

**Premier modèle**  
**cinétique**

## Table des matières de la partie 4

1	Introduction.....	115
2	Validation des étapes clés du schéma principal par des tests dédiés .....	116
2.1	Aldolisation/crotonisation.....	116
2.2	Réaction MPV .....	121
2.3	Conclusion .....	123
3	Constitution de la base de données expérimentale.....	124
3.1	Effet de température .....	125
3.2	Effet de charge.....	126
3.3	Effet de PPH.....	128
3.4	Conclusion .....	132
4	Paramètres cinétiques .....	134
4.1	Hypothèses .....	134
4.2	Estimation des paramètres cinétiques .....	135
5	Résultats et discussions .....	136
5.1	Effet de charge.....	136
5.1.1	Formation du butadiène.....	137
5.1.2	Formation des produits secondaires .....	143
5.2	Effet de température .....	148
5.2.1	Formation du butadiène.....	148
5.2.2	Formation des produits secondaires principaux.....	151
6	Conclusion .....	153



# 1 Introduction

L'étude bibliographique de la Partie 2 a permis d'établir un premier schéma réactionnel SR1 permettant d'expliquer la présence des principaux composés présents dans l'effluent (cf. Figure 2-35). Il doit maintenant être confronté à la réalité expérimentale.

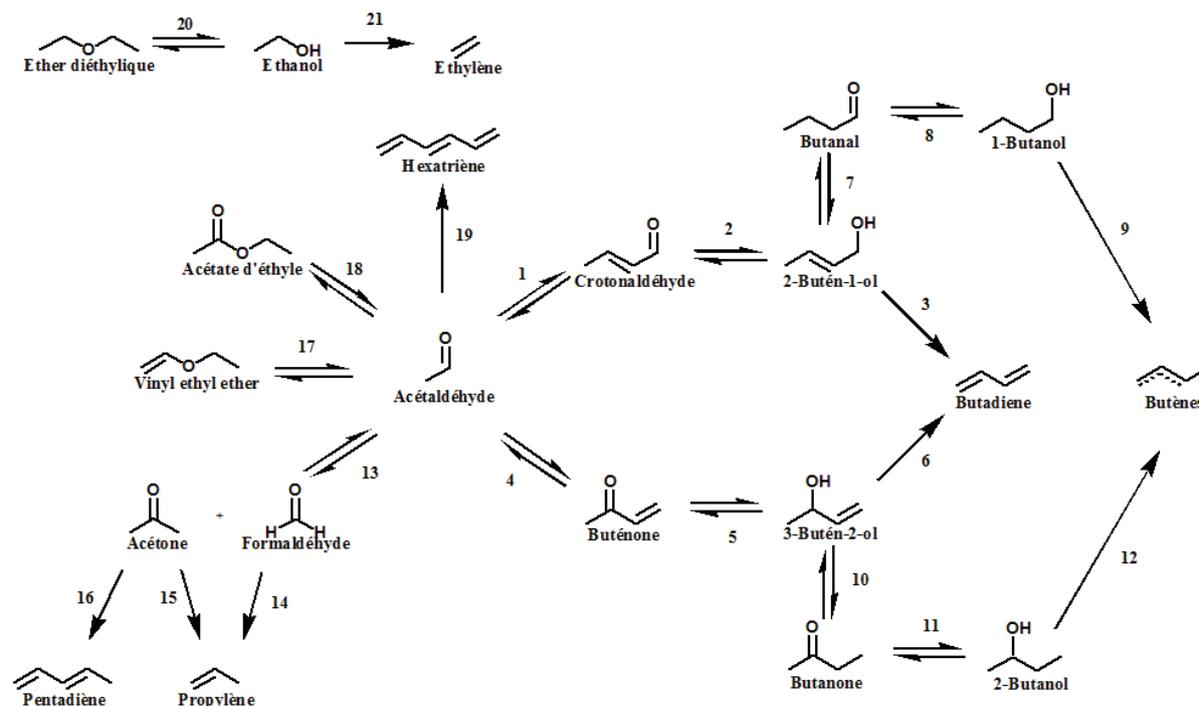


Figure 4-1 – Premier schéma réactionnel SR1

Voie de Gorin-Jones : 1 à 3

Voie d'Inoue : 4 à 6

- Réactions consommant de l'EtOH : 2, 5, 8, 11, 14 ( $\nu = -2$ ), 15, 16, 17 et 20
- Réactions consommant de l'AcH : 1, 4, 13, 17, 18 et 19
- Réactions produisant de l'AcH : 2, 5, 8, 11, 14 et 15
- Réactions produisant de l'eau : 1, 3, 4, 6, 9, 12, 14, 15, 16 ( $\nu = 2$ ), 17, 19 ( $\nu = 3$ ), 20 et 21

Dans un premier temps, des résultats expérimentaux seront présentés afin d'éprouver les hypothèses émises lors de la construction du schéma. Ensuite, les données expérimentales sont examinées, à travers l'analyse des rendements et sélectivités des différents composés d'intérêt. Les différentes étapes du développement du premier modèle cinétique seront ensuite explicitées ainsi que la stratégie d'estimation des paramètres cinétiques. Enfin, une partie sera dédiée à la confrontation des résultats de simulation et expérimentaux.

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 la Partie 3 – Paragraphe 3.4.3. De même, lorsqu'il sera fait mention de débit, il s'agira de débit massique carbone,

dont le calcul est présenté dans la Partie 3 – Paragraphe 3.4.2 et le terme PPH définira la somme des PPH des réactifs, soit la PPH totale.

## 2 Validation des étapes clés du schéma principal par des tests dédiés

Dans le premier schéma réactionnel SR1, la réversibilité de la réaction d'aldolisation/crotonisation est prise en compte, impliquant la possible réaction de réhydratation via la double liaison du crotonaldéhyde. De plus, la réduction du crotonaldéhyde est effectuée par une réduction MPV. Des expériences dédiées ont été réalisées afin de vérifier la justesse de ces hypothèses.

