiques.
- Utiliser un catalyseur directement présent dans la phase liquide, comme par exemple de fines particules dispersées (mode de fonctionnement de type *slurry*).

Malgré une réponse négative quant à l'hydrogénation des huiles végétales en réacteur de type monolithe, il revient d'insister sur les nombreuses avancées apportées par ce travail, avec notamment le développement de trois modèles originaux quantifiant respectivement l'évolution de la viscosité d'huile hydrogénée, les vitesses de réactions d'hydrogénation (et leur dépendance respective à la pression d'hydrogène) et l'effet d'un couplage multi-physique fort lors de la modélisation CFD d'un réacteur monolithe. Regroupés, ils ont permis d'obtenir un outil de dimensionnement inédit permettant de décrire des phénomènes complexes et couplés. La puissance de ce dernier modèle a enfin pu être capturée par une simple approche monodimensionnelle, permettant une investigation poussée des conditions opératoires afin de trouver un optimum de fonctionnement. Cette approche ouvre donc la voie à d'autres études de faisabilité concernant les réactions gaz-liquide catalytique en réacteur de type monolithe.

# Annexe A

## Compléments

### Sommaire

---

<b>A.1 Production des huiles végétales</b> . . . . .	<b>II</b>
A.1.1 Nettoyage . . . . .	II
A.1.2 Décortilage . . . . .	II
A.1.3 Cuisson . . . . .	III
A.1.4 Trituration . . . . .	III
A.1.5 Pressage . . . . .	III
A.1.6 Extraction par solvant . . . . .	III
<b>A.2 Raffinage des huiles végétales</b> . . . . .	<b>VI</b>
A.2.1 Réception et Stockage . . . . .	VII
A.2.2 Démucilagination . . . . .	VII
A.2.3 Neutralisation chimique . . . . .	VII
A.2.4 Lavage à l'eau et séchage . . . . .	VIII
A.2.5 Blanchiment . . . . .	VIII
A.2.6 Décirage . . . . .	VIII
A.2.7 Désodorisation . . . . .	VIII
<b>A.3 Aspects nutritionnels des huiles végétales partiellement hydrogénées</b> . . . . .	<b>X</b>
A.3.1 Métabolisme des graisses et des lipoprotéines . . . . .	X
A.3.2 Consommation de lipides et maladies cardio-vasculaires (MCV) . . . . .	XI
<b>A.4 Modèle analytique de transfert de matière gaz-liquide en écoulement de TAYLOR proposé par NIRMAL et collab. [2019]</b> . . . . .	<b>XIII</b>
<b>A.5 Analyse de la composition en acides gras des huiles végétales par chromatogra- phie phase gaz</b> . . . . .	<b>XVI</b>
A.5.1 Préparation des échantillons . . . . .	XVI
A.5.2 Conditions d'analyse . . . . .	XVI
A.5.3 Analyse des chromatogrammes . . . . .	XVI
<b>A.6 Description détaillée du déroulement des expériences en réacteur monocanal</b> .	<b>XIX</b>
A.6.1 Activation des monotubes . . . . .	XIX
A.6.2 Hydrogénation en monocanal . . . . .	XIX
<b>A.7 Figures annexes</b> . . . . .	<b>XXI</b>
<b>A.8 Références</b> . . . . .	<b>XXVIII</b>

---

## A.1 Production des huiles végétales

Le nombre et la nature des différentes opérations permettant l'obtention d'une huile commerciale varient suivant la matière première (voir TABLEAU A.2). Les huiles sont généralement obtenues par pressage. L'extraction par solvant est communément privilégiée pour les matières oléagineuses contenant moins de 30% massique d'huile, comme le soja (voir TABLEAU A.1), mais elle peut aussi être utilisée pour d'autres graines afin d'améliorer les rendements d'extraction [KEMPER, 2013].

TABLEAU A.1 – Compositions des matières premières oléagineuses (-% mass)

	Cacahuète <sup>a</sup>	Colza	Coprah <sup>b</sup>	Coton	Olive <sup>c</sup>	Soja	Tournesol <sup>d</sup>
Eau	ND	7-10	<7	ND	50-60	9-14	5-10
Huile	40-55	35-45	65	32	20-25	12-22	55-65
Protéine	30	19-23	7,5-8,5	ND	ND	33-39	16-20
Glucide	12	3-4	ND	ND	ND	15-25	5-24
Fibre	ND	10-15	ND	ND	ND	<7	ND

<sup>a</sup> La cacahuète est la source de l'huile d'arachide.

<sup>b</sup> La coprah est la source de l'huile de coco.

<sup>c</sup> Composition de la pulpe soit environ 65-80% de la masse du fruit.

<sup>d</sup> Composition du noyau soit environ 70-75% de la masse de la graine.

ND : Données non disponibles.

Source : VAN DOOSSELAERE [2013]; KEMPER [2013]

VAN DOOSSELAERE [2013] et LAISNEY [1992] donnent de nombreux détails sur l'obtention d'huile végétale. À la réception des matières premières oléagineuses, généralement des graines, des échantillons sont prélevés pour effectuer des contrôles qualité : on établit le taux d'humidité, la présence de corps étrangers, l'intégrité structurelle des graines, la teneur en huile et protéines. Elles sont ensuite stockées : les capacités et durées de stockage doivent concilier les intérêts économiques et les contraintes liées à la dégradation inévitable de la graine (fonction principalement de l'humidité et de la température).

### A.1.1 Nettoyage

Le nettoyage est primordial pour obtenir une matière première uniforme et ainsi permettre une amélioration du rendement, une réduction de la consommation énergétique et éventuellement de celle de solvant. Par ailleurs, la présence de corps étrangers peut avoir des conséquences sur la qualité finale de l'huile et peut accélérer l'usure des équipements.

Les graines sont, dans un premier temps, pesées afin de s'assurer que le courant d'entrée correspond à la capacité de l'usine. Elles passent par un séparateur magnétique pour éliminer toutes traces de résidus métalliques, puis elles sont tamisées afin d'éliminer les corps étrangers significativement plus grands (feuilles, morceaux de bois, pierres) ou plus petits (sable). Pour les cailloux ayant une taille proche des graines, il est possible d'utiliser un épierreur.

### A.1.2 Décorticage

Les graines sont constituées d'une coque et d'un noyau, la très grande majorité de l'huile se trouvant dans ce dernier. Le décorticage consiste à broyer grossièrement les graines en les faisant passer au travers d'un broyeur à cylindres cannelés, et à désunir ainsi la coque du noyau. Le décorticage est généralement suivi d'une étape de séparation où coques et noyaux sont dissociés par tamisage ou aspiration.

Dans le cas de la noix de coco, la coque et la coprah sont séparées manuellement. Les graines de coton doivent, quant à elles, être débarrassées des restes de fibres avant d'être décortiquées.

Ces étapes sont absentes dans le traitement des graines de colza et facultatives pour les graines de tournesol (voir TABLEAU A.2). Les coques, une fois séparées, peuvent servir de combustible (notamment pour les graines de tournesol).

### A.1.3 Cuisson

Les graines sont chauffées entre 60 et 70°C. Ce traitement thermique permet de :

- Réduire la viscosité de l'huile et ainsi faciliter son extraction.
- Rompre la paroi des cellules.
- Coaguler les protéines.
- Stériliser les graines (destruction de l'activité enzymatique et arrêt de la croissance de champignons et de bactéries).

L'ordre des étapes de cuisson et de trituration peut être inversé suivant la graine. L'huile d'olive, et les huiles vierges de façon générale, ne subissent pas cette étape (voir TABLEAU A.2).

### A.1.4 Trituration

La trituration ou *flaking* consiste à broyer très finement les graines, l'objectif étant de réduire l'échelle de longueur sur laquelle l'huile doit diffuser pour être extraite (et *a fortiori* réduire cette même échelle pour le solvant, si employé pour l'extraction). La trituration est effectuée, à grande échelle, à l'aide de broyeur à rouleaux lisses, le produit final étant des particules ayant une taille caractéristique inférieure au demi-millimètre.

Dans le cas de l'huile d'olive, on parle plutôt de broyage.

### A.1.5 Pressage

Le pressage est habituellement effectué à l'aide d'une presse à vis qui est constituée d'une vis sans fin dont le pas se réduit entre l'entrée et la sortie appliquant ainsi jusqu'à 500 bar de pression sur le matériau. La vis est insérée dans une calandre percée à la manière d'une cage permettant à l'huile de sortir tout en gardant le matériau solide à l'intérieur. Le design de ces presses peut énormément varier d'un constructeur à l'autre, et leurs capacités vont de 30 à 200 tonnes de graines par jour.

L'huile fraîchement collectée est accompagnée de particules solides et est clarifiée à l'aide d'une centrifugeuse ou par tamisage puis filtration. Le gâteau, quant à lui, contient une part non négligeable d'huile (de l'ordre de 20% pour le colza et le tournesol après un premier pressage et en-dessous de 8% après un second pressage). Ceci explique l'utilisation de solvant dans les grandes installations.

Lors du pressage, la température tend à augmenter du fait des frottements. Pour les huiles dites *pressées à froid*, les graines entières sont soit décortiquées puis triturées sans traitement thermique, soit directement pressées. La vitesse de rotation de la vis – et donc le débit – doivent être contrôlés afin d'éviter que la température ne dépasse les 30 à 40°C (suivant la nature de la matière pressée) pour préserver les constituants thermosensibles comme les caroténoïdes. La production de ces presses est donc limitée entre 40 à 200 kg/h de graines.

On parle ainsi de *simple pressage* si la matière oléagineuse n'est pressée qu'une fois et de *double pressage* si elle est pressée deux fois : il s'agit souvent d'un premier pressage à froid (*pré-pressage*) pour extraire une huile de qualité, suivi d'un second pressage à chaud pour améliorer les rendements d'extraction.

### A.1.6 Extraction par solvant

L'utilisation de solvant est quasiment systématique dans les usines de grandes tailles et indispensable pour les graines contenant moins de 30% d'huile, comme le soja. Malgré des innovations

récentes avec l'utilisation, entre autres, de CO<sub>2</sub> supercritique, le solvant le plus utilisé est de loin l'hexane commercial (composé à 65% d'hexane et 35% de cyclopentane et d'isomères de l'hexane, et avec une température d'ébullition comprise entre 65 et 69°C). [KEMPER \[2013\]](#) décrit de façon exhaustive la technique d'extraction par solvant; elle est résumée ci-dessous.

Cette étape fait appel à cinq opérations unitaires et contacteurs associés : l'extracteur, le désolvantiseur toasteur, le sécheur, l'unité de distillation du *miscella* et celle de récupération du solvant.

L'**extracteur** est un contacteur liquide-solide où la matière oléagineuse (généralement le gâteau sortant de la presse émiété, appelé tourteau) est transportée sur convoyeur et passe à travers des lavages successifs de *miscella* (mélange de solvant et d'huile), chaque lavage étant de moins en moins concentré en huile (circulation à contre-courant du solide et du solvant). Après le dernier lavage – au solvant pur – les tourteaux sont égouttés, puis sortent de l'extracteur contenant moins de 0,5% d'huile. Leur temps de séjour total est compris entre 30 et 120 minutes.

Durant les lavages et suivant le design de l'extracteur, les tourteaux sont soit directement plongés dans le *miscella* soit aspergés (percolation). La température au sein de l'extracteur est maintenue proche de 60°C afin de favoriser la diffusion du *miscella* dans la matière oléagineuse tout en s'assurant qu'il reste liquide.

Les tourteaux dégraissés sortent de l'extracteur contenant entre 25 et 32% de solvant et sont envoyés au **désolvantiseur-toasteur (DT)**. Le DT est une colonne composée de plateaux percés de fentes. Les tourteaux chargés en solvant arrivent en tête et tombent de plateau en plateau, au travers des fentes, avec l'aide de pales fixées à un axe vertical en rotation. Trois types de plateaux constituent le DT :

- Les *plateaux de prédésolvantisation* sont faits de deux plaques entre lesquelles de la vapeur à 185°C, 10 bar circule et se condense. Ainsi, la chaleur est transmise par conduction au solide en contact avec la partie supérieure de la plaque du haut. Ces plateaux sont présents dans la partie supérieure de la colonne.
- Les *plateaux à contre-courant* sont des plateaux perforés où la vapeur provenant des plateaux inférieurs passent par des trous puis à travers le solide.
- Le *plateau de barbotage* est le dernier plateau, en pied de colonne, grâce auquel la vapeur d'eau à 185°C, 10 bar est injectée uniformément, par l'intermédiaire de trous couvrant toute sa surface.

Après ce strippage, le solide ne contient qu'entre 100 et 500 ppm de solvant.

En sortie de DT, les tourteaux débarrassés de leur solvant contiennent entre 18 et 20% d'eau, et doivent être séchés et refroidis. Ils sont ainsi transportés jusqu'au **sécheur**. À l'instar du DT, il s'agit d'une colonne à plateaux où le solide rentre par le haut et descend à l'aide de pales tournantes. Trois types de plateaux constituent le sécheur :

- Les *plateaux de séchage par vapeur*, identiques aux plateaux de prédésolvantisation vus précédemment pour le DT. Les tourteaux sont ainsi chauffés sans qu'ils ne soient en contact direct avec la vapeur.
- Les *plateaux de séchage par air* sont également faits de deux plaques mais perforées d'où de l'air chaud sort (jusqu'à 150°C), fluidise partiellement le solide et récupère son humidité.
- Les *plateaux de refroidissement par air* sont identiques aux précédents, mais de l'air frais les traverse et refroidit le solide.

Les tourteaux sortant du sécheur sont destinés, le plus souvent, à l'alimentation animale et doivent contenir moins de 12,5% d'humidité (pour le soja).

La **distillation du miscella** permet de séparer efficacement l'huile et le solvant provenant de l'extracteur, grâce à la très grande différence de volatilité entre l'hexane et les TAG. Le *miscella* est, dans un premier temps, débarrassé des particules solides provenant des tourteaux par filtration

ou centrifugation. La distillation s'effectue au sein de deux évaporateurs à film grim pant disposés en série, et suivis d'un stripper et d'un sécheur.

Le miscella chaud (60°C, température de l'extracteur) et composé de 25-30% d'huile, rentre en pied du premier évaporateur et monte au sein de tubes. La vapeur provenant du DT circule dans la calandre de l'évaporateur, à l'extérieur des tubes. Réalisée sous vide (pression comprise entre 0,4 et 0,5 atm), cette première étape fait chuter la température d'ébullition du mélange (entre 43 et 48°C), évaporant le solvant et augmentant ainsi la vitesse superficielle du gaz au sein des tubes. Un film de miscella se développe sur la paroi interne des tubes, favorisant aussi le transfert de chaleur. En tête d'évaporateur, un dôme, ayant une fonction de cyclone, sépare par centrifugation les vapeurs et le miscella désormais composé à 75-85% d'huile.

Le miscella concentré est préchauffé à 110°C et rentre dans le deuxième évaporateur, toujours sous vide. En sortie, le miscella renferme une concentration de 95-98% d'huile.

Il passe ensuite dans un stripper, colonne sous-vide (0,2-0,3 atm) où le miscella et de la vapeur d'eau circulent à contre-courant à 95-110°C. Il en ressort une huile contenant entre 0,1 à 0,3% d'eau et entre 5 et 200 ppm de solvant. À partir de là, l'huile peut subir une première étape du raffinage : le *démucilagination* (ou *dégomming*). Elle y est lavée à l'eau puis centrifugée, afin d'extraire les phospholipides dits hydratables qui peuvent être valorisés dans le cas de l'huile de soja avec la lécithine ou mélangés aux tourteaux.

Le plus souvent, l'huile passe par une dernière étape de séchage (colonne sous 0,06-0,1 atm et 100°C) afin de réduire son humidité à 0,05-0,1% et sa concentration en solvant à 5-100 ppm. À noter qu'en UE, l'huile est considérée comme propre à la consommation seulement si elle contient moins de 1 ppm<sup>1</sup> d'hexane, ainsi les dernières traces de solvant seront éliminées lors du raffinage et plus précisément lors de la désodorisation.

La **récupération de solvant** s'effectue à l'aide de condenseurs et/ou d'absorbants-neutralisateurs suivant la provenance des courants. Plus de 99,9% du solvant est ainsi recyclé.

