

Exploitation du modèle cinétique

Table des matières de la partie 6

1	Introduction.....	219
2	Rappel des hypothèses du modèle.....	220
3	Stratégie d'estimation des paramètres cinétiques.....	220
4	Effet de charge	222
4.1	Voies de formation du butadiène.....	222
4.2	Comparaison des vitesses de réaction.....	225
4.3	Voies secondaires	227
4.3.1	Formation de l'éthylène, éther diéthylique et acétate d'éthyle.....	227
4.3.2	Formation des composés impairs.....	229
4.3.3	Voies des butènes.....	230
4.3.4	Formations des C6+	233
4.4	Conclusion	234
4.5	Etude de sensibilité de la variation des facteurs pré-exponentiels.....	235
4.5.1	Principe de l'étude	235
4.5.2	Résultats et discussions	235
5	Effet de température	238
5.1	Voies de formation du butadiène.....	238
5.2	Voies secondaires	243
5.2.1	Formation de l'éthylène, éther diéthylique et acétate d'éthyle.....	243
5.2.2	Formation des composés impairs.....	245
5.2.3	Voies des butènes et C6+	246
5.3	Conclusion	249
5.4	Etude de sensibilité de la variation des énergies d'activation	250
5.4.1	Principe de l'étude	250
5.4.2	Résultats et discussion.....	250
6	Conclusion	253

1 Introduction

Le schéma réactionnel SR4 (cf. Figure 6-1) a été établi dans la Partie 5. Le modèle cinétique intègre des lois d'ordre pour chacune des réactions de ce schéma. Dans un premier temps, la performance du modèle quant à la reproduction des effets de charge sera analysée suite à l'estimation des facteurs pré-exponentiels à 340 °C. Dans un second temps, la modélisation des effets de température, sur la gamme de 320 et 370 °C, via le modèle intégrant des énergies d'activation, sera présentée et discutée.

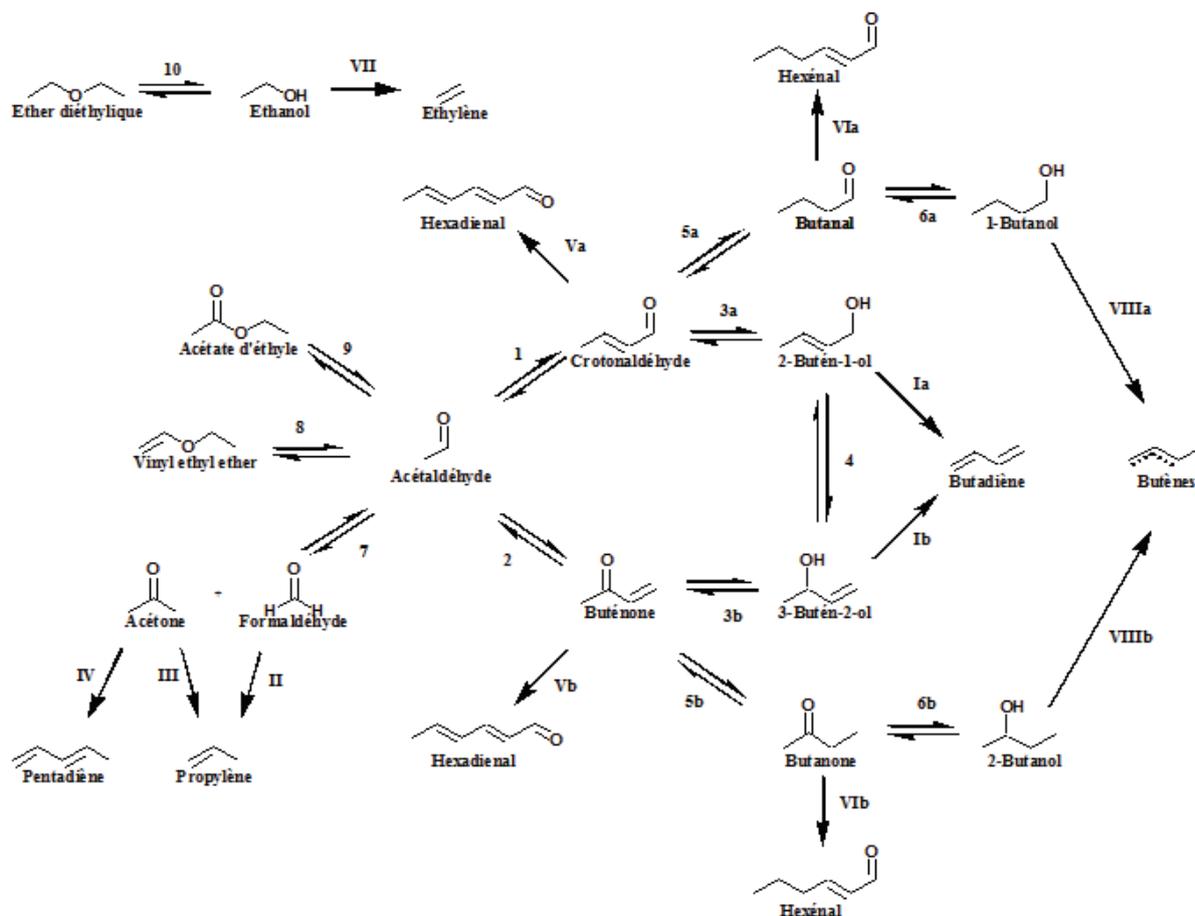


Figure 6-1 – Schéma réactionnel SR4

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : oléfines

Réactifs supplémentaires impliqués :

- EtOH : 3, 5, 6, 10, II ($\nu = -2$), III, IV et VI
- AcH : 1, 2, 7, 8, 9 et V

Produits supplémentaires impliqués :

- AcH : 3, 5, 6 et III
- Eau : 1, 2, 7, 9, 10, I, II, III, IV ($\nu = 2$), V, VII et VIII

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

N.B. : Pour rappel, lorsqu'il sera fait mention de sélectivité dans la suite de ce rapport, il s'agira de sélectivité totale, *i.e.* par rapport aux deux réactifs, dont le calcul est présenté dans le paragraphe 3.4.3 de la Partie 3. De même, lorsqu'il sera fait mention de débit, il s'agira de débit massique carbone, dont le calcul est présenté dans le paragraphe 3.4.2 de la Partie 3 et le terme PPH définira la somme des PPH des réactifs, soit la PPH totale.

2 Rappel des hypothèses du modèle

Le modèle est basé sur différentes hypothèses énoncées dans ce rapport dont les principales sont compilées ici :

- Le modèle de réacteur est de type piston dispersif sans limitations diffusionnelles, isobare et isotherme ;
- Les constantes cinétiques obéissent à la loi d'Arrhenius ;
- L'agent réducteur de la réduction MPV est l'éthanol (EtOH), induisant la production d'acétaldéhyde (AcH) ;
- Les réactions de déshydratation pour la formation d'hydrocarbure sont irréversibles ;
- Les composés C6+ sont modélisés par la production d'hexadiénal et d'hexénal, considérée comme non-réversible.

Chaque réaction est distinguée, il n'y a pas donc plus de regroupement de paramètres cinétiques.

3 Stratégie d'estimation des paramètres cinétiques

Au total, cinquante-quatre paramètres cinétiques doivent être estimés, soit vingt-sept facteurs pré-exponentiels et autant d'énergies d'activation. Les valeurs initiales des paramètres cinétiques sont les valeurs présentées dans le premier schéma réactionnel SR1 (cf. Partie 4). Les valeurs des paramètres cinétiques des réactions inexistantes dans le schéma SR1 sont celles obtenues dans les évolutions progressives présentées dans ce rapport (*e.g.* l'interconversion des buténols – cf. Partie 5). Lorsqu'aucune valeur n'a été estimée via l'un des modèles précédents, un ordre de grandeur arbitraire a été choisi comme valeur initiale (*e.g.* l'énergie d'activation initiale de l'interconversion a été arbitrairement fixée à 50 kJ/mol).

Les facteurs pré-exponentiels ont été estimés pour un ratio EtOH/AcH de 3,6 à 340 °C, la température de référence. Les énergies d'activation ont été ensuite estimées sur un intervalle de température de 320 à 370 °C, au même ratio.

L'estimation des paramètres a été réalisée sur trois des quatre PPH expérimentées, la valeur la plus faible ($1,1 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) permettant d'éprouver la justesse du modèle lors de la phase de validation.

Partie 6. Exploitation du modèle cinétique

L'estimation paramétrique a été, dans un premier temps, menée afin que le modèle soit le plus performant sur la production des composés présents dans la voie de formation du butadiène. Dans un second temps, les autres voies de production, influençant peu la production de butadiène, ont été étudiées.

La performance du modèle a ensuite été évaluée en extrapolation aux ratios EtOH/AcH de 7 et 2,5 (cf. Exp1 et Exp3). Les conditions opératoires utilisées pour l'estimation des paramètres et celles utilisées en prédiction sont récapitulées dans la Figure 6-2. Seules trois PPH sont représentées au ratio 7 à 340 °C et 370 °C, les PPH 8,1 et 2,7 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ respectivement ayant été écartées.

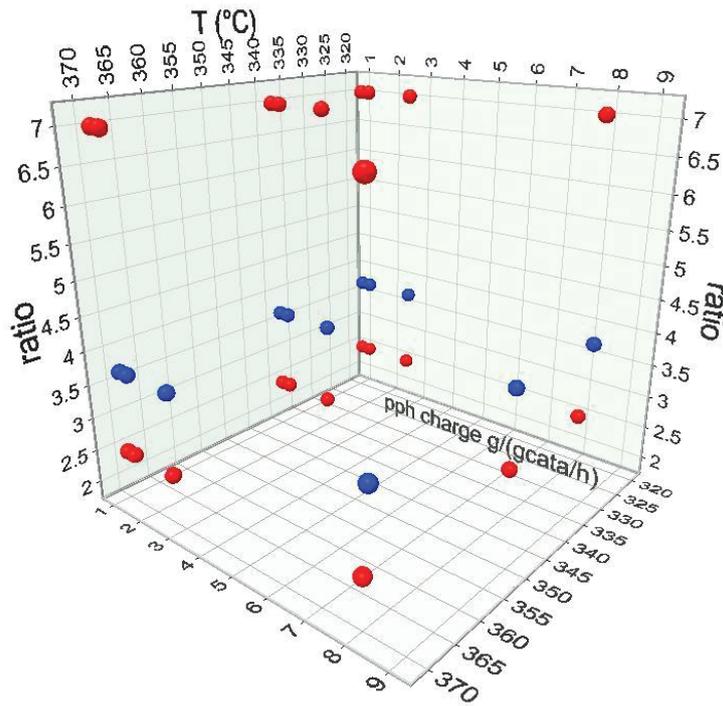


Figure 6-2 – Tests utilisés pour l'optimisation et la prédiction
Bleu : base de données d'estimation ; Rouge : base de données de validation

La confrontation entre les résultats expérimentaux et simulés est présentée dans les paragraphes suivants (cf. Paragraphes 4 et 5), permettant une discussion sur la performance du modèle.

4 Effet de charge

La capacité du modèle à reproduire les effets de charge, *i.e.* les différents ratios EtOH/AcH, est présentée dans une première analyse à 340 °C et discutée via les diagrammes de parité et les courbes de production des différents composés.

4.1 Voies de formation du butadiène

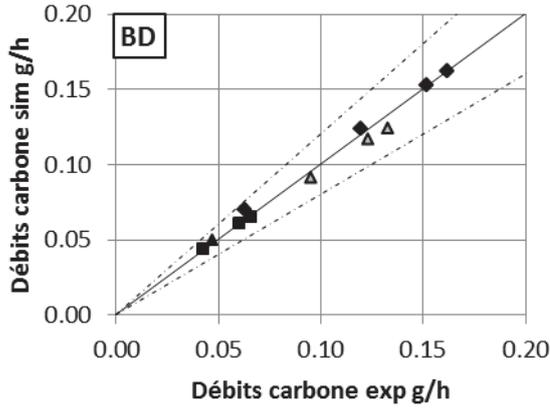
Les facteurs pré-exponentiels estimés lors du calage des paramètres du modèle cinétique à une température de 340 °C sont donnés dans le Tableau 6-1. Pour rappel, ces paramètres sont estimés aux trois PPH les plus élevées du ratio massique EtOH/AcH 3,6. Les débits sont prédits à PPH 1,1 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ du ratio 3,6 et toutes les PPH des ratios 2,5 et 7.

Tableau 6-1 – Facteurs pré-exponentiels des réactions menant au butadiène du dernier modèle cinétique estimés à 340 °C et un ratio EtOH/AcH de 3,6

Réactions	Type de réaction	$k^{\circ} \times 10^3$	unité
1	<i>Aldolisation/crotonisation</i>	0,24	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
2	<i>Formation de buténone</i>	$7,9 \times 10^{-2}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
3a	<i>Réduction du crotonaldéhyde (réduction MPV)</i>	1,5	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
3b	<i>Réduction de la buténone (réduction MPV)</i>	4,0	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
4	<i>Interconversion des buténols</i>	117	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Ia	<i>Déshydratation du 2-butén-1-ol</i>	7,6	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Ib	<i>Déshydratation du 3-butén-2-ol</i>	119	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

- Butadiène

Le diagramme de parité comparant les débits simulés et expérimentaux du butadiène (BD) est donné dans la Figure 4-25. Les débits du BD de tous les tests sont compris dans un écart maximal de 11 %. Les moyennes des écarts pour chaque ratio sont présentées dans le Tableau 6-2. Le modèle restitue le plus fidèlement les valeurs du butadiène pour les trois plus faibles PPH, avec un écart maximum de 6 % avec l'expérience. L'écart le plus élevé, soit 11 %, est atteint pour le ratio EtOH/AcH de 2,5 à PPH 8 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, une borne du domaine de prédiction.