### 2.1 Aldolisation/crotonisation

La réaction d'aldolisation/crotonisation est une réaction critique dans le cadre de la formation de butadiène. En effet, Jones *et al.* [65] ainsi que Bhattacharyya et Sanyal [34] suggèrent qu'il s'agit de l'étape déterminante, respectivement sur Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO. Par ailleurs, Kvisle *et al.* [25] et Da Ros *et al.* [27], dans les conditions opératoires des procédés Lebedev et Ostromislensky sur catalyseur MgO-SiO<sub>2</sub>, indiquent que l'étape déterminante est la formation de composés C<sub>4</sub>, *i.e.* que l'aldolisation est l'étape limitante devant la crotonisation. Cette hypothèse est également formulée par des études sur les catalyseurs de type M/MO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> [23, 131] et hydroxyapatite [80, 132].

Le premier schéma réactionnel SR1 intègre l'hypothèse de la réversibilité de la réaction d'aldolisation/crotonisation. Une expérimentation dédiée a été consacrée à l'étude de l'aldolisation avec pour objectifs de mettre en évidence la rétro-aldolisation ainsi que la réaction MPV intramoléculaire faisant intervenir l'acétaldol et la 4-hydroxy-butanone comme intermédiaires réactionnels (cf. Figure 4-2).

## Partie 4. Premier modèle cinétique

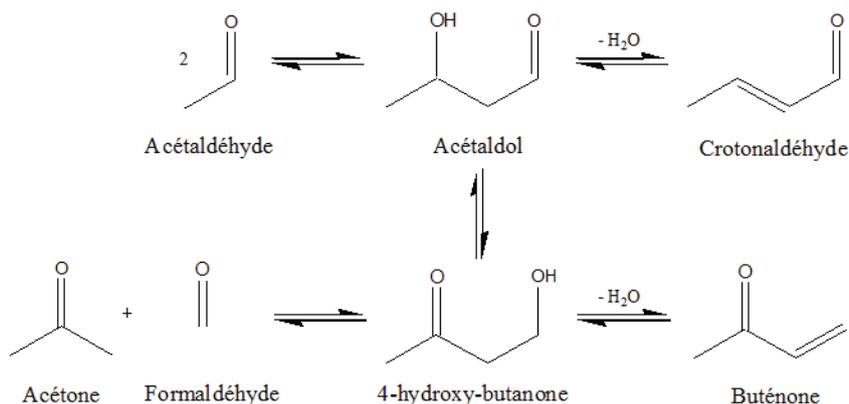


Figure 4-2 – Formation de crotonaldéhyde, buténone et acétone à partir d'AcH

Afin de favoriser la réaction de rétro-aldolisation, et la formation d'acétaldol, une charge composée de crotonaldéhyde en solution aqueuse (10 % massique) a été utilisée. L'expérience a été menée sous pression constante de 2,5 bara, à une température de 350°C et à faible pression partielle de crotonaldéhyde (ratio molaire crotonaldéhyde/N<sub>2</sub> = 3 %). La gamme de PPH s'étend de 0,5 à 16 g·g<sub>cata</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>.

Un exemple de chromatogramme obtenu à une PPH de 2 g·g<sub>cata</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> est présenté dans la Figure 4-3.

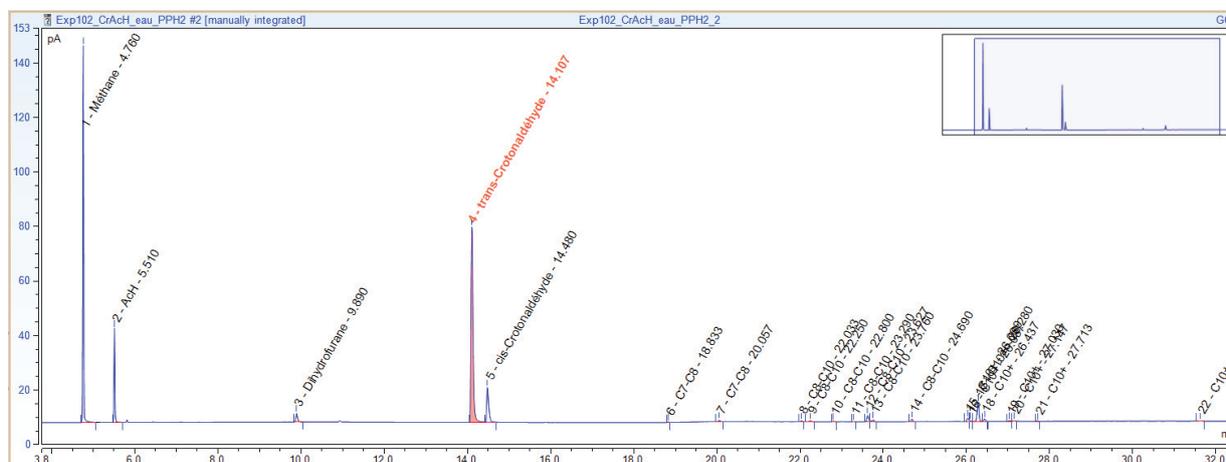
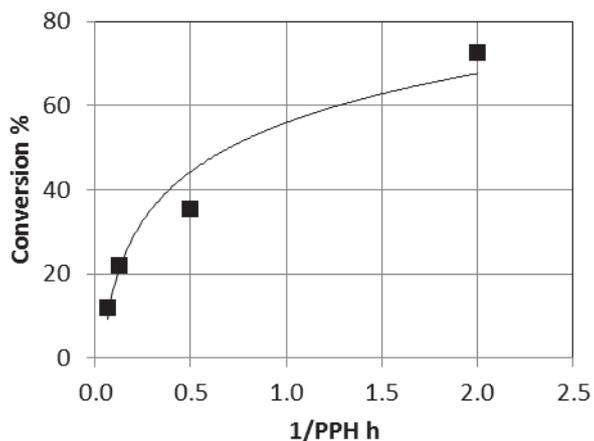


Figure 4-3 – Chromatogramme d'un test avec charge crotonaldéhyde/eau

L'évolution de la conversion du crotonaldéhyde, entre 12 % et 73 %, en fonction de la PPH est présentée dans la Figure 4-4.

