

Voies réactionnelles de la littérature

Table des matières de la partie 2

1	Introduction.....	45
2	Formation du butadiène	45
2.1	Voie de Lebedev	45
2.2	Réaction de Prins	46
2.3	Voie de Kagan	47
2.4	Voie de Chierigato	48
2.5	Voie de Gorin-Jones	50
2.5.1	Aldolisation et crotonisation.....	51
2.5.2	Réaction MPV	54
2.5.3	Déshydratation.....	55
2.6	Voie d'Inoue.....	56
2.7	Voie 1,3-Butanediol.....	58
2.8	Conclusion et chemins réactionnels envisagés pour la production de BD	59
3	Formations de sous-produits	61
3.1	Formation d'éthylène et éther.....	61
3.2	Formation de composés carbonylés et d'alcools saturés.....	62
3.3	Formation d'esters et d'acides.....	64
3.4	Formations d'hydrocarbures	66
4	Premier schéma réactionnel	68
5	Modèles cinétiques proposés	70
5.1	Lois cinétiques.....	70
5.1.1	Modèle d'Inoue.....	70
5.1.2	Modèle de Jones.....	71
5.1.3	Mécanismes réactionnels et autres modèles	72
5.1.4	Conclusion.....	73
5.2	Energies d'activation	74
6	Conclusion	74

Partie 2. Voies réactionnelles de la littérature

1 Introduction

Cette étude bibliographique permet de mettre en avant les interrogations ou les incertitudes scientifiques relatives à la réaction et à son mécanisme. Le schéma réactionnel permettant la synthèse du butadiène (BD) est en effet un schéma mal maîtrisé actuellement car peu d'études y sont consacrées.

Dans un premier temps, les voies réactionnelles permettant la synthèse du BD et des différents produits intermédiaires supposés seront présentées et feront l'objet d'un examen critique dans le but d'identifier les chemins les plus plausibles. Dans un second temps, les voies pouvant expliquer la formation de certains produits secondaires seront répertoriées. La sélection des voies plausibles sera enfin utilisée afin de construire un premier schéma réactionnel. Les rares modèles cinétiques proposés dans la littérature seront ensuite exposés. Ce premier schéma réactionnel, non-immuable, servira de base pour le choix des tests expérimentaux à mener. Il fera également l'objet d'un premier modèle cinétique dont les résultats permettront également d'orienter les expériences.

N.B. : Dans cette Partie 2, au sein des figures présentant les voies réactionnelles, les flèches ne sont données que dans un seul sens lorsque la réversibilité des réactions n'a pas été démontrée. Une flèche à sens unique n'atteste donc pas du caractère irréversible d'une réaction.

2 Formation du butadiène

La réaction de transformation d'éthanol (EtOH) et acétaldéhyde (AcH) en butadiène (BD) se présente sous sa forme globale comme dans la Figure 1-10.

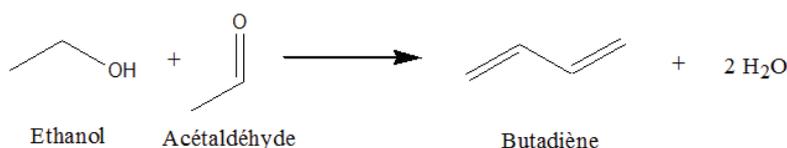


Figure 2-1 – Réaction globale

2.1 Voie de Lebedev

Historiquement, Lebedev a proposé une réaction radicalaire pour expliquer cette synthèse. Elle fait intervenir la formation des radicaux $\dot{C}H_2 - H_2\dot{C}$ et $\dot{C}H(OH) - H_2\dot{C}$. Ces derniers, en se recombinaient, créeraient un radical à 4 carbones qui, après déshydratation, formerait du BD. Cette réaction a été rejetée par Quattlebaum *et al.* [54] car impliquant une production bien trop importante d'éthylène et de butènes. De plus, l'AcH provenant de la déshydrogénation de l'EtOH ne serait pas

produit alors que c'est un produit présent dans l'effluent dans le cas d'une simple charge en EtOH. Cette voie n'est donc plus considérée comme probable de nos jours.

2.2 Réaction de Prins

Dès 1942, il a été constaté, sur le procédé Lebedev (en 1 étape), que l'introduction d'éther diéthylique ou d'un mélange éthylène + EtOH permettait de générer du BD [50]. La réaction de Prins a donc été envisagée pour expliquer cette transformation notamment par Gruver *et al.* [32]. Il s'agit de la réaction d'une oléfine sur un composé carbonylé pour générer un alcool allylique (cf. Figure 2-2).

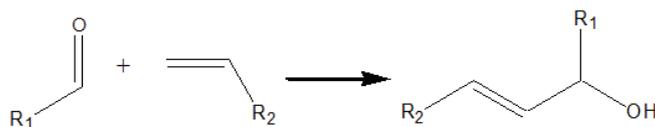


Figure 2-2 – Réaction de Prins

Gruver *et al.* [32] et Angelici *et al.* [71] insistent sur la nécessité de la présence d'acide de Lewis ou de Brønsted pour catalyser cette réaction. Le catalyseur Ta₂O₅-SiO₂, sélectionné dans le cadre de cette thèse, présente des sites acides de Lewis et serait donc adapté.

La réaction de Prins, appliquée à cette étude, permet de former du 2-butèn-1-ol par réaction de l'AcH sur l'éthylène, ce dernier étant issu de la déshydratation préliminaire de l'EtOH. Le 2-butèn-1-ol se déshydrate ensuite pour former du BD. Cette réaction a été proposée par Gruver *et al.* [32] suite à des expériences menées avec une charge d'EtOH sur un catalyseur de sépiolite aluminé à 280 °C. Cette conclusion est motivée par la croissance des sélectivités en éthylène et BD associées à une décroissance des sélectivités en éther diéthylique et AcH avec la conversion totale en EtOH. Cependant, cette constatation est incohérente avec une réaction entre l'éthylène et l'AcH conduisant à une décroissance similaire des sélectivités de ces composés, ce qui n'est pas le cas pour l'éthylène. L'inadéquation de la conclusion quant aux observations n'est pas en faveur de la réaction de Prins.

Natta et Rigamonti [72] ont montré que cette voie était favorable thermodynamiquement. Néanmoins, le système étant sous contrôle cinétique (cf. Partie 1 – paragraphe 6.2), cela ne permet pas de conclure quant à son influence sur le mélange réactionnel.

Sushkevich *et al.* [23] écartent la voie de Prins en s'appuyant sur la Figure 2-3. Cette dernière suggère que l'éthylène est un produit secondaire stable, issu principalement de la décomposition de l'éther diéthylique, et qui n'est consommé par aucune réaction. Il est aussi plausible que l'éthylène soit partiellement, mais dans une moindre mesure, issu de la décomposition directe de l'EtOH.

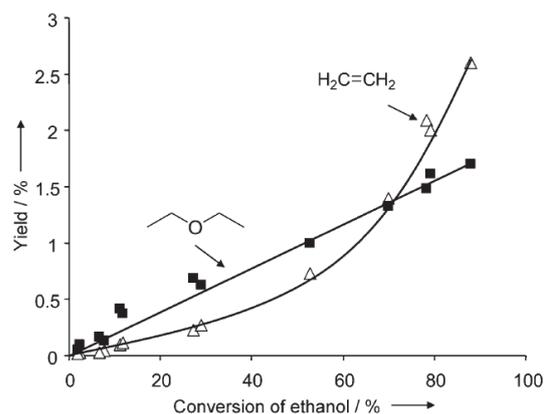


Figure 2-3 – Rendement en éthylène et éther diéthylique d'un procédé Lebedev (Figure issue de Sushkevich [23])

Jones *et al.* [65] affirment que, dans les conditions du procédé Ostromislensky (2 % Ta₂O₅-SiO₂ ; 350 °C ; 1 atm ; LHSV 0,4), une charge {éthylène + AcH} ne donne qu'un rendement "négligeable" (sans préciser de valeur exacte), alors qu'un rendement en BD de 30 % est obtenu avec une charge {EtOH + AcH}. Ceci confirme le rejet de cette voie, d'autant plus que les conditions opératoires mises en jeu sont proches de celles utilisées dans le cadre des travaux de ce rapport.

Une raison expliquant que la réaction de Prins est improbable pour le cas du BD réside dans la difficulté à activer la molécule d'éthylène via la formation d'un intermédiaire carbocationique primaire extrêmement instable.

La réaction de Prins semble donc peu probable et a été écartée du schéma réactionnel établi dans cette étude. Une étude expérimentale, non décrite par la suite, a justifié ce choix.

2.3 Voie de Kagan

Kagan *et al.* [73] ont proposé le chemin réactionnel exposé dans la Figure 2-4.

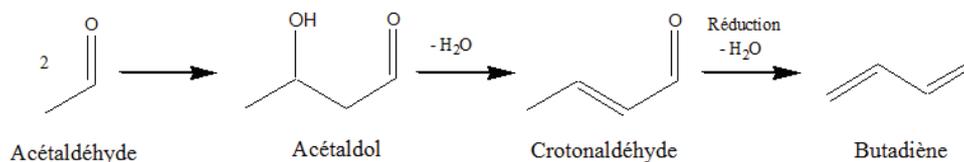


Figure 2-4 – Voie réactionnelle de Kagan

Elle présume la réaction de deux AcH par aldolisation pour former un acétaldol subissant ensuite une crotonisation (déshydratation) pour devenir du crotonaldéhyde [74]. Ce dernier est alors

transformé en BD par réduction. Kagan *et al.* [73] affirment qu'un alcool est nécessaire en tant que donneur d'hydrogène afin de réduire le crotonaldéhyde en BD.

Dans le cas d'un catalyseur utilisant la silice comme support, Quattlebaum *et al.* [54] proposent un mécanisme pour expliquer une telle réduction (cf. Figure 2-5). Le crotonaldéhyde s'adsorbe selon ce mécanisme sous sa forme tautomère 1,3-butadién-1-ol, la fonction alcool subissant une substitution de type nucléophile par un hydrure issu d'un alcool voisin adsorbé à la surface du support. Ce mécanisme d'attaque d'hydrure permettant la libération directe du BD apparaît cependant peu crédible, aussi bien au niveau de la formation de l'hydrure que par la nature de l'attaque d'un carbone riche en électrons.

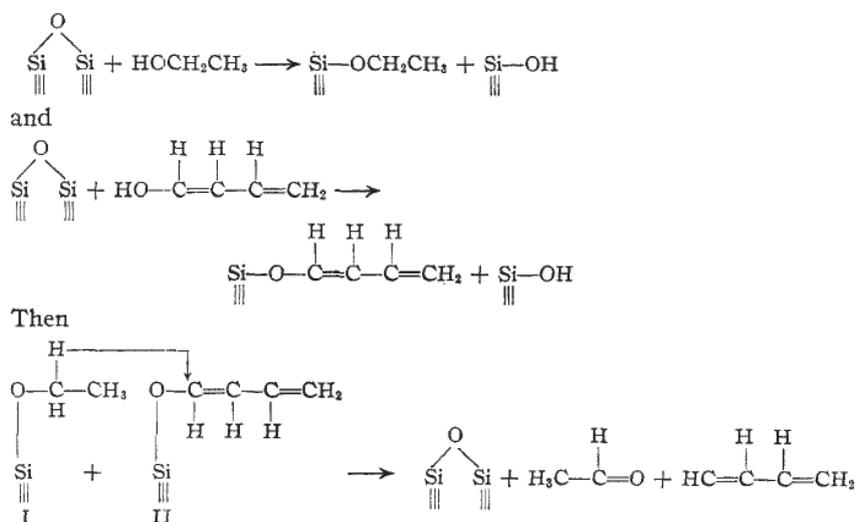


Figure 2-5 – Réduction du crotonaldéhyde en BD (schéma issu de Quattlebaum [54])

Le mécanisme proposé par Kagan ne présente pas d'incohérences notables mais manque de précision quant à la transition du crotonaldéhyde vers le BD. La proposition de Quattlebaum expliquant cette transition semble peu vraisemblable et ce mécanisme sera donc écarté par la suite.