Ratio massique EtOH/AcH	Ecart %
2,5	4
3,6	-2
7	1

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

Tableau 6-2 – Moyennes des écarts entre les débits simulés et expérimentaux du BD

- EtOH et AcH

Les diagrammes de parité comparant les conversions d'EtOH et d'AcH simulées et expérimentales sont présentés dans la Figure 4-26. Les débits de l'EtOH de l'AcH de tous les tests sont compris dans un écart maximal de 11 % et 12 % respectivement. Les moyennes des écarts pour chaque ratio sont présentées dans le Tableau 6-3.

Les trois principaux composés de l'effluent, représentant au minimum 80 % de son débit, sont correctement représentés.

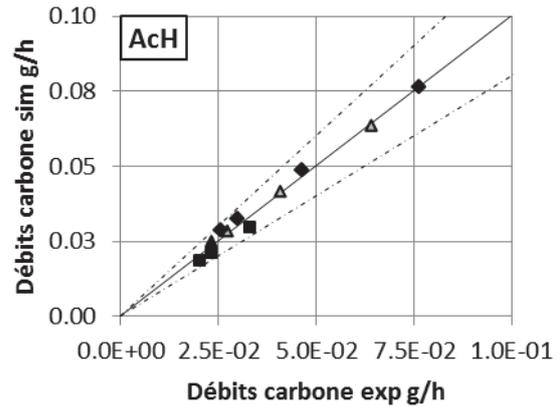
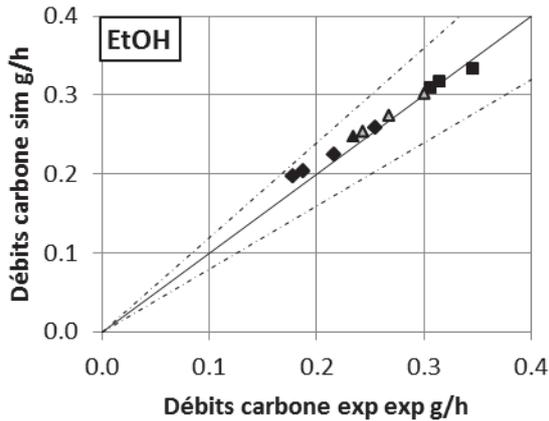


Figure 6-4 – Diagramme de parité de l'EtOH et de l'AcH pour différents PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles ouverts : base de données pour l'estimation – symboles pleins : base de données de prédiction

Tableau 6-3 – Moyennes des écarts relatifs entre les débits simulés et expérimentaux de l'EtOH et de l'AcH

Ratio massique EtOH/AcH	Ecart (EtOH) %	Ecart (AcH) %
2,5	6	7
3,6	3	3
7	-1	-9

- Intermédiaires réactionnels des voies de formation du butadiène

Les débits des composés carbonylés issus de la voie de Gorin-Jones et d'Inoue, soient respectivement le crotonaldéhyde et la buténone, sont présentés dans la Figure 4-27. Les débits simulés du crotonaldéhyde représentent correctement les valeurs expérimentales. Les débits de la buténone sont reproduits de manière satisfaisante pour les ratios EtOH/AcH de 3,6 et 7. Néanmoins, même si la tendance expérimentale est respectée, ils sont surévalués pour le ratio de 2,5.

Une analyse chiffrée des écarts entre les valeurs simulées et expérimentales n'est pas présentée car jugée non pertinente du fait des très faibles débits de ses composés. Il en ira de même pour tous les composés en faibles quantités.

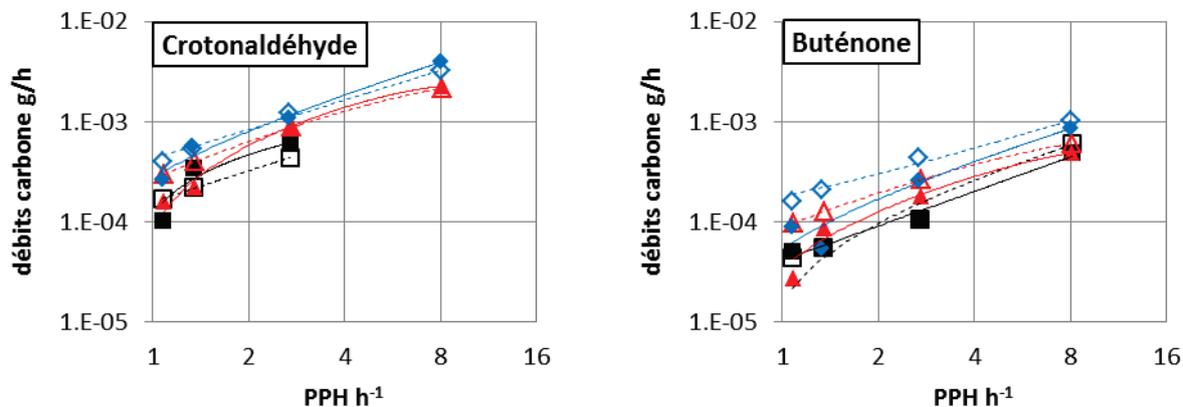


Figure 6-5 – Débits simulés et expérimentaux des intermédiaires carbonylés de la formation de butadiène (crotonaldéhyde et buténone) pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés
 Représentation logarithmique des abscisses et ordonnées
 Les lignes servent à guider les yeux.

Les débits des composés buténols issus de la voie de Gorin-Jones et d'Inoue, soient respectivement le 2-butén-1-ol et le 3-butén-2-ol, sont présentés dans la Figure 4-28. Les débits des buténols sont restitués avec des tendances cohérentes et des valeurs du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales. Cependant, pour la plus forte PPH, les valeurs simulées sont sous-estimées pour les ratios EtOH/AcH de 3,6 et 2,5 respectivement. Ces écarts montrent les limites du modèle en

fonction de la PPH. La capacité limitée du modèle à reproduire les valeurs expérimentales sur l'ensemble des conditions opératoires pourrait être expliquée par la présence de phénomènes d'inhibition influençant les cinétiques de déshydratation (cf. Partie 5 – Paragraphe 5).

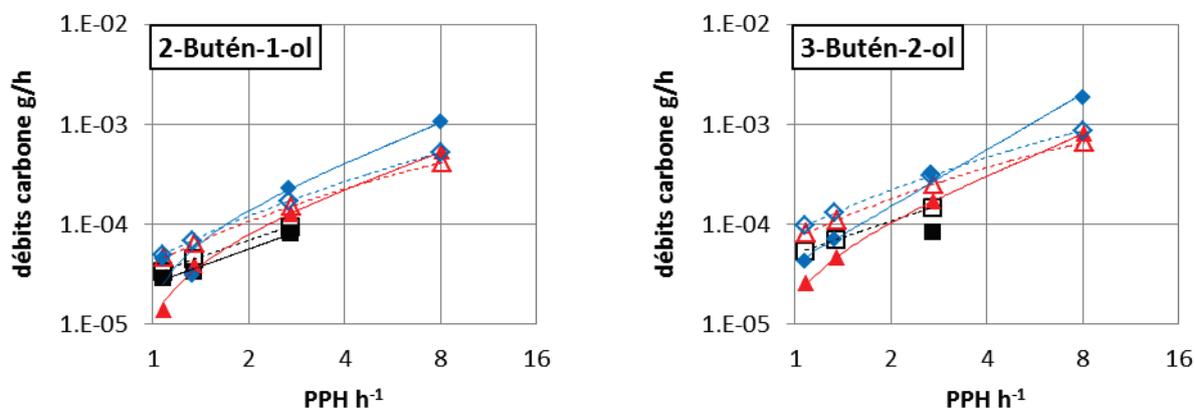


Figure 6-6 – Débits simulés et expérimentaux des intermédiaires buténols de la formation de butadiène (2-butén-1-ol et 3-butén-2-ol) pour différentes PPH à 340 °C

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

Symbole plein : résultats expérimentaux, symbole creux : résultats simulés

4.2 Comparaison des vitesses de réaction

Le modèle est suffisamment performant pour reproduire les débits des composés principaux de l'effluent, l'étude des vitesses de réactions peut donc fournir des informations pertinentes sur les différentes voies de production.

Une analyse de l'évolution au sein du réacteur des vitesses des réactions menant à la formation de butadiène est présentée dans la Figure 4-29, pour le ratio EtOH/AcH 3,6 et à PPH = 2,7 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹. Les mêmes comportements de vitesses sont obtenus pour les autres ratios (cf. Annexe 8). Au-delà de 0,02 m au sein du réacteur, les formations des carbonylés deviennent des réactions limitantes. En effet, la vitesse de formation de la buténone contrôle la vitesse de sa réduction. De même, la vitesse de formation du crotonaldéhyde contrôle la vitesse de sa réduction mais également la vitesse d'interconversion des buténols.

La formation de buténone ne peut être négligée face à la formation du crotonaldéhyde (cf. Tableau 6-4). L'écart entre les vitesses de ces réactions est maximal en entrée de réacteur où le ratio maximal atteint seulement 2,3 (ratios EtOH/AcH de 3,6 et 7). Le ratio minimal de vitesse est en sortie de réacteur où il atteint 1,0, soit une vitesse de formation du crotonaldéhyde égale à celle de la formation de la buténone.

Les mêmes constatations sur les comportements et les ratios de vitesse pouvant être formulées dans le cas des autres PPH, les conclusions sont identiques.

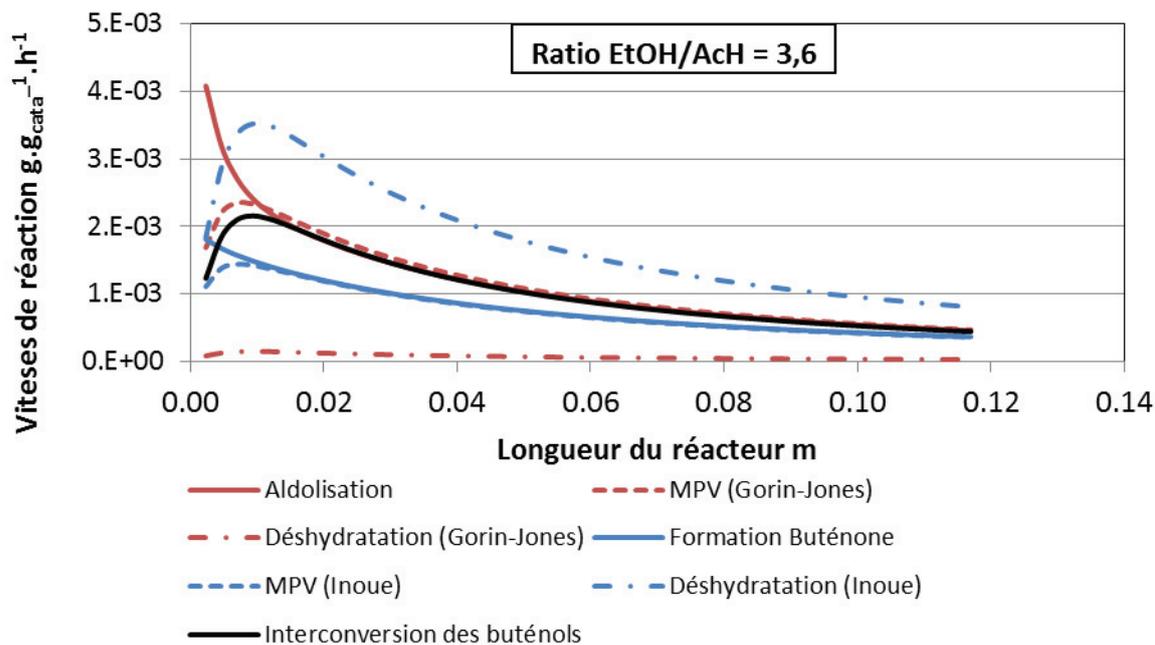


Figure 6-7 – Vitesses des réactions menant au butadiène à 340 °C et PPH 2,7 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹

Tableau 6-4 – Ratio des vitesses d'aldolisation et de formation de buténone en sortie de réacteur à PPH 2,7 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹

Ratio massique EtOH/AcH	$r(\text{aldolisation})/r(\text{formation buténone})$
2,5	1,0
3,6	1,3
7	1,6

D'après ces résultats, la déshydratation du 3-butén-2-ol est indubitablement la réaction la plus rapide (cf. Figure 4-29), en particulier en comparaison avec la réaction de déshydratation du 2-butén-1-ol. Cet intermédiaire se transforme majoritairement en 3-butén-2-ol dont la déshydratation est 23 fois plus rapide que celle du 2-butén-1-ol et représente donc environ 96 % de la formation de butadiène en tout point du réacteur et pour tous les ratios.

Il peut donc être conclu que la voie prépondérante de formation du butadiène, pour la plupart des conditions opératoires, est la voie de formation du crotonaldéhyde, suivie par sa réduction en 2-butén-1-ol, qui est converti en 3-butén-2-ol avant de se déshydrater en butadiène (cf. Figure 6-8 – voie en rouge). Pour les très faibles PPH, la formation de la buténone devient équivalente à celle du crotonaldéhyde, attestant de la nécessité de tenir compte de cette transformation dans le schéma réactionnel.

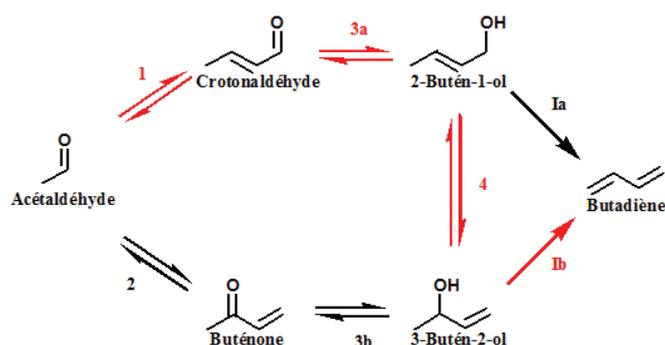


Figure 6-8 – Chemin principal de formation du BD (en rouge)

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : Formation des oléfines

Réactifs supplémentaires impliqués :

- EtOH : 3
- AcH : 1 et 2

Produits supplémentaires impliqués :

- AcH : 3
- Eau : 1, 2 et I

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

4.3 Voies secondaires

La modélisation des voies secondaires est présentée par ordre d'importance des composés au sein de l'effluent. Tout d'abord, l'éthylène, l'éther diéthylique et l'acétate d'éthyle vont être présentés, suivis par les composés impairs parmi lesquels le propylène. Les composés concernés par les voies de formation des butènes seront ensuite exposés pour finir par les composés C6+.