TABLEAU A.2 – Étapes de production d'huile suivant la matière première oléagineuse

	Cacahuète	Colza	Coprah	Coton	Olive <sup>a</sup>	Soja	Tournesol
Décorticage	✓	✗	✓	✗	✗	✓	□
Cuisson <sup>b</sup>	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✓
Trituration <sup>b</sup>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Pressage	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✓
Extraction par solvant	□	□	□	□	✗	✓	□

<sup>a</sup> Huile vierge.

<sup>b</sup> Ces deux étapes peuvent être inversées.

□ : étape optionnelle

Source : VAN DOOSSELAERE [2013]; LAISNEY [1992]



## A.2 Raffinage des huiles végétales

Comme établi dans la PARTIE 1.1.1.3, de nombreux composés constituent les huiles en plus des TAG : certains de ces composés étant désirables, comme les stérols et tocophérols, d'autres pouvant être préjudiciables à l'aspect, au goût et à la conservation des huiles. Enfin, certains contaminants provenant de l'agriculture ou des méthodes d'extraction doivent être éliminés afin de respecter les normes sanitaires. Le raffinage a donc pour objectif d'éliminer certains composés et d'en préserver d'autres, afin de standardiser le goût et l'aspect des huiles et d'augmenter leur résistance à l'oxydation. Les usines actuelles peuvent traiter jusqu'à 4000 tonnes d'huile par jour.

Le résumé suivant a été fait sur la base des travaux de DENISE [1992] et de GREYT [2013], ce dernier incluant les dernières innovations en la matière.

Le raffinage peut être :

- *Physique* où les AGL sont neutralisés par strippage sous vide. Il est utilisé pour les huiles de palme, de palmiste, de coco et les graisses animales, mais il est moins adapté aux huiles fluides à température ambiante et de qualité variable.
- *Chimique* avec une neutralisation à la soude. Particulièrement efficace sur les huiles dégradées et facilitant les étapes de blanchiment et de désodorisation, le raffinage chimique a l'inconvénient d'être plus onéreux et d'émettre des effluents difficiles à traiter. Il est ainsi préféré pour les huiles contenant peu d'AGL.

Le TABLEAU A.3 résume les différentes étapes du raffinage, ainsi que les composés éliminés et éventuellement produits par ces dernières.

TABLEAU A.3 – Étapes de raffinage des huiles végétales

Opération	Composés éliminés	Composés introduits
Stockage		AGL
Démucilagination <sup>†</sup>	Phospholipides	Eau
	Glycolipides Protéines	
Neutralisation chimique	AGL	Savon
	Phospholipides résiduels	Eau
	Produits d'oxydation	
	Composés métalliques Pesticides organophosphorés	
Lavage à l'eau	Savon	Eau
	Traces de soude	
	Phospholipides résiduels	
Séchage	Eau	
Blanchiment	Pigments	AGL
	Savon	
Décirage/ Hivernage <sup>†</sup>	Cires	
	Substances insolubles	
Désodorisation	AGL	Isomères
	Arômes	Dimères
	Pesticides organochlorés	
	Stérols et tocophérols	

<sup>†</sup> Étapes optionnelles.  
Source : DENISE [1992]

### A.2.1 Réception et Stockage

L'huile peut être raffinée sur un site différent de celui de l'extraction ; dans ce cas des contrôles qualité sont mis en place afin de s'assurer que le vendeur respecte les *bonnes pratiques de fabrication* (BPF) et le contrat établi avec l'acheteur. Ces précautions permettent de réduire d'éventuels problèmes de rendement voire des complications (production indésirable de mousse, par exemple) sur les opérations à suivre.

On peut ainsi déterminer le niveau d'oxydation de l'huile (notamment par mesure de son acidité), son taux d'humidité et les concentrations en AGL, en chlorophylle, en cire, en hexane et phospholipides. À noter que les cas d'*adultération* ne sont pas rares.

L'acidification, c'est-à-dire l'oxydation et l'hydrolyse, continue durant le stockage notamment en présence de résidus de tourteaux et de précipités phosphorés contenant des lipases et sédimentant en fond de cuve. Un soin particulier doit donc être apporté à la propreté des cuves ayant le plus souvent une capacité comprise entre 10 et 2000 m<sup>3</sup>.

### A.2.2 Démucilagination

Cette étape, aussi appelée *dégumming*, a pour objectif d'éliminer les phospholipides qui favorisent l'oxydation, forment de la mousse, désactivent les terres de blanchissement et empoisonnent le catalyseur lors d'une éventuelle hydrogénation. Ces phospholipides sont classés en deux catégories à savoir hydratables ou non hydratables. Les hydratables étant préalablement soustraits lors de l'extraction par solvant, cette étape n'est pas réalisée en cas de raffinage chimique, la neutralisation étant suffisante pour éliminer les non hydratables avec un simple prétraitement à l'acide phosphorique.

Lors d'un raffinage physique, le *dégumming* des non hydratables est au contraire crucial. Il est réalisé à l'aide d'acide phosphorique concentré à 75% ajouté à hauteur de 1-3% à l'huile chauffée à 60°C pendant 20 minutes. Le mélange est alors chauffé à 90°C et de l'eau y est ajoutée permettant l'hydratation des phospholipides. Après avoir été agité pendant encore 20 minutes, le mélange est refroidi à 50°C et centrifugé.

GREYT [2013] met l'accent sur les nouvelles générations de *dégumming* enzymatique permettant de réduire les pertes d'huile lors de cette étape.

### A.2.3 Neutralisation chimique

Le but premier de l'étape de neutralisation est d'éliminer les AGL et cela est accompli par la saponification de ces acides gras. D'autres composés sont soustraits de l'huile avec entre autres les produits d'oxydation et les phospholipides résiduels. La quantité de soude à ajouter permet toujours d'avoir un léger excès stoechiométrique, et est calculée sur la base de l'acide phosphorique introduit en prétraitement et de la composition en AGL. La concentration de la soude dépend de nombreux facteurs, dont la teneur en AGL mais aussi du degré d'oxydation de l'huile, l'objectif étant de limiter la saponification parasite (celle des acides gras présents sur les TAG) et d'obtenir des flocons de savons bien formés et denses.

En sortie de prétraitement, l'huile est à une température de 60-80°C. Avant neutralisation, elle passe dans un échangeur de chaleur afin d'être chauffée à 90°C et arrive au niveau d'un mélangeur statique où la solution alcaline est injectée. Le mélange arrive ensuite dans une centrifugeuse afin de séparer l'effluent aqueux et l'huile dite *neutralisée*. En plus de l'eau et du savon, cet effluent contient des phospholipides, des impuretés comme des sels et de l'huile neutre. Appelé *soapstock*, il est généralement coupé avec de l'acide sulfurique et est difficile à valoriser et à traiter. C'est la raison pour laquelle le raffinage physique est privilégié pour les huiles à hautes teneurs en AGL. Les unités de neutralisation peuvent traiter entre 1 et 30 m<sup>3</sup>/h d'huile.

De nouveaux types de contacteurs liquide-liquide, appelés NANO REACTOR<sup>®</sup>, travaillant à hautes pressions (40-80 bar) et sous ultrasons sont à l'étude et permettent de réduire de 30% la quantité de soude nécessaire [GREYT, 2013].

### A.2.4 Lavage à l'eau et séchage

L'huile est ensuite lavée à l'eau afin de réduire l'excès de savon et de soude, mais aussi les phospholipides, composés métalliques et autres impuretés. Elle est mélangée à de l'eau décalcifiée à 90°C et séjourne pendant 1 à 3 minutes dans un réacteur. Le mélange comportant entre 3 et 7% d'eau est ensuite centrifugé. L'opération peut être répétée, l'huile neutre devant contenir moins de 30 ppm de savon en sortie. Enfin, l'huile passe par un sécheur toujours à 90°C et à une pression comprise entre 0,04 et 0,08 atm.

### A.2.5 Blanchiment

Le blanchiment, ou *bleaching*, vise, en premier lieu, à éliminer les pigments partiellement détruits lors de la neutralisation. Cette étape permet aussi de retirer les savons, phospholipides, produits d'oxydation et autres impuretés toujours présents à l'état de traces avant la désodorisation. Elle utilise l'adsorption sur des terres de blanchiment ou sur charbon actif (voire sur un mélange des deux).

Les terres de blanchiment sont le plus souvent des silicates activés à l'acide sulfurique ou chlorhydrique afin d'augmenter leur surface spécifique par un facteur allant de 3 à 6 (250 à 350 m<sup>2</sup>/g). Le charbon actif est moins utilisé mais a la spécificité de retenir les HAP.

D'un point de vue technique, le blanchisseur est généralement une colonne, servant de contacteur liquide-solide, où la terre est directement mélangée à l'huile en tête. La suspension, composée entre 0,05 et 0,9% de terre, passe au travers de différents plateaux lors de sa descente afin d'allonger le temps de contact entre les phases. Cette opération est réalisée à 90°C et sous vide afin de limiter l'oxydation de l'huile au contact de la terre. Le mélange liquide-solide est récupéré en pied et est filtré au travers de filtres à feuilles.

Afin d'augmenter les rendements de l'unité, il est possible d'utiliser deux contacteurs en série où la terre du dernier est récupérée et est envoyée au premier. Cet agencement peut permettre une économie de 10 à 15% en terre [GREYT, 2013].

En sortie de filtration, le gâteau est composé à environ 23% d'huile, ce qui peut constituer une perte importante. Il est parfois dégraissé à l'hexane puis strippé, pour réduire sa teneur à 2 à 4% d'huile avant d'être jeté.

### A.2.6 Décirage

Certaines huiles, et en particulier l'huile de tournesol, contiennent une quantité importante de cires insolubles à température ambiante, rendant l'huile trouble en plus de créer des sédiments. Le décirage a pour objectif d'éliminer ces cires en les cristallisant, puis en les filtrant ou en les centrifugeant. L'huile juste blanchie doit être refroidie progressivement afin de limiter la cristallisation sur les parois des échangeurs successifs. L'huile atteint 6°C (*hivernage*) et de la terre de diatomée lui est ajoutée afin de faciliter la germination et la filtration. Après six heures de cristallisation, l'huile est réchauffée à près de 17°C, afin de réduire sa viscosité, puis est filtrée.

### A.2.7 Désodorisation

L'étape de désodorisation servait historiquement à éliminer le goût et les odeurs indésirables des huiles. Aujourd'hui, elle est utilisée en premier lieu pour retirer les AGL, devenant ainsi l'étape principale du raffinage physique. Elle est aussi indispensable aux huiles ayant subi un raffinage chimique. En effet, elle permet de séparer par strippage l'huile d'autres composés mineurs (comme les stérols, tocophérols) et contaminants (pesticides, HAP légers), mais aussi d'éliminer les arômes et de détruire thermiquement les pigments restants (*heat bleaching*). Les désodorisateurs peuvent avoir une capacité allant jusqu'à 1500 tonnes par jour.

Des réactions indésirables ont aussi lieu lors de la désodorisation, à savoir la formation d'acides gras *trans* et de polymères des TAG. La température, la pression, le temps de séjour et la quantité

de vapeur sont des paramètres influant à la fois sur la séparation des composés et sur les réactions parasites. Le design des désodorisateurs et les conditions opératoires doivent concilier une séparation efficace et une dégradation thermique limitée.

Les désodorisateurs sont des contacteurs gaz-liquide fonctionnant sous vide (entre 2 et 5 mbar) et entre 190 et 270°C. Les plateaux de barbotage permettant l'injection de vapeur sèche sont de plus en plus souvent complétés par des garnissages structurés en tête de colonne afin de réduire les pertes en huile neutre.

### A.3 Aspects nutritionnels des huiles végétales partiellement hydrogénées

Loin de prétendre à un état de l'art exhaustif sur l'assimilation des graisses par l'organisme et leurs effets potentiels sur la santé humaine, cette partie apporte certains éléments permettant de justifier les recommandations nutritionnelles, voire la législation, concernant les huiles hydrogénées et les objectifs de sélectivité qui seront les nôtres par la suite.

#### A.3.1 Métabolisme des graisses et des lipoprotéines

Un résumé succinct des mécanismes d'absorption des graisses et de leur utilisation par l'organisme par l'intermédiaire des lipoprotéines est présenté, qui s'inspire des travaux de BAUR [1995].

Il existe deux voies métaboliques pour les graisses (ou lipides) et le cholestérol : *exogène*, c'est-à-dire ayant pour origine l'alimentation, ou *endogène*, lorsque synthétisés par l'organisme.

Afin de permettre le transport des lipides (et autres molécules), les *lipoprotéines* les rendent solubles en milieu aqueux. Elles sont, entre autres, constituées de protéines appelées *apolipoprotéines* ayant une fonction de marqueur et se liant aux récepteurs de cellules spécifiques, dont les cellules épithéliales (paroi interne des vaisseaux sanguins).

Les lipoprotéines sont ainsi classées en cinq catégories :

- Les *chylomicrons* permettent le transport des lipides et cholestérol par voie exogène. Les TAG ingérés sont hydrolysés dans l'intestin grêle en présence de bile et d'une enzyme, la lipase pancréatique. Il en résulte des micelles composées d'AGL, de MAG et autres molécules liposolubles (comme du cholestérol, libre ou estérifié, mais aussi les vitamines A, D, E et K). Le contenu de ces micelles est absorbé par les entérocytes (cellules formant la paroi intestinale), permettant la synthèse de nouveaux TAG. Ces derniers et le cholestérol sont combinés à des apolipoprotéines et donnent les chylomicrons qui rejoignent le plasma sanguin *via* le système lymphatique. Leurs TAG peuvent ainsi être hydrolysés par la lipoprotéine lipase dans les capillaires sanguins. Les AGL sont ainsi libérés dans les *myocytes* ou les *adipocytes* pour, respectivement, fournir de l'énergie ou en stocker (en reformant des TAG). Les chylomicrons finissent par libérer leur cholestérol et TAG dans les hépatocytes. Dans le foie, le cholestérol permet la synthèse d'acides biliaires, qui sont des éléments structurants des parois cellulaires. Les TAG, quant à eux, sont hydrolysés puis resynthétisés afin de servir de source d'énergie par le foie.
- Les *lipoprotéines de très basse densité* ou *Very Low Density Lipoprotein (VLDL)* sont, quant à elles, produites dans le foie et transportent des TAG (acides gras synthétisés par le foie à partir de glucose et d'acides aminés) et cholestérol endogènes. Les VLDL libèrent ainsi les AGL dans les cellules, principalement les *myocytes* et *adipocytes*, de la même manière que les chylomicrons.
- Une fois hydrolysées, les particules de VLDL, désormais appelées *lipoprotéines de densité intermédiaire* ou *Intermediate Density Lipoprotein (IDL)*, sont absorbées par le foie.
- Dans le foie, les IDL deviennent des *lipoprotéines de basse densité* ou *Low Density Lipoprotein (LDL)* *via* l'hépatite lipase. Les LDL sont composées majoritairement de cholestérol qui est libéré dans le système endocrinien pour la synthèse d'hormones stéroïdiennes. Les LDL sont aussi impliquées dans l'apparition des *cellules spumeuses* (macrophages remplis de LDL oxydés par inflammation au niveau des cellules épithéliales). Ces dernières peuvent contribuer à la formation de plaques d'athérome entraînant l'*athérosclérose*, elle-même étant à l'origine d'infarctus et d'accidents vasculaires cérébraux [HENRIKSEN et collab., 1983; MOREL et collab., 1986; PARTHASARATHY et collab., 2001]. Pour cette raison, les LDL sont communément appelées « mauvais cholestérol ».
- Les *lipoprotéines de haute densité* ou *High Density Lipoprotein (HDL)*, formées dans le foie, interagissent avec les quatre autres catégories de lipoprotéines en échangeant des apolipoprotéines. Les HDL ont la propriété d'inverser le transport du cholestérol et de moduler

l'inflammation ; à ce titre elles sont considérées comme étant le « bon cholestérol » [BLANCO-MOLINA et collab., 2000; NAMIRI-KALANTARI et collab., 2015].