2.4 Voie de Chierigato

Chierigato *et al.* [75] remettent en cause le passage par l'aldolisation en se basant sur l'absence d'acétaldol dans l'effluent. Ils ont mené des expériences avec pour charge de l'acétaldol ou un mélange {acétaldol + EtOH}, sur MgO à des températures comprises entre 250 et 400 °C et ont observé une transformation de l'acétaldol en AcH et en EtOH et non pas en BD comme attendu. La réaction d'aldolisation étant thermodynamiquement défavorable ($\Delta_r G^\circ = 49,8$ kJ/mol), les auteurs ont conclu que cette réaction était soit inexistante soit jouait un rôle mineur dans la synthèse du BD. Selon

Chierigato *et al.* [75], le 2-butèn-1-ol est formé directement sur le catalyseur à partir de l'EtOH et de l'AcH (cf. Figure 2-6).

Selon ce mécanisme, l'EtOH, en s'adsorbant, forme un carbanion à même d'attaquer l'AcH adsorbé sur un autre site à proximité. Un composé de type 1,4-butanediol adsorbé est alors formé, qui peut libérer du 1-butén-2-ol par déshydratation. Ce dernier peut alors former du BD, également par déshydratation.

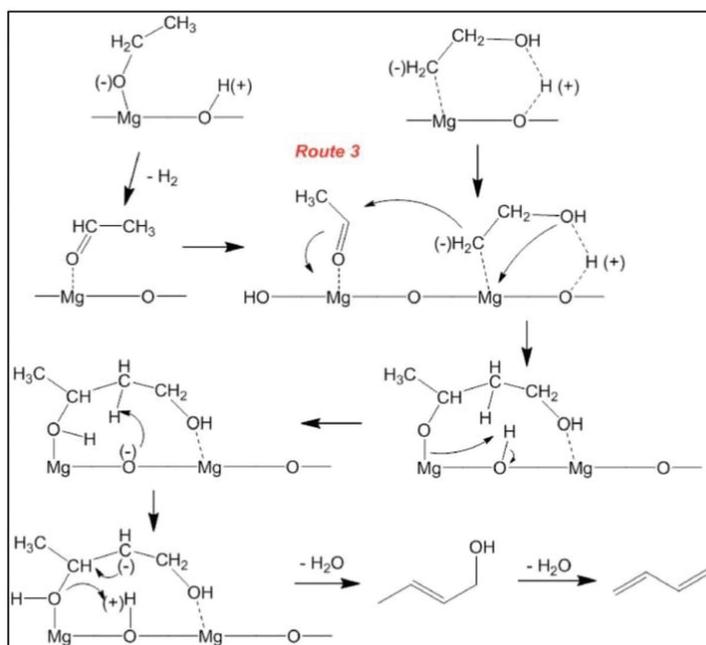


Figure 2-6 – Formation du 2-butén-1-ol via un carbanion (schéma issu de Chierigato [75])

Young *et al.* [76] écartent cependant cette hypothèse dans son étude de la réaction d'aldolisation dans des conditions opératoires similaires à celles de Chierigato. Ils attestent que l'aldolisation est favorisée sur des catalyseurs de type TiO_2 , hydroxyapatite et MgO . Il apparaît donc difficile d'exclure la réaction d'aldolisation/crotonisation du chemin réactionnel d'après ces études, d'autant plus que la voie de Chierigato paraît improbable car elle n'explique pas la présence de certains des produits supposés intermédiaires, tel que le crotonaldéhyde, dans l'effluent. Il est donc probable que l'aldolisation/crotonisation soit une étape intermédiaire.

La réaction de Chierigato semble donc peu probable dans notre cas et a été écartée du schéma réactionnel établi dans cette étude.

2.5 Voie de Gorin-Jones

La voie proposée par Gorin [77] et adaptée par Jones *et al.* [65] à partir des publications de Natta et Rigamonti [72] constitue indubitablement le chemin réactionnel le plus accepté (cf. Figure 2-7).

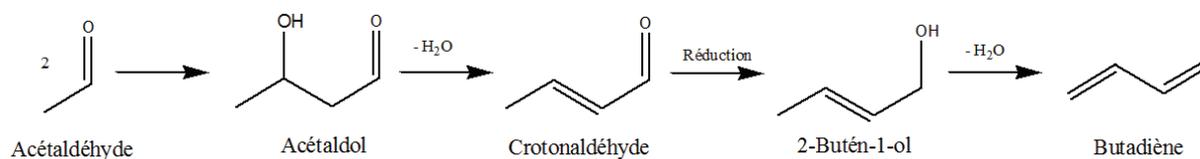


Figure 2-7 – Voie réactionnelle de Gorin-Jones

A l'instar du schéma réactionnel précédent de Kagan *et al.* [73] (cf. Figure 2-4), deux AcH réagissent par aldolisation/crotonisation pour former du crotonaldéhyde (cf. Figure 2-8 - ii). Ce dernier est alors réduit en 2-butén-1-ol, qui se déshydrate ensuite en BD (cf. Figure 2-8 - iii).

La réduction était initialement proposée par Gorin [78] via deux hydrogènes restés adsorbés sur le catalyseur après déshydrogénation d'alcool (cf. Figure 2-8 - i).

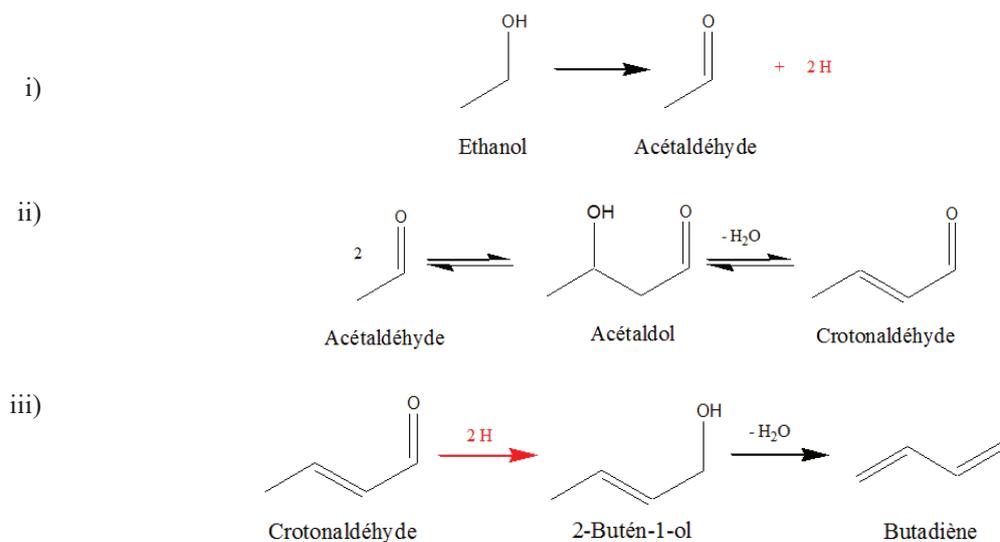


Figure 2-8 – Mécanismes réactionnels de Gorin [77]

Jones *et al.* [65] ont précisé la nature de cette étape clé de réduction du crotonaldéhyde en proposant une réaction d'oxydo-réduction directement avec un alcool pour un catalyseur Ta₂O₅-SiO₂, système catalytique ne permettant pas la déshydrogénation d'alcools [79] et permettant par là même de justifier les suppositions de Gorin à savoir la distinction entre l'hydrogène libéré par une déshydrogénation et celui utilisé pour la réduction du crotonaldéhyde.

Jones *et al.* [65] ont conclu que l'alcool était l'agent réducteur d'après une série de tests utilisant une charge de différents alcools et de crotonaldéhyde qui ont tous montré la formation de BD (cf. Tableau 2-1).

Tableau 2-1 – Influence de différents alcools en entrée (issu de Jones *et al.* [65])

	Moles de BD produites par moles de :	
	Crotonaldéhyde	2-butén-1-ol
EtOH/crotonaldéhyde (6/1)	1,6	
isopropanol/crotonaldéhyde (6/1)	0,6	
2-butén-1-ol/crotonaldéhyde (6/1)	3,6	0,6
2-butén-1-ol		0,43

C.O.P : 2 % Ta₂O₅-SiO₂ ; 350 °C ; 1 atm ; LHSV 0,6

Etant donné que le catalyseur utilisé au cours de cette thèse sera très proche de celui utilisé par Jones, ce mécanisme, dit de Gorin-Jones, constituera la clé de voûte du schéma réactionnel proposé par la suite. Avant cela il convient d'examiner attentivement chacune des étapes proposées par celui-ci.

2.5.1 Aldolisation et crotonisation

La première étape, l'aldolisation, est une addition nucléophile d'un énol ou un énolate sur une fonction carbonyle. Elle est suivie de la crotonisation, réaction de déshydratation (cf. Figure 2-9).

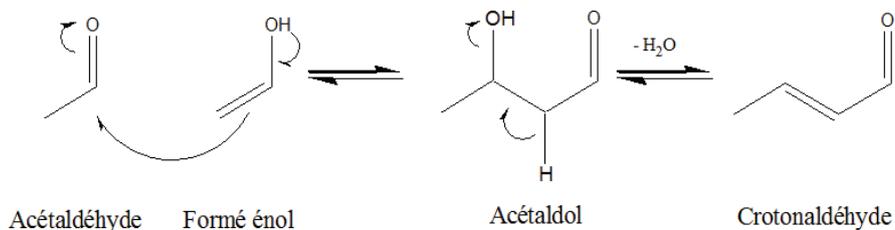


Figure 2-9 – Mécanisme de l'aldolisation

Un énol ou énolate étant une fonction carbonyle activée (cf. Figure 2-10), il s'agit donc d'un couplage de deux composés carbonylés. Ce dernier peut être catalysé par une fonction basique ou acide en fonction de l'espèce active recherchée (énol ou énolate).

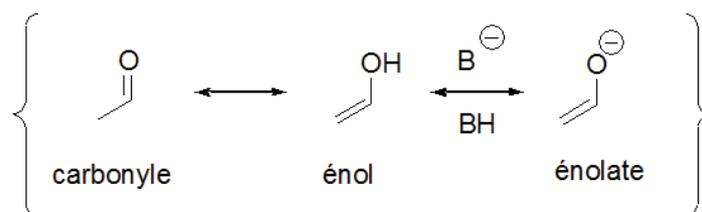


Figure 2-10 – Equilibre entre un carbonyle, un énol et un énolate

Le crotonaldéhyde, observé dans l'effluent du procédé Ostromislensky [53], est typiquement issu de l'AcH via une succession d'aldolisation et de crotonisation. Dans le cas présent, la réaction d'aldolisation a lieu entre deux molécules d'AcH pour former une molécule d'acétaldol. Ce composé n'est jamais observé expérimentalement comme produit secondaire de réaction. Cette observation permet de supposer que l'acétaldol se transforme donc instantanément en crotonaldéhyde [80].