4.3.1 Formation de l'éthylène, éther diéthylique et acétate d'éthyle

Ces trois composés représentent jusqu'à 6 % massique carbone de l'effluent. Les facteurs pré-exponentiels estimés pour la formation de ces composés sont présentés dans le Tableau 6-5.

Tableau 6-5 – Facteurs pré-exponentiels des voies de formation de l'éthylène, de l'éther diéthylique et de l'acétate d'éthyle du dernier modèle cinétique estimés à 340 °C et un ratio EtOH/AcH de 3,6

Réactions	Type de réaction	$k^o \times 10^3$	unité
9	Formation d'AcOEt	$3,4 \times 10^{-4}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
10	Formation d'éther diéthylique	$3,9 \times 10^{-4}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
VII	Formation d'éthylène	$7,1 \times 10^{-3}$	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
8	Formation du VEE	$7,5 \times 10^{-5}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

La comparaison entre les débits simulés et expérimentaux sont exposés dans la Figure 6-9. Pour ces trois composés, les écarts relatifs maximaux entre les valeurs simulés et expérimentales sont de 13 %, 12 % et 13 % pour les débits d'éthylène, d'éther diéthylique et d'acétate d'éthyle respectivement. Les tendances expérimentales sont parfaitement respectées pour tous les ratios. Les

comportements de ces trois composés secondaires principaux de l'effluent sont donc prédits de manière très satisfaisante pour les trois ratios, et ce pour toutes les PPH. Pour ces espèces, un modèle de lois d'ordre tel que défini est donc suffisant.

Le VEE, composé C4 oxygéné, est également présenté dans cette Figure 6-9. Comme expliqué dans le paragraphe 5.1.2 de la Partie 4, les résultats de simulation sont en désaccord avec la tendance expérimentale, probablement car une voie de consommation de cette espèce n'a pas été prise en compte. Cette consommation n'a fait l'objet d'aucune étude, néanmoins, ce composé étant en très faible quantité, la correction du biais n'a pas été considérée comme indispensable pour modéliser le comportement des autres composés.

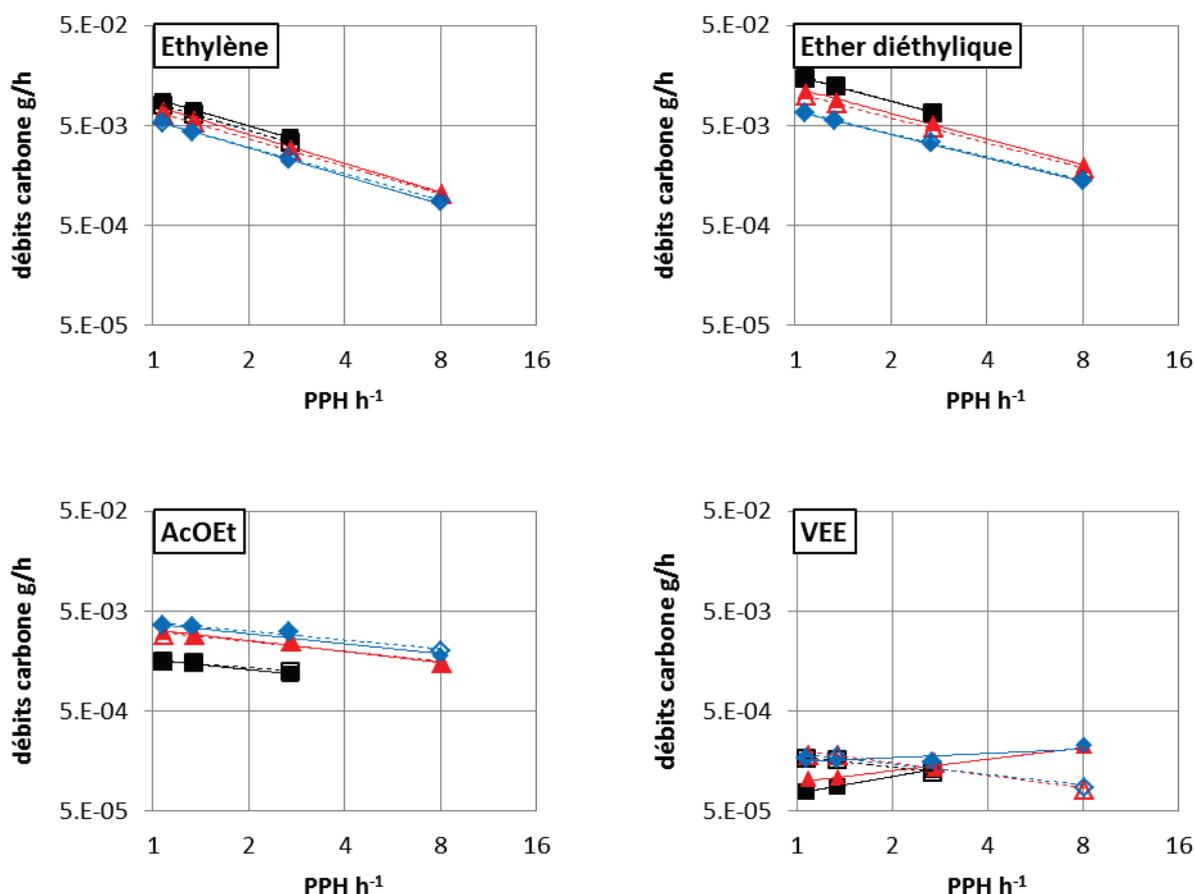


Figure 6-9 – Débits de l'éthylène, l'éther déthylique, l'AcOEt et le VEE pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

4.3.2 Formation des composés impairs

Les composés impairs sont issus de la formation d'acétone et de formaldéhyde à partir d'acétaldéhyde (cf. Figure 6-1 – Schéma réactionnel SR4), ils représentent jusqu'à 2 % massique carbone de l'effluent. Le propylène est le composé majoritaire, alors que le formaldéhyde n'est pas inclus dans ces 2 % car non détectable avec le détecteur FID utilisé.

Les facteurs pré-exponentiels estimés pour la formation de ces composés sont présentés dans le Tableau 6-6.

Tableau 6-6 – Facteurs pré-exponentiels des voies de formation des composés impairs du dernier modèle cinétique estimés à 340 °C et un ratio EtOH/AcH de 3,6

Réactions	Type de réaction	$k^o \times 10^3$	unité
7	<i>Formation d'acétone et formaldéhyde</i>	$3,8 \times 10^{-3}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
II	<i>Formation de propylène à partir de formaldéhyde</i>	$3,0 \times 10^{-2}$	$(\text{m}^3)^3 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
III	<i>Formation de propylène à partir d'acétone</i>	0,10	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
IV	<i>Formation de pentadiène</i>	$9,0 \times 10^{-2}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Les débits simulés et expérimentaux de ces composés sont présentés dans la Figure 6-10. Le propylène, qui représente au maximum 1,3 % massique carbone de l'effluent, présente un écart relatif maximal de 23 % entre les débits simulés et expérimentaux. Deux critères permettent néanmoins de remettre cet écart en perspective : ce composé est en faible teneur et sa formation est représentée par une réaction globale comprenant une succession d'aldolisation, réduction MPV et déshydratation. Il sera donc considéré que son comportement est modélisé avec fiabilité, les tendances des courbes les ordres de grandeur des débits étant respectés.

Les débits d'acétone et de pentadiène sont considérés comme correctement modélisés. En effet, malgré de faibles valeurs de débits (< 1 % du débit total), les ordres de grandeur et les tendances expérimentales sont respectées.

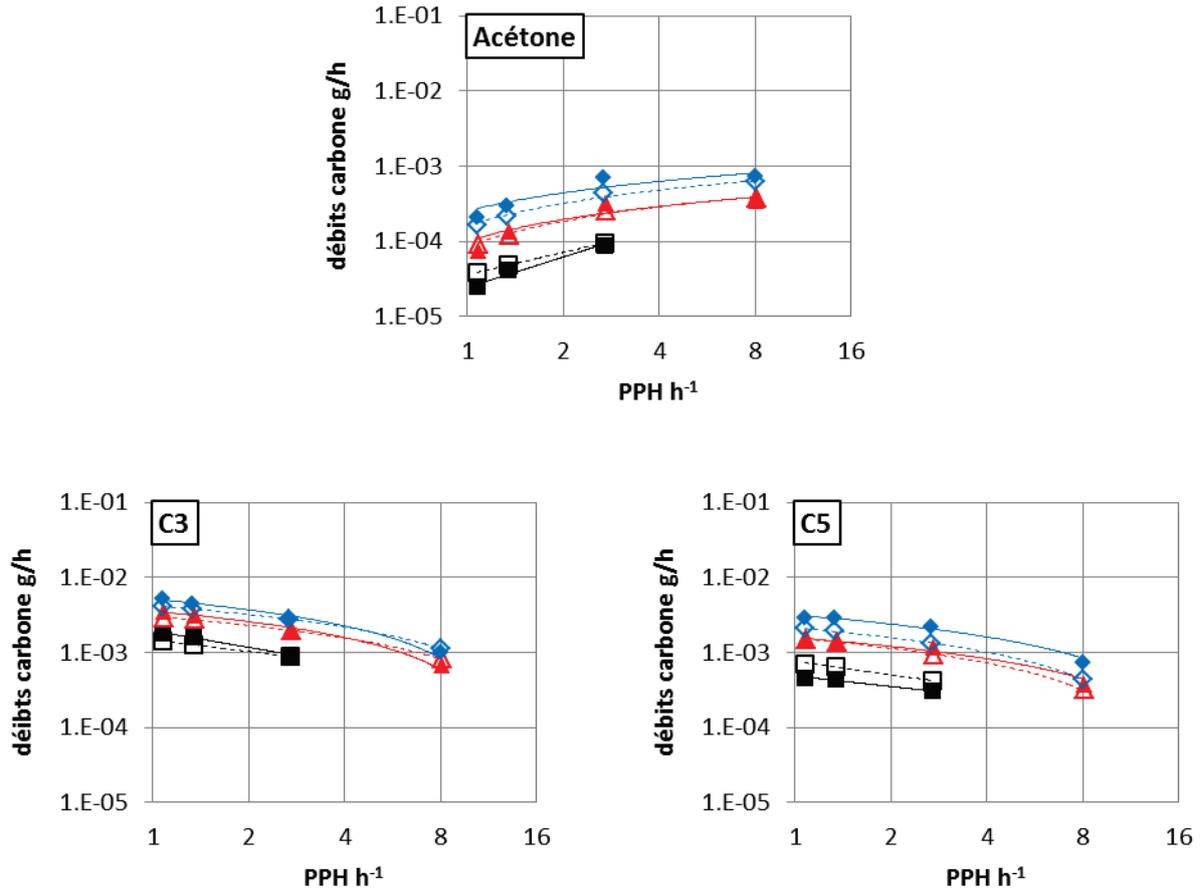


Figure 6-10 – Débits de l’acétone, le propylène et le pentadiène pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

4.3.3 Voies des butènes

Ces composés présentant des concentrations systématiquement inférieures à 1 % du débit de l’effluent, la performance du modèle sera évaluée sur sa capacité à reproduire les tendances et ordres de grandeur.

Les facteurs pré-exponentiels estimés pour la formation de ces composés sont présentés dans le Tableau 6-7.

Tableau 6-7 – Facteurs pré-exponentiels des voies de formation des butènes du dernier modèle cinétique estimés à 340 °C et un ratio EtOH/AcH de 3,6

Réactions	Type de réaction	$k^o \times 10^3$	unité
5a	<i>Formation du butanal</i>	$2,0 \times 10^{-2}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
5b	<i>Formation du butanone</i>	0,12	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
6a	<i>Réduction du butanal</i>	1,0	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
6b	<i>Réduction de la butanone</i>	6,4	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
VIIIa	<i>Déshydratation du 1-butanol</i>	0,22	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
VIIIb	<i>Déshydratation du 2-butanol</i>	8,9	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Les débits simulés et expérimentaux de ces composés sont présentés dans la Figure 6-11. Les ordres de grandeur et les tendances de tous les composés concernés par les voies de formation des butènes sont reproduits avec cohérence, sauf pour le cas du butanal.

En effet, les débits de ce dernier sont nettement sous-estimés, et ce à tous les ratios EtOH/AcH testés. Il n'a pas été possible de reproduire correctement les débits de butanal sans entraîner une surestimation de la formation du 1-butanol. Afin de pallier ce phénomène, une réflexion devrait être menée sur la voie de transformation du butanal en hexadiénal, qui devrait permettre de modéliser les débits de butanal sans surestimer ceux du 1-butanol.

L'étude expérimentale de la formation du butanal n'a pas permis de mettre clairement en évidence les voies de production et de consommation de ce dernier (cf. Partie 5). Une étude spécifique plus approfondie de sa formation permettrait une compréhension plus détaillée des mécanismes ayant lieu dans le mélange réactionnel.