Ainsi le taux cholestérol sanguin correspond aux concentrations de LDL et de HDL. Même s'il tend à être récemment remis en question [RAVNSKOV et collab., 2016, 2018], le lien entre cholestérol et MCV, et en particulier la maladie coronarienne, est majoritairement accepté [FERENCE et collab., 2017, 2018; LAROSA et collab., 1990].

### A.3.2 Consommation de lipides et maladies cardio-vasculaires (MCV)

D'un point de vue nutritionnel, les TAG composant majoritairement les huiles végétales sont des lipides. À l'instar des glucides et protéines, les lipides sont des nutriments et ont un apport énergétique de 9 kcal/g (contre 4 kcal/g pour les glucides et protéines). Les lipides constituent donc une part de l'alimentation humaine et peuvent, à ce titre, significativement contribuer à un excès énergétique ayant pour conséquence le surpoids [BAUR, 1995]. L'obésité est un facteur de risque établi pour les MCV [BENJAMIN et collab., 2017], en particulier lorsque le tissu adipeux est situé autour de la taille [SMITH et HASLAM, 2006].

Par ailleurs, de nombreuses études cherchent à montrer s'il existe un lien entre une consommation d'acides gras spécifiques (AGP, AGM<sup>2</sup>, AGS ou AGT) et les MCV. Cette association peut être directe ou par l'intermédiaire de mesures sur le cholestérol (concentration des LDL et HDL).

On peut ainsi noter les essais cliniques conduits par KATAN et collègues durant les années 1990 et le début des années 2000 :

- MENSINK et KATAN [1990] ont demandé à des adultes en bonne santé de consommer un régime riche soit en AGM, en AGS ou en AGT. Les participants ayant eu un régime riche en AGS et en AGT ont une concentration sanguine en LDL plus importante en comparaison de ceux ayant eu le régime riche en AGM. Par ailleurs, ceux ayant suivi le régime riche en AGT ont eu un niveau de cholestérol HDL significativement plus bas que les deux autres groupes.
- Cet effet des AGT sur le HDL est confirmé par DE ROOS et collab. [2002], qui en plus montrent que les graisses *trans* jouent un rôle dans l'inhibition d'une enzyme (*PONI*) agissant au niveau des cellules épithéliales (vaisseaux sanguins) et réduisant l'athérosclérose.
- MENSINK et collab. [1992] ont par ailleurs remarqué que le taux de lipoprotéines [a] (lipoprotéines similaires au LDL, associées aux MCV) est plus important lorsque des participants reçoivent un régime riche en AGT après avoir suivi un régime riche en AGS que lorsque ce dernier est suivi par un régime riche en AGM ou/et AGP.

Par la suite, de nombreuses méta-analyses ont compilé les résultats d'études sur la consommation de lipides, et en particulier d'AGS et AGT, ainsi :

- CLARKE et collab. [1997] ont repris les résultats de 395 expériences (soit 93 articles) pour examiner les effets sur le cholestérol total d'un apport isocalorique soit en AGS, AGM, AGP, soit en glucides complexes. En remplaçant 10% des calories ingérées sous forme de glucides complexes par des graisses saturées, le cholestérol total augmente de 8%, principalement *via* le taux de LDL. Ceci n'est pas le cas avec les AGM. La consommation d'AGP tend même à faire baisser le cholestérol. Ces conclusions seront par la suite étayées par LI et collab. [2015].
- MOZAFFARIAN et collab. [2009] regardent les effets sur la santé de la consommation de AGT et confirment que ces graisses ont tendance à faire augmenter le taux de LDL, à réduire le taux de HDL, à affecter le fonctionnement des cellules épithéliales et même à prédisposer au diabète de type 2. Par ailleurs, le lien direct entre consommation de AGT et MCV est probable. Ils concluent que pour 2% d'augmentation de l'apport énergétique en AGT, le risque de faire un infarctus du myocarde augmente entre 24 et 32%.

2. Les acides monoinsaturés seront supposés comme possédant une insaturation *cis*, sauf mention contraire.

- Dans la continuité, [DE SOUZA et collab. \[2015\]](#) essaient d'établir un lien direct entre la mortalité, les [MCV](#), le diabète de type 2 et la consommation de [AGS](#) et [AGT](#). Ils recourent leurs résultats avec ceux de [MOZAFFARIAN et collab. \[2009\]](#) sur la relation entre consommation de [AGT](#) et [MCV](#), voire même le lien à la mortalité (toutes causes confondues et celle associée aux [MCV](#)), mais pas celui avec le diabète de type 2. La causalité entre consommation de [AGS](#) et mortalité n'est pas établie; il en est de même pour les [MCV](#). Les auteurs concluent que ce sont les méthodologies d'étude trop hétérogènes qui rendent difficiles la mise en évidence de ces liens.
- Finalement, [BROUWER et collab. \[2010\]](#) ont répertorié 39 études pour déterminer si l'origine des [AGT](#) (animale ou huiles partiellement hydrogénées) a un effet sur les taux de [LDL](#) et de [HDL](#). Comparé à un apport isocalorique en [AGM](#), le ratio [LDL](#) sur [HDL](#) augmente de façon similaire dans les deux cas.

À la lumière de ces études, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a publié deux rapports [[NISHIDA et UAUY, 2009](#); [UAUY et collab., 2011](#)] et les recommandations suivantes<sup>3</sup> : la consommation totale de lipides, de graisses saturées et de graisses *trans* ne doit pas dépasser 30%, 10% et 1%, respectivement, de l'apport énergétique total. Par ailleurs, elle conseille d'éviter les huiles partiellement hydrogénées<sup>4</sup>.

---

3. Voir : *Draft guidelines on saturated fatty acid and trans-fatty acid intake for adults and children*, OMS, 2018.

4. Voir : *An action package to eliminate industrially-produced trans-fatty acids*, OMS, 2018.

#### A.4 Modèle analytique de transfert de matière gaz-liquide en écoulement de TAYLOR proposé par NIRMAL et collab. [2019]

NIRMAL et collab. [2019] discrétisent le canal en un nombre fini de cellules unitaires, elles-mêmes divisées en quatre régions (voir FIGURE A.1).

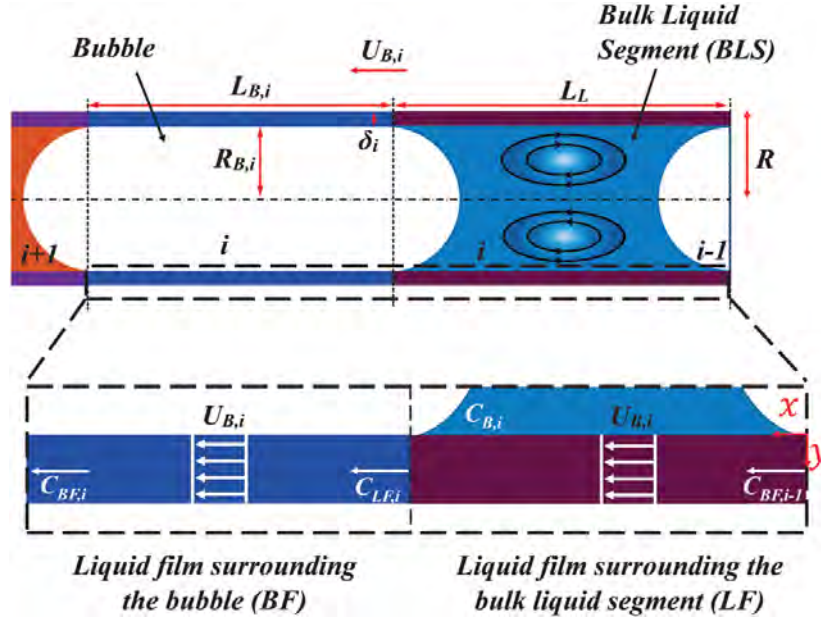


FIGURE A.1 – Schéma représentant les quatre régions pour la  $i^{\text{ème}}$  cellule unitaire d'un train de bulles de TAYLOR : la bulle, le bouchon de liquide (ici noté BLS), le film de lubrification (BF) et le film dans le liquide (LF) [NIRMAL et collab., 2019].

Les auteurs posent un système d'équations différentielles pour chaque cellule unitaire, constitué des ÉQUATIONS (A.1), (A.2) et (A.3). Ce dernier est résolu *via* MATLAB (fonction ode15s) :

$$\frac{d\rho_{M,G}V_{B,i}}{dt} = -k_{L,cap,i}A_{B,i}(c^* - c_{B,i}) - k_{L,cap,i}A_{B,i}(c^* - c_{B,i+1}) - 2\pi U_{B,i}R_{B,i}\delta_{f,i}(\bar{c}_{BF,i} - \bar{c}_{LF,i}) \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{dz_i}{dt} = U_{B,i} \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{\partial \bar{c}_{B,i}}{\partial t} = \pi^2 \frac{\partial}{\partial V} \left[ D\hat{D}(\psi) \frac{\partial \bar{c}_{B,i}}{\partial V} \right] \quad (\text{A.3})$$

L'ÉQUATION (A.1) est la vitesse de rétrécissement de la  $i^{\text{ème}}$  bulle. Les deux premiers termes du membre de droite correspondent au flux molaire quittant la bulle par les calottes, respectivement le culot et le nez, avec  $A_{B,i} = 2\pi R_{B,i}^2$ . Le coefficient de transfert,  $k_{L,cap,i}$ , est déduit de la théorie de pénétration comme dans les travaux de VAN BATEN et KRISHNA [2004] pour la vitesse de bulle et le rayon de la  $i^{\text{ème}}$  bulle (voir ÉQUATION (A.4)).

$$k_{L,cap} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{DU_{B,i}}{R_{B,i}}} \quad (\text{A.4})$$

Le troisième terme du membre de droite traduit le *cross-talk* entre les bouchons de liquide. Les concentrations  $\bar{c}_{BF,i}$  et  $\bar{c}_{LF,i}$  sont respectivement les concentrations moyennes dans le film de lubrification et dans le film liquide (voir FIGURE A.1). À l'instar des travaux de ESKIN et MOSTOWFI [2012], l'hypothèse d'un profil de vitesse plan dans le référentiel de la cellule unitaire au niveau du film (voir FIGURE A.2) simplifie l'équation de convection-diffusion et donne l'ÉQUATION (A.5) pour le film de lubrification (BF).



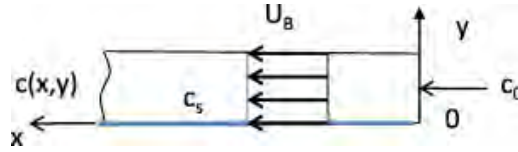


FIGURE A.2 – Écoulement dans le film liquide [ESKIN et MOSTOWFI, 2012].

$$U_{B,i} \frac{\partial c_{BF,i}}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c_{BF,i}}{\partial y^2} \quad (\text{A.5})$$

L'épaisseur du film pour la  $i^{\text{ème}}$  bulle,  $\delta_{f,i}$ , est donnée par l'ÉQUATION (1.46). Pour les deux films, les conditions aux limites à la paroi sont un flux nul en  $y = 0$  (soit pour  $r = R_C$ ), des conditions de DIRICHLET en  $y = \delta_{f,i}$  (soit pour  $r = R_{B,i}$ , concentration à saturation pour  $\bar{c}_{BF,i}$  et continuité des concentrations avec le *bulk* pour  $\bar{c}_{LF,i}$ ) et une continuité des concentrations aux frontières entre BF et LF. Ainsi les concentrations dans les films sont données par les ÉQUATIONS (A.6) et (A.7).

$$\frac{\bar{c}_{BF,i}|_{z=L_{f,i}} - c^*}{\bar{c}_{LF,i}|_{z=L_S} - c^*} = \frac{4}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 - (-1)^n}{n} e^{-\left(\frac{\pi n}{2}\right)^2 \frac{L_{f,i} R_C}{\text{Pe}_i \delta_{f,i}^2}} \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{\bar{c}_{LF,i}|_{z=L_S} - c_{B,i}|_{r=R_B}}{\bar{c}_{BF,i}|_{z=L_{f,i-1}} - c_{B,i}|_{r=R_B}} = \frac{4}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 - (-1)^n}{n} e^{-\left(\frac{\pi n}{2}\right)^2 \frac{L_{S,i} R_C}{\text{Pe}_i \delta_{f,i}^2}} \quad (\text{A.7})$$

Où  $\text{Pe}_i = U_{B,i} R_C / D$ ;  $\bar{c}_{BF,i}$  et  $\bar{c}_{LF,i}$  sont, respectivement, les concentrations moyennes dans le film de lubrification et dans le film liquide.

L'ÉQUATION (A.2) donne la position de la  $i^{\text{ème}}$  bulle. Elle est déterminée en intégrant sa vitesse qui est elle-même déduite de la vitesse de rétrécissement de la cellule unitaire précédente (voir ÉQUATION (A.8)).

$$U_{B,i} = \frac{1}{R_{B,i}^2} \left[ R_{B,i}^2 U_{B,1} + \sum_{k=1}^{i-1} \frac{-dV_{B,k}}{dt} - \frac{1}{2} \frac{dV_{B,i}}{dt} \right] \quad (\text{A.8})$$

Où  $U_{B,1}$  est la vitesse de la première bulle, après décrochage.

Enfin l'ÉQUATION (A.3) traduit l'inhomogénéité de la concentration dans les bouchons liquides. Pour cela, les auteurs ont utilisé la fonction de courant dans un repère axisymétrique ( $\psi = f(r, z)$ ) dans le cadre des recirculations caractéristiques des écoulements de TAYLOR. Cette dernière équation a ainsi été obtenue *via* l'équation de diffusion-convection en régime non-stationnaire en passant du système de coordonnées  $(t, r, z)$  à un système comprenant le temps et le volume enfermé par une surface de courant. La concentration  $\bar{c}_{B,i}$  est la concentration moyenne sur une surface de courant (homogène si  $\text{Pe} \gg 1$ ) et  $\hat{D}$  est une diffusivité modifiée. Il est à noter que la surface de courant la plus à l'extérieur englobe l'intégralité du volume du bouchon de liquide donnant ainsi  $c_{B,i}|_{r=R_B}$ . Dans le cadre de ce modèle, il est donc inutile d'avoir un coefficient de transfert entre les bouchons et le film en proche paroi.

Grâce à des simulations numériques utilisant COMSOL MULTIPHYSICS<sup>®</sup>, NIRMAL et collab. [2019] remarquent une concentration non homogène du soluté dans le liquide lors de la formation et du décrochage des bulles. Le soluté étant concentré sur les régions les plus à l'extérieur des recirculations, ils proposent d'utiliser pour l'initialisation de leur modèle l'ÉQUATION (A.9).

$$\bar{c}_{B,i}(\psi) = c_{out,i} \operatorname{erfc} \frac{Z(\psi)}{\sqrt{t_0^*}} \quad (\text{A.9})$$

Où  $c_{out}$  est la concentration de la ligne de courant située le plus à l'extérieur,  $Z(\psi)$  est la distance entre cette dernière et le centre du vortex, et  $t_0^*$  est le temps adimensionnel de propagation.

Le modèle peut ainsi être initialisé pour  $Pe$ ,  $Ca$ ,  $L_s$ ,  $L_f$ ,  $c^*$ ,  $c_{out}$  et  $t_0^*$  donnés.

## A.5 Analyse de la composition en acides gras des huiles végétales par chromatographie phase gaz

La composition en acides gras des échantillons d'huiles végétales, qu'ils soient hydrogénés ou non, est déterminée par analyse CPG/FID. La méthode détaillée ci-dessous a été développée conjointement avec l'ITERG, le LCA et le service technique du LGC.

### A.5.1 Préparation des échantillons

Les échantillons sont, dans un premier temps, préparés suivant la norme ISO12966 [2017]. L'objectif est l'obtention d'esters méthyliques d'acide gras (EMAG). Pour ce faire, les TAG présents dans l'huile sont d'abord saponifiés en présence de soude méthanolique. Les savons issus de cette première réaction sont par la suite méthylés par du BF<sub>3</sub> méthanolique.