De nombreux catalyseurs solides tels que ZrO_2 , Ta_2O_5 , TiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 , MgO et les zéolites sont des catalyseurs de réactions de condensation aldolique. Cette liste comprend des catalyseurs basiques et acides [23]. Dans le cas des catalyseurs acides, les sites d'acide de Lewis semblent être particulièrement actifs et sélectifs dans le cadre d'une aldolisation [64]. Selon Moggi et Albanesi [81], le $Ta_2O_5-SiO_2$ fait partie des trois meilleurs catalyseurs pour l'aldolisation. Ils prennent comme comparaison des métaux des groupes III, V et VI.

Weijie *et al.* [82], dans leur étude de l'aldolisation en phase gazeuse à 350 °C, certifient transformer l'AcH en crotonaldéhyde sur de la silice pure (conversion ~5 % ; sélectivité en crotonaldéhyde > 80 %). La conversion se révélant faible, la possibilité d'une aldolisation via la silice sera écartée. De façon plus générale, seule l'activité du Ta_2O_5 sera retenue.

La réaction d'aldolisation/crotonisation est une réaction considérée comme réversible en phase gaz et catalyse hétérogène basique [83]. De plus, cet enchaînement de réactions est quasiment athermique et peu exergonique ($\Delta_rH = 3,1$ kJ/mol et $\Delta_rG = 9,7$ kJ/mol à 350 °C). L'énergie de Gibbs, faible dans la gamme de températures du procédé, étaye l'hypothèse de la réversibilité de cette réaction qu'il faudra donc étudier.

Des études ont été menées sur la réaction d'un mélange de crotonaldéhyde et d'EtOH sur $Ta_2O_5-SiO_2$. Dans ces conditions, l'AcH est coproduit par le crotonaldéhyde. La sélectivité EtOH vers AcH est supérieure à 100 % attestant d'une autre source de production pour l'AcH que la réduction du crotonaldéhyde telle que décrite dans la réaction (i) de la Figure 2-11 [53]. La réaction crotonaldéhyde vers BD est donc en concurrence directe avec la décomposition du crotonaldéhyde en AcH (cf. réaction ii – Figure 2-11) avec comme intermédiaire probable l'acétaldol.

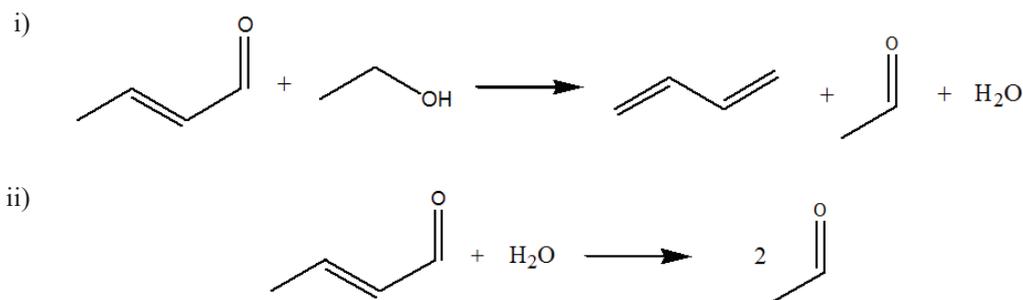


Figure 2-11 – Réactions produisant de l'AcH

D'après ces résultats on peut donc supposer qu'au moins les deux premières étapes sont réversibles (cf. Figure 2-12).

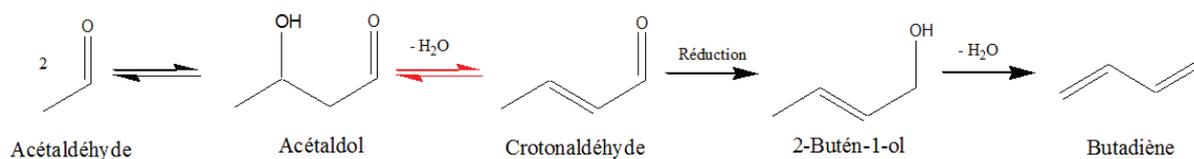


Figure 2-12 – Voie de Gorin-Jones avec réversibilité des réactions d'aldolisation et crotonisation

Il est aussi important de noter que les réactions données ci-dessus peuvent être déclinées pour toutes molécules possédant une fonction carbonyle alpha insaturée ou une fonction carbonyle énolisable. Ceci induit un schéma réactionnel complexe et la présence de nombreux produits dans l'effluent.

Lewis *et al.* [84] proposent un mécanisme de l'aldolisation dans leur étude d'aldolisation d'aldéhydes aromatiques sur l'acétone. Cette étude est réalisée sur zéolite dopée en Zr, Hf ou Sn. Il s'agit de catalyseurs présentant des acides de Lewis, pouvant donc avoir une activité similaire au Ta₂O₅-SiO₂. Ce mécanisme a été réadapté par Palagin *et al.* [85] pour l'aldolisation de l'AcH en crotonaldéhyde comme présenté dans la Figure 2-13.

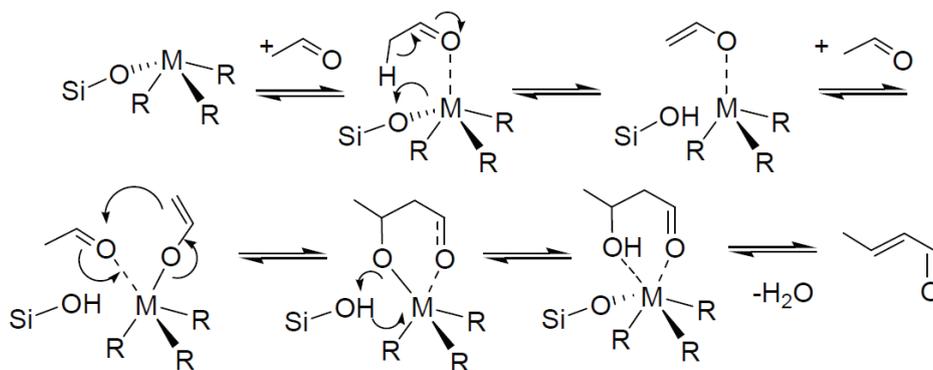


Figure 2-13 – Mécanisme d'aldolisation de l'AcH (schéma issu de Palagin [85])

2.5.2 Réaction MPV

Les publications les plus anciennes ne proposent pas d'explication pour passer du crotonaldéhyde au 2-butén-1-ol. Il a seulement été constaté que l'EtOH était nécessaire à cette transformation [54, 65]. La réaction de réduction de Meerwein-Ponndorff-Verley (MPV) a depuis été proposée pour la réduction du crotonaldéhyde [26]. Cette réduction MPV est l'exact inverse de l'oxydation d'Oppenauer (cf. Figure 2-14).

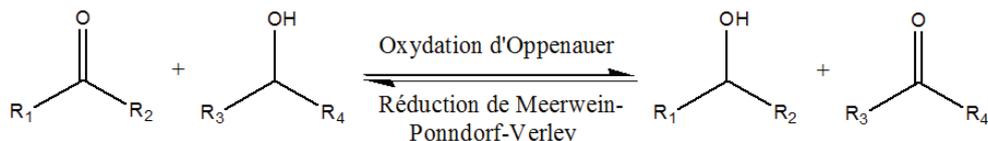


Figure 2-14 – Réaction Meerwein-Ponndorff-Verley (MPV)

Ainsi une réaction MPV impliquant crotonaldéhyde et EtOH, se révèle être une réaction légèrement endothermique qui ne libère quasiment pas d'énergie de Gibbs ($\Delta_r H = 7,6$ kJ/mol et $\Delta_r G = 2,2$ kJ/mol à 350 °C). Les produits présentant les mêmes fonctions chimiques que les réactifs, ils sont également susceptibles d'être réduits (ou oxydés) via cette même réduction MPV. Il s'agit donc d'une réaction réversible, comme cela est étayé par la faible énergie de Gibbs.

Ainsi tout comme les étapes d'aldolisation/crotonisation, la troisième étape de transformation vers le BD d'après la voie de Gorin-Jones est réversible (cf. Figure 2-15).

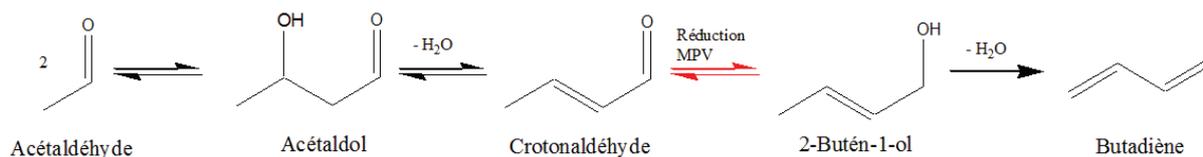


Figure 2-15 – Voie de Gorin-Jones avec réversibilité de la réaction MPV

La réaction MPV est depuis longtemps connue et réalisée en présence de catalyseurs homogènes de type alcoolate d'aluminium ou de titane. Elle nécessite donc des sites actifs de type acide de Lewis [86]. La possibilité d'un transfert d'hydrogène par une réaction de type MPV sur catalyseur hétérogène a été démontrée sur des catalyseurs de type oxydes métalliques, zéolites ou alcoolates de métal [87] et présentant la même nature d'acidité. Les alcools secondaires sont de meilleurs donneurs d'hydrures que les alcools primaires [88], comme formulé par van der Waal *et al.* [88], d'après une étude thermodynamique. Cependant, dans le cadre de procédé Ostromislensky, l'EtOH étant en large excès, il est probable qu'il reste le principal agent de réduction.

Ce passage par la réaction MPV a été confirmé par Kvisle *et al.* [25] dans leur étude du procédé Lebedev sur MgO-SiO₂. Pour rappel, le procédé Lebedev est un procédé en une étape ayant pour seule charge de l'EtOH. Or, l'ajout d'AcH dans la charge, non seulement augmente la sélectivité en BD, mais diminue également la sélectivité en éthylène [25]. Ces constatations pourraient s'expliquer soit par une consommation accrue d'EtOH via la réaction MPV (réduction du crotonaldéhyde par l'EtOH), diminuant la quantité disponible pour la déshydratation, soit par une compétition de ces deux réactions (déshydratation et réduction MPV) sur un même site actif.

L'étude de la réaction MPV à partir de crotonaldéhyde et d'EtOH sur différents catalyseurs basiques (possédant des sites paires acides/base de Lewis à dominante basique) a permis d'émettre l'hypothèse d'une réaction de type MPV sur la double liaison C=C en lieu et place du carbonyle. Ceci peut notamment s'expliquer par la présence d'atomes d'hydrogène mobiles en surface du catalyseur [12]. Le catalyseur Ta₂O₅-SiO₂ (possédant lui des paires acide-base de Lewis à dominante acide) est également susceptible de supporter des hydrures comme le démontre son activité dans des réactions d'hydrolyse de chaînes alkyles ou de métathèse [89]. Ces hydrures seraient des résidus de la transformation de l'EtOH sur les sites de type acide de Lewis [12, 90]. Cette hypothèse est crédible car cela expliquerait notamment la formation de butanol par réduction de la double liaison du 2-butén-1-ol.