Partie 6. Exploitation du modèle cinétique

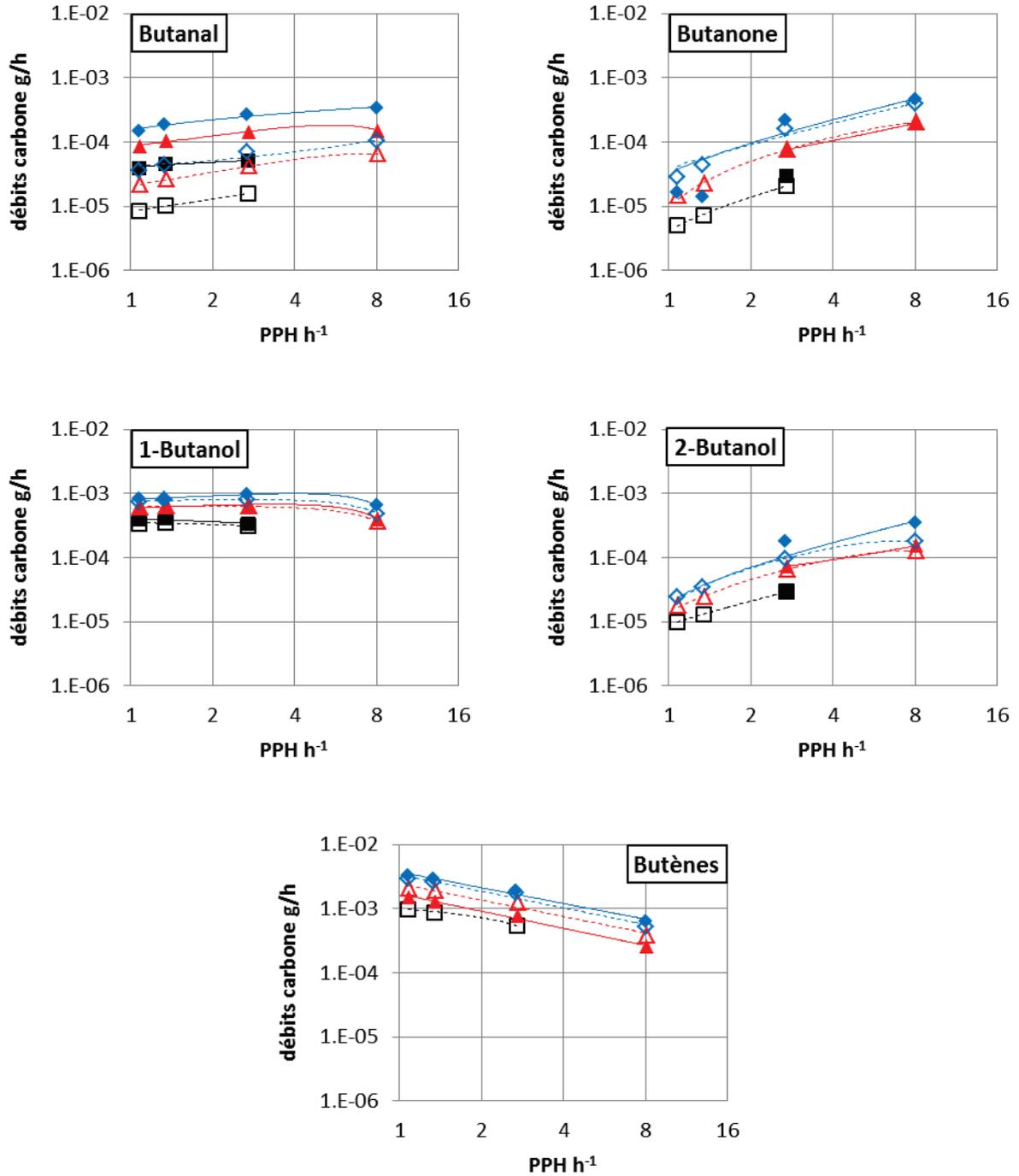


Figure 6-11 – Débits des composés des voies de formation des butènes pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

4.3.4 Formations des C6+

Les C6+, regroupement de tous les composés lourds non-identifiés des effluents expérimentaux, sont modélisés par un regroupement des hexadiénals et des hexénals. L'objectif est ainsi d'obtenir des ordres de grandeur de débits cohérents dans le but de modéliser la quantité de carbone qu'ils représentent au sein de l'effluent. Etant donné les approximations faites sur la nature, le nombre et la nature des réactions amenant à ces composés, une estimation très précise peut à priori difficilement être attendue.

Les facteurs pré-exponentiels estimés pour la formation de ces composés sont présentés dans le Tableau 6-8.

Tableau 6-8 – Facteurs pré-exponentiels des voies de formations des C6+ du dernier modèle cinétique estimés à 340 °C et un ratio EtOH/AcH de 3,6

Réactions	Type de réaction	$k^o \times 10^3$	unité
Va	Formation d'hexadiénal à partir du crotonaldéhyde	0,23	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Vb	Formation d'hexadiénal à partir de la buténone	0,50	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Vla	Formation d'hexénal à partir du butanal	$1,1 \times 10^{-2}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Vlb	Formation d'hexénal à partir de la butanone	$1,1 \times 10^{-2}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Les résultats expérimentaux et simulés sont présentés dans la Figure 6-12. Les ordres de grandeur des débits sont respectés. La modélisation de ces composés, qui représentent moins de 3 % massique carbone de l'effluent, correspond donc aux attentes quant à ce regroupement de composés.

Il peut être remarqué que les débits expérimentaux de C6+ à ratio 3,6 sont surprenamment faibles et devraient être compris entre les résultats des ratios 2,5 et 7. Ces résultats expérimentaux à ratio 3,6 peuvent être remis en question et ne peuvent donc être comparés à ceux de la simulation.

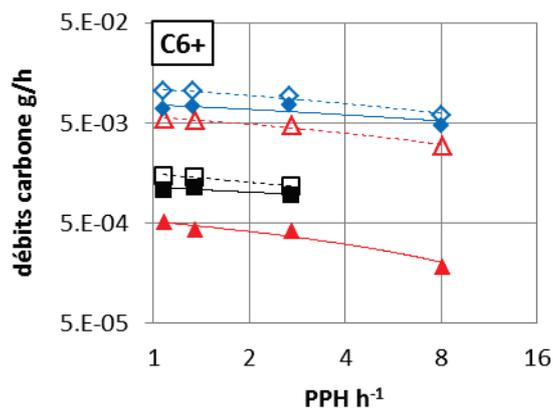


Figure 6-12 – Débits des C6+ pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

4.4 Conclusion

Ce dernier modèle cinétique permet de simuler avec précision les trois composés principaux de l'effluent, soient l'EtOH, l'AcH et le BD, pour les trois ratios ($\pm 12\%$ maximum).

Parmi les quatre produits secondaires majoritaires, trois d'entre eux, soient l'éthylène, l'éther diéthylique et l'acétate d'éthyle, le sont également ($\pm 15\%$ maximum). Le quatrième, le propylène, présente des écarts de débits plus élevés ($\pm 23\%$ maximum), néanmoins, les approximations du schéma réactionnel concernant sa formation permettent de considérer que son comportement est modélisé avec cohérence (cf. Figure 3-13).

Les débits des autres composés, en faible quantité dans l'effluent ($< 1\%$), sont modélisés selon des ordres de grandeurs et des tendances pertinentes par rapport aux résultats expérimentaux. Seul le VEE présente des tendances non-cohérentes et devrait faire l'objet d'une étude ultérieurement.

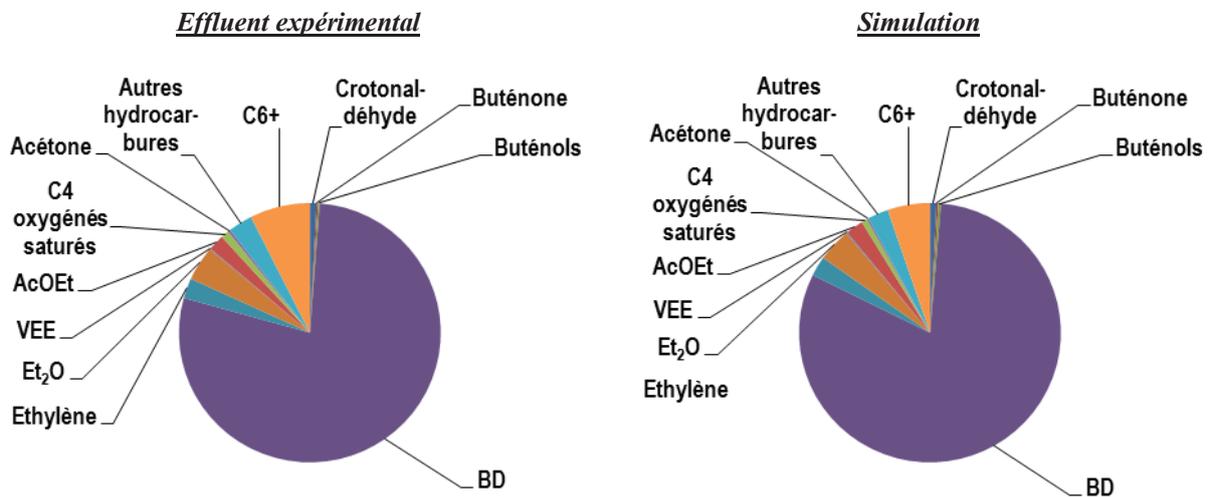


Figure 6-13 – Sélectivités des produits dans un effluent type de l'Exp2 à PPH 2,7 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ et 340 °C

Le modèle est donc performant à 340 °C, sur la gamme de PPH de 8,1 à 1,1 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ car il est en capacité de simuler les débits des composés ou leurs tendances pour les trois ratios EtOH/AcH.

4.5 Etude de sensibilité de la variation des facteurs pré-exponentiels

Une étude de sensibilité de la variation des facteurs pré-exponentiels a été menée. Cette étude permet de mettre en évidence l'impact de la variation d'un facteur pré-exponentiel sur la formation des différents composés présents dans le milieu.

4.5.1 Principe de l'étude

L'étude a consisté à étudier l'impact de la variation de + 50 % de chacun des vingt-sept facteurs pré-exponentiels, pris séparément, sur l'ensemble des composés de l'effluent. La sensibilité paramétrique normalisée a été calculée pour chaque composé selon l'équation (6-1).

$$S_{ij,l} = \left(\frac{\dot{m}_i(k_j^\circ + \beta) - \dot{m}_i(k_j^\circ)}{\beta} * \frac{k_j^\circ}{\dot{m}_i(k_j^\circ)} \right)_l \quad (6-1)$$

Avec $\beta = 0,5 * k_j^\circ$

L'indice i correspond aux composés, l'indice j aux réactions et l'indice l aux expériences à 340 °C. Le terme $\dot{m}_i(k_j^\circ)$ correspond au débit du composé i sans variation du facteur pré-exponentiel. Le terme $\dot{m}_i(k_j^\circ + \beta)$ correspond au débit du composé i avec augmentation de 50 % du facteur pré-exponentiel.

Lorsque le terme S_{ij} est supérieur à 0,1, l'influence de la variation de k_j° est considérée comme significative sur la formation du composé i .

L'influence de la variation de k_j° a été étudiée pour toutes les PPH et les trois ratios EtOH/AcH à 340 °C. Le paramètre k_j° a été considéré comme influent lorsque le terme S_{ij} maximal était supérieur à 0,1.

4.5.2 Résultats et discussions

Le schéma réactionnel est présenté pour rappel dans la Figure 6-14. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6-9. Une croix est présente lorsque k_j° influence le débit en sortie du composé observé (ligne).

Partie 6. Exploitation du modèle cinétique

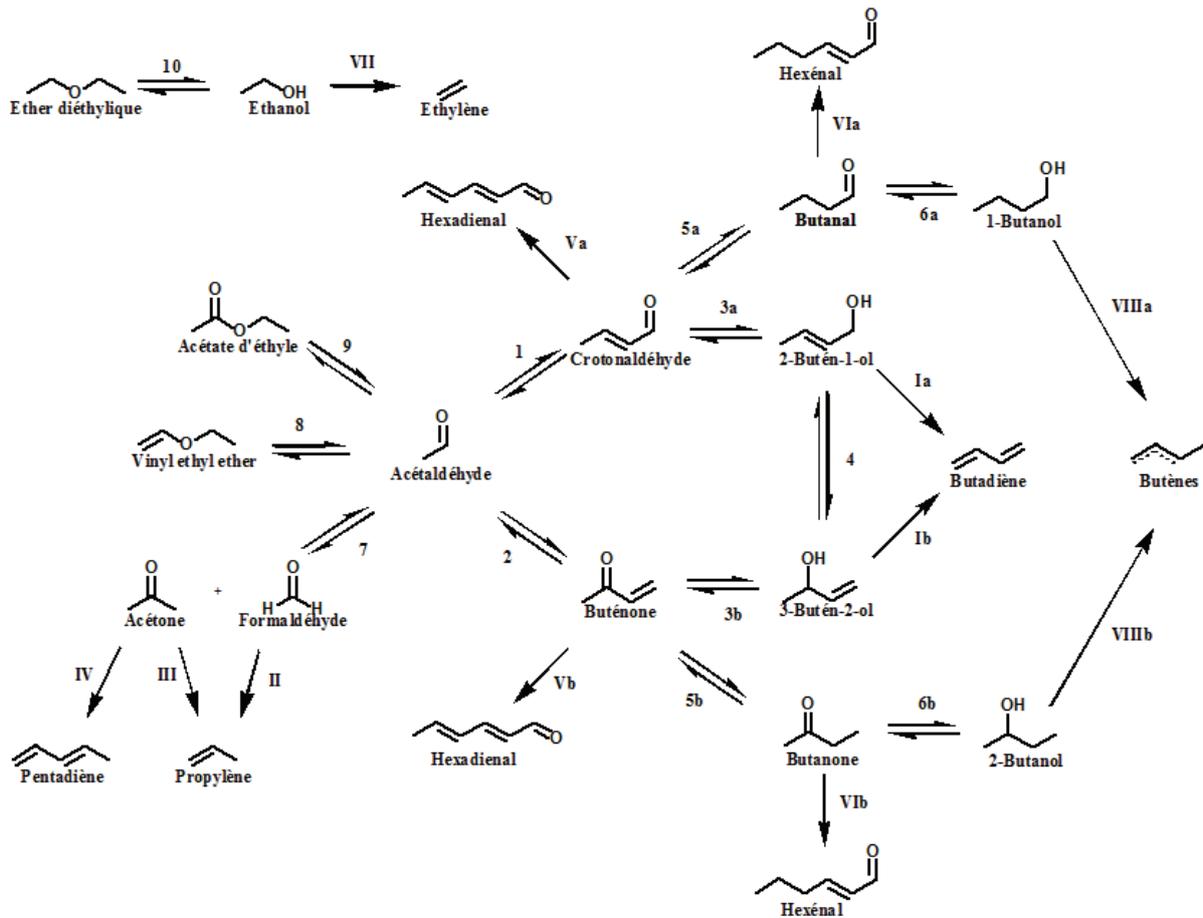


Figure 6-14 – Dernier schéma réactionnel

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : oléfines

Réactifs supplémentaires impliqués :