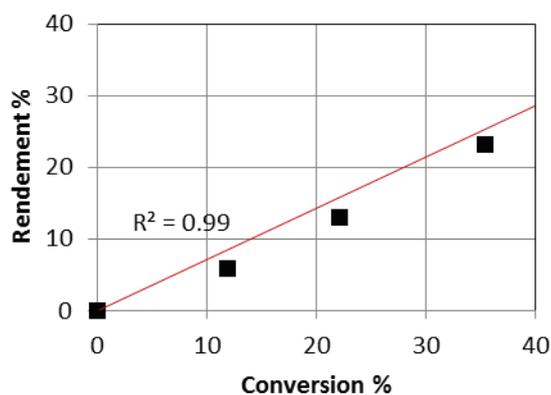
#### Partie 4. Premier modèle cinétique



**Figure 4-4 – Conversion du crotonaldéhyde**

Conversion du crotonaldéhyde (■). Les lignes servent à guider les yeux.

L'acétaldéhyde (AcH) est le produit majoritaire obtenu, confirmant la réversibilité de la réaction d'aldolisation/crotonisation. La linéarité de la courbe de tendance du rendement en fonction de la conversion indique qu'il s'agit d'un produit primaire (cf. Figure 4-5).



**Figure 4-5 – Rendement en AcH**

Rendement carbone en AcH (■) ; Courbe noire : courbe de tendance linéaire

Les produits lourds de type C6 et C8 oxygénés sont également observés en quantité significative (cf. Figure 4-6), issus respectivement de l'aldolisation d'un crotonaldéhyde et d'un AcH, et de l'aldolisation de deux crotonaldéhydes. Ces produits n'ayant pas été analysés en détail, ils ont été regroupés dans un ensemble appelé C6+. Il semble que ces composés participent également à la formation d'AcH car leur sélectivité décroît avec l'augmentation de la conversion du crotonaldéhyde. Cette tendance peut s'expliquer par la présence d'une réaction de rétro-aldolisation : les composés C6+, formés par aldolisation/crotonisation, pouvant partiellement se retransformer en C4 et C2.

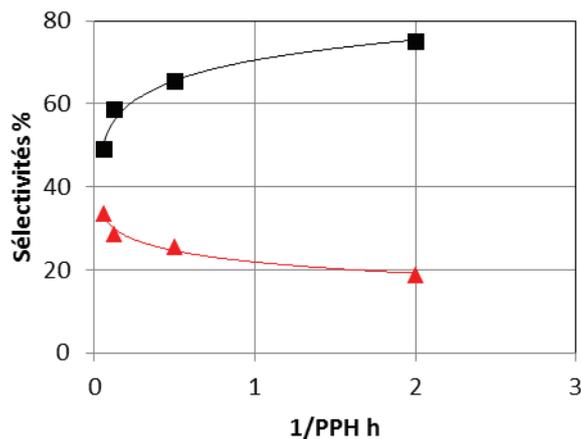


Figure 4-6 – Sélectivités de l'AcH et des produits lourds

Sélectivité en AcH (■) ; Sélectivité en produits C6+ (▲)

La buténone et les produits C3 et C5, marqueurs de la mise en œuvre de la voie d'Inoue, sont observés en faible quantité, la somme des sélectivités de ces composés n'excédant pas les 1%, et ce quelle que soit la PPH. Etant donné les faibles quantités obtenues, ce résultat ne permet ni de confirmer ni d'infirmer la présence de la voie d'Inoue au sein du schéma réactionnel SR1, mais il souligne que cette voie n'est pas favorisée dans ces conditions opératoires face à la réaction de rétro-aldolisation.

Comme dans le cadre des tests de synthèse du butadiène, l'acétaldol n'a pas été observé dans l'effluent, ce qui confirme son absence en phase gaz. L'acétaldol, nécessaire composé intermédiaire au sein du schéma réactionnel SR1, serait un composé restant adsorbé sur le catalyseur. Par analogie avec le mécanisme d'aldolisation proposé par Palagin [85], un mécanisme réactionnel pour l'aldolisation de l'AcH sur  $Ta_2O_5-SiO_2$  est proposé en Figure 2-2.

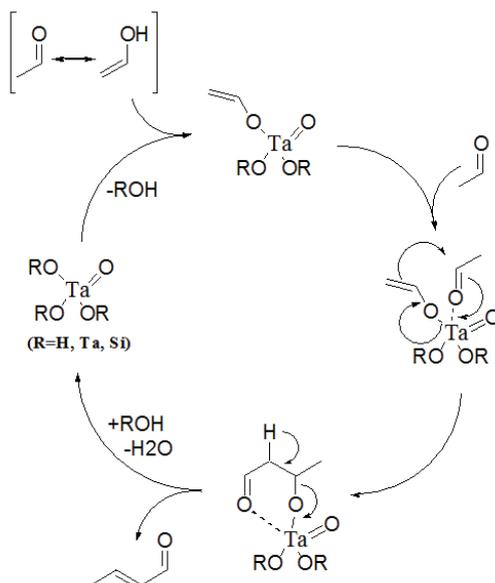


Figure 4-7 – Mécanisme supposé de la réaction d'aldolisation/crotonisation

Ce mécanisme est en accord avec le premier schéma réactionnel SR1 (cf. Figure 2-35), ne considérant que des composés phase gaz sans présence de l'intermédiaire réactionnel acétaldol. De plus, ce cycle étant réversible, le crotonaldéhyde peut être réabsorbé pour reformer de l'acétaldéhyde.

Il est à noter qu'aucune trace d'acétate d'éthyle n'a été détectée. Deux voies avaient été supposées pour sa formation : la voie de Tishchenko et la voie d'oxydation d'un hémiacétal. Cette dernière voie nécessite la présence d'un alcool en tant qu'agent réducteur. Il peut être admis suite à cette expérience que la voie de Tishchenko n'est pas mise en jeu puisque l'AcH seul ne permet pas la production d'acétate d'éthyle. La voie d'oxydation d'un hémiacétal, nécessitant un alcool (absent pour ce test dédié), sera donc considérée comme la voie de référence pour expliquer la formation de l'acétate d'éthyle (cf. Figure 2-30).