2.5.3 Déshydratation

La déshydratation du 2-butén-1-ol est la dernière étape de cette voie Gorin-Jones. Cette réaction s'opère aisément sur un catalyseur présentant des acides de Lewis, même faibles [23, 91]. Le catalyseur utilisé dans la présente étude est donc adapté à une telle déshydratation.

La comparaison de tests avec charge {EtOH + AcH} et 2-butén-1-ol par Jones *et al.* [65] sur catalyseur Ta₂O₅-SiO₂, a en effet démontré que le rendement en BD était plus élevé avec la seconde charge. Ces constatations les ont menés à conclure que le 2-butén-1-ol, composé produit par la réduction du crotonaldéhyde, était effectivement un intermédiaire de la synthèse du BD.

Ichikawa *et al.* [92] ont étudié la déshydratation des buténols sur SiO₂-Al₂O₃ (présentant des acides de Brønsted) et TiO₂ (présentant des acides de Lewis) – ce dernier ayant donc une réactivité a priori plus proche du Ta₂O₅-SiO₂, utilisé dans cette thèse. Ces tests ont montré que les deux buténols se transforment principalement en BD et sont donc tous deux des précurseurs du BD par déshydratation.

Tableau 2-2 – Déshydratation des buténols et du butanediol sur TiO₂ et SiO₂-Al₂O₃ [92]

Réactif	Catalyseur	Température °C	Conversion %mol	Sélectivité en BD %mol
2-butén-1-ol	TiO ₂	375	53	71
	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	250	77	93
3-butén-2-ol	TiO ₂	375	70	70
	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	250	71	93
1,3-butanediol*	TiO ₂	375	84	0
	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	250	73	36

*le test avec charge 1,3-butanediol présenté ici sera exploité dans le paragraphe 2.7

Il sera supposé dans ce premier schéma réactionnel que les déshydratations des alcools en hydrocarbures sont des réactions irréversibles. Il sera néanmoins nécessaire d'éprouver cette hypothèse via le modèle.

2.6 Voie d'Inoue

De manière générale, les types de réactions mises en jeu pour la synthèse de BD semblent être la condensation aldolique, le transfert d'hydrogène et la déshydratation. Les réactions peuvent donc potentiellement s'appliquer à la plupart des molécules mises en jeu dès lors qu'elles possèdent une fonction carbonyle ou alcool.

Des réactions intra-moléculaires pourraient donc également être mises en jeu. Un transfert d'hydrogène intramoléculaire pourrait par exemple intervenir sur l'acétaldol, qui possède des fonctions carbonyle et alcool, pour générer la 4-hydroxy-butanone (cf. Figure 2-16).

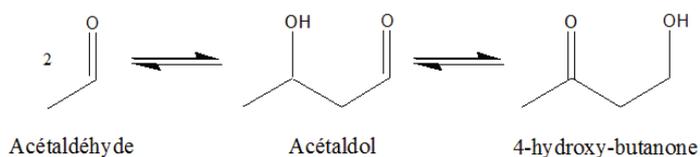


Figure 2-16 – Transfert d'hydrogène intra-moléculaire

La déshydratation de la 4-hydroxy-butanone engendrerait la buténone (cf. Figure 2-17 – i), composé secondaire observé dans le cadre d'une étude de la condensation d'AcH sur ZrO₂-SiO₂ [93] ainsi que dans le cadre de la conversion du mélange EtOH/AcH en BD [54].

Cette 4-hydroxy-butanone serait également susceptible de subir une rétro-aldolisation qui mènerait à la production d'acétone et formaldéhyde (cf. Figure 2-17 – ii). Il est à noter que l'acétone est également un produit observé dans le cadre d'étude de condensation d'AcH [93, 94] sur différents types de catalyseurs dont le ZrO_2-SiO_2 , catalyseur aux propriétés acides [95] similaires au $Ta_2O_5-SiO_2$, étudié dans le cadre de la réaction Ostromislensky et de cette thèse [22, 54]. De nombreux produits secondaires en commun avec le $Ta_2O_5-SiO_2$ sont générés sur ZrO_2-SiO_2 , tels l'éthylène, l'éther diéthylique, l'acétate d'éthyle, le propylène, les butanols ou encore, les butènes [96]. Il est donc attendu d'observer des réactions du même type sur $Ta_2O_5-SiO_2$.

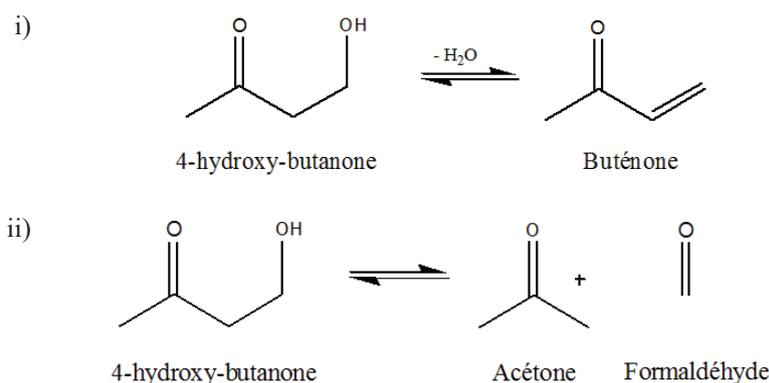


Figure 2-17 – Conversion de la 4-hydroxy-butanone par crotonisation ou rétro-aldolisation

Selon ces réactions, il serait donc possible d'obtenir à partir d'un système EtOH/AcH un mélange 4-hydroxy-butanone, buténone, acétone et formaldéhyde. Or Inoue *et al.* [97] ont démontré qu'en présence d'un catalyseur $Ta_2O_5-SiO_2$ ce dernier système était capable de produire du BD en présence d'alcool (dans son cas de l'isopropanol) et ce de façon tout à fait similaire à la voie de Gorin-Jones : la 4-hydroxy-butanone, formée par aldolisation entre l'acétone et le formaldéhyde est déshydratée en buténone. Après un transfert d'hydrogène, le 3-butén-2-ol obtenu peut être déshydraté en BD [97] (cf. Figure 2-18).

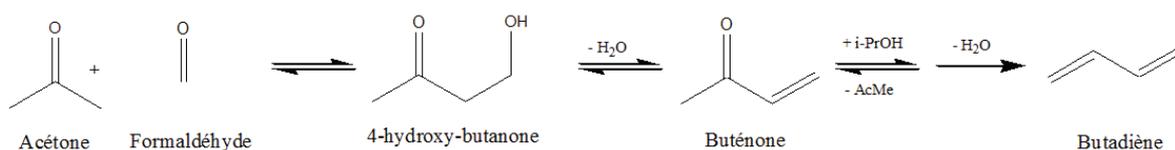


Figure 2-18 – Voie d'Inoue [97]

Ainsi en combinant la réaction de transfert d'hydrogène intra-moléculaire à la réaction étudiée par Inoue *et al.* [97], il est alors possible d'expliquer la formation de BD passant par un intermédiaire buténone (cf. Figure 2-19).

Partie 2. Voies réactionnelles de la littérature

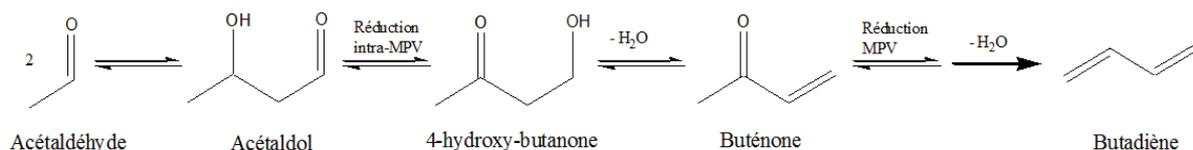


Figure 2-19 – Voie de synthèse du BD via la buténone

Il est à noter qu'à l'instar de l'acétaldol, la 4-hydroxy-butanone n'a jamais été observée expérimentalement. Cependant, la buténone est présente dans l'effluent des études sur $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ [53]. Cette voie, non-exploitée jusqu'à présent dans la littérature, a fait l'objet d'une attention particulière dans la suite de ce travail et se justifie par la présence de ces différents produits dont l'origine n'était jusqu'alors pas clairement explicitée.

Par la suite et afin de faciliter la compréhension du présent rapport, le chemin réactionnel de la Figure 2-19 sera désormais nommé « voie d'Inoue » bien qu'Inoue n'ait pas suggéré le passage par un transfert d'hydrogène intra-moléculaire.

2.7 Voie 1,3-Butanediol

La voie 1,3-butanediol est proche de la voie de Gorin-Jones. La différence réside dans le positionnement de l'étape de réduction (cf. Figure 2-20). Cette voie suggère que la réduction de l'acétaldol se produit avant sa déshydratation pour fournir du 1,3-butanediol (aussi appelé 1,3-butylène glycol). Ce dernier subit alors deux déshydratations successives pour donner le BD [91]. Dans ce mécanisme, le crotonaldéhyde n'intervient pas comme intermédiaire réactionnel.

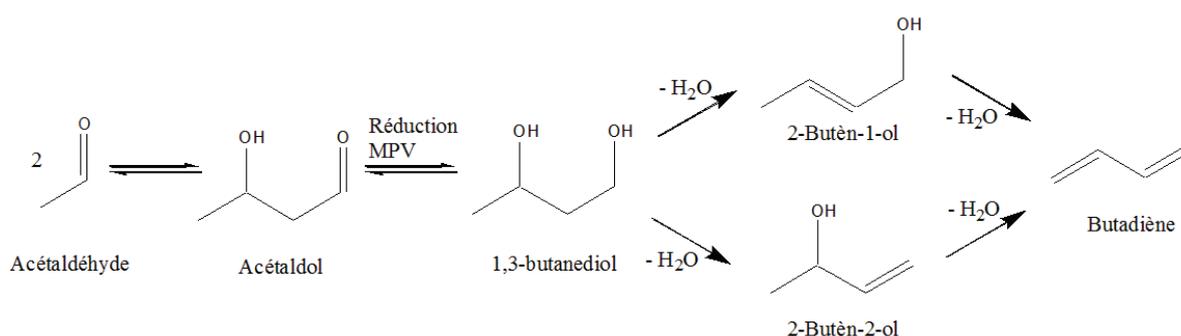


Figure 2-20 – Voie 1,3-butanediol

Cependant un catalyseur sélectif pour la déshydratation de buténols ne l'est pas forcément pour un butanediol (cf. Tableau 2-2). Ainsi l'introduction de 1,3-butanediol sur un catalyseur $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ dans les conditions du procédé Ostromislensky est favorable à une synthèse de propylène

face au BD, avec un ratio massique propylène:BD de 1:0,73. Pour une charge {EtOH + AcH}, un ratio massique de 1:26 est obtenu par Jones *et al.* [54], ce qui tend à discréditer la voie 1,3-butanediol comme voie principale.

Concernant la formation de propylène, une réaction de craquage activée par catalyse hétérogène via des sites de Lewis [98] ou de Brønsted avec formation de formaldéhyde peut être supposée (cf. Figure 2-21).