- EtOH : 3, 5, 6, 10, II ($\nu = -2$), III, IV et VI
- AcH : 1, 2, 7, 8, 9 et V

Produits supplémentaires impliqués :

- AcH : 3, 5, 6 et III
- Eau : 1, 2, 7, 9, 10, I, II, III, IV ($\nu = 2$), V, VII et VIII

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

Tableau 6-9 – Sensibilité des débits des composés en fonction d’une variation de + 50 % des facteurs pré-exponentiels

	1	2	3 a	3 b	4	I a	I b	5 a	5 b	6 a	6 b	VIII a	VIII b	7	II	III	IV	8	9	10	VII	V a	V b	VI a	VI b
EtOH																									
AcH	X	X	X																						
BD	X	X	X																						
Crotonaldéhyde		X	X																						
Buténone		X	X	X																					
2-butén-1-ol		X	X		X																				
3-butén-2-ol							X																		
Ethylène																						X			
Ether diéthylique																					X				
AcOEt																				X					
Acétone	X	X	X											X		X	X								
Propylène														X	X										
Pentadiène														X		X	X								
Butanal		X	X					X		X		X													
Butanone	X	X	X	X					X				X												
1-butanol	X	X	X					X				X													
2-butanol		X	X	X					X				X												
Butènes		X		X								X	X												
C6+			X																			X	X		

Il apparaît que l’EtOH n’est significativement influencé par aucune des réactions mises en jeu. La conversion d’EtOH n’excédant pas les 41 %, le débit d’EtOH ne subissant donc pas de variation significative, il était attendu que la variation d’une réaction n’eût pas une grande influence sur le débit de ce composé en excès.

La réaction d’aldolisation/crotonisation (réaction 1), la formation de buténone (réaction 2) et la réduction MPV du crotonaldéhyde (réaction 3a) sont les réactions influençant la production du plus grand nombre de composés: les intermédiaires de la formation du butadiène, l’acétone et les intermédiaires des voies butènes. Ces trois réactions sont également celles qui influencent le plus la conversion d’AcH et la formation de butadiène. Il s’agit donc des réactions clefs du système et celles qui permettront d’optimiser le procédé.

Les réactions de formation des produits secondaires majoritaires (éthylène, éther diéthylique et acétate d’éthyle) fonctionnent isolément du reste du système. Elles n’influencent significativement d’autres composés que ceux qu’elles génèrent. Ainsi, par exemple, la réaction de formation d’éthylène (réaction VII) n’influence que le débit d’éthylène.

Par ailleurs, la production des butènes est significativement dépendante des composés carbonylés saturés dont ils sont issus.

Enfin, il peut être noté que les réactions de synthèse de C6+ à partir de composés carbonylés saturés, soient le butanal et la butanone, n'impactent significativement la formation d'aucun composé. Les réactions de formation des C6+ à partir des composés carbonylés saturés (crotonaldéhyde et buténone) quant à elles, n'affectent significativement aucun autre composé que les C6+. Il peut en être conclu que la consommation principale des composés carbonylés est la réduction MPV en l'alcool correspondant.

5 Effet de température

La capacité du modèle à reproduire les effets de températures, sur la gamme de 320 à 370 °C est présentée et discutée pour les différents ratios EtOH/AcH via les diagrammes de parité et les courbes de production des différents composés. Elles sont déterminées via l'ensemble des données acquises pour le ratio massique EtOH/AcH 3,6 à 320 et 370 °C, les résultats sont prédits pour les ratios 2,5 et 7 ce qui permettra d'estimer si le modèle est suffisamment fiable pour gérer les effets de charge et de température.

5.1 Voies de formation du butadiène

Les valeurs des énergies d'activation estimées lors du calage des paramètres du modèle cinétique à des températures de 320 et 370 °C sont détaillées dans le Tableau 6-10. L'énergie d'activation de l'aldolisation/crotonisation est similaire à celle d'Inoue *et al.* [117] qui proposent une valeur de 45 kJ/mol sur même catalyseur (cf. Partie 4).

Tableau 6-10 – Energies d'activation de réactions menant au butadiène du dernier modèle cinétique estimés à 320 et 370 °C et un ratio EtOH/AcH de 3,6

Réactions	Type de réaction	E_a kJ/mol
1	<i>Aldolisation/crotonisation</i>	40
2	<i>Formation de buténone</i>	40
3a	<i>Réduction du crotonaldéhyde (réduction MPV)</i>	61
3b	<i>Réduction de la buténone (réduction MPV)</i>	101
4	<i>Interconversion des buténols</i>	102
Ia	<i>Déshydratation du 2-butén-1-ol</i>	106
Ib	<i>Déshydratation du 3-butén-2-ol</i>	155

- Butadiène

Le diagramme de parité du butadiène est présenté dans la Figure 6-15. Vingt-et-un débits de BD simulés des vingt-trois conditions opératoires étudiées, sont compris dans l'écart de 20 %. En effet, les débits de BD sont représentés avec un écart relatif maximal de 16 %, excepté pour deux conditions opératoires, toutes deux à PPH 8,1 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ et au ratio EtOH/AcH de 7 à 370 °C (écart de 32 %) et celui de 2,5 et 320 °C (écart de 35 %). Néanmoins, ce manque de précision est à nuancer car ces points sont modélisés dans les conditions opératoires expérimentales limites où le modèle prédit les résultats.

Les moyennes des écarts sont représentées dans le Tableau 6-11, avec spécification des moyennes comprenant les points surestimés. Pour toutes les autres conditions opératoires, le débit du butadiène est représenté avec une précision comprise entre -5 et 16 %. Les moyennes des écarts sont proches de zéro.

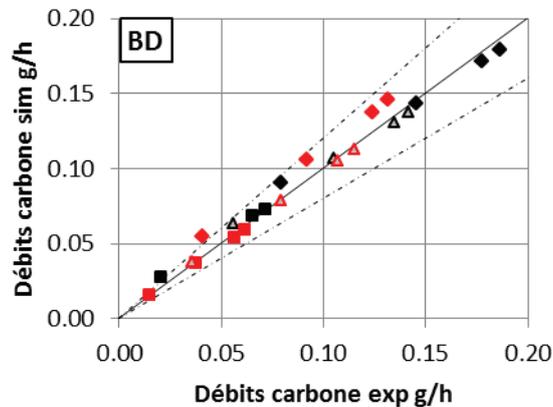


Figure 6-15 – Diagramme de parité du BD pour différentes PPH à 320 °C (rouge) et 370 °C (noir)
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles ouverts : base de données pour l'estimation – symboles pleins : base de données de prédiction

Tableau 6-11 – Moyennes des écarts entre les débits simulés et expérimentaux du BD

Ratio massique EtOH/AcH	Ecart (320 °C) %	Ecart (370 °C) %
2,5	18*	2
3,6	1	3
7	-1	13*

* moyennes comprenant un débit hors de l'erreur de 20 % acceptée

Partie 6. Exploitation du modèle cinétique

- EtOH et AcH

Les diagrammes de parité de l'EtOH et l'AcH sont présentés dans la Figure 6-16. Les débits de l'EtOH sont représentés avec précision dans toutes les conditions opératoires (cf. Tableau 6-12 pour les moyennes des écarts) avec un écart maximal de 14 %, dans le cas d'un ratio EtOH/AcH de 7 à 370 °C.

Les débits de l'AcH sont correctement représentés bien qu'une dérive (sous-estimation) soit observée pour le ratio EtOH/AcH de 7. Ceci peut être expliqué par l'énergie d'activation élevée d'une réaction non prise en compte au sein du modèle associé au schéma SR4 (cf. Tableau 6-12 pour les moyennes des écarts). L'écart maximal obtenu pour les débits de l'AcH est de 19 %, atteint pour un ratio EtOH/AcH de 7 à 370 °C. Cette observation est à mettre en corrélation avec les résultats du BD, présenté ci-dessus, dont la simulation présentait une dérive dans les mêmes conditions opératoires.

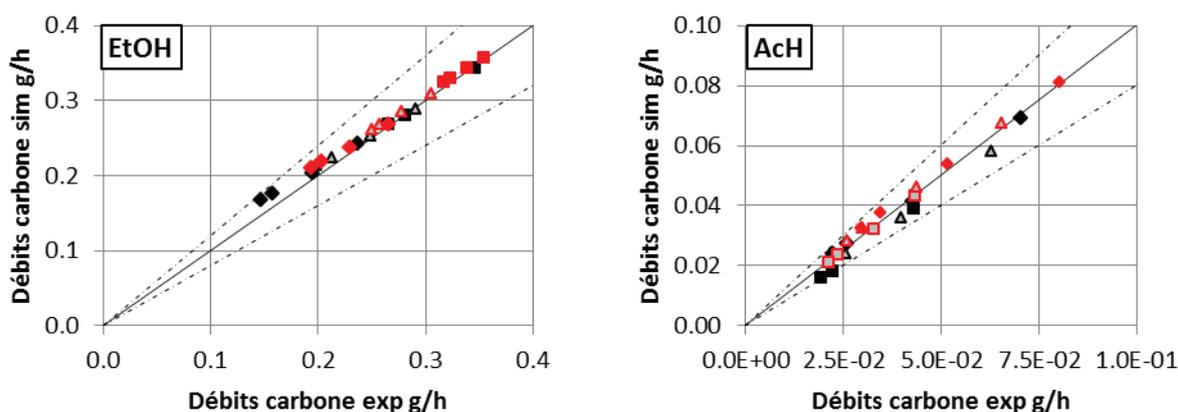


Figure 6-16 – Diagramme de parité de l'EtOH et de l'AcH pour différentes PPH à 320 °C (rouge) et 370 °C (noir)
ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
symboles ouverts : base de données pour l'estimation – symboles pleins : base de données de prédiction

Tableau 6-12 – Moyennes des écarts entre les débits d'EtOH et d'AcH simulés et expérimentaux

Ratio massique EtOH/AcH	EtOH		AcH	
	Ecart (320 °C) %	Ecart (370 °C) %	Ecart (320 °C) %	Ecart (370 °C) %
2,5	5	8	6	3
3,6	3	3	7	-6
7	1	0	0	-15

- Crotonaldéhyde, buténone et buténols

Les débits des composés carbonylés issus de la voie de Gorin-Jones et d'Inoue, soient respectivement le crotonaldéhyde et la buténone, sont présentés dans la Figure 6-17. Les débits de buténone sont généralement surestimés pour les différents températures aux ratios 3,6 et 2,5, mais cohérents au ratio 7. Ceux du crotonaldéhyde sont surestimés à 370 °C mais sous-estimés à 320 °C. Néanmoins, les ordres de grandeur et les tendances des intermédiaires carbonylés, présents en faible quantité, sont respectés pour toutes les conditions opératoires. Le modèle se révèle donc en capacité de reproduire le comportement de ces composés.

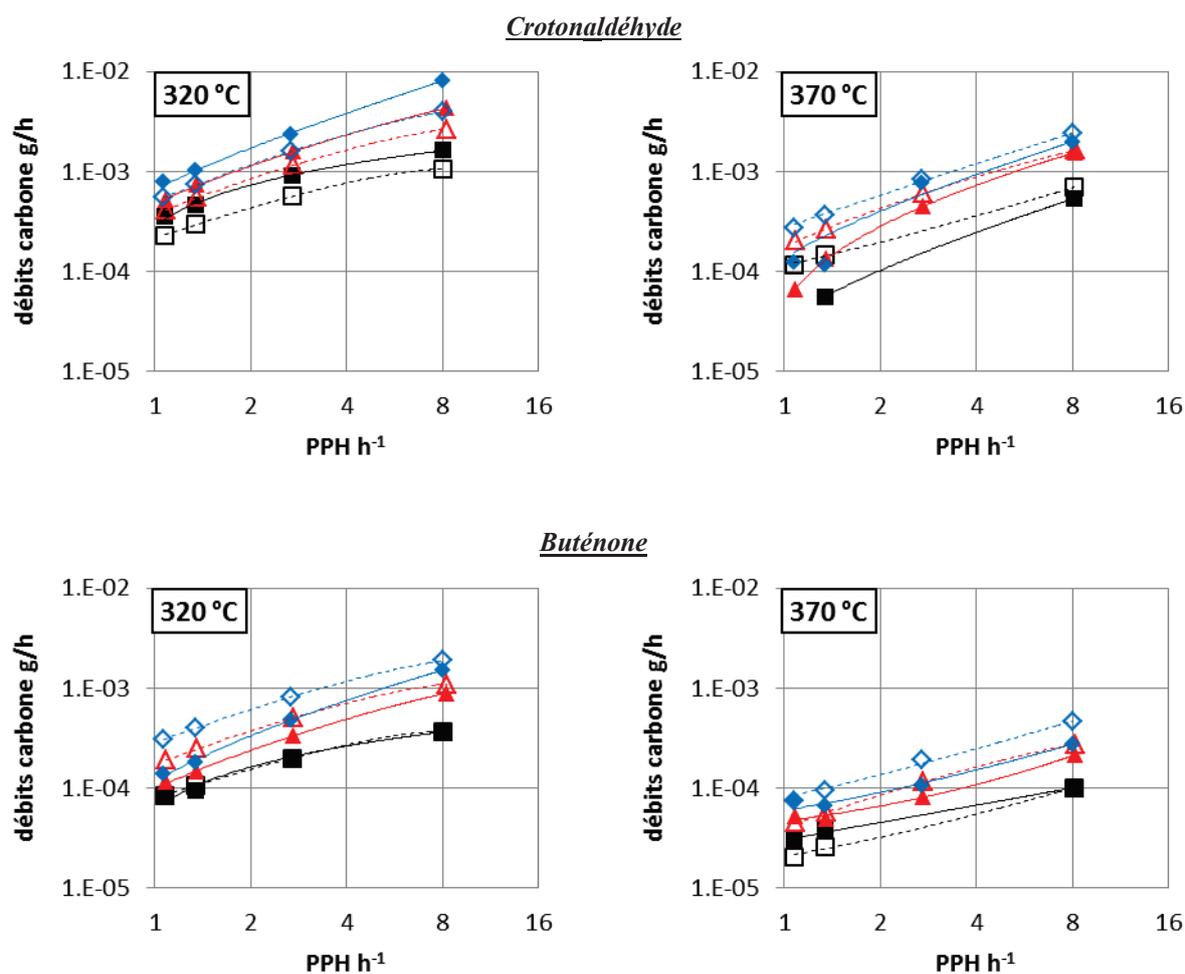


Figure 6-17 – Débits simulés et expérimentaux des intermédiaires carbonylés de la formation de butadiène pour différents PPH à 320 et 370 °C
ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

Les débits des buténols issus de la voie de Gorin-Jones et d'Inoue, soient respectivement le 2-butén-1-ol le 3-butén-2-ol, sont présentés dans la Figure 6-18. A l'instar des intermédiaires

carbonylés, les ordres de grandeur et les tendances des débits des buténols sont respectés pour toutes les conditions opératoires, attestant de la performance du modèle.