Ainsi, via l'expérience et l'analyse qui en découle, il a été démontré que la réaction d'aldolisation était réversible et que l'acétate d'éthyle n'était pas formé par la réaction de Tishchenko. En revanche, le passage vers la voie d'Inoue n'a pas pu être clairement mis en évidence.

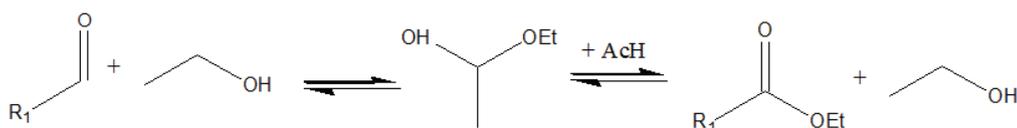


Figure 4-8 – Formation d'ester via un hémiacétal

## 2.2 Réaction MPV

Afin de vérifier la pertinence de la proposition d'une réduction MPV des composés carbonylés, une expérience dédiée succincte a été mise en place. Cette réaction met en jeu du butanol et de l'acétone en tant que réactifs. Ces choix de réactifs ont été faits afin d'éviter d'entrer dans le schéma de production du butadiène, induisant la présence de nombreux produits. Le 2-butanol devrait se transformer soit en butènes par déshydratation soit en butanone par oxydation. Ce dernier est susceptible de former des C8+ par aldolisation. Quant à l'acétone, elle ne peut former directement de C4.

L'expérience se déroule sous pression constante de 2,5 bara et 350 °C. Le ratio massique 2-butanol/acétone est de 1,3. Le ratio molaire 2-butanol/N<sub>2</sub> est fixé à 4 % afin de limiter l'importance des réactions d'aldolisation qui viendraient complexifier l'analyse du système (nécessité d'identifier l'origine des produits (C4+C4, C3+C3, C4+C3, etc.). Une PPH de 12 g·g<sub>cata</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> pour le 2-butanol est utilisée.

Un exemple de chromatogramme est présenté dans la Figure 4-9. Tous les composés au-delà de 13 min sont considérés comme des composés lourds (C6+).

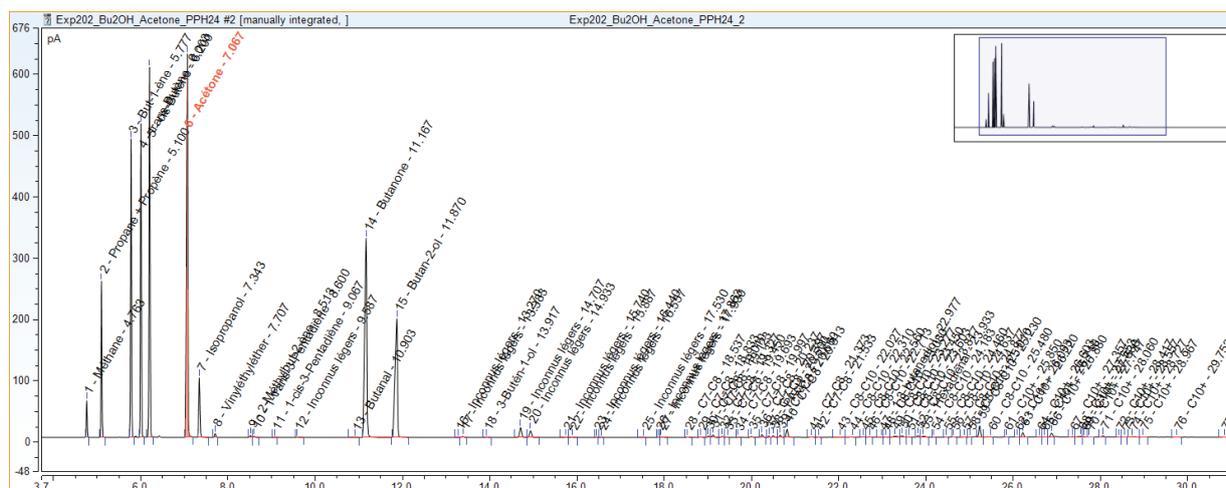
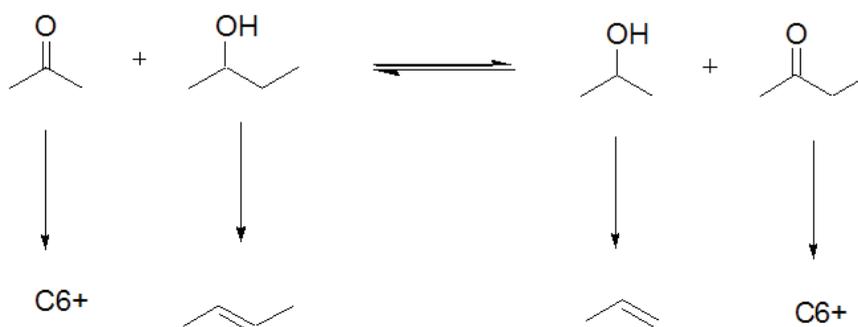


Figure 4-9 – Chromatogramme d'un test avec charge 2-butanol/acétone

Dans de telles conditions, les conversions en 2-butanol et acétone sont respectivement de 91 % et 30 %. La sélectivité des composés est donnée dans le Tableau 4-1. Parmi les produits obtenus, les butènes sont issus de la déshydratation du 2-butanol. La butanone est issue de l'oxydation du 2-butanol par la réaction MPV. Le composé C3 majoritaire est le propylène (10 %), oléfine issue de la déshydratation de l'isopropanol (4 %), lui-même issu de la réduction de l'acétone par la réaction MPV. La présence de ces différents composés atteste donc d'une réduction de type MPV, responsable de la formation des composés carbonylés (cf. Figure 4-10).