Les étapes de préparation sont résumées ci-dessous :

- 250 à 500 mg d'huile sont introduits dans un réacteur en verre à fond plat, d'environ 150 mL, surmonté d'une colonne de VIGREUX de 15 cm spécialement réalisée pour cette tâche par la société VERRES VAGNER.
- 6 mL de solution de NaOH/méthanol (0,5 N) sont ajoutés.
- Le réacteur est placé dans un bain thermostaté à 67°C et est agité à l'aide d'un barreau aimanté. Le liquide est porté à ébullition pendant 5 à 10 min.
- 7 mL d'une solution de BF<sub>3</sub>/méthanol (15% vol. en BF<sub>3</sub>) sont ajoutés. L'ébullition est maintenue pendant 3 min.
- 10 mL d'iso-octane sont ajoutés et la chauffe est arrêtée.
- 20 mL d'une solution de NaCl saturée à chaud sont ajoutés. Le réacteur est agité 15 secondes.
- Après décantation, 2 mL de la phase supérieure organique sont prélevés et séchés avec 0,5 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre.

### A.5.2 Conditions d'analyse

Un chromatographe en phase gaz avec détecteur à ionisation de flamme THERMO TRACE 1310 est utilisé. Il est équipé d'une colonne capillaire de marque AGILENT et de type SELECT FAME (0,25 mm de diamètre intérieur et 50 m de long).

Le gaz vecteur est de l'hélium et est maintenu à une pression constante de 220 kPa dans la colonne. Un mode d'injection *split* est réalisé au niveau de la colonne, avec un débit de fuite de 60 mL/min. Un volume de 1 µL est introduit dans l'injecteur chauffé à 253°C. Le programme de température du four de la colonne est détaillé dans le TABLEAU A.4.

TABLEAU A.4 – Programme de température du four de la colonne

Rampe de T (°C/min)	Température cible (°C)	Temps de maintien (min)
-	165	25
10	200	13,5
15	250	5

### A.5.3 Analyse des chromatogrammes

Les chromatogrammes obtenus sont analysés à l'aide du logiciel CHROMELEON™. L'analyse préliminaire d'un étalon F.A.M.E MIX C8-C24 fourni par SIGMA-ALDRICH a permis d'identifier les pics attribués aux acides gras constitués de 8 à 24 carbones.

L'aire  $A_i$  attribuée à chaque pic est déterminée. Dans le cadre de ce travail, les coefficients de réponse des espèces considérées sont tous égaux car de structure chimique très proche. Ainsi la fraction massique  $w_i$  associée au composé  $i$  est donnée par l'ÉQUATION (A.10).

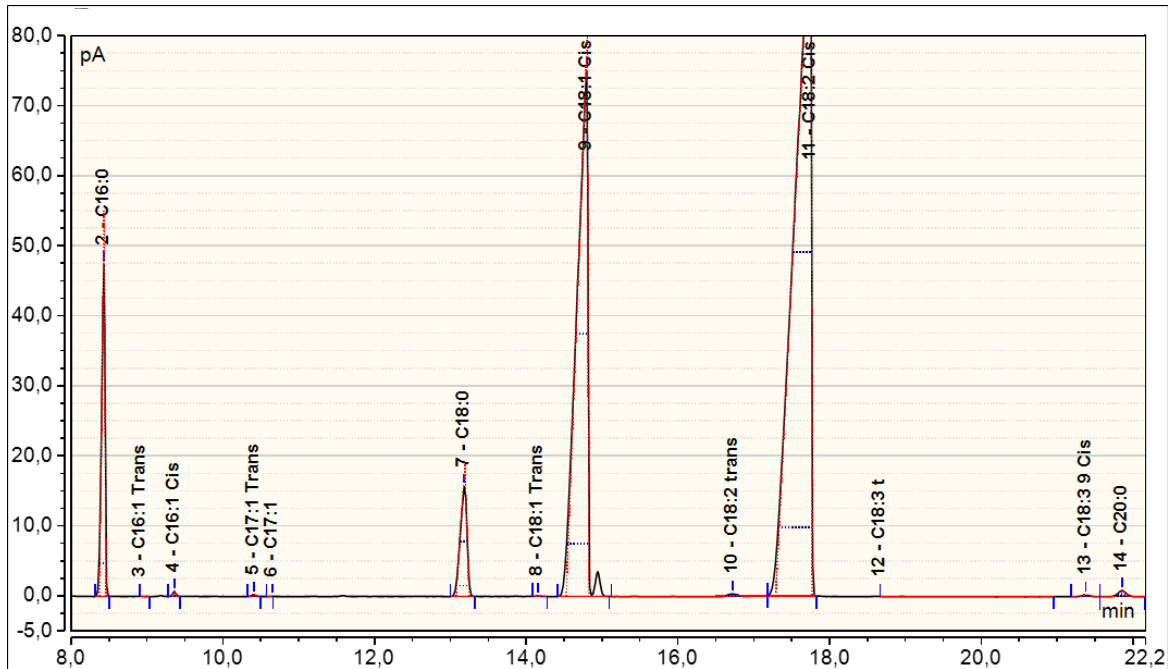
$$w_i = \frac{A_i}{\sum_j A_j} \quad (\text{A.10})$$

Il doit être noté que l'hydrogénation partielle induit l'apparition de composés *trans*, mais aussi d'isomères de position dus à la migration d'insaturations le long de la chaîne carbonée. En pratique, de nombreux pics initialement absents lors de l'analyse de l'huile avant hydrogénation apparaissent par la suite. En outre, certains de ces composés formés présentant des volatilités et polarités très voisines, les pics associés se superposent partiellement ou totalement entre eux ou avec les pics initialement présents.

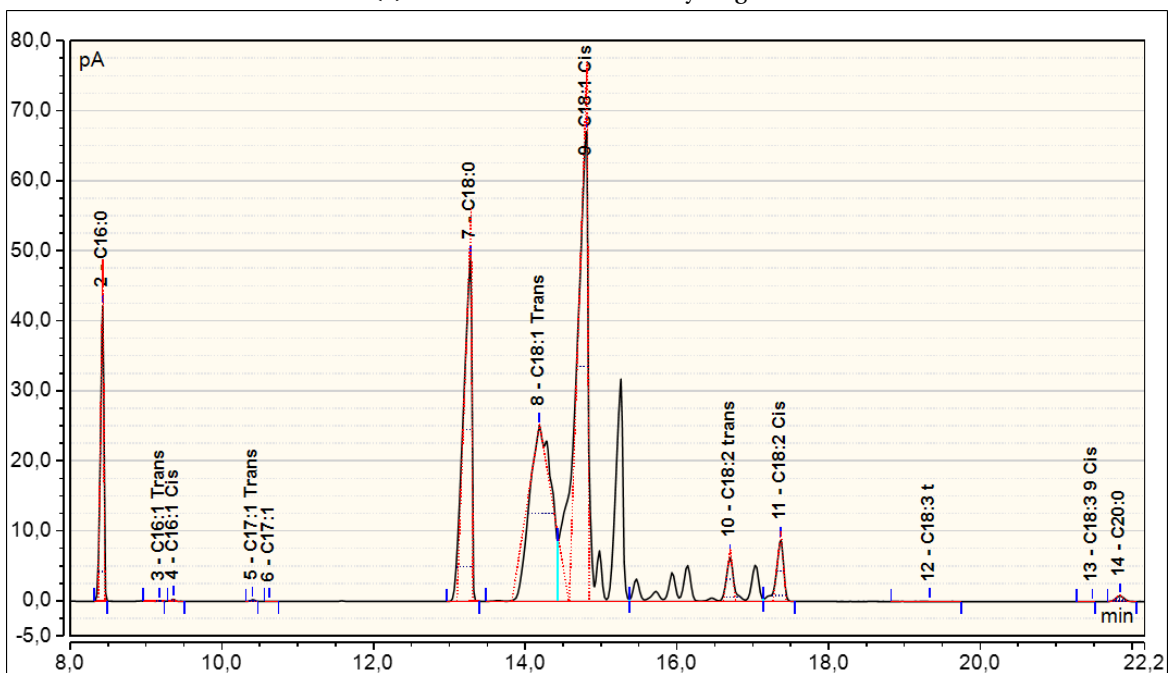
RATNAYAKE et PELLETIER [1992] se sont attelés à l'identification de ces pics : ils ont remarqué que la majorité des isomères de position *cis* (et respectivement *trans*) d'un composé donné tendent à sortir sur un intervalle de temps bien défini. Les pics sont alors regroupés et seule la distinction *cis/trans* est considérée.

Par conséquent, parmi les acides gras comportant 18 carbones présents dans l'huile de tournesol, seuls sont distingués les C18:0, C18:1 *cis*, C18:1 *trans*, C18:2 *cis* et C18:2 *trans*.

Des exemples de chromatogrammes caractéristiques d'huile de tournesol avant et après hydrogénation sont donnés FIGURE A.3.



(a) Huile de tournesol non hydrogénée.



(b) Huile de tournesol partiellement hydrogénée.

FIGURE A.3 – Chromatogrammes caractéristiques d'huile de tournesol non hydrogénée et partiellement hydrogénée : groupes d'acides gras séparés par les tirets bleus.

## A.6 Description détaillée du déroulement des expériences en réacteur monocanal

### A.6.1 Activation des monotubes

Les éléments mentionnés ci-après font référence au PI&D disponible FIGURE 5.2.

Une activation *in situ* sous hydrogène est d'abord réalisée dès que les monotubes catalytiques sont montés sur l'unité pilote, de façon à réduire les atomes de palladium du dépôt qui auraient pu s'oxyder durant la phase de conservation des tubes.

L'ensemble de l'installation est d'abord inerté à l'azote à une pression de 6 bar et un débit de 3 m<sup>3</sup>/h (réglés *via* le détendeur PC-N2 et le rotamètre FC3-N2) pendant une minute.

Les monotubes sont alors isolés du séparateur LGS (par fermeture de V5). La chaudière est d'abord réglée pour obtenir une température de 100°C dans les monotubes (donnée par les sondes TT2 et TT3), tandis que le débit d'hydrogène est fixé à 0,86 NL/h par l'intermédiaire du débitmètre régulé FCT-G. L'activation est accomplie par la circulation d'hydrogène à haute température, dans le sens d'écoulement descendant (pendant 30 min à 100°C, puis 45 min à 230°C) puis ascendant (45 min à 230°C) à l'aide des vannes trois voies V3 et V4. La pression dans les monotubes, mesurée par PT1, est de 5 bar et est réglée *via* la vanne pointeau V13.

Pendant toute la procédure, l'inertage des gaz envoyés à l'évent est assuré par les rotamètres FC1-N2 et FC2-N2.

### A.6.2 Hydrogénation en monocanal

Après l'activation, V3 et V4 sont à nouveau configurées pour un écoulement descendant et la vanne V5 est ouverte. De l'huile non hydrogénée est introduite directement dans le séparateur LGS *via* la vanne V32 pour assurer la garde liquide et y éviter la prise en masse de l'hydrogénat, le séparateur n'étant ni chauffé ni calorifugé.

Les cordons chauffant sont allumés. La consigne de la chaudière est ajustée afin d'obtenir la température souhaitée au niveau des monotubes actifs (lue par les sondes TT2 et TT3).

Compte tenu des faibles débits délivrés par le débitmètre régulé FCT-G, une mise sous pression rapide de l'installation est préalablement réalisée par une alimentation forcée en hydrogène *via* la vanne V31 et le réglage de la vanne pointeau V2. La lecture de la pression est faite par la sonde PT1.

Une fois que la température et la pression souhaitées sont atteintes au niveau de l'ensemble de l'installation, le débit de gaz est fixé à la valeur nominale grâce au réglage du débitmètre régulé FCT-G. La température de la chambre chauffante de P1 est fixée à 90°C et l'alimentation du liquide est mise en route au débit désiré. Par ailleurs, la pression au sein de l'unité est maintenue constante en ajustant la vanne du déverseur PC-G.

Une chute de la température mesurée par TT2 (environ 2°C en quelques secondes) indique l'instant où le liquide entre dans le premier monotube catalytique. Le temps zéro de l'expérience est ainsi établi à cet instant.

Les échantillons sont prélevés en cours d'expérience grâce à l'ouverture et fermeture successives des vannes V7 puis V8. Le volume de tuyauterie compris entre ces dernières est soigneusement vidangé avant chaque prise d'échantillon.

Comme durant l'activation, l'inertage des gaz envoyés à l'évent est assuré par les rotamètres FC1-N2 et FC2-N2.

**Mise à l'arrêt de l'installation** Une fois l'expérience arrivée à son terme, les alimentations en réactifs sont coupées par l'arrêt de la pompe P1 et la fermeture du débitmètre régulé FCT-G.

L'ouverture de la vanne V10 permet l'évacuation de l'hydrogène en by-passant le déverseur PC-G. De l'azote est par la suite introduit dans l'unité *via* le rotamètre FC3-N2 jusqu'à une pression de 6 bar, puis purgé. Ceci permet d'éliminer l'hydrogène résiduel dans les monotubes MT-P2, MT-R1 et MT-R2.

La consigne de la chaudière est abaissée à 60°C afin d'éviter toute solidification éventuelle de l'huile hydrogénée. Si de l'huile hydrogénée a été utilisée comme alimentation, de l'huile non hydrogénée est introduite dans le pilote pendant plusieurs minutes. Le monotube MT-P1 et le séparateur LGS sont vidangés par la vanne V21 et les vannes V25 et V26, respectivement.

L'installation est ensuite mise à nouveau sous 6 bar d'azote pour éviter toute entrée d'oxygène (et donc l'oxydation du catalyseur) pendant la période d'arrêt. La chaudière, les cordons chauffants et le panneau de commande sont arrêtés.