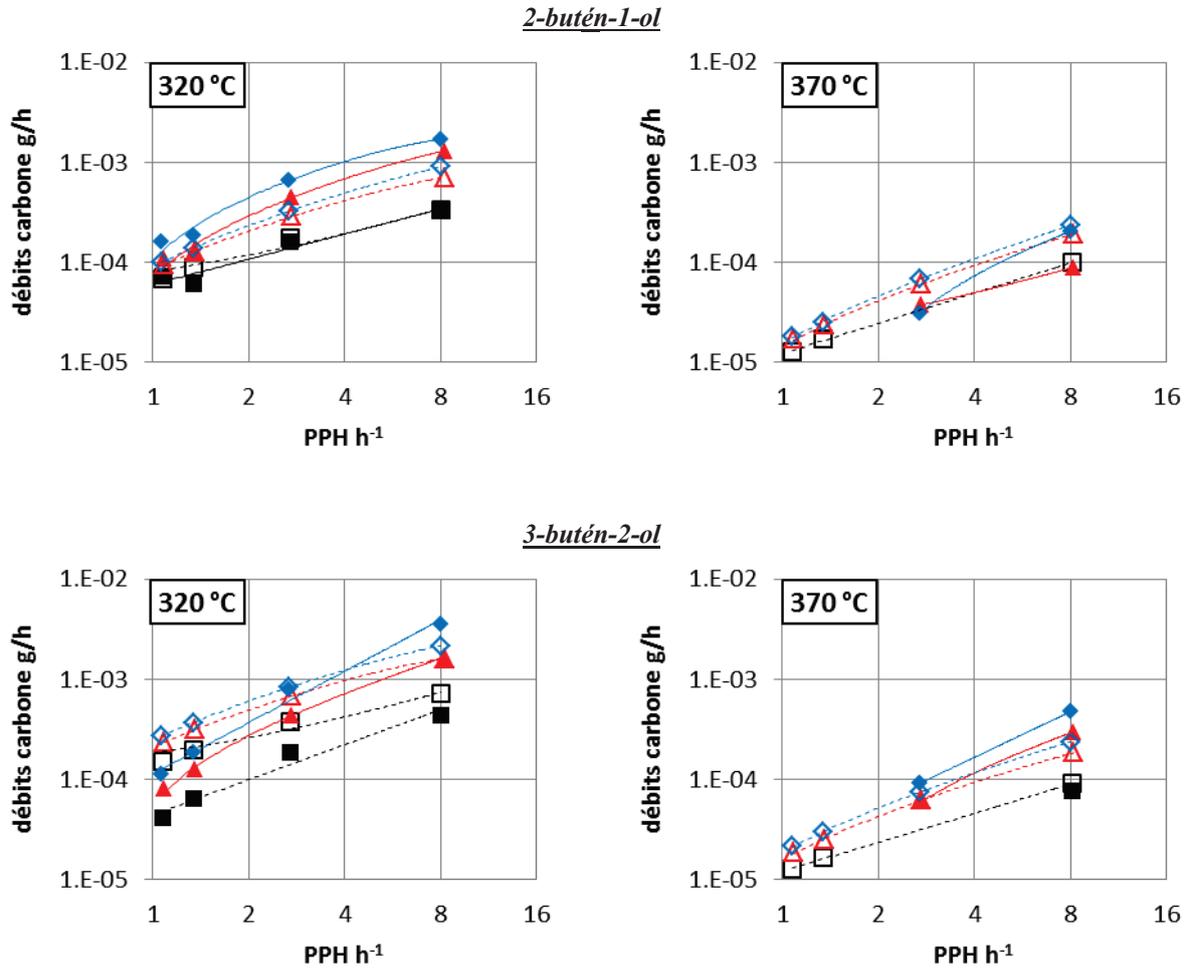


Figure 6-18 – Débits simulés et expérimentaux des intermédiaires buténols de la formation de butadiène (2-butén-1-ol et 3-butén-2-ol) pour différentes PPH à 320 et 370 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

- Conclusions

Le modèle représente avec cohérence les trois composés principaux dans la quasi-totalité des conditions opératoires testées, en termes de ratio EtOH/AcH et de température. Seuls deux débits de butadiène, acquis dans des conditions opératoires limites du domaine exploré, n'ont pu être correctement prédits. Les ordres de grandeur et tendances des débits des intermédiaires réactionnels sont simulés avec cohérence.

Ces résultats attestent donc de la qualité du modèle et de sa capacité à simuler les débits expérimentaux des composés directement impliqués dans la synthèse du butadiène sur une large gamme de température, de débits et de ratios EtOH/AcH.

5.2 Voies secondaires

A l'instar du paragraphe 4.3, les voies secondaires sont présentées par ordre d'importance des composés au sein de l'effluent. Tout d'abord, les résultats de l'éthylène, l'éther diéthylique et l'acétate d'éthyle vont être décrits, puis ceux des composés impairs parmi lesquels le propylène. Les composés concernés par les voies de formation des butènes et des C6+ seront brièvement exposés ensemble.

5.2.1 Formation de l'éthylène, éther diéthylique et acétate d'éthyle

Les énergies d'activation obtenues pour les réactions de formation de ces composés sont présentées dans le Tableau 6-13.

Tableau 6-13 – Energies d'activation estimées des réactions de formation de l'éthylène, de l'éther diéthylique et de l'acétate d'éthyle (ratio EtOH/AcH de 3,6 à 320 °C et 370 °C)

Réactions	Type de réaction	E_a kJ/mol
9	<i>Formation d'AcOEt</i>	37
10	<i>Formation d'éther diéthylique</i>	105
VII	<i>Formation d'éthylène</i>	157

Les résultats modélisés en appliquant ces énergies d'activation sont présentés dans la Figure 6-19.

Les débits de l'éthylène sont représentés dans toutes les conditions opératoires avec une grande précision, les écarts entre valeurs expérimentales et simulées n'excédant jamais 13 %.

Concernant l'éther diéthylique, les débits modélisés sont systématiquement compris dans un écart aux valeurs expérimentales inférieur à 20 % sauf à PPH 8,1 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹ et 370 °C, soit aux bornes de la gamme de conditions opératoires testés. Néanmoins, la moyenne des écarts des débits sur toutes les conditions opératoires est de -1 % et les tendances des courbes sont respectées.

Les conditions opératoires (PPH 8,1 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹ et 370 °C) sont celles pour lesquelles le BD n'a également pu être correctement représentées, suggérant une inadéquation du modèle dans ces conditions.

Les débits de l'acétate d'éthyle sont modélisés avec précision à 320 °C (écart relatif moyen de 2 %, écart maximal de 15 %). En revanche, à 370 °C, les débits simulés présentent une dérive par rapport aux débits expérimentaux, plus prononcée aux faibles PPH. En effet, le rendement en acétate d'éthyle modélisé diminue, alors qu'une augmentation est constatée expérimentalement. Ces différences de résultats peuvent s'expliquer par l'absence d'une voie de production supplémentaire d'acétate d'éthyle du schéma réactionnel SR4, comme suggéré dans le paragraphe 5.1.2 de la Partie 4. Il est probable que les effets de température associée à cette supposée nouvelle voie de production d'acétate d'éthyle soit significatif, avec une contribution devenant élevée à 370 °C.

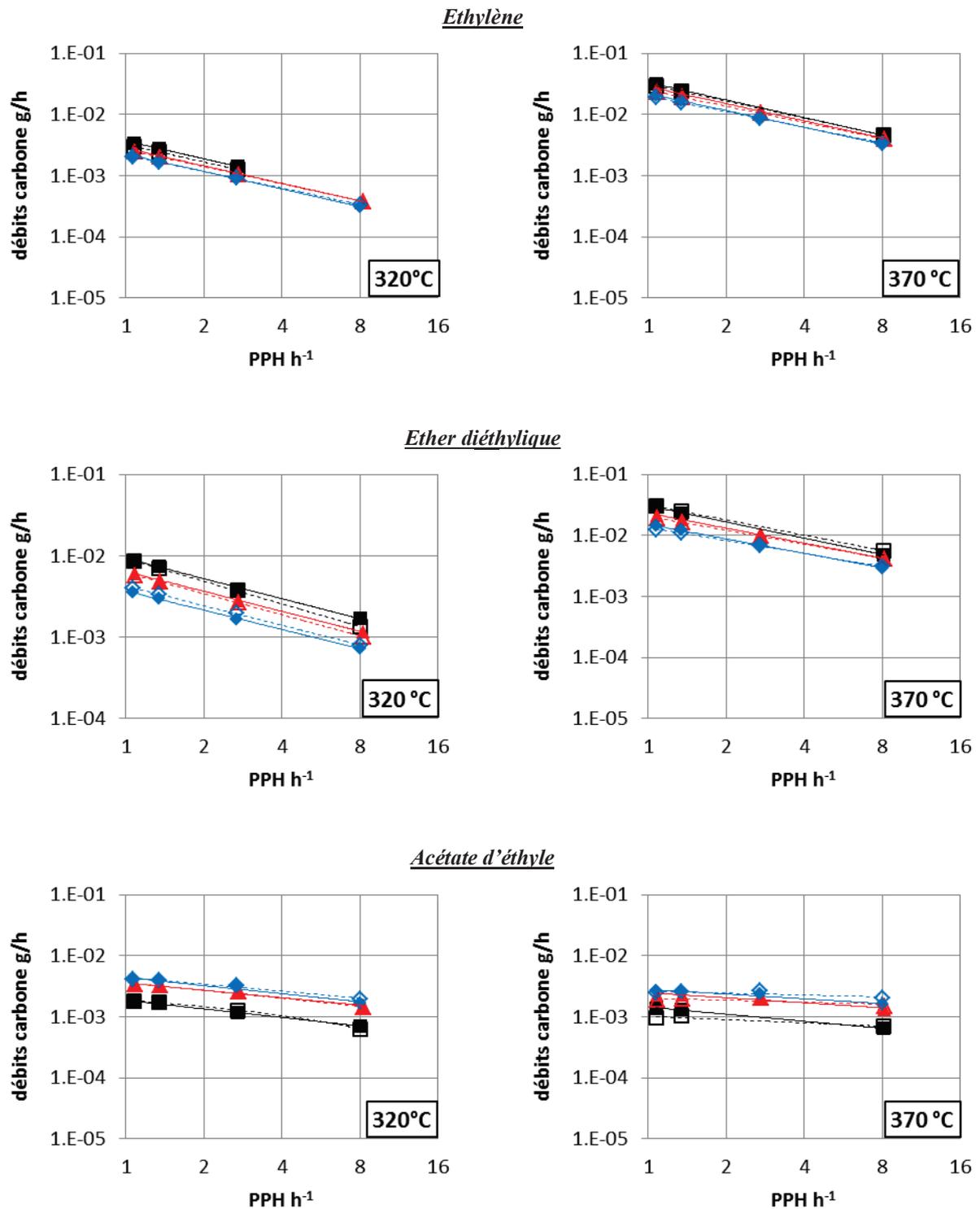


Figure 6-19 – Débits de l'éthylène, l'éther diéthylique et l'AcOEt pour différentes PPH à 320 et 370 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

5.2.2 Formation des composés impairs

Les énergies d'activation estimées pour la formation des composés impairs sont présentées dans le Tableau 6-14. L'énergie d'activation de la formation du pentadiène est de 35 kJ/mol soit un ordre de grandeur similaire à celui de l'aldolisation/crotonisation, soit 40 kJ/mol (cf. Tableau 6-10). L'estimation d'une énergie d'activation similaire est cohérente. En effet, la formation des composés impairs est représentée par une réaction globale, issue de réactions successives parmi lesquelles une réaction l'aldolisation/crotonisation, identifiée comme réaction limitante.

Tableau 6-14 – Energies d'activation des voies de formation des composés impairs du dernier modèle cinétique estimés à 320 et 370 °C et un ratio EtOH/AcH de 3,6

Réactions	Type de réaction	E_a kJ/mol
7	<i>Formation d'acétone et formaldéhyde</i>	75
II	<i>Formation de propylène à partir de formaldéhyde</i>	174
III	<i>Formation de propylène à partir d'acétone</i>	115
IV	<i>Formation du pentadiène</i>	35

Les débits d'acétone et de propylène sont présentés dans la Figure 6-20. La représentation du pentadiène, produit en faible concentration dans l'effluent (< 1 %) et dont la formation a une influence moindre sur les autres réactions du système, est disponible dans l'Annexe 9.