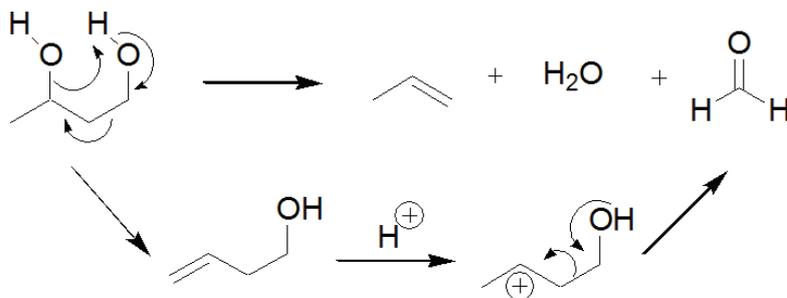


Figure 2-21 – Formation de propylène à partir de 1,3-butanediol (mécanismes supposés)

Une charge 1,3-butanediol n'étant pas favorable à la production de BD dans les conditions opératoires du procédé Ostromislensky, **cette voie réactionnelle sera donc écartée de l'élaboration du premier schéma réactionnel.** Une étude expérimentale, non décrite par la suite, présente des résultats étayant ce choix.

2.8 Conclusion et chemins réactionnels envisagés pour la production de BD

Parmi les différentes voies discutées pour la formation de BD, seules deux d'entre elles semblent particulièrement pertinentes (cf. Figure 2-22) :

- La voie de Gorin-Jones : voie la plus communément acceptée dans la littérature, elle fait appel à une condensation aldolique, suivi d'une crotonisation, puis d'une réduction MPV et enfin, d'une déshydratation ;
- La voie d'Inoue : similaire à la voie précédente, la différence réside dans l'ajout supposé d'un transfert d'hydrogène intra-moléculaire permettant la transformation d'acétaldol en 4-hydroxy-butanone.

Les autres voies réactionnelles étant écartées, il est alors possible d'élaborer un schéma réactionnel expliquant la formation du BD.

Partie 2. Voies réactionnelles de la littérature

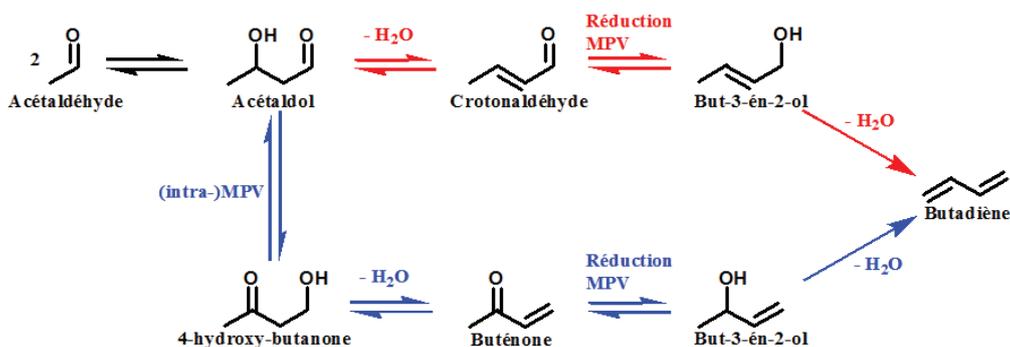


Figure 2-22 – Voies réactionnelles menant au BD

Voie de Gorin-Jones : en rouge

Voie d’Inoue : en bleue

(flèche noire => réaction commune aux deux voies)

L’acétaldol et la 4-hydroxy-butanone sont des intermédiaires qui n’ont jamais été rapportés comme produits secondaires de l’effluent, étant des produits consommés très rapidement. Il a été décidé d’écarter ces produits du modèle réactionnel car aucune estimation pertinente des paramètres cinétiques des réactions auxquelles ils seraient associés ne pourrait être réalisée. La formation de crotonaldéhyde a donc été représentée par la réaction globale de deux molécules d’AcH comprenant aldolisation et crotonisation. De même, la formation de la buténone est prise en compte par la réaction entre deux molécules d’AcH comprenant aldolisation, réaction intra-MPV et crotonisation.

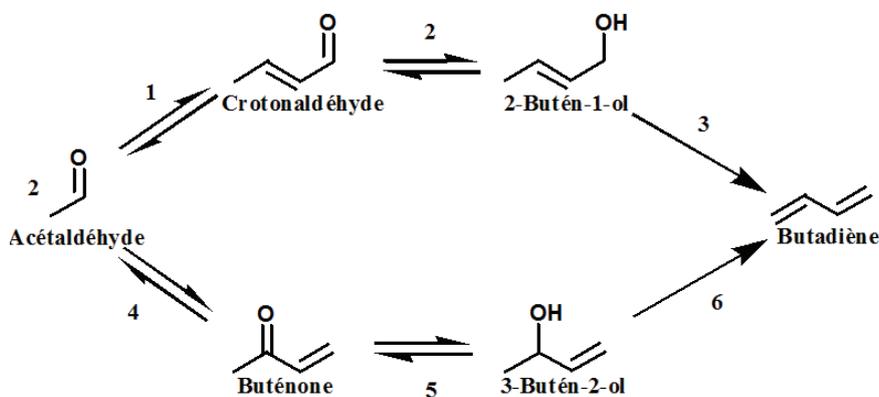


Figure 2-23 – Voies réactionnelles simplifiées menant au BD

Voie de Gorin-Jones : 1 à 3

Voie d’Inoue : 4 à 6

- Réactions MPV (impliquant un alcool quelconque en tant que réactif et le carbonyle correspondant en produit) : 2 et 5
- Réactions produisant de l’eau : 1, 3, 4 et 6

Ce schéma réactionnel ne prend en compte que la formation de BD. Or de nombreux produits secondaires sont observés dans les effluents. Il est donc nécessaire de compléter ce schéma afin de faire apparaître la formation des produits secondaires principaux.

3 Formations de sous-produits

De nombreux produits secondaires sont générés en parallèle des produits intermédiaires de la formation de BD. Parmi les produits cités par Toussaint *et al.* [53], il ressort que les deux produits secondaires majoritaires sont l'éthylène et l'éther diéthylique. Les alcools et carbonyles saturés tels que les butanols, le butanal et la butanone sont également cités, ainsi que des esters et notamment l'acétate d'éthyle. Des hydrocarbures sont aussi mentionnées, parmi lesquelles les butènes, le propylène et des pentadiènes. Enfin, des produits lourds, possédant 6 carbones ou plus, issus de polyaldolisation, sont présentés bien que peu détaillés. Tous ces produits sont formés soit au moins à partir d'une des réactions présentées ci-dessus (aldolisation, réaction MPV, déshydratation) mais d'autres réactions minoritaires peuvent intervenir (isomérisation, cyclisation péricyclique, cycloaddition [4+2]).

3.1 Formation d'éthylène et éther

Parmi les réactions secondaires, les formations d'éthylène et d'éther diéthylique sont non-négligeables sur oxyde de tantale [66, 68]. Elles peuvent s'expliquer par la déshydratation de l'EtOH, la formation de l'éthylène étant favorisée par rapport à l'éther diéthylique par une température élevée [99]. Comme formulé précédemment dans le cas des buténols (cf. Partie 2 – Paragraphe 2.5.3), il sera supposé que la déshydratation de l'EtOH en éthylène est une réaction irréversible.

L'importance de la formation d'éthylène à partir d'éther diéthylique par rapport à la déshydratation de l'éthanol est encore discutée [100]. Les travaux d'Ochoa *et al.* [101] sur catalyseur MgO-SiO₂ indiquent, à 400 °C et pour un temps de séjour de 0,4 s, que l'éther diéthylique se convertit faiblement en éthylène. Cette potentielle voie de formation de l'éthylène a donc été écartée comme voie de formation principale. Sur la base de cette conclusion, l'hypothèse que l'éther diéthylique ne se convertisse pas en éthylène sera avancée. Cette hypothèse sera reconsidérée en fonction des résultats du modèle quant à la reproduction des débits d'éther diéthylique et d'éthylène.

Les deux réactions de déshydratation de l'EtOH sont hautement endothermiques et exergoniques à 350 °C. En effet, la déshydratation d'EtOH en éthylène a une enthalpie de réaction $\Delta_r H$ de 521 kJ/mol et une énergie de Gibbs $\Delta_r G$ de -344 kJ/mol. La formation d'éther diéthylique a une

enthalpie de réaction $\Delta_r H$ de 1 887 kJ/mol et une énergie de Gibbs $\Delta_r G$ de -784 kJ/mol. A l'équilibre thermodynamique, la réaction est donc fortement déplacée vers la formation des produits.

L'éther vinylique d'éthyle (VEE) a également été observé comme produit secondaire en quantité non-négligeable [65]. Ce composé peut être généré par déshydratation d'un hémiacétal, lui-même issu de la condensation d'un EtOH comme présenté dans la Figure 2-24. Cette réaction est réversible [102]. L'intermédiaire hémiacétal n'a pas été rapporté en tant que produit secondaire de l'effluent et ne sera donc pas considéré dans le modèle. La formation de VEE sera donc représentée par une réaction simplifiée (cf. Figure 2-25).

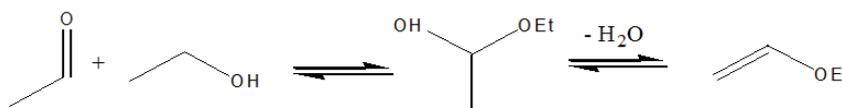


Figure 2-24 – Formation du VEE

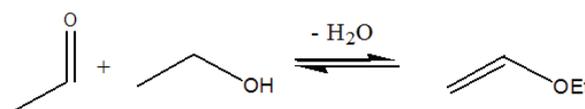


Figure 2-25 – Réaction simplifiée de formation du VEE

3.2 Formation de composés carbonylés et d'alcools saturés

Parmi les produits présents dans les effluents caractéristiques du second réacteur, des alcools et carbonylés saturés tels que les butanols, butanal et butanone, sont identifiés [53]. La présence de composés carbonylés autres que les C4 a été rapportée, parmi lesquels l'acétone et le formaldéhyde [16]. La présence de ces derniers peut s'expliquer par la voie d'Inoue (cf. Figure 2-17 et Figure 2-18).

Andrist *et al.* [103] montrent, dans leur étude de la transformation des alcools allyliques, que le 3-pentén-2-ol peut se transformer partiellement en penténone à une température de 368 °C. Il faudra donc prendre en compte la faisabilité de la transformation des alcools allyliques présents dans le milieu réactionnel. Il est à noter que cette réaction est a priori catalysée par des sites acides de Brønsted relativement peu présents sur le catalyseur Ta₂O₅-SiO₂ à dominante Lewis.

La formation de ces carbonylés serait également responsable de la formation de certains alcools tels que les butanols via des réactions MPV. Ainsi, le 2-butén-1-ol pourrait se réarranger en butanal puis en butanol comme décrit dans la Figure 2-26.

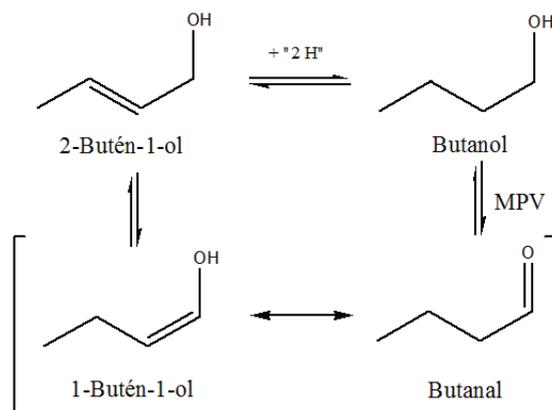


Figure 2-26 – Formation de carbonyles

De façon similaire, la formation de butanone, et donc de 2-butanol, peut être expliquée à partir du 3-butén-2-ol.