**A.7 Figures annexes**

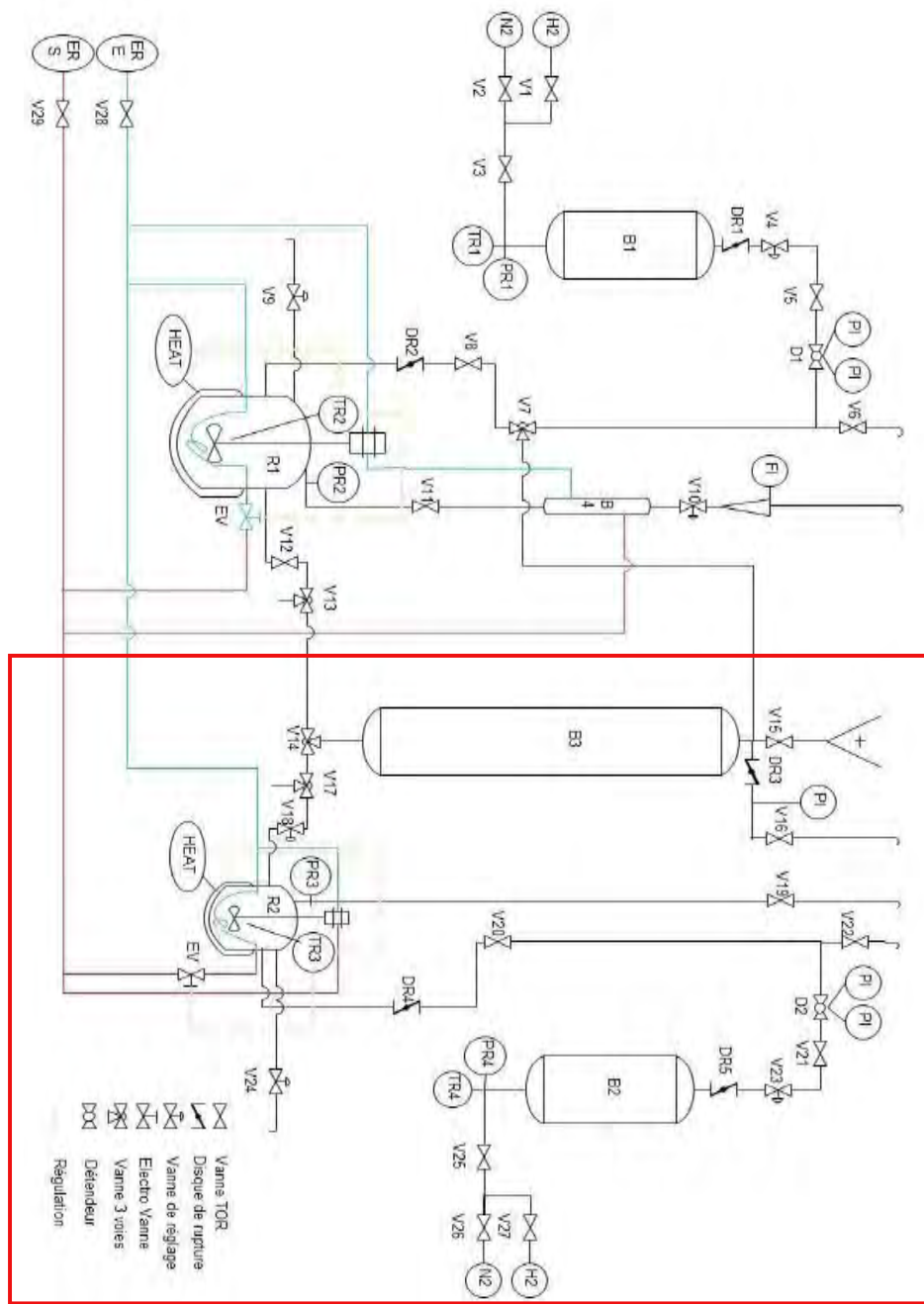
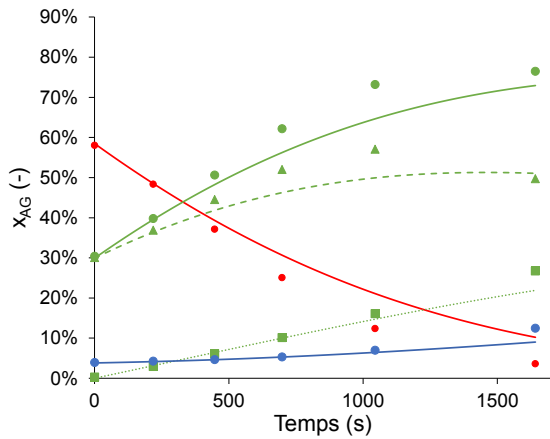
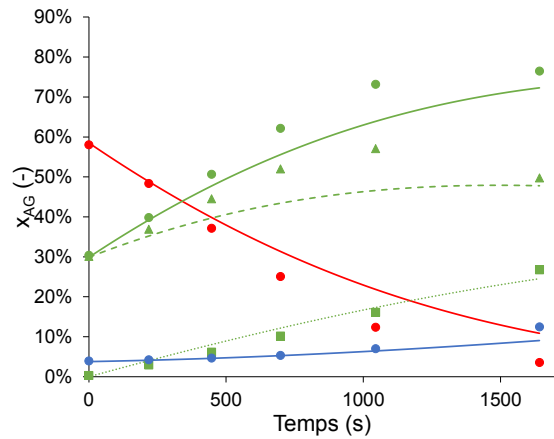


FIGURE A.4 – Schéma du circuit des fluides et de l'instrumentation du réacteur agité autoclave ayant servi à l'obtention des données cinétiques pour l'hydrogénation d'huile de tournesol (commercialisé par PARR INSTRUMENT).

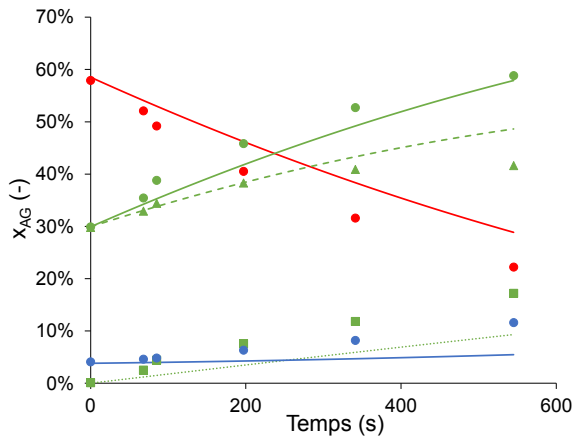




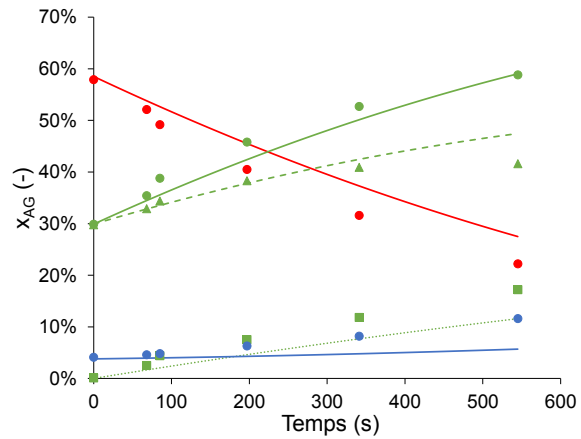
(a) Hydrogénation #5 (80°C - 31 bar) suivant un mécanisme dissociatif.



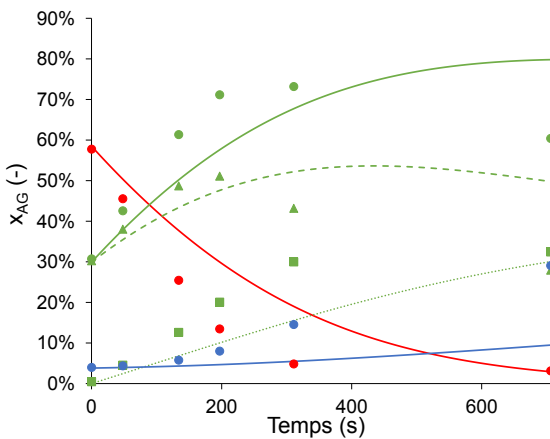
(b) Hydrogénation #5 (80°C - 31 bar) suivant un mécanisme associatif.



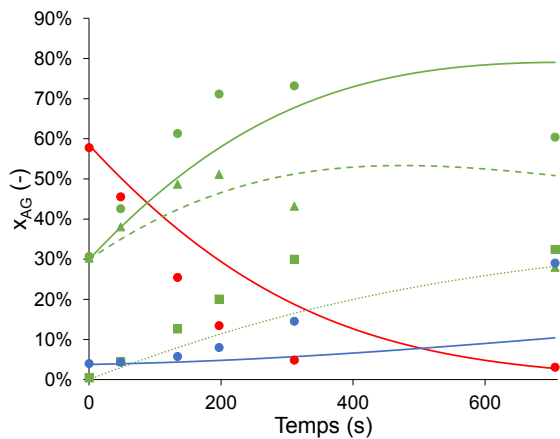
(c) Hydrogénation #7 (80°C - 12,5 bar) suivant un mécanisme dissociatif.



(d) Hydrogénation #7 (80°C - 12,5 bar) suivant un mécanisme associatif.

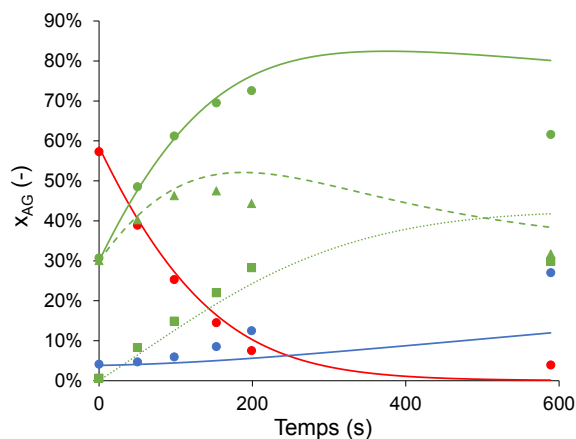


(e) Hydrogénation #10 (120°C - 12,5 bar) suivant un mécanisme dissociatif.

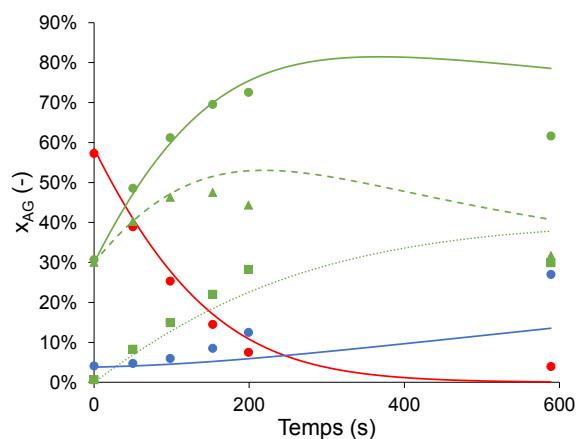


(f) Hydrogénation #10 (120°C - 12,5 bar) suivant un mécanisme associatif.

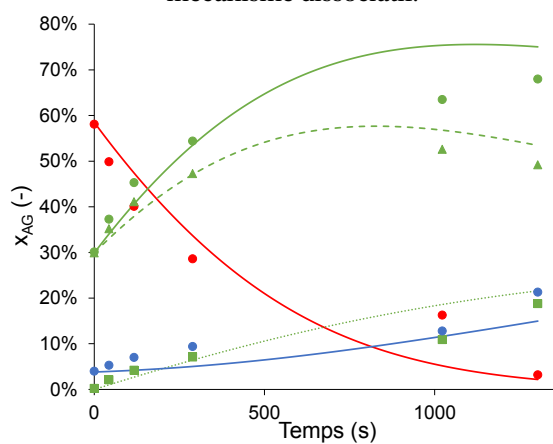
FIGURE A.5 – Profils de concentrations en acides gras mesurés (symboles) et prédits par le modèle cinétique complet (courbes) pour les mécanismes dissociatif et associatif : C18:2 (rouge), C18:1 (vert), C18:0 (bleu); espèces sans distinction *cis* ou *trans* (●, -), *cis* (▲, - -), *trans* (■, …).



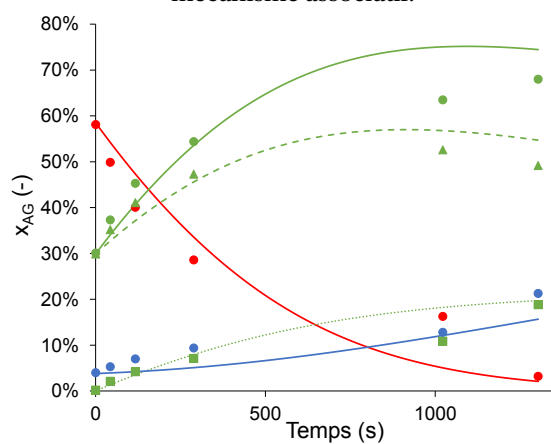
(a) Hydrogénation #11 (160°C - 12,5 bar) suivant un mécanisme dissociatif.



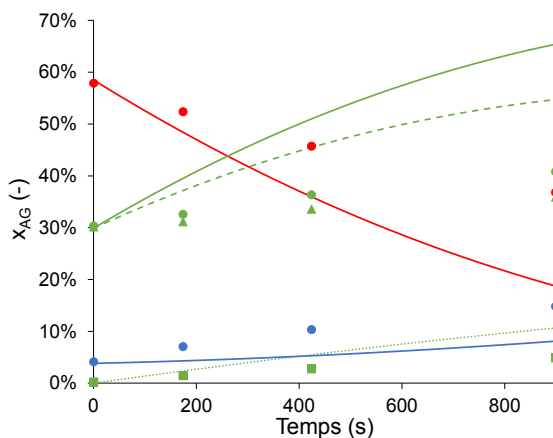
(b) Hydrogénation #11 (160°C - 12,5 bar) suivant un mécanisme associatif.



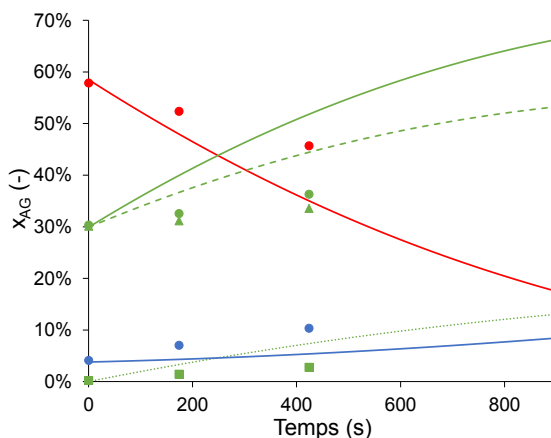
(c) Hydrogénation #12 (80°C - 31 bar) suivant un mécanisme dissociatif.



(d) Hydrogénation #12 (80°C - 31 bar) suivant un mécanisme associatif.



(e) Hydrogénation #18 (60°C - 31 bar) suivant un mécanisme dissociatif.



(f) Hydrogénation #18 (60°C - 31 bar) suivant un mécanisme associatif.

FIGURE A.6 – Profils de concentrations en acides gras mesurés (symboles) et prédits par le modèle cinétique complet (courbes) pour les mécanismes dissociatif et associatif : C18:2 (rouge), C18:1 (vert), C18:0 (bleu); espèces sans distinction *cis* ou *trans* (●, -), *cis* (▲, - -), *trans* (■, ···).



FIGURE A.7 – Photographie de l'unité d'hydrogénation d'huile végétale en réacteur monocanal.

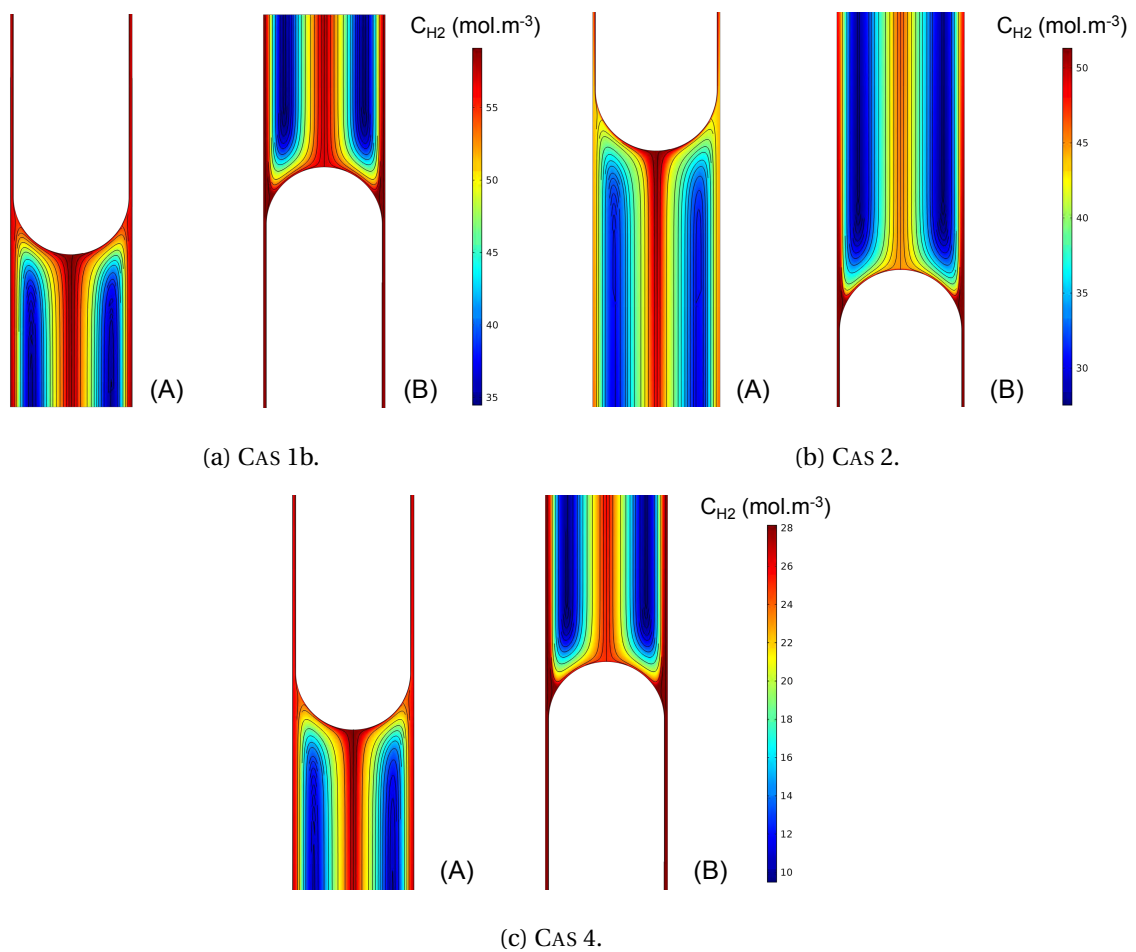


FIGURE A.8 – Champs de concentration en  $H_2$  et lignes de courant au niveau du nez (A) et du culot (B) de la bulle en entrée de monotubes réactifs pour différentes géométries.