**Tableau 4-1 – Sélectivités pour l'expérience sur la réaction MPV (en %)**

Propylène	Isopropanol	1-butène	2-butènes	Butanone	C6+
10	4	14	31	22	19

**Figure 4-10 – Présence des composés issus de la réaction MPV**

Une expérience impliquant du 2-butanol uniquement en tant que réactif a été réalisée dans des conditions similaires (même température, pression partielle et PPH). Dans de telles conditions, la conversion en 2-butanol est de 96 %. Les produits obtenus sont des butènes issus de la déshydratation. La conversion est sensiblement similaire à la conversion en présence d'acétone. La production de butènes est pourtant bien moindre lors d'ajout d'acétone. Les réactions MPV et de déshydratation sont donc en concurrence et les vitesses de ces réactions sont du même ordre de grandeur. L'hypothèse souvent formulée [34, 53, 65] que la réaction de déshydratation est une réaction très rapide devant les réactions d'aldolisation/crotonisation et MPV n'est donc pas pertinente.

Un mécanisme, basé sur celui proposé par Komanoya *et al.* [133], a été développé afin d'expliquer la réaction MPV (cf. Figure 4-11).

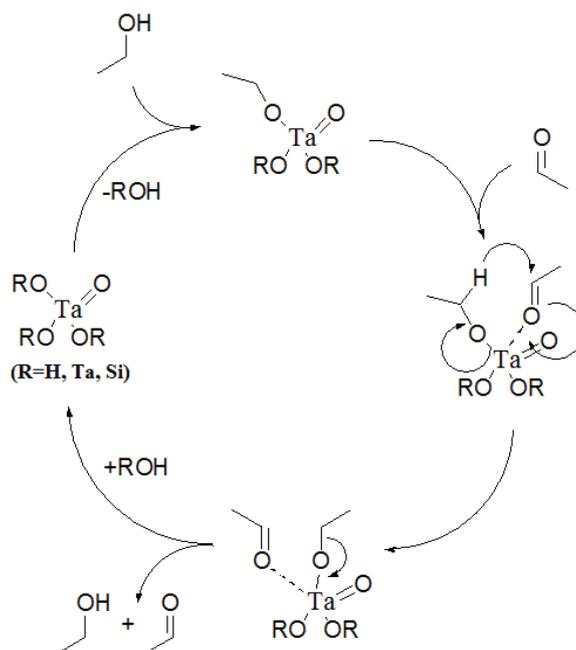


Figure 4-11 – Mécanisme proposé pour la réaction MPV

La réaction MPV apparaît ainsi comme étant une réaction participant à la formation du butadiène. De plus, son étude a montré que la réaction de déshydratation ne peut pas être négligée.

## 2.3 Conclusion

Les réactions d'aldolisation/crotonisation et MPV, réactions fondamentales de la formation du butadiène, ont été étudiées séparément afin de mettre en évidence leurs rôles dans ladite synthèse.

L'aldolisation/crotonisation est une réaction se déroulant entièrement en phase adsorbée, expliquant l'absence d'acétaldol dans l'effluent. Un mécanisme réactionnel réversible a été proposé pour cette transformation. La réaction de transformation de l'AcH ne fera donc pas apparaître l'acétaldol, le modèle ne tenant que des composés présents en phase gaz. L'étude de l'aldolisation/crotonisation a également fait apparaître que la formation d'acétate d'éthyle ne peut s'expliquer via la réaction Tishchenko mais par la réaction d'oxydation de l'hémiacétal.

La réaction MPV explique la réduction des composés carbonylés à partir d'alcools. L'étude de cette réaction, pour laquelle un mécanisme a été proposé, a démontré que la réaction de déshydratation ne peut être considérée comme nettement plus rapide et doit donc être implémenté dans le modèle cinétique.

Le modèle cinétique consistera donc à estimer les vitesses des réactions d'aldolisation/crotonisation, MPV et de déshydratation. La cohérence du schéma réactionnel SR1 va

désormais être étudiée via le prisme de la base de données expérimentale de la formation de butadiène dans différentes conditions opératoires.

### 3 Constitution de la base de données expérimentale

La base de données expérimentale a été constituée grâce aux tests réalisés sur l'équipement EHD. Les conditions opératoires sont données dans la Partie 3 – Paragraphe 3.4.1 (cf. Figure 3-12).

Exp1	Exp2	Exp3
P : 3 bara <b>EtOH/AcH : 2,5</b> %wpds <sub>water</sub> : 18 % PPH : 1,1 à 8 h <sup>-1</sup>	P : 3 bara <b>EtOH/AcH : 3,6</b> %wpds <sub>water</sub> : 18 % PPH : 1,1 à 8 h <sup>-1</sup>	P : 3 bara <b>EtOH/AcH : 7</b> %wpds <sub>water</sub> : 18 % PPH : 1,1 à 8 h <sup>-1</sup>
		

Figure 4-12 – Conditions opératoires des tests EHD

La gamme de température a été choisie pour encadrer la température de 350 °C, température considérée comme optimale dans différentes études [55, 65, 67]. La pression a été fixée à 3 bara suite à des tests préliminaires. Enfin, des gammes de PPH et de ratios massiques EtOH/AcH de 2,5 à 7 ont été choisies pour obtenir une gamme étendue de conversions et sélectivités.

Les tests ont été considérés comme fiables lorsque les bilans massiques étaient compris entre 95 et 105 %.

N.B. : Le bilan massique de l'exp3 à PPH 8,1 g·g<sub>cata</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> et 340 °C étant de 122 % et celui de l'exp1 à PPH 2,7 g·g<sub>cata</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> et 370 °C de 91 %, ces expériences sont écartées de la base de données et ne seront pas commentées.

### 3.1 Effet de température

L'impact de la température sur les conversions des réactifs, le rendement et la sélectivité en butadiène est présenté dans la Figure 4-13. Le ratio massique EtOH/AcH est fixé à 3,6 pour toutes les figures de ce paragraphe 3.1.