La formation de carbonyles pourrait également être envisagée par une réduction de la double liaison de composés carbonylés insaturés (cf. Figure 2-27). Un transfert d'hydrure via un mécanisme apparenté à la réaction MPV pourrait expliquer la réduction de cette double liaison C=C [104]. De plus, comme expliqué précédemment, le catalyseur $Ta_2O_5-SiO_2$ est susceptible de porter des résidus d'hydrures, qui pourraient être impliqués dans une telle réduction (cf. Partie 2 – Paragraphe 2.5.2).

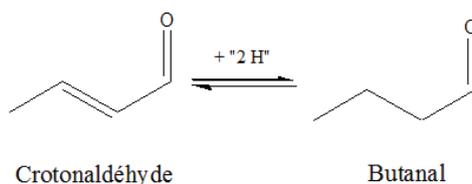


Figure 2-27 – Réduction d'un composé carbonylé insaturé (ici : crotonaldéhyde en butanal)

Une réaction impliquant un tel transfert d'hydrure a également été suggérée pour la réduction de la double liaison du 2-butén-1-ol en 1-butanol [12]. Les catalyseurs utilisés dans cette étude de Sushkevich *et al.* [12] sont de type ZrO_2 sur silice ou métaux oxydés, de type acide de Lewis comme le $Ta_2O_5-SiO_2$. Ce mécanisme réactionnel semble ainsi pertinent pour expliquer la présence d'alcools insaturés et devra donc être pris en compte.

Deux types de mécanismes ont donc été proposés pour expliquer la formation de composés carbonylés et alcools insaturés à partir de leurs pendants insaturés :

- L'isomérisation des alcools allyliques ;
- Une réaction apparentée MPV directement sur les doubles liaisons C=C.

La première option sera, dans un premier temps, privilégiée car une réaction de type MPV sur une double liaison C=C n'a jamais été formellement mise en évidence dans la littérature avec des oxydes métalliques à dominante acide de Lewis (tel le Ta₂O₅-SiO₂).

3.3 Formation d'esters et d'acides

Un composé secondaire fréquemment cité comme produit secondaire est l'acétate d'éthyle (AcOEt).

Sa formation peut s'expliquer par la réaction de Tishchenko (cf. Figure 2-28), soit la réaction d'un aldéhyde sur lui-même pour former un ester.

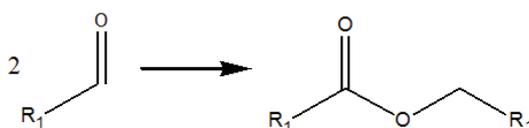


Figure 2-28 – Réaction de Tishchenko

Traditionnellement catalysée par des alcoolates d'aluminium, elle peut également être mise en œuvre sur des catalyseurs de type métal alcalino-terreux, complexes de métaux de transition ou métallocène. Souvent reliée à la présence de réactions secondaires telles l'aldolisation, la réduction de MPV, l'oxydation d'Oppenauer et la réaction de Cannizzaro (cf. Figure 2-29) [105], la réaction de Tishchenko est donc potentiellement mise en œuvre dans le milieu réactionnel de l'étude. Il est à noter que la réaction de Cannizzaro (cf. Figure 2-29), souvent associée à la réaction de Tishchenko, est écartée car nécessitant des carbonyles non-énolisables en tant que réactifs [106].

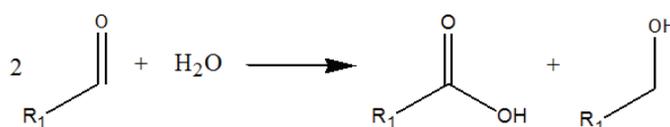


Figure 2-29 – Réaction de Cannizzaro

La formation d'acétate d'éthyle peut également s'expliquer via l'oxydation d'un hémiacétal [107] (cf. Figure 2-30), réaction faisant intervenir, dans le cas présent, un alcool pour la formation de

l'hémiacétal et un aldéhyde pour l'oxydation dudit hémiacétal. Cette réaction est l'oxydation d'Oppenauer, inverse de la réduction MPV. En utilisant un EtOH comme alcool et un AcH comme aldéhyde, ces deux composés permettant la synthèse de l'acétate d'éthyle (cf. Figure 2-30). Il peut être remarqué que la réaction globale de cette voie réactionnelle est la même que la Figure 2-28.

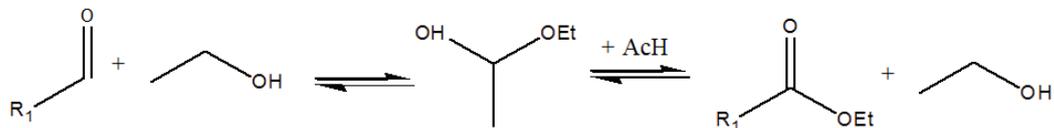


Figure 2-30 – Formation d'ester via un hémiacétal

Ce chemin est à mettre en parallèle avec la formation de VEE présentée auparavant, dont la synthèse est similaire à la formation d'ester (cf. Partie 2 – Paragraphe 3.1 et Figure 2-31 ci-dessous). La différence réside dans la déshydratation qui a lieu avant l'oxydation. Cette similitude entre les voies tend à crédibiliser la formation d'ester via un hémiacétal.

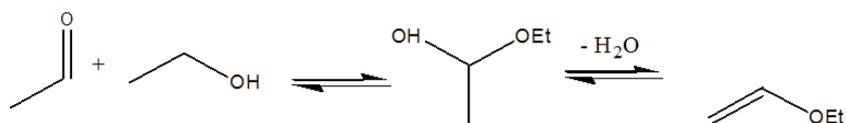


Figure 2-31 – Formation du VEE

Une réaction simplifiée sera utilisée pour représenter la formation d'acétate d'éthyle. Cette première représentation est valable pour les deux voies proposées : réaction de Tishchenko et via un hémiacétal (cf. Figure 2-32).



Figure 2-32 – Réaction simplifiée de formation d'acétate d'éthyle

Une étude ayant pour but le recyclage de l'acétate d'éthyle a mis en évidence la participation de l'acétate d'éthyle à la synthèse du BD. Une charge {EtOH + AcH} donne des rendements et sélectivités en BD identiques en remplaçant une partie de l'EtOH en acétate d'éthyle (cf. Tableau 2-3) [108]. Une réversibilité existe donc entre l'EtOH ou l'AcH et l'acétate d'éthyle.

Tableau 2-3 – Comparaison d’une charge {EtOH + AcH} et une charge {AcOEt + EtOH + AcH} en présence d’eau [108]

Composition de la charge (%mol)		
Eau	14,5	16,1
AcOEt	0	3,4
EtOH	62,7	58,5
AcH	22,8	22,0
Rendement en BD (%mol)	34	36
Sélectivité en BD (%mol)	64	66

Cette constatation n’est vraie que jusqu’à une certaine concentration d’acétate d’éthyle dans la charge, soit 3,4 %mole. Au-delà, les rendements et sélectivités en BD ne sont plus identiques. Néanmoins, dans ce cas, les données ne sont pas fournies [108].

3.4 Formations d’hydrocarbures

La production d’hydrocarbures de différentes longueurs de chaînes (C3, C4, C5, C6+) a été observée [16, 53]. Cette présence peut s’expliquer lorsque les molécules oxygénées subissent les mêmes réactions que celles expliquant la formation du BD à partir de l’EtOH et de l’AcH, *i.e.* une succession d’aldolisation/crotonisation, réaction MPV et déshydratation.

La présence du propylène, par exemple, peut s’expliquer à partir de l’acétone. Cette dernière peut être réduite en 2-propanol pour, ensuite, être déshydraté en propylène [109] (cf. Figure 2-33 - i). Une autre voie serait la production de propénal par condensation aldolique d’un formaldéhyde et d’un AcH suivi de crotonisation, suivi d’une réduction en propanol puis d’une déshydratation en propylène (cf. Figure 2-33 - ii).

La voie de production de BD à partir de craquage de butanediol ne sera pas prise en compte car cette molécule a été écartée du schéma réactionnel (cf. Partie 2 – Paragraphe 2.7).

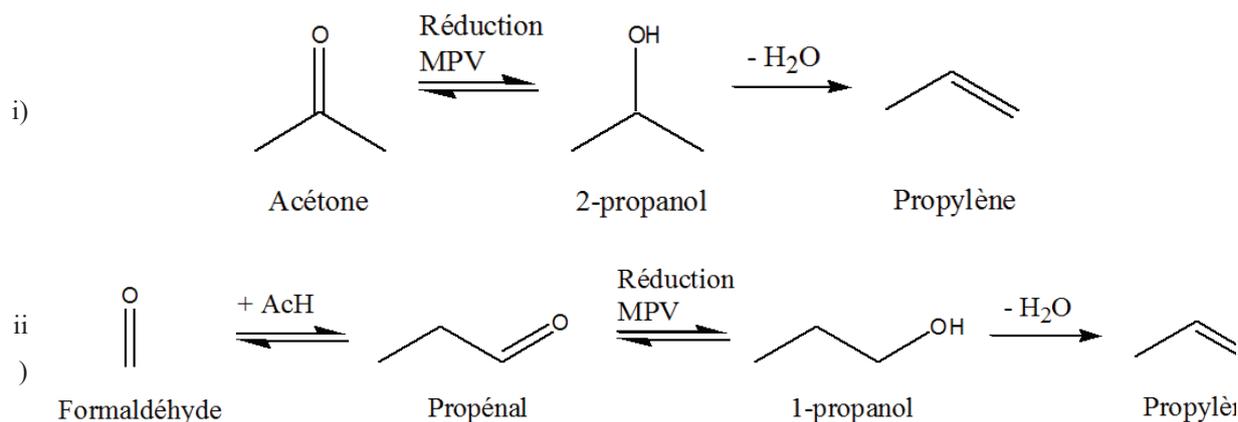


Figure 2-33 – Formation de propylène

De façon similaire, les pentadiènes pourraient être formés par condensation aldolique d'une acétone et d'un AcH [110]. La molécule de type C5 générée subirait ensuite les réactions successives de crotonisation, réduction MPV et déshydratation afin de produire des pentadiènes. Les hydrocarbures de type C3 et C5 sont donc des marqueurs de réactions typiques de la voie d'Inoue car ils nécessitent le passage par l'acétone ou le formaldéhyde pour la formation d'une chaîne à nombre de carbones impair. Ces voies seront simplifiées dans le schéma réactionnel global. **Seules des réactions totales seront considérées pour la formation du propylène et du pentadiène, avec comme réactif l'acétone ou le formaldéhyde (cf. Figure 2-34 – Réactions simplifiées de formation du propylène).**

N.B. : Dans la suite de ce rapport, les composés présentant un nombre impair de carbones dans leur chaîne carbonée seront désignés sous le nom de composés impairs. Par symétrie, les composés présentant un nombre pair de carbones seront appelés composés pairs.