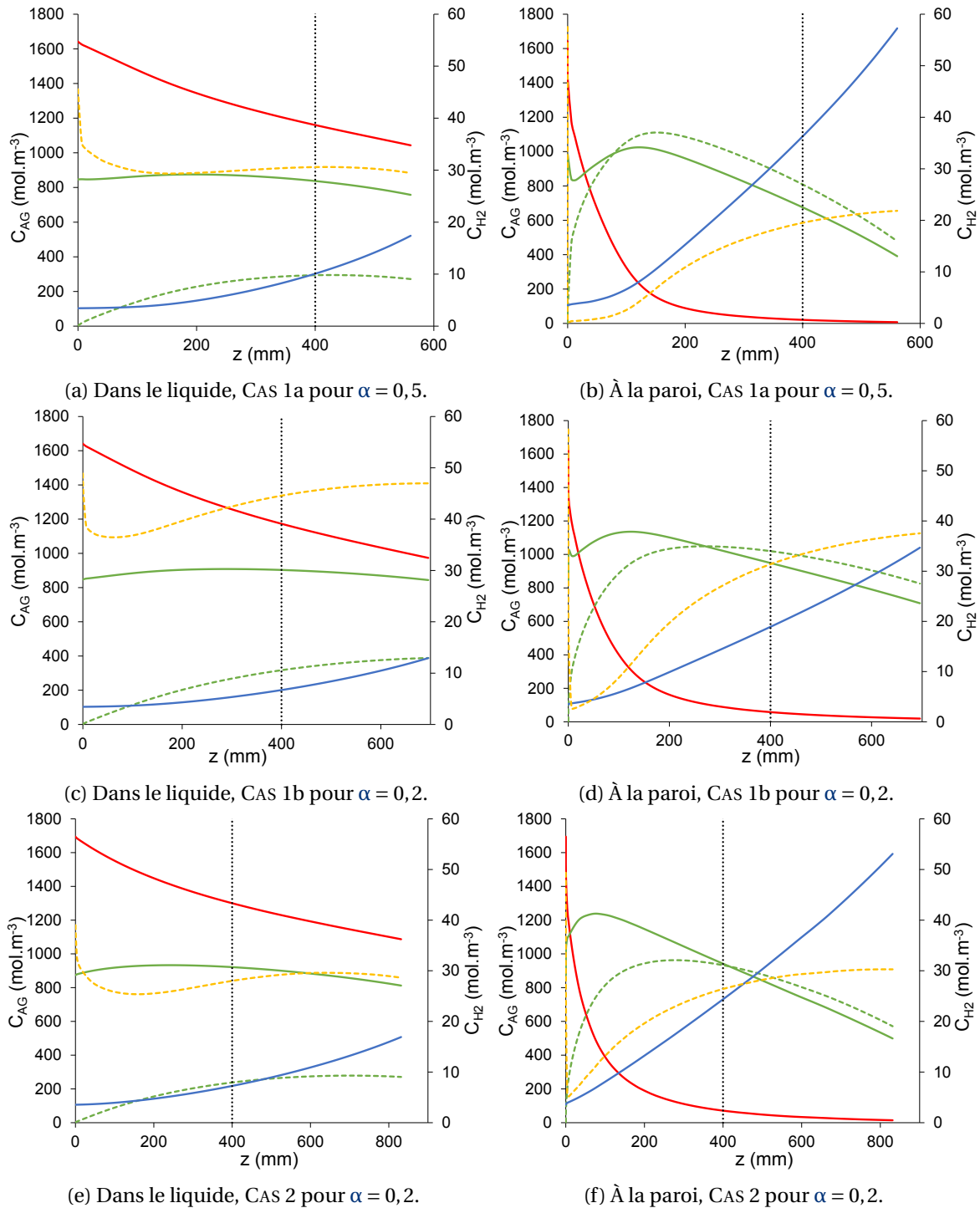


FIGURE A.9 – Concentrations moyennes des acides gras et de l'hydrogène dans le liquide et à la paroi suivant la position de la cellule unitaire pour les CAS 1a (160°C - 21 bar -  $L_{UC} = 40$  mm,  $\alpha = 0,5$ ), 1b (160°C - 21 bar -  $L_{UC} = 20$  mm,  $\alpha = 0,2$ ) et 2 (120°C - 21 bar -  $L_{UC} = 40$  mm,  $\alpha = 0,2$ ) : C18:2 (—), C18:1 *cis* (—), C18:1 *trans* (- -), C18:0 (—), H<sub>2</sub> (- - - deuxième axe); coordonnée  $z = 400$  mm (· · ·) représentée.

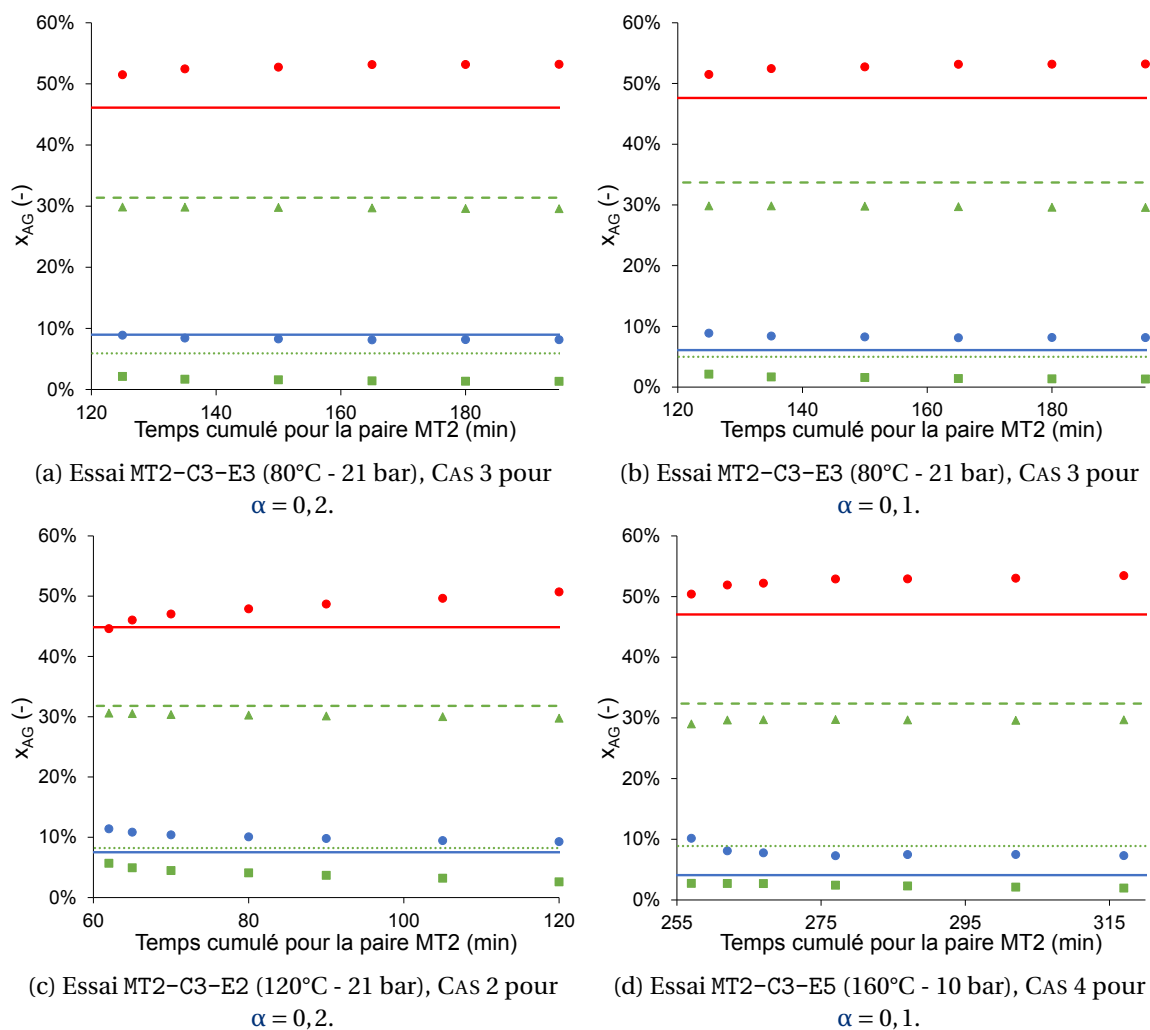


FIGURE A.10 – Comparaison entre les distributions des acides gras obtenues lors des essais effectués en dehors conditions de référence et celles issues des simulations numériques directes pour différentes activités : C18:2 (rouge), C18:1 (vert), C18:0 (bleu); espèces sans distinction *cis/trans* (échantillons ●, résultats des simulations numériques —), *cis* (échantillons ▲, résultats des simulations numériques - -), *trans* (échantillons ■, résultats des simulations numériques ...); fin/début d'essai (...).

## A.8 Références

- VAN BATEN, J. et R. KRISHNA. 2004, «Cfd simulations of mass transfer from taylor bubbles rising in circular capillaries», *Chemical Engineering Science*, vol. 59, n° 12, doi :<https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.03.010>, p. 2535 – 2545, ISSN 0009-2509. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250904001861>. XIII
- BAUR, F. J. 1995, *Nutritional Aspects of Oils and Fats*, ISBN 978-1-4419-4737-6. X, XI
- BENJAMIN, E. J., M. J. BLAHA, S. E. CHIUVE, M. CUSHMAN, S. R. DAS, R. DEO, S. D. DE FER-RANTI, J. FLOYD, M. FORNAGE, C. GILLESPIE, C. R. ISASI, M. C. JIMÉNEZ, L. C. JORDAN, S. E. JUDD, D. LACKLAND, J. H. LICHTMAN, L. LISABETH, S. LIU, C. T. LONGENECKER, R. H. MACKEY, K. MATSUSHITA, D. MOZAFFARIAN, M. E. MUSSOLINO, K. NASIR, R. W. NEUMAR, L. PALA-NIAPPAN, D. K. PANDEY, R. R. THIAGARAJAN, M. J. REEVES, M. RITCHEY, C. J. RODRIGUEZ, G. A. ROTH, W. D. ROSAMOND, C. SASSON, A. TOWFIGHI, C. W. TSAO, M. B. TURNER, S. S. VIRANI, J. H. VOEKS, J. Z. WILLEY, J. T. WILKINS, J. H. WU, H. M. ALGER, S. S. WONG et P. MUNTNER. 2017, «Heart disease and stroke statistics—2017 update : A report from the american heart association», *Circulation*, vol. 135, n° 10. URL <https://doi.org/10.1161/CIR.000000000000485>. XI
- BLANCO-MOLINA, A., D. MARTÍN-ESCALANTE, D. BRAVO, J. A. GONZÁLEZ-REYES, J. LÓPEZ-MIRANDA, J. M. ORDOVÁS, F. LÓPEZ-SEGURA, J. A. JIMÉNEZ-PÉREPEREZ et F. PÉREZ-JIMÉNEZ. 2000, «High-density lipoproteins protect endothelial cells from apoptosis induced by oxidized low-density lipoproteins», *Protoplasma*, vol. 211, n° 3, doi :[10.1007/BF01304487](https://doi.org/10.1007/BF01304487), p. 198–206, ISSN 1615-6102. URL <https://doi.org/10.1007/BF01304487>. XI
- BROUWER, I. A., A. J. WANDERS et M. B. KATAN. 2010, «Effect of animal and industrial trans fatty acids on HDL and LDL cholesterol levels in humans – a quantitative review», *PLoS ONE*, vol. 5, n° 3, doi :[10.1371/journal.pone.0009434](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0009434), p. e9434. XII
- CLARKE, R., C. FROST, R. COLLINS, P. APPLEBY et R. PETO. 1997, «Dietary lipids and blood cholesterol : quantitative meta-analysis of metabolic ward studies», *BMJ*, vol. 314, n° 7074, doi : [10.1136/bmj.314.7074.112](https://doi.org/10.1136/bmj.314.7074.112), p. 112–112. XI
- DENISE, J. 1992, *Fats Refining*, ISBN 2-85206-662-9. VI
- VAN DOOSSELAERE, P. 2013, *Production of Oils*, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 978-1-4443-3684-9. II, V
- ESKIN, D. et F. MOSTOWFI. 2012, «A model of a bubble train flow accompanied with mass transfer through a long microchannel», *International Journal of Heat and Fluid Flow*, vol. 33, n° 1, doi : [10.1016/j.ijheatfluidflow.2011.11.001](https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2011.11.001), p. 147–155. xvi, XIII, XIV
- ERENCE, B. A., H. N. GINSBERG, I. GRAHAM, K. K. RAY, C. J. PACKARD, E. BRUCKERT, R. A. HE-GELE, R. M. KRAUSS, F. J. RAAL, H. SCHUNKERT, G. F. WATTS, J. BORÉN, S. FAZIO, J. D. HOR-TON, L. MASANA, S. J. NICHOLLS, B. G. NORDESTGAARD, B. VAN DE SLUIS, M.-R. TASKINEN, L. TOKGÖZOĞLU, U. LANDMESSER, U. LAUFS, O. WIKLUND, J. K. STOCK, M. J. CHAPMAN et A. L. CATAPANO. 2017, «Low-density lipoproteins cause atherosclerotic cardiovascular disease. 1. evi-dence from genetic, epidemiologic, and clinical studies. a consensus statement from the eu-ropean atherosclerosis society consensus panel», *European Heart Journal*, vol. 38, n° 32, doi : [10.1093/eurheartj/ehx144](https://doi.org/10.1093/eurheartj/ehx144), p. 2459–2472. XI
- ERENCE, B. A., I. GRAHAM, L. TOKGOZOGLU et A. L. CATAPANO. 2018, «Impact of lipids on cardiovascular health», *Journal of the American College of Cardiology*, vol. 72, n° 10, doi : [10.1016/j.jacc.2018.06.046](https://doi.org/10.1016/j.jacc.2018.06.046), p. 1141–1156. XI