La conversion en AcH n'est que peu affectée par la température, révélant un manque de sensibilité quant aux réactions consommant majoritairement l'AcH. Néanmoins, le rendement en butadiène (BD) varie de près 8 points au maximum entre 320 et 370 au maximum (PPH 1,1  $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ). De plus, la sélectivité en BD varie au maximum d'environ 12 % pour les différentes températures à PPH fixe. De plus, les tendances des courbes selon la PPH sont différentes, indiquant une sensibilité du système quant à la température.

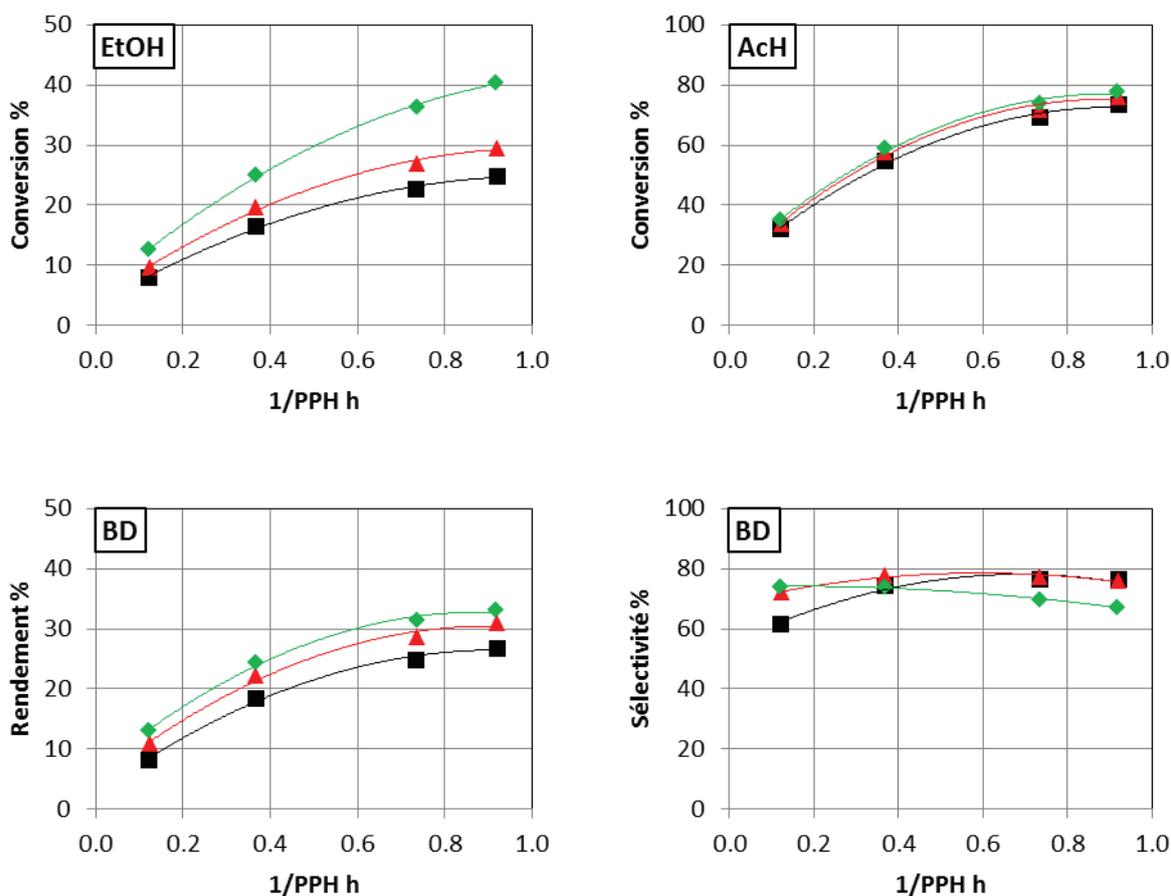


Figure 4-13 – Conversions d'EtOH et AcH et sélectivité en butadiène selon la température

320 °C (■) ; 340 °C (▲) ; 370 °C (◆)

La conversion de l'éthanol (EtOH) augmente avec la température. Cette variation de conversion de l'EtOH est accompagnée d'une augmentation de la sélectivité d'éthylène et, dans une

moindre mesure, de celle de l'éther diéthylique (cf. Figure 4-14). L'augmentation de température stimule donc la déshydratation de l'EtOH au détriment d'autres réactions impliquant l'EtOH en tant que réactif, ce qui laisse supposer que la réaction de formation d'éthylène a une énergie d'activation supérieure aux autres réactions considérées.

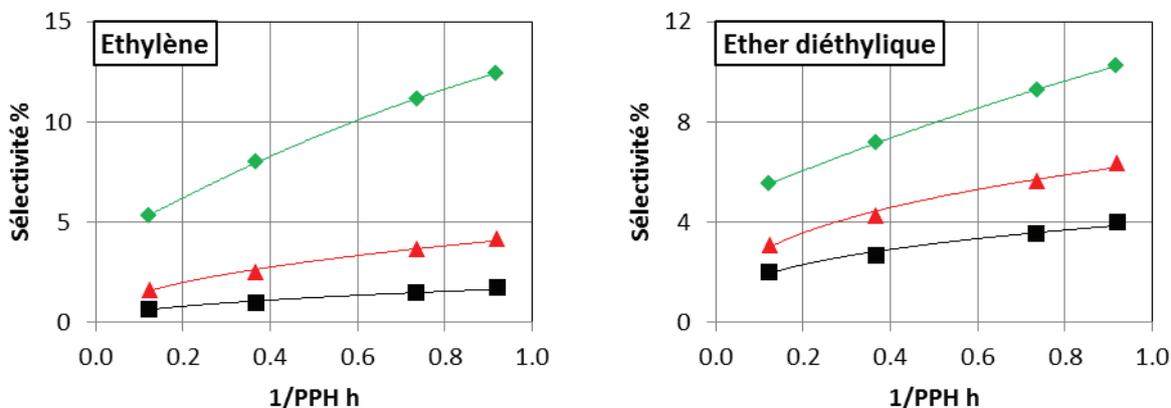


Figure 4-14 – Sélectivités de l'éthylène et de l'éther diéthylique selon la température  
320 °C (■) ; 340 °C (▲) ; 370 °C (◆)

### 3.2 Effet de charge

L'impact du ratio EtOH/AcH sur les conversions des réactifs, le rendement et la sélectivité en butadiène est présenté dans la Figure 4-15. La température est fixée à 340 °C pour toutes les figures de ce paragraphe 3.2.