Les ordres de grandeur et tendances des débits simulés de l'acétone sont cohérents avec les résultats expérimentaux pour les deux températures données. Il en va de même pour les débits du propylène à 320 °C. Les tendances sont respectées avec moins de précision à 370 °C et à la plus forte PPH des différents ratios, les débits étant significativement surestimés (jusqu'à 62 % d'écart).

En effet, la synthèse de propylène est modélisée par un regroupement de réactions, dont les intermédiaires réactionnels ne sont pas considérés. A plus forte température, il peut être supposé que d'autres composés pourraient être formés à partir de ces intermédiaires, et associer à l'absence de voies de consommation de ces intermédiaires dans le schéma réactionnel, engendrerait alors une surestimation du débit de propylène. Ces voies secondaires non pas été explorées car elles complexifieraient nettement le modèle dont l'objectif est la modélisation du butadiène et non pas des produits secondaires en très faibles concentrations.

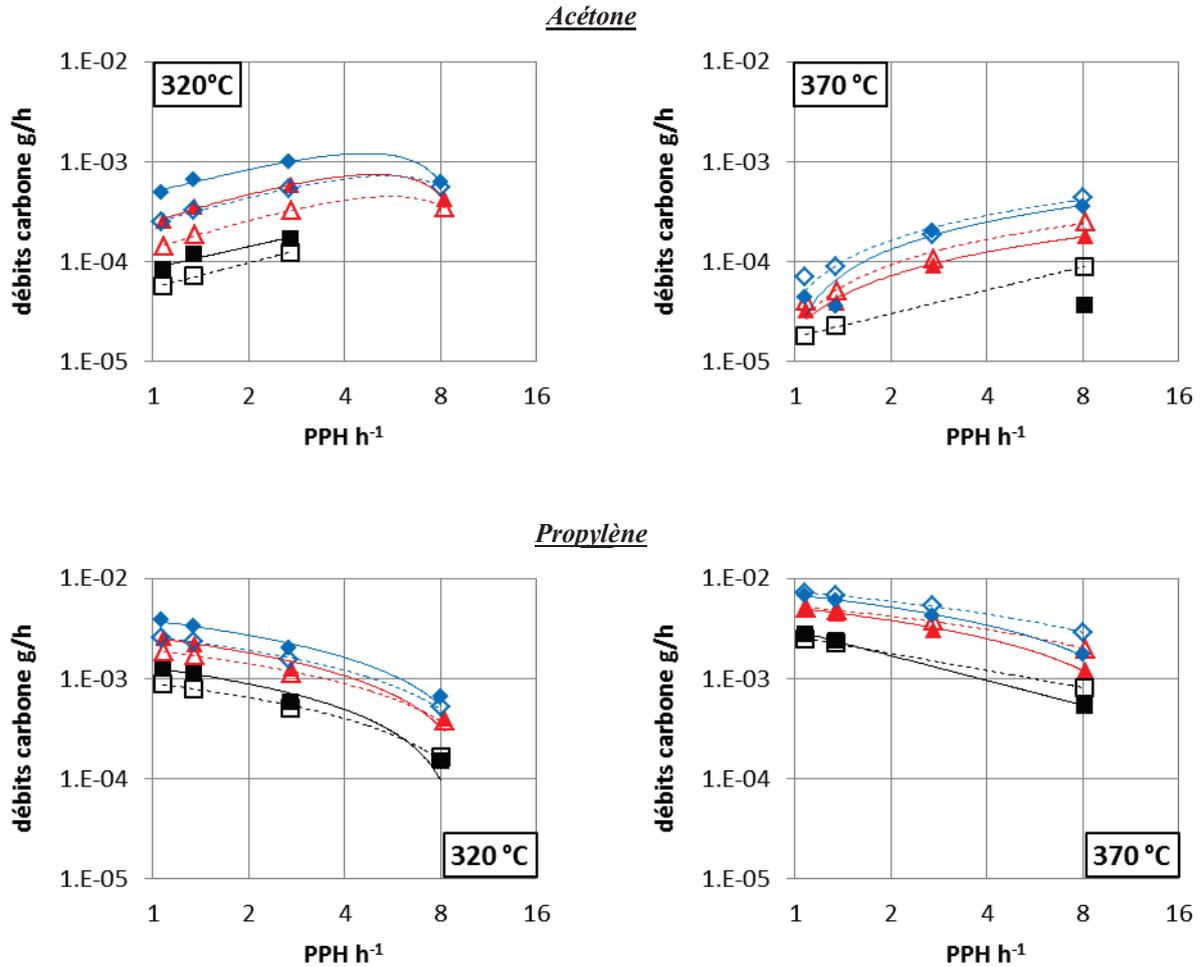


Figure 6-20 – Débits de l'acétone et du propylène pour différentes PPH à 320 et 370 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

5.2.3 Voies des butènes et C6+

Les énergies d'activation estimées pour les voies de synthèse des butènes et des C6+ sont présentées dans le Tableau 5-7. Aucune comparaison n'a été faite avec la littérature, aucune énergie d'activation sur catalyseur Ta₂O₅-SiO₂ n'étant disponible.

Tableau 6-15 – Energies d’activation des voies de formation des butènes du dernier modèle cinétique estimés à 320 et 370 °C et un ratio EtOH/AcH de 3,6

Réactions	Type de réaction	E_a kJ/mol
5a	<i>Formation du butanal (réduction MPV d’aldéhyde)</i>	60
5b	<i>Formation du butanone (réduction MPV de cétone)</i>	100
6a	<i>Réduction du butanal (réduction MPV d’aldéhyde)</i>	60
6b	<i>Réduction de la butanone (réduction MPV de cétone)</i>	100
VIIIa	<i>Déshydratation du 1-butanol</i>	157
VIIIb	<i>Déshydratation du 2-butanol</i>	157
Va	<i>Formation d’hexadiénal à partir du crotonaldéhyde (aldolisation/crotonisation)</i>	40
Vb	<i>Formation d’hexadiénal à partir de la buténone (aldolisation/crotonisation)</i>	40
VIa	<i>Formation d’hexénal à partir du butanal (aldolisation/crotonisation)</i>	40
VIb	<i>Formation d’hexénal à partir de la butanone (aldolisation/crotonisation)</i>	40

Les débits des composés non-présentés ici sont dans l’Annexe 10, les exemples présentés dans la Figure 6-21 étant suffisants pour illustrer les propos ci-dessous.

Concernant la voie de production des butènes, les énergies d’activation n’ont pas été estimées à cause du manque de sensibilité du système. Les énergies d’activation sont fixées arbitrairement, par analogie avec les ordres de grandeurs de réactions impliquant les composés correspondants insaturés. Par exemple, l’énergie d’activation de la réduction MPV du butanal est fixée à 60 kJ/mol par analogie avec celle de la réduction MPV du crotonaldéhyde (61 kJ/mol). Il s’avère que, via cette démarche, les tendances et ordres de grandeurs des débits de la plupart des composés impliqués dans la formation des butènes ont pu être reproduits, à l’exception du butanal, composé déjà non reproduit à 340°C. Il ressort principalement que cette méthode de regroupement des énergies d’activation en fonction des réactions mises en jeu, permet d’obtenir un jeu d’énergies d’activation reproduisant avec cohérence le comportement des composés, présents en faible teneur, impliqués dans la voie de production des butènes.

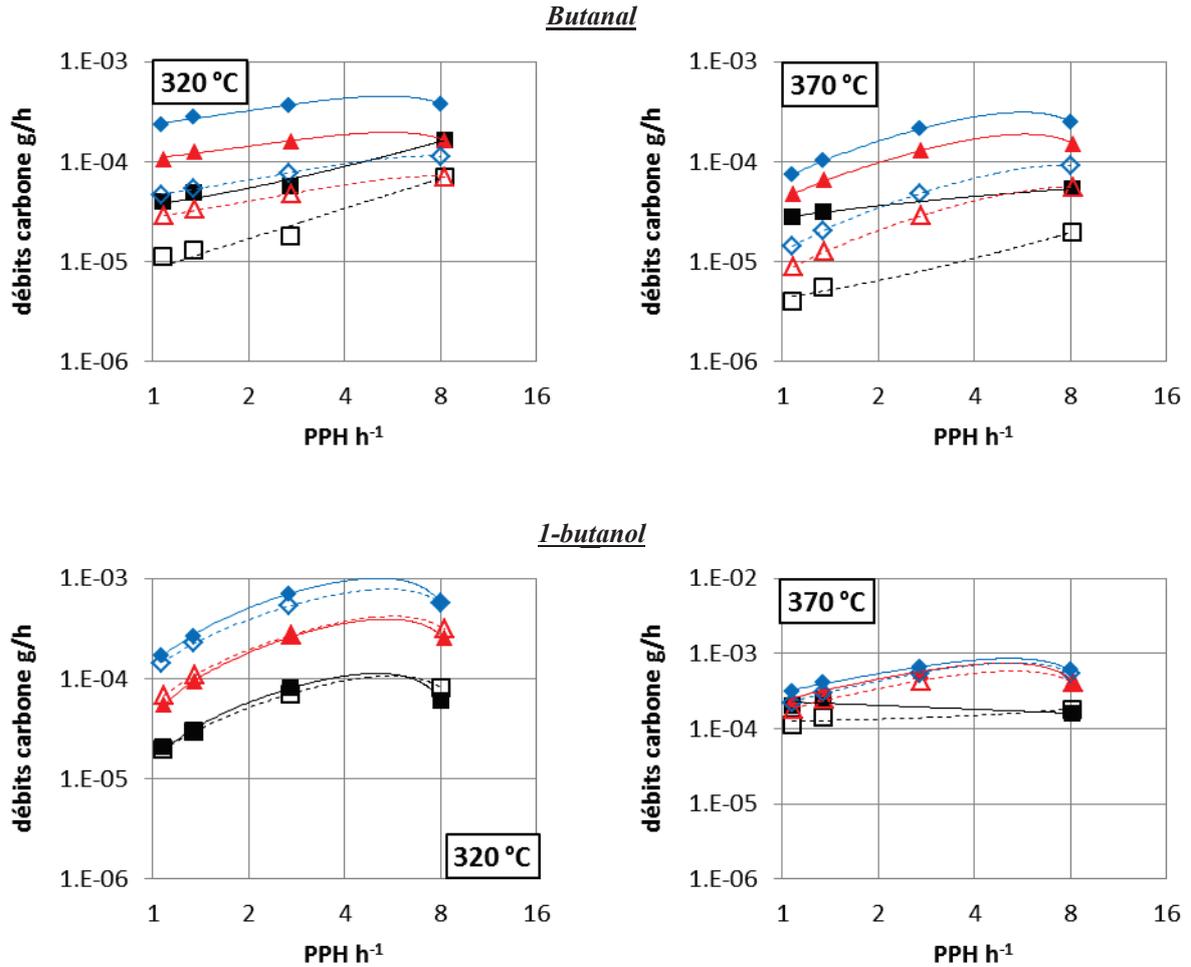


Figure 6-21 – Débits des composés carbonyles des voies de formation des butènes pour différentes PPH à 320 et 370 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

Les C6+ sont un regroupement de composés lourds de l'effluent expérimental, modélisés par un regroupement d'hexénals et hexadiénals produits par aldolisation/crotonisation (cf. Figure 6-22). Les énergies d'activation de ces réactions ont donc été basées sur l'énergie d'activation obtenue pour la formation de crotonaldéhyde à partir d'acétaldéhyde. Les ordres de grandeur des débits ont été correctement reproduits. La consommation des carbones via les C6+ est donc cohérente et permet de valider cette approche.

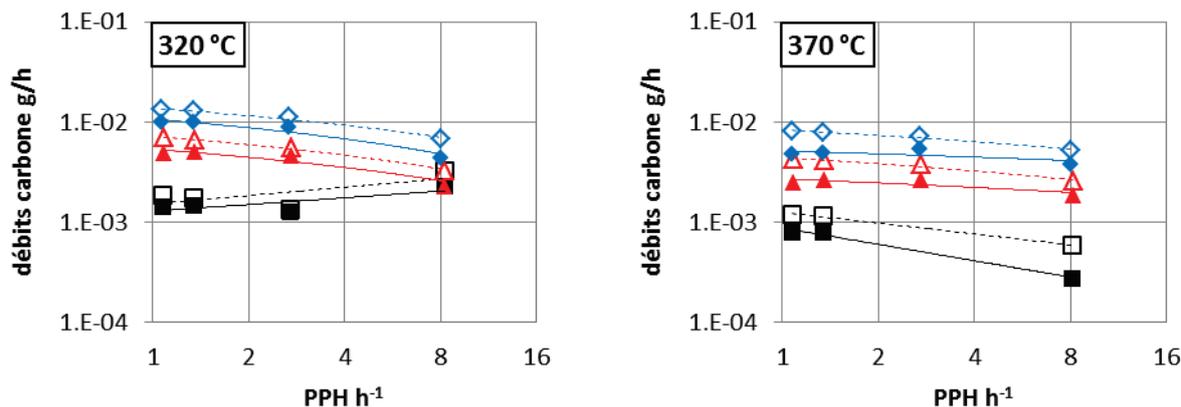


Figure 6-22 – Débits des C6+ pour différentes PPH à 320 et 370 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

5.3 Conclusion

Les énergies d'activation estimées ont permis de reproduire le comportement des composés impliqués dans la formation de butadiène sur la plage de travail 320 – 370 °C. Les trois composés principaux sont reproduits avec précision pour toutes les conditions opératoires testées avec un écart maximal de 16, 14 et 19 % pour le BD, l'EtOH et l'AcH respectivement (les points à PPH 8,1 $\text{g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ et aux ratios EtOH/AcH de 2,5 et 7, soient les limites du domaine exploré, sont exclus ici). Les tendances et ordres de grandeur des débits des intermédiaires réactionnels sont représentés de manière cohérente.