- GREYT, W. D. 2013, *Edible Oil Refining : Current and Future Technologies*, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 978-1-4443-3684-9. VI, VII, VIII
- HENRIKSEN, T., E. M. MAHONEY et D. STEINBERG. 1983, «Enhanced macrophage degradation of biologically modified low density lipoprotein.», *Arteriosclerosis : An Official Journal of the American Heart Association, Inc.*, vol. 3, n° 2, p. 149–159. X
- ISO12966. 2017, «Corps gras d'origines animale et végétale - chromatographie en phase gazeuse des esters méthyliques d'acides gras - partie 2 : préparation des esters méthyliques d'acides gras.», ISO NF EN ISO 12966-2, AFNOR. XVI
- KEMPER, T. G. 2013, *Solvent Extraction*, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 978-1-4443-3684-9. II, IV
- LAISNEY, J. 1992, *Processes for Obtaining Oils and Fats*, ISBN 2-85206-662-9. II, V
- LAROSA, J., D. HUNNINGHAKE, D. BUSH, M. CRIQUI, G. GETZ, A. GOTTO JR, S. M. GRUNDY, L. RAKITA, R. ROBERTSON et M. WEISFELDT. 1990, «The cholesterol facts. a summary of the evidence relating dietary fats, serum cholesterol, and coronary heart disease. a joint statement by the american heart association and the national heart, lung, and blood institute. the task force on cholesterol issues, american heart association.», *Circulation*, vol. 81, n° 5, p. 1721–1733. XI
- LI, Y., A. HRUBY, A. M. BERNSTEIN, S. H. LEY, D. D. WANG, S. E. CHIUVE, L. SAMPSON, K. M. REXRODE, E. B. RIMM, W. C. WILLETT et F. B. HU. 2015, «Saturated fats compared with unsaturated fats and sources of carbohydrates in relation to risk of coronary heart disease», *Journal of the American College of Cardiology*, vol. 66, n° 14, doi :10.1016/j.jacc.2015.07.055, p. 1538–1548. XI
- MENSINK, R., P. ZOCK, M. KATAN et G. HORNSTRA. 1992, «Effect of dietary cis and trans fatty acids on serum lipoprotein [a] levels in humans», *Journal Of Lipid Research*, vol. 33, n° 10, p. 1493–1501. XI
- MENSINK, R. P. et M. B. KATAN. 1990, «Effect of dietary trans fatty acids on high-density and low-density lipoprotein cholesterol levels in healthy subjects», *New England Journal of Medicine*, vol. 323, n° 7, doi :10.1056/nejm199008163230703, p. 439–445. XI
- MOREL, D., P. DICORLETO et G. CHISOLM. 1986, «Modulation of endotoxin-induced endothelial cell toxicity by low density lipoprotein», *Laboratory investigation; a journal of technical methods and pathology*, vol. 55, n° 4, p. 419—426, ISSN 0023-6837. URL <http://europepmc.org/abstract/MED/3762066>. X
- MOZAFFARIAN, D., A. ARO et W. C. WILLETT. 2009, «Health effects of trans-fatty acids : experimental and observational evidence», *European Journal of Clinical Nutrition*, vol. 63, n° S2, doi : <https://doi.org/10.1038/sj.ejcn.1602973>, p. S5–S21. XI, XII
- NAMIRI-KALANTARI, R., F. GAO, A. CHATTOPADHYAY, A. A. WHEELER, K. D. NAVAB, R. FARIAS-EISNER et S. T. REDDY. 2015, «The dual nature of hdl : Anti-inflammatory and pro-inflammatory», *BioFactors*, vol. 41, n° 3, doi :<https://doi.org/10.1002/biof.1205>, p. 153–159. XI
- NIRMAL, G. M., T. F. LEARY et A. RAMACHANDRAN. 2019, «Mass transfer dynamics in the dissolution of taylor bubbles», *Soft Matter*, vol. 15, doi :10.1039/C8SM01144C, p. 2746–2756. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C8SM01144C>. xi, xvi, I, XIII, XIV
- NISHIDA, C. et R. UAUY. 2009, «WHO scientific update on health consequences of trans fatty acids : introduction», *European Journal of Clinical Nutrition*, vol. 63, n° S2, doi :10.1038/ejcn.2009.13, p. S1–S4. XII
- PARTHASARATHY, S., N. KHAN-MERCHANT, M. PENUMETCHA et N. SANTANAM. 2001, «Oxidative stress in cardiovascular disease», *Journal of Nuclear Cardiology*, vol. 8, n° 3, doi :<https://doi.org/10.1067/mnc.2001.114150>, p. 379 – 390, ISSN 1071-3581. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1071358101527403>. X



- RATNAYAKE, W. M. N. et G. PELLETIER. 1992, «Positional and geometrical isomers of linoleic acid in partially hydrogenated oils», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 69, n° 2, doi :10.1007/BF02540557, p. 95–105, ISSN 1558-9331. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02540557>. XVII
- RAVNSKOV, U., D. M. DIAMOND, R. HAMA, T. HAMAZAKI, B. HAMMARSKJÖLD, N. HYNES, M. KENDRICK, P. H. LANGSJOEN, A. MALHOTRA, L. MASCITELLI, K. S. MCCULLY, Y. OGUSHI, H. OKUYAMA, P. J. ROSCH, T. SCHERSTEN et S. S. R. SUNDBERG. 2016, «Lack of an association or an inverse association between low-density-lipoprotein cholesterol and mortality in the elderly : a systematic review», *BMJ OPEN*, vol. 6, n° 6, ISSN 2044-6055. XI
- RAVNSKOV, U., M. DE LORGERIL, D. M. DIAMOND, R. HAMA, T. HAMAZAKI, B. HAMMARSKJÖLD, N. HYNES, M. KENDRICK, P. H. LANGSJOEN, L. MASCITELLI, K. S. MCCULLY, H. OKUYAMA, P. J. ROSCH, T. SCHERSTEN, S. SULTAN et R. SUNDBERG. 2018, «LDL-c does not cause cardiovascular disease : a comprehensive review of the current literature», *Expert Review of Clinical Pharmacology*, vol. 11, n° 10, doi :10.1080/17512433.2018.1519391, p. 959–970. XI
- DE ROOS, N. M., E. G. SCHOUTEN, L. M. SCHEEK, A. VAN TOL et M. B. KATAN. 2002, «Replacement of dietary saturated fat with trans fat reduces serum paraoxonase activity in healthy men and women», *Metabolism*, vol. 51, n° 12, doi :10.1053/meta.2002.36305, p. 1534–1537. XI
- SMITH, S. C. et D. HASLAM. 2006, «Abdominal obesity, waist circumference and cardiometabolic risk : awareness among primary care physicians, the general population and patients at risk – the shape of the nations survey», *Current Medical Research and Opinion*, vol. 23, n° 1, p. 29–47. URL <https://doi.org/10.1185/030079906X159489>. XI
- DE SOUZA, R. J., A. MENTE, A. MAROLEANU, A. I. COZMA, V. HA, T. KISHIBE, E. ULERYK, P. BUDYLOWSKI, H. SCHÜNEMANN, J. BEYENE et S. S. ANAND. 2015, «Intake of saturated and trans unsaturated fatty acids and risk of all cause mortality, cardiovascular disease, and type 2 diabetes : systematic review and meta-analysis of observational studies», *BMJ*, doi :10.1136/bmj.h3978, p. h3978. XII
- UAUY, R., M. GERBER, P. WOLMARANS, C. M. SKEAFF, J. T. BRENNAN, M. A. CRAWFORD, I. ELMADFA, C. GALLI, GHAFLOORUNISSA, C. J. HENRY, A. LAPILLONNE, D. LI, D. MOZAFFARIAN, W. M. N. RATNAYAKE, T. SANDERS et A. J. SINCLAIR. 2011, *Fats and Fatty Acids in Human Nutrition*, Food and Agriculture Organization of the United Nations - FAO, ISBN 9251067333. URL [https://www.ebook.de/de/product/33730811/fats\\_and\\_fatty\\_acids\\_in\\_human\\_nutrition.html](https://www.ebook.de/de/product/33730811/fats_and_fatty_acids_in_human_nutrition.html). XII

## Annexe B

# Liste des acronymes

- AEQS** approximation des régimes quasi-stationnaires. 29, 84
- AG** acide gras. 6
- AGL** acide gras libre. 6, 8, VI–VIII, X
- AGM** acide gras monoinsaturé. 6, 7, 11, 12, 14–16, 18, 31, 34, 82, 90, 101, 107, 134–136, 138, 139, 141, 159, 180, 193, 195, 198, XI, XII
- AGP** acide gras polyinsaturé. 5, 7, 11, 14–16, 18, 88, 89, 101, 134–136, 138, 139, 141, 154, 168, 169, 177, 180, 187, 195, XI
- AGS** acide gras saturé. 6, 13, 15, 16, 34, 101, 134, 136, 154, 168, 172, 177, 180, 191, 195, XI, XII
- AGT** acide gras *trans*. 6, 7, 12–16, 31, 154, 156, 168, 169, 172, 177, 191, XI, XII
- ALE** *Arbitrary Lagrangian-Eulerian*, méthode de résolution numérique de maillage mobile. 45, 122
- CAO** conception assistée par ordinateur. 121, 147
- CFD** mécanique des fluides numérique - *Computational Fluid Dynamics* -. 38, 43, 50, 51, 62, 64, 77, 120, 121, 123, 141, 147, 148, 156, 158, 164, 166, 175–177, 179, 186–189, 191–194, 198–200, 203, 205, 206
- CIRIMAT** CENTRE INTER-UNIVERSITAIRE DE RECHERCHE ET D'INGÉNIERIE DES MATÉRIAUX. 147
- CPG/FID** chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme. 66, 88, 89, 151, 153, XVI
- DAG** diglycéride (aussi appelé diacylglycérol, diacylglycéride). 6, 8
- DESA** Département des affaires économiques et sociales des Nations Unies ou *Department of Economic and Social Affairs*. 4
- DT** désolvantiseur-toasteur. IV, V
- EDP** équations aux dérivées partielles. 121
- EMAG** ester méthylique d'acide gras. 15, 16, 24, 25, 28, 29, XVI
- FDA** Agence américaine des produits alimentaires et médicamenteux ou *Food and Drug Administration*. 6
- HAP** hydrocarbures aromatiques polycycliques. 11, VIII
- HCR** huile de colza raffinée. 66–69, 71, 73
- HDL** lipoprotéines de haute densité ou *High Density Lipoprotein*. X–XII
- HTL** huile de tournesol riche en acide linoléique. 72
- HTNR** huile de tournesol non raffinée. 66–69, 71

- HTO** huile de tournesol riche en acide oléique. 72
- HTR** huile de tournesol raffinée. 66–70, 73, 128
- IDL** lipoprotéines de densité intermédiaire ou *Intermediate Density Lipoprotein*. X
- ITERG** INSTITUT DES CORPS GRAS. 87, 88, 151, XVI
- IV** indice d'iode ou *iodine value*. 7, 12, 13, 15, 16, 21, 22, 66–68, 74–76
- LCA** LABORATOIRE DE CHIMIE AGRO-INDUSTRIELLE DE TOULOUSE (UMR 1010 INRA/INPT). 87, XVI
- LDL** lipoprotéines de basse densité ou *Low Density Lipoprotein*. X–XII
- LGC** LABORATOIRE DE GÉNIE CHIMIQUE DE TOULOUSE. 147, XVI
- MAG** monoglycéride (aussi appelé monoacylglycérol, monoacylglycéride). 6, 8, X
- MCV** maladies cardio-vasculaires. 6, XI, XII
- OMS** Organisation Mondiale de la Santé. XII
- PI&D** *piping and instrumentation diagram*. 148, 163, XIX
- RMT** réacteurs monolithes triphasiques. 33, 34, 49
- RMT-EX** réacteur-échangeur triphasique de type monolithe. 120
- TAG** triglycéride (aussi appelé triacylglycérol, triacylglycéride). 6, 7, 11, 16–19, 21, 23, 28, 31, 62–65, 67, 75, 76, 85, 88, 95, 102, 103, 114, 122, 124, 126, 129, 135–137, 139, 141, 156, 158, 162, 169, 177, 180, 182, 184–187, 189, 193, 194, 199, 205, 206, IV, VI–VIII, X, XI, XVI
- UE** Union Européenne. 4, 6, 11, V
- USDA** Département de l'Agriculture des États-Unis ou *U.S. Department of Agriculture*. 4
- VLDL** lipoprotéines de très basse densité ou *Very Low Density Lipoprotein*. X
- VOF** *volume-of-fluid*, méthode de résolution numériques d'écoulements diphasiques. 43, 45, 48, 123

# Annexe C

## Glossaire

**adipocyte** cellules constituant le tissu adipeux. X

**adultération** pratique frauduleuse consistant en l'ajout d'un produit de moindre valeur à un autre produit. 9, VII

**aliphatique** se dit d'un composé organique non aromatique. 6, 88

**bulk** région fluide située loin de la couche limite massique. 138, 139, 169, 172, 189, 195, 197

**cis** configuration géométrique d'une molécule au niveau d'une **insaturation**, où les principaux groupes fonctionnels sont situés du même côté, voir FIGURE 1.4. xiv–xvi, 2, 6, 7, 11, 15, 16, 25–28, 30–32, 50, 62, 82, 83, 88–91, 93–95, 107–111, 113–115, 128, 141, 151, 153, 155–157, 159, 160, 168, 169, 173, 174, 177–181, 189, 191, 195, 196, 198–200, 203–206, XI, XVII, XXII, XXIII, XXVI, XXVII, XXXIII

**cross-talk** échange de matière entre les bouchons liquides via le film dans le liquide et de lubrification. 42, 43, 50, XIII

**hydroxyle** fonction alcool (-OH). 6, 9

**insaturation** double liaison carbone-carbone (liaison éthylène), fixant la configuration géométrique d'une molécule en *cis* ou *trans*. xiii, 6, 7, 9, 11, 17, 18, XXXIII

**level-set** méthode de résolution diphasique. 43, 45, 123

**miscella** mélange d'huile et de solvant, le plus souvent de l'hexane. IV

**myocyte** cellules constituant le tissu musculaire. X

**oléfinique** relatif à l'oléfine, hydrocarbure éthylénique. 6

**slurry** mélange entre la phase liquide et le catalyseur solide en suspension. 11, 13, 14, 16, 31, 34, 50, 206

**trans** configuration géométrique d'une molécule au niveau d'une **insaturation**, où les principaux groupes fonctionnels sont situés du côté opposé, voir FIGURE 1.4. xiv–xvi, 1, 2, 6, 7, 11, 12, 15, 16, 24–28, 30–32, 50, 62, 82, 83, 88–91, 93–95, 107–111, 113–115, 128, 141, 151, 153, 155–157, 159, 160, 168, 172–174, 178–181, 189, 191, 195, 196, 198, 199, 203–206, VIII, XI, XII, XVII, XXII, XXIII, XXVI, XXVII, XXXIII

**washcoat** dépôt catalytique en paroi. 1, 33, 34, 40, 47, 48, 104, 120, 129, 130, 147, 148, 150, 155, 156, 163, 176, 180, 199, 205



## Annexe D

# Liste des nombres adimensionnels

Ca Nombre capillaire ( $= \mu U_B / \sigma$ ). xiii, 35–37, 39, 44, 45, 49, 122, 123, 136, 141, 158, 159, 165, 177, 190, 191, 194, XV

Pe Nombre de PÉCLET ( $= ud/D$ ). xiii, 44, 48, 49, 126, 135, XIV, XV

Re Nombre de REYNOLDS ( $= \rho u d_C / \mu$ ). 35, 39, 40, 44, 123, 186

Sc Nombre de SCHIMDT ( $= \mu / (\rho D)$ ). 39, 40, 186

Sh Nombre de SHERWOOD ( $= k_L d / D$ ). 40, 186



# Annexe E

## Liste des symboles

- $a_{GL}$  Aire d'échange interfaciale entre les calottes de la bulle et les bouchons de liquide,  $m^2/m^3$ . 38–41, 46, 182, 184, 189, 190, 193, 194, 197
- $a_{GS}$  Aire d'échange interfaciale entre la surface de la bulle au sein du film de lubrification et la paroi,  $m^2/m^3$ . 38–41, 46, 182, 184, 189, 190, 193, 194, 197
- $a_{LS}$  Aire d'échange interfaciale entre les bouchons de liquide et la paroi,  $m^2/m^3$ . 38–41, 182, 184, 186, 189, 190, 193, 194, 197
- $\alpha$  Pondération de l'activité du catalyseur, sans unité. xv, xvi, xviii, 160, 161, 163, 164, 166–171, 173–181, 184–187, 191–194, XXVI, XXVII
- $\beta_G$  Rapport du débit volumique de gaz sur le débit volumique total ( $Q_G/(Q_S + Q_G) = u_{GS}/(u_{GS} + u_{LS})$ ), sans unité. 44
- D Diffusivité,  $m^2 \cdot s^{-1}$ . 39, 40, 46, 48, 49, 103, 124, 126, 135, 162, 182, XIII, XIV
- $d_B$  Diamètre de la bulle, m. 39, 40, 184
- $c_{H_2}^*$  Concentration à saturation,  $mol \cdot m^{-3}$ . 21, 22, 35, 39–41, 45, 46, 124, 125, 128, 141, 147, 160, 162, 166, 167, 169, 182, 184, 186, 190, 193, 195
- $\delta_c$  Épaisseur du *washcoat*, m. 125, 148, 163, 190
- $\delta_f$  Épaisseur de film, m. 36, 37, 40, 123, 128, 159, 160, 165, 168, 186, 190–194
- $\Delta P$  Différence de pression entre l'entrée et la sortie de la cellule unitaire, Pa. 44, 45, 47, 124, 133, 137, 162, 164, 165, 167
- $D_{H_2-huile}$  Diffusivité de l'hydrogène dans l'huile végétale,  $m^2 \cdot s^{-1}$ . xiv, xvii, 22, 23, 73–75, 124, 125, 162, 182, 186, 193
- $D_{TAG-huile}$  Diffusivité des triglycérides dans l'huile végétale,  $m^2 \cdot s^{-1}$ . xiv, xvii, 22, 75, 76, 103, 124, 126, 139, 162, 186
- $\epsilon_G$  Rétention gaz dans la cellule unitaire, sans unité. xviii, 39–41, 43–45, 47, 48, 122–127, 136, 162, 164, 166, 168, 190, 191, 193, 195, 197
- $\epsilon_{G,mini}$  Rétention gaz dans la cellule unitaire pour une bulle sphérique, sans unité. xviii, 122, 127, 136, 164, 166–168
- $\epsilon_L$  Fraction de liquide dans la cellule unitaire, sans unité. 40
- $\epsilon_p$  porosité du catalyseur, sans unité. 103, 163
- $\eta$  Facteur d'efficacité, sans unité. 40
- $k_{GL}$  Coefficient de transfert de matière du soluté gazeux vers les bouchons de liquide via les calottes,  $m \cdot s^{-1}$ . 38, 41, 46, 182, 184, 186, 189–191, 193, 194