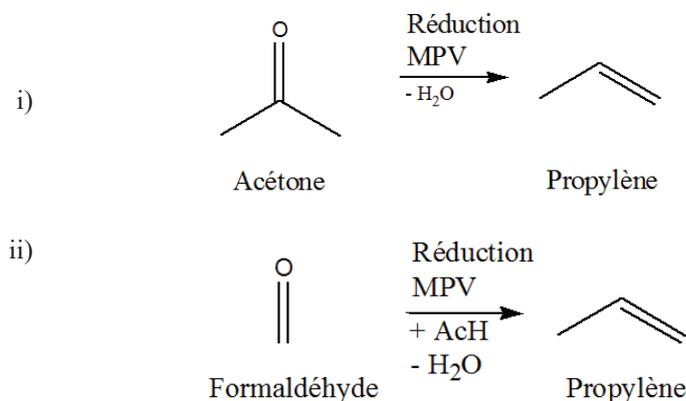


Figure 2-34 – Réactions simplifiées de formation du propylène

Enfin, les C6+ comprennent toutes les molécules possédant une chaîne carbonée avec six carbones ou plus. Ces molécules sont issues de la condensation aldolique des composés carbonylés C4+ avec d'autres composés carbonylés, en particulier avec l'AcH, composé carbonylé majoritaire dans l'effluent [111]. Ces composés carbonylés sont peu étudiés et ne feront pas l'objet d'une étude particulière. Ils seront donc regroupés sous l'appellation « C6+ » et seront représentés dans le schéma réactionnel global par des hexatriènes. **A l'instar des hydrocarbures impairs, leur formation sera considérée via une réaction totale**, regroupant toutes les réactions de leur formation (aldolisation, crotonisation, réduction MPV et déshydratation), avec l'AcH en tant que réactif.

Les différentes réactions soumises dans la littérature expliquant la production de la plupart des produits présents dans notre effluent ont donc été exposées. Ces voies ont été également discriminées en fonction de leur pertinence, permettant l'élaboration d'un premier schéma réactionnel.

4 Premier schéma réactionnel

Un premier schéma réactionnel (SR1) a donc été élaboré en se basant sur la sélection de quelques propositions de la littérature détaillées dans le paragraphe précédent. Il regroupe les différents schémas réactionnels de chaque réaction présentée et prend en compte les produits secondaires principaux identifiés dans la littérature (cf. Figure 2-35) :

- Voies de Gorin-Jones et d'Inoue pour la formation du BD, les intermédiaires acétaldol et 4-hydroxy-butanone ayant été écartés ;
- Formation de l'acétone et du formaldéhyde par une réaction globale faisant intervenir deux molécules d'AcH ;
- Formations de l'acétate d'éthyle et du VEE via des réactions globales, sans considérer les intermédiaires hémiacétals ;
- Formation des hydrocarbures impairs issus d'acétone et de formaldéhyde via des réactions globales irréversibles ;
- Formation des C6+, représentée par la formation d'hexatriène via une réaction irréversible à partir d'AcH.

N.B. : A partir d'ici, les flèches à sens unique représentent bien des réactions irréversibles, des doubles flèches ayant été appliquées à toutes les réactions potentiellement réversibles.

Partie 2. Voies réactionnelles de la littérature

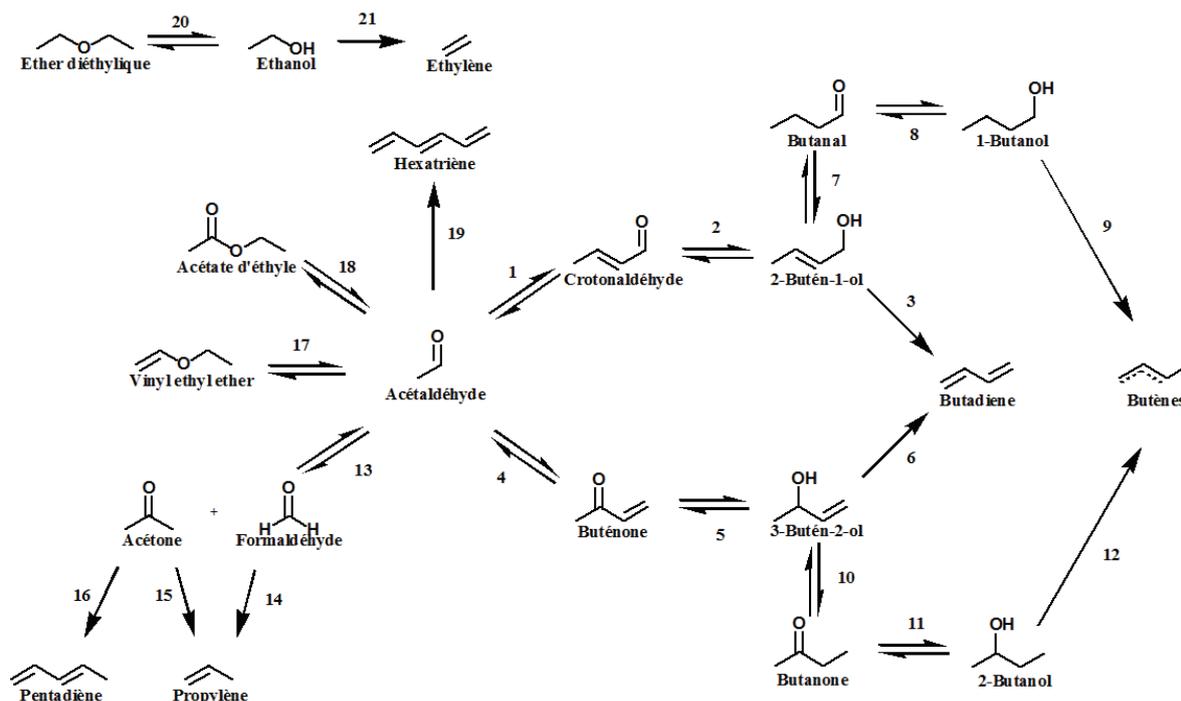


Figure 2-35 – Premier schéma réactionnel (SR1)

Voie de Gorin-Jones : 1 à 3

Voie d'Inoue : 4 à 6

- Réactions MPV (impliquant un alcool quelconque en tant que réactif et le carbonyle correspondant en produit) : 2, 5, 8, 11, 14 et 15
- Réactions consommant de l'EtOH : 14 ($v = -2$), 15, 16, 17 et 20
- Réactions consommant de l'AcH : 1, 4, 13, 18 et 19
- Réactions produisant de l'eau : 1, 3, 4, 6, 9, 12, 14, 15, 16 ($v = 2$), 17, 19 ($v = 3$), 20 et 21

Il sera cependant nécessaire de résoudre différents questionnements présents dans ce schéma :

- la pertinence de la présence des deux voies de formation du BD. La confrontation des résultats expérimentaux avec ceux du modèle permettra notamment de se positionner sur l'intérêt de tenir compte de ces deux voies ;
- l'irréversibilité des déshydratations des alcools en hydrocarbures : l'hypothèse de cette irréversibilité devra être vérifiée via le modèle ;
- la voie de formation des butanal et butanone : la voie d'isomérisation des buténols a été choisie (cf. Partie 2 – Paragraphe 3.2) ;
- le mécanisme de formation des esters : la réaction Tishchenko ou via l'oxydation d'hémiacétal) (cf. Partie 2 – Paragraphe 3.3) ;
- la production de composés C6+ représentée par la seule production d'hexatriène par polyaldolisation et réduction de l'AcH (cf. Partie 2 – Paragraphe 3.4). Ce regroupement de réactions, partant de l'AcH se justifie car peu d'informations sur les composés C6+ sont

fournies dans la littérature. Il faudra prêter attention à l'impact de cette hypothèse sur les intermédiaires réactionnels.

Le développement d'un modèle cinétique requiert l'élaboration d'un schéma réactionnel mais également l'établissement de lois cinétiques. Ces lois cinétiques peuvent être de différents types. L'état de l'art des lois proposées permettra d'orienter le choix sur le type de lois à établir pour le modèle.

5 Modèles cinétiques proposés

5.1 Lois cinétiques

Seuls deux modèles font l'objet d'une étude cinétique de la transformation d'un mélange {EtOH + AcH} en BD, seconde étape du procédé Ostromislensky [112] : le modèle proposé par Inoue *et al.* [113] et celui proposé par Jones *et al.* [65]. Cependant quelques mécanismes réactionnels ont été proposés pour expliquer les réactions, basés sur des modèles de Langmuir ou d'Eley-Rideal (explicités par la suite). De plus, des modèles cinétiques pour des procédés impliquant des réactions similaires à celles du procédé Ostromislensky ont été proposés et seront présentés ici.

5.1.1 Modèle d'Inoue

Inoue *et al.* [113], qui étudient la réaction sur un catalyseur Ta₂O₅-SiO₂, suggèrent qu'un modèle de Langmuir-Hinshelwood (cf. Figure 2-36) est applicable aux deux réactions types jugées déterminantes : l'aldolisation/crotonisation et la réduction des carbonyles. Dans ce type de mécanisme, deux molécules s'adsorbent sur des sites différents et réagissent ensemble avant désorption du/des produits formés. Différentes hypothèses sont sous-jacentes :

- La surface du solide est uniforme ;
- Une seule molécule s'adsorbe par site (monocouche) ;
- La chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement ;
- Les adsorptions/désorptions sont à l'équilibre, la réaction chimique est donc la réaction limitante.

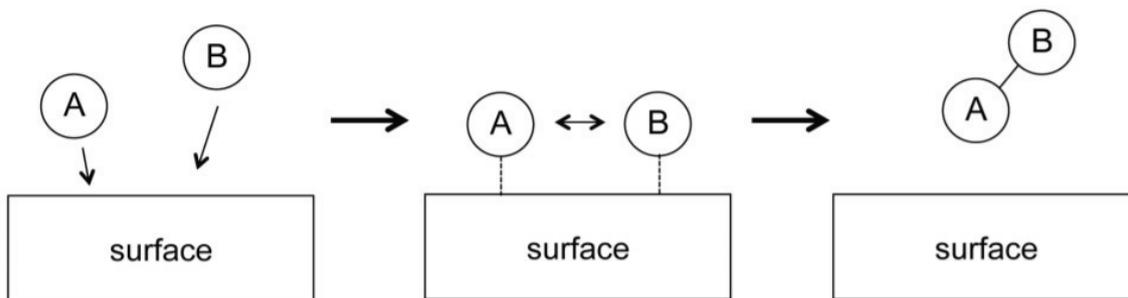


Figure 2-36 – Mécanisme Langmuir-Hinshelwood (schéma issu de Tuckermann [114])

Dans le modèle proposé par Inoue *et al.* [113], l'aldolisation/crotonisation est abordée comme une polycondensation aléatoire, incluant toutes les molécules présentant un groupement aldéhyde. La seconde réaction est une réaction globale incluant la réduction MPV entre l'EtOH et toutes les molécules possédant une fonction aldéhyde et la déshydratation en hydrocarbure. Aucune autre réaction n'est prise en compte. Dans ce modèle, il est supposé que chacune des molécules considérées dans la réaction peut engendrer un effet d'inhibition, les hydrocarbures et l'eau exceptés, et qu'il n'existe qu'un seul type de site d'adsorption. Un exemple de vitesse de consommation, explicitant les termes d'inhibition est illustré par l'équation (2-1).

$$r_{EtOH} = -\frac{k_{MPV,j} b_{EtOH} P_{EtOH} \sum b_j P_j}{(1 + \sum b_n P_n)^2} \quad (2-1)$$

Avec n : l'EtOH et toutes les molécules carbonylées, j : toutes les molécules carbonylées,

Les autres types de réaction sont ignorés (déshydratation, isomérisation, etc.) [68]. Les résultats du modèle sont considérés comme correspondant « bien » aux expériences, mais sans quantification de cette « bonne correspondance ». Il est donc difficile de juger de sa pertinence et donc, de l'appliquer au cas de la présente étude.