N.B. : Dans ce paragraphe 3.2 uniquement, il sera systématiquement spécifié lorsque le discours portera sur la PPH totale ( $PPH_{totale}$ ) ou sur celle d'un réactif en particulier ( $PPH_{réactif}$ ) par distinction avec le reste de ce rapport où le terme PPH désigne systématiquement la PPH totale.

Les conversions des réactifs ont donc été tracées en fonction des  $PPH_{réactif}$ , paramètre évoluant en fonction de la charge. Il peut être constaté que la variation de charge influe fortement sur ces conversions, celle de l'EtOH notamment diminue de 20 points entre les ratios 2,5 et 7. De même, le rendement de BD diminue considérablement avec l'augmentation du ratio. La sélectivité en BD diminue également mais dans une moindre mesure que le rendement.

L'existence d'un palier pour la conversion d'AcH est cohérente avec la réversibilité de sa transformation, comme cela a été proposé dans le cadre de la réaction d'aldolisation.

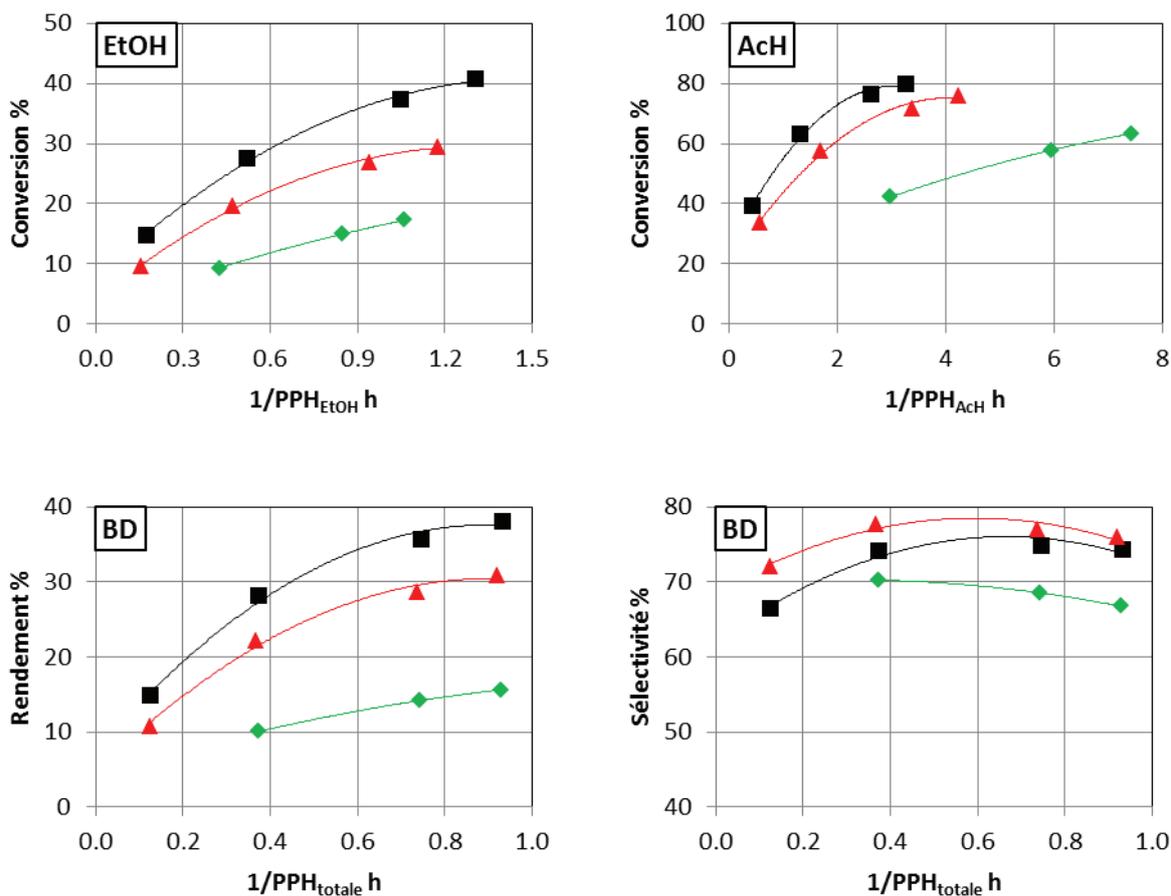


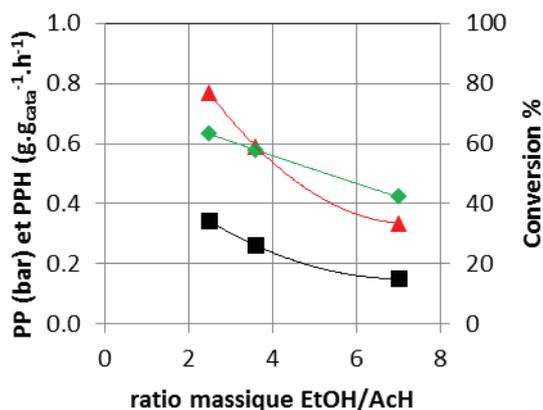
Figure 4-15 – Conversions d'EtOH et AcH, rendement et sélectivité en butadiène selon la charge

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

Avec l'augmentation du ratio EtOH/AcH, la conversion et la pression partielle en AcH diminuent, pour une température donnée. Ce phénomène est illustré dans la Figure 4-16.