- $k_{GS}$  Coefficient de transfert de matière du soluté gazeux vers la paroi catalytique,  $m \cdot s^{-1}$ . 38, 40, 41, 46, 182, 184, 186, 189, 190, 193, 194
- $k_{LS}$  Coefficient de transfert de matière liquide-solide,  $m \cdot s^{-1}$ . 38, 40, 41, 182, 184, 186, 188–191, 193, 194
- $k_L a$  Coefficient volumétrique de transfert de matière gaz-liquide,  $s^{-1}$ . 14, 38–40, 46–48, 184
- $L_f$  Longueur de film, m. 39, 40, 128, 159, 160, 184, 186, 190, 193, XV
- $L_S$  Longueur de *slug*, m. 39, 40, 48, XV
- $L_{UC}$  Longueur de cellule unitaire, m. 39, 40, 44–48, 123, 128, 141, 147, 159, 160, 163–166, 168, 170, 171, 173, 174, 177, 184–186, 190, 191, 193, XXVI
- $M_{TAG}$  Masse molaire du triglycéride équivalent,  $g \cdot mol^{-1}$ . 64, 67, 68
- $\mu$  Viscosité dynamique,  $mPa \cdot s$ . 17, 18, 20, 21, 23, 35, 36, 63, 65, 72, 73, 75, 122–124, 128, 137, 139, 158, 159, 162, 163, 194
- $N_{C,TAG}$  Nombre total d'atome de carbones présents dans le triglycéride équivalent,  $m^2 \cdot s^{-1}$ . xvii, 64, 65, 67, 68, 72, 74
- $\nu$  Viscosité cinématique,  $m^2 \cdot s^{-1}$ . 17, 20
- $\omega_3$  Acide gras essentiel *oméga-3*, parfois noté *n-3*. 7
- $\omega_6$  Acide gras essentiel *oméga-6*, parfois noté *n-6*. 7
- P Pression, Pa. 29, 63, 64, 126, 128, 152, 159, 160, 164
- $p_0$  Nombre moyen de groupes  $-CH_2-$  par acide gras pour une huile donnée avant hydrogénation, sans unité. xvii, 67
- $\Phi$  Flux de matière global,  $mol \cdot s^{-1}$ . 46, 47
- $p'$  Nombre moyen de groupes  $-HC=CH-$  – ou insaturations – par acide gras pour une huile donnée, sans unité. 63–65, 67, 68, 72, 74, 89
- $p'_0$  Nombre moyen de groupes  $-HC=CH-$  – ou insaturations – par acide gras pour une huile donnée avant hydrogénation, sans unité. xvii, 65, 67, 72, 74
- $\Psi_{WP}$  Module de WEISZ-PRATER. 103, 104
- R Constante des gaz parfaits,  $8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ . 18–20, 22, 93, 125, 126, 161
- $R_B$  Rayon de la bulle ( $= d_B/2$ ), m. 36, 190, 191
- $R_C$  Rayon de capillaire ( $= d_C/2$ ), m. 36, 123, 135, 159, 165, 190, 191, XIV
- $\rho$  Masse volumique,  $kg \cdot m^{-3}$ . 17, 19, 35, 123, 125, 128, 159, 162, 163, 190
- $\sigma$  Tension de surface,  $N \cdot m^{-1}$ . 21, 35, 36, 122, 128, 158, 159, 194
- T Température, K. 17, 19–23, 29, 73, 122–126, 128, 152, 159, 160, 162, 164
- $\tau_p$  Tortuosité du catalyseur, sans unité. 103
- $\theta$  Fraction de recouvrement des sites actifs. xiv, 84–86, 93, 94, 101–103, 107, 108, 114, 125, 127, 129, 160, 161
- $t_p$  Temps de passage de la cellule unitaire le long d'une section de canal donnée, s. 163, 165–167
- $U_B$  Vitesse de la bulle au sein du capillaire,  $m \cdot s^{-1}$ . xv, 35, 36, 39, 40, 43–49, 122–124, 126, 127, 130, 132, 133, 135, 136, 141, 162, 163, 168, 177, 186, 190, 191, 193
- $u_{GS}$  Vitesse superficielle du gaz,  $m \cdot s^{-1}$ . 35, 40, 43, 47, 122, 123, 154, 190
- $u_{LS}$  Vitesse superficielle du liquide,  $m \cdot s^{-1}$ . 35, 41, 43, 47, 122, 123, 128, 152, 154, 158, 190, 194

- $U_{TP}$  Vitesse diphasique  $U_{TP} = u_{LS} + u_{GS}$ ,  $m \cdot s^{-1}$ . 35, 36, 39–41, 44, 45, 122, 123, 126, 127, 130, 132, 141, 190
- $V_B$  Volume de la bulle au sein de la cellule unitaire,  $m^3$ . 190
- $V_{UC}$  Volume de cellule unitaire,  $m^3$ . 46, 47, 182, 184, 190
- $w_{Pd}$  Fraction massique de palladium dans le catalyseur, sans unité. 125, 163, 190
- X Degré de saturation de l'huile (voir ÉQUATION (2.11)), sans unité. xiv, xv, xvii, 65, 68, 70–72, 74, 90, 91, 100, 111, 124, 130, 132, 133, 136, 139, 140, 152–154, 156, 157, 162, 167, 168, 177, 179, 181, 192, 196
- $x_C$  Fraction molaire en C18:1 *cis*, sans unité. 89, 90, 100, 153–156, 167, 168, 177, 179, 180, 192, 195, 198, XXXIX
- $x_L$  Fraction molaire en C18:2, sans unité. 89, 90, 130, 136, 139, 153–155, 167–169, 177, 179, 180, 192
- $x_T$  Fraction molaire en C18:1 *trans*, sans unité. 89, 90, 100, 153–156, 167, 168, 177, 179, 180, 192, 195, 198, XXXIX
- $x_M$  Fraction molaire en C18:1, définie comme la somme de  $x_C$  et  $x_T$ , sans unité. 89, 90, 100, 130, 136, 139, 168, 180, 195
- $z$  Position axiale de la cellule unitaire, mm. xiv, xv, xviii, 122, 125, 127, 130–140, 159, 164, 166–171, 173, 174, 184, 190–192, XXVI



# Remerciements

Trois ans, neuf mois et quatorze jours auront été nécessaires pour compléter cette thèse. Il aura fallu un certain acharnement pour aboutir à ce travail de longue haleine, mais tout ceci n'aurait pas été possible sans l'aide et le savoir-faire de nombreuses personnes. À commencer par les personnes à l'origine de cette aventure, Carine et Anne-Marie : la légende raconte que des pensées sociopathiques à l'encontre de ses directeurs/trices de thèse traversent l'esprit de tout doctorant à un moment donné... je suis alors l'exception qui confirme la règle (à moins que ce ne soient elles qui voulaient ma peau en raison, notamment, de mon humour pince-sans-rire)! Ces années furent enrichissantes sur le plan académique : il fallait être accroché durant les réunions marathons entre ces deux Ferraris de la recherche! La dimension humaine fut aussi extraordinaire, avec de nombreux moments de complicité ayant permis d'être dans des conditions de travail idéales.

Une thèse, surtout expérimentale, ne serait rien sans une équipe technique réactive et qualifiée. Ainsi je ne pourrais jamais assez remercier Jean-Louis pour les heures passées sur cette unité pilote monocanal. Je salue au passage Lahcen, Marie-Line(s), Étienne et même Franck (pas sûr qu'il le mérite!) pour ces bons moments passés au rez-de-chaussée du laboratoire. J'en profite pour chaudement remercier Alain, ce *brave pilier* du LGC, à qui on en a fait voir des vertes et des pas mûres.

L'ambiance dans cette unité de recherche est foncièrement liée aux doctorants qui la composent. Je pense nécessairement à mes co-bureaux passés, Anastasia (à qui je lui souhaite de pouvoir se marier entre deux vagues de COVID, on croise les doigts!), Freddy (danseur de *salsa* officiel du LGC), et le seul et unique Valerio; et présent, Paul (qui a transformé ce bureau en *think tank*). Je pense aussi à la *team café* : Leticia, Margot, Thibaut, LT, Noémie et Pauline. Je n'oublie évidemment pas les autres acolytes du couloir passés et présents : *Raspoutine*, Sébastien(s), Mathieu, Yousef, Thomas et Sid. Les « insupportables » du couloir *r3* ont été une source notoire de distractions, je dénonce ainsi sans état d'âme Lise, Beubeu, Michelle, Eduardo, Florent, Carlos, Claire et Manuel. Enfin, pendant toutes ces années, une rumeur circulait comme quoi il y aurait aussi des thésards au premier étage, ceci expliquerait la présence de personnes forts sympathiques en ces murs comme Émilien, Marco, Pierre(s), Emma, Sylvia et Cédric. Il ne s'agirait pas d'oublier la *mujer muy fuerte*, Lauren, qui en plus d'être vice-championne de France universitaire de force athlétique grâce à un coaching optimal, a été adoptée par la famille ALBRAND.

Je salue aussi les permanents, avec Renaud qui a osé me convertir au  $\LaTeX$ , et Jean-Philippe mon *whisky master*. Je remercie par ailleurs Benjamin et Florent pour les longues discussions sur respectivement la CFD et les optimisations non linéaires, mais aussi Laurie avec son caractère bien trempé, sans oublier Hugues, Isaac, Vincent, David, Dani...

Je n'omettrai pas de citer enfin ce brave Ruffy avec qui une très grande partie de cette thèse s'est déroulée, que ce soit lors des covoiturages quotidiens, des midis au RU, des séances à la salle de sport ou encore des dimanches soir afin de voir Aaron RODGERS scorer quelques TD. J'en profite pour saluer toute l'équipe de *powerlifting* de l'INP : Lolo, Antonin, Vince et Damdam, et les gardiens du temple : Olivier, Thierry et Nathalie.

Une petite parenthèse pour remercier tous ces profs du secondaire et du supérieur. J'ai ainsi une pensée toute particulière pour Christophe DARNAT, enseignant de physique à la CPGE du BERTRAN-DE-BORN qui nous a malheureusement quittés, et sans qui mon parcours académique

aurait sans aucun doute été bien différent.

Je souhaite par ailleurs mentionner des amitiés qui me sont chères et qui m'ont beaucoup apporté durant cette période, comme avec les anciens de l'école : Chonchon, Gabi, Prescilla et autres « résistants » ; et aussi avec les irréductibles sarladais : Boyer, Éléonore, Shami, Victor et Sam.

Je remercie enfin les membres de ma famille, en premier lieu, mes parents qui m'ont toujours supporté dans mes choix, même si ceux-là n'ont pas toujours été évidents de prime abord. Je pense aussi à ma sœur Claire, qui a su mettre son travail prenant de côté et être présente lors de ma soutenance. Une pensée toute particulière à ma grand-mère, Claudie, et mes cousines Laura et Célia, à qui je souhaite un prompt rétablissement pour la première, et un accouchement dans les meilleures conditions pour la deuxième.

Pour finir, ce travail n'aurait pas vu le jour sans le soutien inconditionnel de Victoria. Cette thèse fut véritablement une aventure à deux, je tenais à te remercier du fond du cœur pour tout ce que tu m'as apporté durant ces années!





# Résumé

L'hydrogénation des huiles végétales est un procédé permettant d'adapter leurs propriétés physico-chimiques pour l'industrie. La réaction, fortement exothermique, consiste à convertir les doubles liaisons C=C des acides gras *insaturés*, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur solide. L'hydrogénation des graisses polyinsaturées doit être favorisée, tout en réduisant l'isomérisation en acides gras dits *trans*. Ce double objectif de sélectivité est atteignable à haute pression d'hydrogène (> 10 bar) et faible température (< 120°C).

Les réacteurs structurés de type monolithe-échangeur représentent une alternative intéressante aux réacteurs discontinus à suspension, couramment utilisés. Constitués de nombreux canaux millimétriques, ces réacteurs sont faits d'une structure métallique conductrice. Ces canaux sont dédiés soit au fluide caloporteur - permettant un contrôle efficace de la température -, soit à la réaction - le catalyseur étant déposé à la paroi. Les conditions d'écoulement dites de TAYLOR-avec une succession de bulles et de bouchons liquides - sont privilégiées, afin d'approcher l'écoulement idéal « piston » et d'accélérer le transfert gaz-liquide grâce, notamment, à la présence d'un fin film liquide entre la bulle et la paroi du canal.

Ce travail a pour objectif d'évaluer la pertinence des réacteurs de type monolithe pour l'hydrogénation d'huiles végétales, en particulier de tournesol. Pour ce faire, trois modèles ont été développés concernant : l'évolution de la viscosité de l'huile, sa cinétique d'hydrogénation et une simulation CFD du réacteur, incluant les deux premiers aspects et donc le couplage fort entre les phénomènes physiques impliqués.

L'évolution de la viscosité avec le degré de saturation de l'huile est quantifiée grâce à un modèle à contribution de groupes revisité. Une approche semi-prédictive a été adoptée où la mesure de la viscosité de l'huile considérée à un degré de saturation connu sert de référence pour prédire la viscosité à tout autre degré de saturation. Elle permet aussi d'établir des corrélations spécifiques pour la diffusivité de l'hydrogène et des triglycérides (TAG), molécules transportant les acides gras, dans les huiles végétales.

La modélisation cinétique développée a pour originalité la prise en compte d'une dépendance distincte à la pression de l'hydrogène des réactions d'hydrogénation et de celles d'isomérisation. Sur la base d'un mécanisme de type HORIUTI-POLANYI, des lois de vitesse ont été établies considérant une adsorption soit associative, soit dissociative de H<sub>2</sub>. Leurs paramètres ont été identifiés grâce à des expériences réalisées en autoclave avec de l'huile de tournesol pour un catalyseur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Une analyse statistique a ensuite permis de retenir le modèle le plus adéquat.

Pour la modélisation numérique de l'écoulement, l'approche dite de la *cellule unitaire*, consistant à suivre le long du canal une bulle entourée de demi-bouchons de liquide, est adoptée. Cette stratégie permet de simuler numériquement un canal, et, sous réserve d'une alimentation uniforme, l'intégralité du réacteur. L'application COMSOL MULTIPHYSICS® permet d'implémenter aisément les modèles de viscosité et cinétique précédents et de mettre en évidence l'interdépendance entre l'hydrodynamique, le transport de matière et la réaction.

Des hydrogénations, réalisées en canal catalytique unique entre 80 et 160°C et 10 et 21 bar, ont été comparées aux résultats du modèle CFD « complet ». Un bon accord est noté, aussi bien en terme d'avancement que de sélectivité : les résistances au transfert de matière entre le liquide et la paroi ont pour effet de favoriser la production d'acides gras saturés, mais de limiter celle d'acides gras *trans*. Le modèle numérique validé sert au développement d'un outil de dimensionnement plus direct grâce à l'évaluation de coefficients de transfert de matière issus de corrélations ou de simulations dédiées. Ce dernier peut être mis à profit pour l'optimisation du procédé.

**Mots clefs :** Huile végétale, Réacteur monolithe, Écoulement de TAYLOR, Hydrogénation.