5.1.2 Modèle de Jones

Jones *et al.* [65] proposent un modèle basé sur les lois d'ordre pour la consommation d'AcH. Ce modèle est constitué d'une consommation d'ordre 2 pour l'aldolisation/crotonisation et d'ordre 1 pour toutes les réactions secondaires impliquant l'AcH (cf. équation (2-2)). Le modèle suppose que les réactions impliquant l'AcH sont irréversibles et ne considère aucune réaction de formation d'AcH. Ces deux hypothèses ne correspondent pas aux mécanismes réactionnels de la littérature [53]. La constante cinétique apparente des réactions secondaires est une loi empirique (cf. équation (2-3)).

$$r_{ACH} = k_1 \cdot C_{ACH}^2 + k_2 \cdot C_{ACH} \quad (2-2)$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\left(\frac{C_{ACH}^{inlet}}{C_{ACH}} \right) \left(\frac{C_{ACH} + k_2/k_1}{C_{ACH}^{inlet} + k_2/k_1} \right) \right) \quad (2-3)$$

avec k_1 : constante cinétique de l'aldolisation/crotonisation ; k_2 : constante cinétique apparente de toutes les réactions secondaires et t : temps de contact

Cependant, Jones *et al.* [65] indiquent qu'aucune équation cinétique satisfaisante pour la production de BD et impliquant l'EtOH n'a pu être développée.

Un modèle impliquant une hypothèse aussi importante que l'irréversibilité de réactions a priori réversibles (aldolisation/crotonisation et réduction MPV) dans la synthèse du BD ne sera pas appliqué à la présente étude car l'influence des produits serait omise. De plus, le développement empirique d'une variable limiterait la capacité de prédiction du modèle dans d'autres conditions opératoires.

5.1.3 Mécanismes réactionnels et autres modèles

Sushkevich *et al.* [115], dans leur étude de la réaction sur catalyseur Ag/ZrBEA, ne proposent pas une étude cinétique mais des mécanismes réactionnels. Ils soumettent l'utilisation d'un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood pour la réaction MPV. En revanche, ils proposent un mécanisme Eley-Rideal pour la réaction d'aldolisation. Le mécanisme Eley-Rideal se distingue du mécanisme Langmuir Hinshelwood par le type d'adsorption. Selon ce mécanisme, une molécule est adsorbée sur un site actif et une autre réagit avec elle directement de la phase gazeuse, sans adsorption (cf. Figure 2-37).

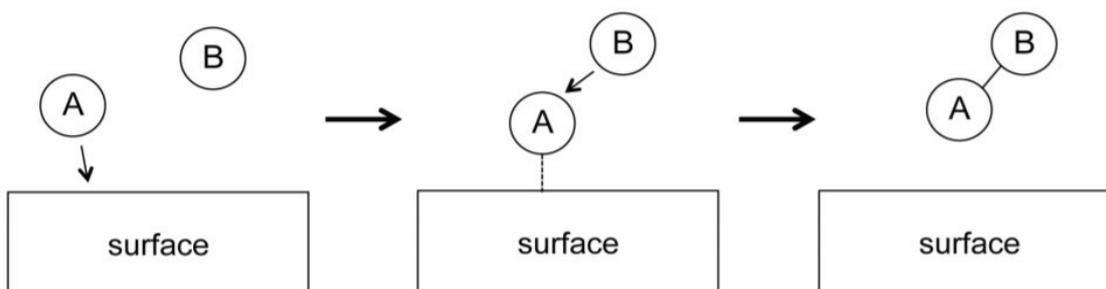


Figure 2-37 – Mécanisme Eley-Ridal (schéma issu de Tuckermann [114])

Palagin *et al.* [85], dans leur étude de l'aldolisation, opposent à Suskevich *et al.* [115], un mécanisme concerté faisant appel à un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood sur un catalyseur du même type, comme le proposent Inoue *et al.* [113] sur catalyseur Ta₂O₅-SiO₂. Un mécanisme réactionnel faisant consensus n'a donc pas encore été avancé.

Ezinkwo *et al.* [28] ont étudié la cinétique du procédé Lebedev sur catalyseur MgO/SiO₂ et Zn/γ-Al₂O₃. Ils prennent en compte des lois cinétiques différentes selon la molécule et considèrent trois sites catalytiques. Ils proposent une inhibition de la part de l'AcH mais ce choix d'inhibition n'est pas étayé. De plus, sans comparaison avec des données expérimentales, la validité du modèle n'a pas été démontrée. Le modèle proposé ne sera donc pas pris en considération.

Des lois d'ordre ont également été considérées en tant qu'alternative aux lois d'inhibition pour des systèmes similaires à celui de la présente étude. L'étude de Nagarajan [116] sur la transformation d'éthanol en butanol, dont les réactions sont proches de celles impliquées dans le procédé Lebedev et Ostromislensky (déshydrogénation, aldolisation, réduction, déshydratation), écarte un modèle de type Langmuir-Hinshelwood, considéré trop complexe à appliquer avec autant de réactions. Des lois d'ordre 1 ont été retenues (cf. équation (2-4)) et permettent de représenter de manière satisfaisante l'évolution des concentrations expérimentales en fonction de la température (cf. Figure 2-38). Un modèle basé sur des lois d'ordre peut donc être appliqué dans le cadre de l'effluent complexe de Nagarajan [116].

$$R_i = k_j C_{\text{réactif}} - k_m C_i \quad (2-4)$$

Avec i le composé étudié, j la réaction le produisant et m sa réaction de consommation.

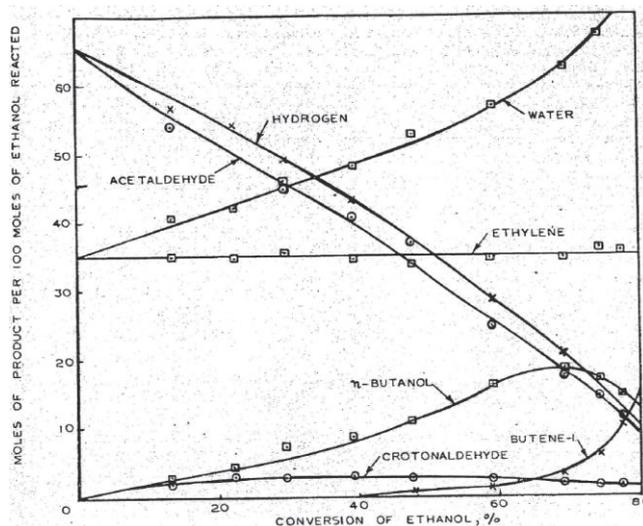


Figure 2-38 – Reproduction des produits principaux de la formation de butanol à partir d'EtOH à 330 °C (graphique issu de Nagarajan [116])

5.1.4 Conclusion

Parmi les rares modèles cinétiques proposés, seuls les modèles d'Inoue [113] et Jones [65] se situent dans des conditions similaires à celles de notre étude, en termes de température, pression, charge et catalyseur. La performance du modèle de type Langmuir-Hinshelwood d'Inoue [113] n'est cependant pas quantifiée. De plus, les mécanismes réactionnels sont encore sujets à débat dans la

littérature. Par ailleurs, aucune information n'est fournie concernant une éventuelle différenciation des sites réactionnels en fonction du type de réaction impliquée ou de la compétition d'adsorption des composés. Au vu des connaissances actuelles, il semble difficile d'avancer un mécanisme d'adsorption précis pour les réactions impliquées dans la synthèse du BD. Ainsi un modèle de type Langmuir-Hinshelwood ou Eley-Rideal ne sera pas appliqué dans l'immédiat. De même, le modèle semi-empirique de Jones [65] ne permet pas une utilisation en l'état des variables modélisées telles qu'elles sont proposées.

Comme suggéré par Naragajan [116], un modèle de type lois d'ordre a été élaboré, les modes d'adsorption des composés étant inconnus. **En se basant sur une même démarche, le premier modèle, développé à partir du schéma réactionnel SR1 sera donc, dans un premier temps, développé avec des lois d'ordre.**

5.2 Energies d'activation

Une seule énergie d'activation, celle de la transformation d'AcH en crotonaldéhyde, a été proposée pour un catalyseur $Ta_2O_5-SiO_2$. En se basant sur la loi d'Arrhenius, Inoue *et al.* [117] ont proposé une valeur de 44,8 kJ/mol. Cette valeur servira de référence et sera comparée à celle obtenue par le modèle dans cette étude.

Des énergies d'activation de formation d'éthylène et éther diéthylique ont été proposées par Legendre et Cornet [118] dans leur étude de l'oxydation d'EtOH sur Ta_5O_5 massique :

- Formation d'éthylène : 83,7 kJ/mol ;
- Formation de d'éther diéthylique : 87,9 kJ/mol.

Balandin *et al.* [119] obtiennent une valeur sensiblement similaire pour la déshydratation de l'isopropanol soit 99 kJ/mol, également sur Ta_5O_5 massique. Bien que le catalyseur soit différent, des mêmes ordres de grandeurs pour les énergies d'activation des différentes déshydratations mises en jeu devraient être obtenus sur $Ta_2O_5-SiO_2$.

6 Conclusion

Les différents chemins réactionnels de la littérature permettant d'expliquer la formation de BD ont été présentés dans ce chapitre. Parmi eux, deux voies paraissent les plus probables :

- la voie de Gorin-Jones : la plus communément acceptée dans la littérature, elle implique une réaction d'aldolisation et de crotonisation, suivie d'une réduction de type MPV pour finir par une déshydratation ;

Partie 2. Voies réactionnelles de la littérature

- la voie d'Inoue : sensiblement similaire, cette voie se différencie par l'ajout d'une réaction MPV intra-moléculaire entre les réactions d'aldolisation et de crotonisation modifiant les intermédiaires réactionnels.

Les voies de Prins et via le 1,3-butanediol ont été écartées.

Des voies expliquant de façon crédible la formation des principaux produits secondaires ont également été identifiées :

- composés carbonylés : par isomérisation des buténols ou réduction de la double liaison des composés carbonylés insaturés ;
- alcools saturés : par réduction des composés carbonylés saturés ou réduction de la double liaison des buténols ;
- esters et acides : par la réaction apparentée Aldol-Tishchenko.

Cette étude bibliographique met principalement en évidence le fait que la plupart des molécules oxygénées présentes dans l'effluent sont susceptibles de réagir via une des réactions présentées ci-dessus.

Peu de modèles cinétiques ont été proposés. Des mécanismes réactionnels tenant compte d'effets d'inhibition ont été suggérés, mais dont la validité peut être remise en cause : validité des hypothèses, comparaison avec l'expérience peu détaillée. Ainsi, un modèle réactionnel basé sur des lois d'ordre sera dans un premier temps élaboré. La précision d'un tel modèle, et sa capacité d'extrapolation, sera évaluée d'après l'écart entre les valeurs simulées et expérimentales, une erreur de 20 % sera tolérée pour les composés principaux et les ordres de grandeur et tendance des débits des composés en faible concentration devront correspondre à ceux des valeurs expérimentales.

Une stratégie de recherche a été développée, basée sur le couplage entre expérimentation et modélisation, afin de valider la pertinence des voies réactionnelles proposées, comme cela sera présenté dans la Partie 3.