Parmi les produits secondaires majoritaires, l'éthylène, l'éther diéthylique et l'acétate d'éthyle, seul ce dernier n'a pu être parfaitement représenté à 370 °C, bien que sa représentation soit pertinente à 320 et 340 °C. Les débits des deux autres composés ont été modélisés avec précision quelles que soient les conditions opératoires.

Les composés impairs – acétone, propylène, pentadiènes – ont également été représentés avec pertinence.

Enfin, les énergies d'activation des réactions des voies de formation des butènes et des C6+, présentant peu de sensibilité au modèle, ont été approximées en se basant sur les énergies estimées selon les voies de formation du butadiènes. L'incertitude de leur prédiction est similaire à celle obtenue à la température de référence (340 °C).

5.4 Etude de sensibilité de la variation des énergies d'activation

Une étude de sensibilité de la variation des énergies d'activation a été menée. Cette étude permet de mettre en évidence l'impact de la variation de + 50 % d'une énergie d'activation sur la formation des différents composés présents dans le milieu.

5.4.1 Principe de l'étude

Le principe est le même que celui développé dans le paragraphe 4.5.1, transposé aux énergies d'activation (cf. équation (6-2)).

$$S_{ij,l} = \left(\frac{\dot{m}_i(E_{a,j} + \beta) - \dot{m}_i(E_{a,j})}{\beta} * \frac{E_{a,j}}{\dot{m}_i(E_{a,j})} \right)_l \quad (6-2)$$

Avec $\beta = 0,5 * E_{a,j}$

L'indice i correspond aux composés, l'indice j aux réactions et l'indice l aux expériences à 340 °C. Le terme $\dot{m}_i(E_{a,j})$ correspond au débit du composé i sans variation de l'énergie d'activation. Le terme $\dot{m}_i(E_{a,j} + \beta)$ correspond au débit du composé i avec augmentation de 50 % du facteur pré-exponentiel.

Lorsque le terme S_{ij} est supérieur à 0,1, l'influence de la variation de $E_{a,j}$ est significative sur la formation du composé i.

L'influence de la variation de $E_{a,j}$ a été étudiée pour toutes PPH et les trois ratios EtOH/AcH à 340 °C. Le paramètre $E_{a,j}$ a été considéré comme influent lorsque le terme S_{ij} maximal était supérieur à 0,1.

5.4.2 Résultats et discussion

Pour rappel, le schéma réactionnel est présenté dans la Figure 6-23. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6-16. Une croix est présente lorsque la variation de E_a d'une réaction j a entraîné un impact significatif sur le composé i, soit un $S_{ij,l}$ maximal supérieur à 0,1.

Partie 6. Exploitation du modèle cinétique

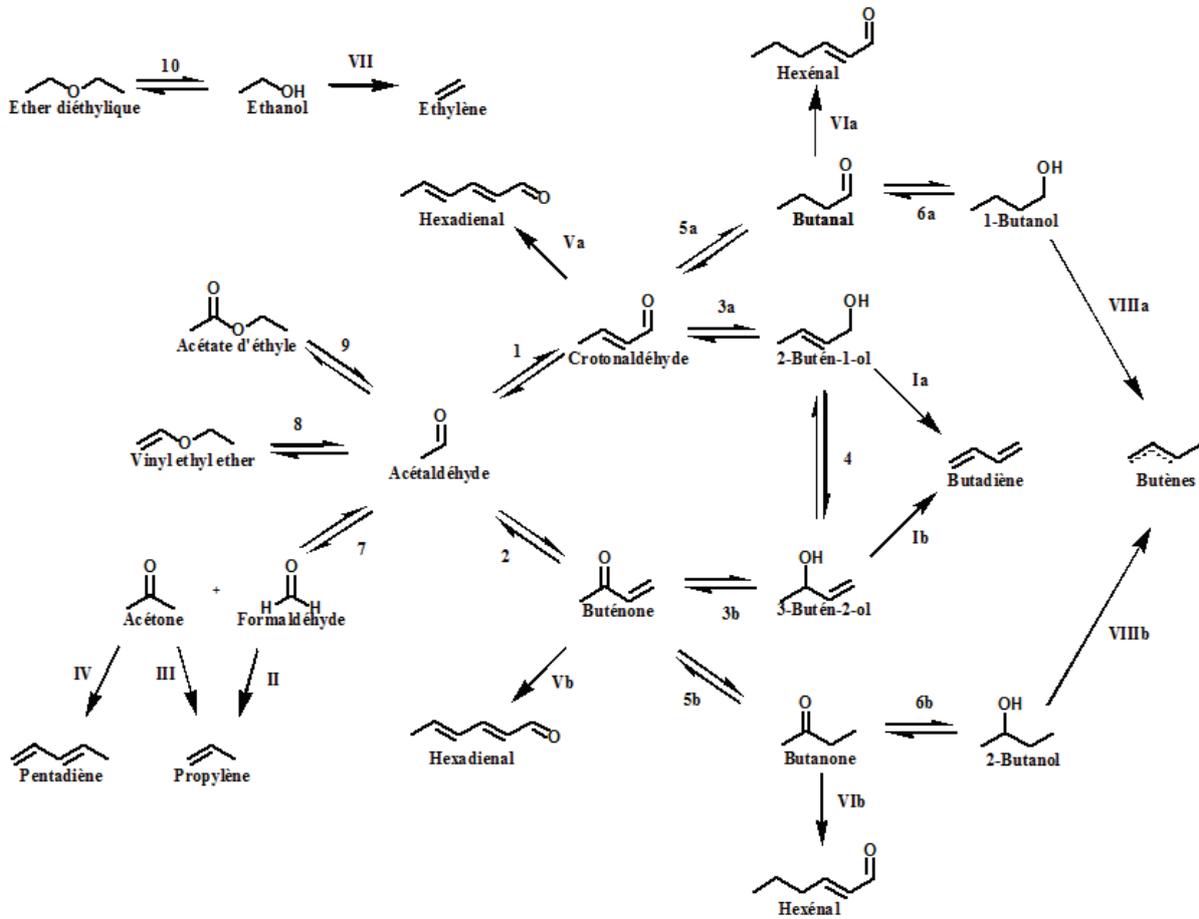


Figure 6-23 – Dernier schéma réactionnel (SR4)

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : oléfines

Réactifs supplémentaires impliqués :

- EtOH : 3, 5, 6, 10, II (v = -2), III, IV et VI
- AcH : 1, 2, 7, 8, 9 et V

Produits supplémentaires impliqués :

- AcH : 3, 5, 6 et III
- Eau : 1, 2, 7, 9, 10, I, II, III, IV (v = 2), V, VII et VIII

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

Tableau 6-16 – Sensibilité des débits des composés en fonction d’une variation de + 50 % des énergies d’activation

	1	2	3 a	3 b	4	I a	I b	5 a	5 b	6 a	6 b	VIII a	VIII b	7	II	III	IV	8	9	10	VII	V a	V b	VI a	VI b
EtOH																									
AcH																									
BD							X																		
Crotonaldéhyde			X																						
Buténone				X			X																		
2-butén-1-ol					X																				
3-butén-2-ol							X																		
Ethylène																						X			
Ether diéthylique																					X				
AcOEt																									
Acétone														X	X										
Propylène														X	X	X									
Pentadiène														X	X										
Butanal			X					X		X		X													
Butanone				X	X			X					X												
1-butanol			X					X				X													
2-butanol				X	X			X					X												
Butènes				X	X			X				X	X												
C6+			X	X			X																		

La réaction qui influence principalement la formation de butadiène lorsque les énergies d’activation varient est la déshydratation du 3-butén-2-ol. Comme vu précédemment, cette réaction semble importante dans le schéma de production du butadiène (cf. Paragraphe 4.2), donc accélérer uniquement cette étape doit provoquer un déplacement des « équilibres » de réactions vers le BD dans le cas où la réaction de MPV est plus rapide que la réaction de déshydratation. Ainsi, il est normal de voir la buténone affectée (augmentation de la consommation) ainsi que les C6+ dont une partie provient de la buténone.

Selon le modèle, les réactions de formation de crotonaldéhyde et de la buténone, via la condensation d’AcH, n’ont que peu d’influence sur la formation de butadiène et la conversion d’AcH. Cela est en accord avec l’analyse des résultats expérimentaux, présentant une conversion expérimentale d’AcH peu influencée par les variations de température (cf. Partie 4 – Paragraphe 3.1). Les estimations des énergies d’activation des réactions de consommation de l’AcH, soient la formation de crotonaldéhyde, de la buténone et de l’acétate d’éthyle (réactions 1, 2 et 9 respectivement) sont donc réalisées dans une gamme de températures où le système est peu sensible. Les énergies d’activation ne pourront donc être estimées qu’avec une forte incertitude.

Les réactions impliquées dans la formation des composés impairs (réactions 7, II et III) n'ont d'influence que sur la production de ces derniers. Il en va de même pour la formation d'éthylène et d'éther diéthylique (réactions VII et 10 respectivement).

La formation des composés C6+ est principalement influencée par la consommation des composés carbonylés insaturés via la réduction MPV (réactions 3a et 3b) et la déshydratation du 3-butén-2-ol. Ces composés sont donc significativement dépendants des intermédiaires réactionnels de la formation du butadiène. En revanche, leur production a une influence très limitée sur la consommation des composés carbonylés étant donné qu'ils ne sont pas le débouché principal de ces produits.

6 Conclusion

Cette Partie 6 a fait l'objet d'une étude du modèle cinétique basé sur le schéma réactionnel SR4. L'objectif de ce modèle était de reproduire les débits expérimentaux des composés impliqués dans la synthèse du butadiène mais également de ceux impliqués dans les voies secondaires.

Les facteurs pré-exponentiels ont d'abord été estimés à 340 °C et un ratio EtOH/AcH de 3,6 sur une gamme de PPH de 8,1 à 1,3 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹. Les débits des composés principaux de l'effluent, *i.e.* l'EtOH, l'AcH, le BD, mais également l'éthylène, l'éther diéthylique et l'acétate d'éthyle, sont reproduits avec précision (écart < 20 %) sur la gamme de PPH de 8,1 à 1,1 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹ et pour les trois ratios EtOH/AcH.

Les débits des composés secondaires, en concentration inférieure à celles des composés listés ci-dessus, sont prédits avec cohérence sur la gamme de conditions opératoires testée, en terme d'ordres de grandeur et de tendances expérimentales.

Le modèle est donc performant à 340 °C, 3 bara, sur la gamme de PPH de 8,1 à 1,1 g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹ et pour des ratios EtOH/AcH de 2.5 à 7, étant en capacité de reproduire les débits des composés ou leurs tendances.

L'étude des vitesses de réaction à 340 °C a montré que les réactions limitantes sont les réactions de formation du crotonaldéhyde et de la buténone, *i.e.* les réactions impliquant a priori une condensation aldolique. Un chemin principal pour la production du butadiène a pu être mis en évidence (cf. Figure 6-24). Cependant, la vitesse de formation de la buténone n'étant pas négligeable, la voie de production de butadiène via la buténone doit être prise en compte dans le modèle. Ce sont également ces voies, ainsi que la réduction du crotonaldéhyde, qui influencent le plus la production de butadiène (à T = 340 °C). Elles seront donc critiques pour une optimisation future du procédé.

Partie 6. Exploitation du modèle cinétique

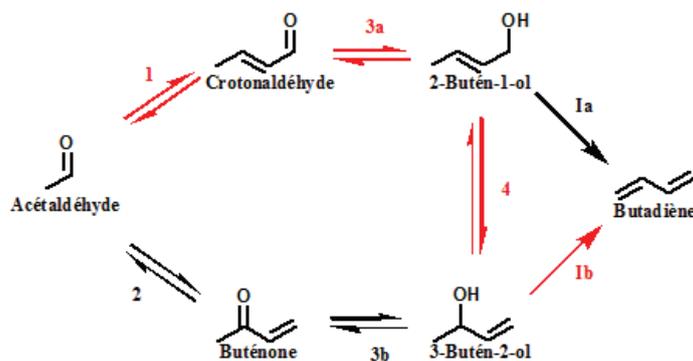


Figure 6-24 – Chemin principal de formation du BD (en rouge)

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés
Chiffres romains : Formation des oléfines

Réactifs supplémentaires impliqués :

- EtOH : 3
- AcH : 1 et 2

Produits supplémentaires impliqués :

- AcH : 3
- Eau : 1, 2 et I

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

Les énergies d'activation ont été estimées pour des températures de 320 et 370 °C à un ratio EtOH/AcH de 3,6, sur une gamme de PPH de 8,1 à 1,1 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Les débits simulés du butadiène sont reproduits dans une limite d'écart de 16 %, excepté pour deux conditions limites, ceux de l'EtOH et de l'AcH, en revanche, prédisent les résultats expérimentaux dans la limite de la marge d'erreur.

Concernant les produits secondaires principaux, les débits d'éthylène sont reproduits avec une erreur n'excédant pas 13 %. Les résultats simulés de l'éther diéthylique respectent également la marge d'erreur, sauf pour une condition limite (PPH 8,1 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ et 370 °C). Les débits de l'acétate d'éthyle sont correctement prédits à 320 °C mais présentent une dérive à 370 °C. L'hypothèse d'une voie de formation supplémentaire de ce composé, absente du schéma SR4, a été formulée.

Le modèle est donc performant sur la gamme de température étudiée car il peut prédire les débits expérimentaux des composés principaux de l'effluent pour les trois ratios EtOH/AcH, excepté dans certaines conditions opératoires limites isolées.

Enfin, l'étude de sensibilité des énergies d'activation du système a permis de démontrer que la réaction clef du système en cas de variation de température, *i.e.* celle ayant le plus d'influence sur la production du butadiène, est la déshydratation du 3-butén-2-ol. Dans le cadre d'une optimisation des conditions opératoires impliquant la température, une attention particulière doit être portée sur les réactions de déshydratations au sein du schéma réactionnel.