L'effet de la pression partielle est ici plus important que l'effet de  $PPH_{AcH}$  dont l'augmentation n'entraîne pas la diminution de la conversion. Un tel phénomène s'observe pour des réactions présentant un ordre supérieur à 1. Les réactions de condensation, comme l'aldolisation/crotonisation, étant d'ordre 2, il peut donc être conclu que la réaction d'aldolisation/crotonisation prend effectivement part à la formation du butadiène.

L'effet de charge influe donc sur le comportement des réactions mises en jeu, induisant la nécessité de vérifier la capacité d'extrapolation du modèle pour différentes conditions opératoires.



**Figure 4-16 – Pression partielle, PPH et conversion d’AcH selon la charge à  $PPH_{totale} 2,7 \text{ g} \cdot \text{g}_{cata}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$**   
Pression partielle (■), PPH (▲), Conversion (◆)

Les données retranscrites dans cette Figure 4-16 sont celles à une  $PPH_{totale}$  de  $2,7 \text{ g} \cdot \text{g}_{cata}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . Les tendances présentées sont vraies pour toutes les  $PPH_{totales}$ .

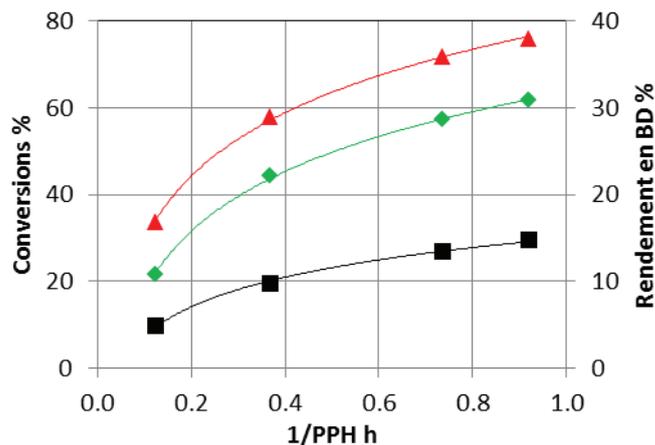
### 3.3 Effet de PPH

Enfin l’étude de l’effet de la PPH a été réalisée sur différents composés de l’effluent. L’évolution des conversions de l’EtOH et de l’AcH et du rendement en butadiène en fonction de l’inverse de la PPH est ainsi représentée dans la Figure 4-17. La température est fixée à  $340 \text{ }^\circ\text{C}$  et le ratio massique EtOH/AcH à 3,6 pour toutes les figures de ce paragraphe 3.3.

N.B. : Dans ce paragraphe 3.3 uniquement, le terme « produit primaire » correspond à un produit directement issu d’un autre composé, le « produit secondaire » étant le produit directement issu du produit primaire. A ne pas confondre avec le terme « produit secondaire » dans l’acception produit non-désiré, comme utilisé dans le reste de ce rapport.

La courbe de rendement du butadiène est en accord avec la représentation d’un produit fini dans ces conditions opératoires car le rendement croît continuellement et ne laisse pas apparaître clairement une éventuelle transformation de butadiène. Les réactions de consommation/disparition du butadiène seront donc considérées comme négligeables.

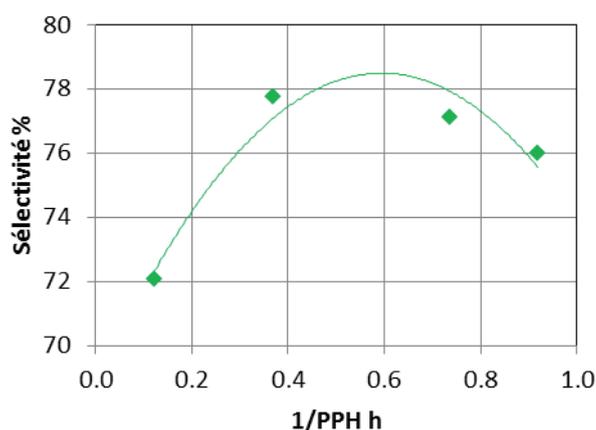
#### Partie 4. Premier modèle cinétique



**Figure 4-17 – Conversions d'EtOH et AcH et rendement en butadiène**

Conversions d'EtOH (■) et d'AcH (▲) ; Rendement du butadiène (◆)

La sélectivité du butadiène en fonction de l'inverse de la PPH est en forme de cloche (cf. Figure 4-18). Ce graphique suggère que, au-delà de l'optimum de sélectivité en butadiène, une augmentation du temps de séjour est en faveur de voies concurrentes à la production de BD. L'écart entre les vitesses de formation de certains produits parallèles et celle de formation du butadiène tend donc à se réduire à partir d'un certain seuil de conversion. La réduction de la vitesse de condensation de l'AcH due à sa réversibilité peut notamment expliquer la diminution de vitesse de formation du butadiène. Pour un ratio 3,6 et à 340 °C, ce seuil de conversion de l'EtOH se situe vers 54 % pour l'éthanol et 68% pour l'AcH.



**Figure 4-18 – Sélectivité en butadiène**

Sélectivité en butadiène (◆)

La Figure 4-19 présente le rendement des composés supposés intermédiaires en fonction de l'inverse de la PPH. Ces composés sont :

#### Partie 4. Premier modèle cinétique

- Pour la voie de Gorin-Jones : le crotonaldéhyde et le 2-butén-1-ol ;
- Pour la voie d'Inoue : la buténone et le 3-butén-2-ol.

Les rendements des composés présentés dans la Figure 4-19 diminuent avec la conversion. Ce comportement est cohérent pour des produits intermédiaires, comme proposé dans le schéma réactionnel SR1. Il est à noter que seule la phase de décroissance du rendement de ces composés est mise en évidence, traduisant une formation très rapide de ces composés dans ces conditions opératoires. Il est impossible de se placer dans des conditions expérimentales permettant d'atteindre une conversion suffisamment faible pour observer la phase de croissance de ces composés. Ainsi, les courbes de rendement en fonction de la conversion, caractéristiques de la mise en évidence de produits primaires et secondaires n'ont pas pu être obtenues.

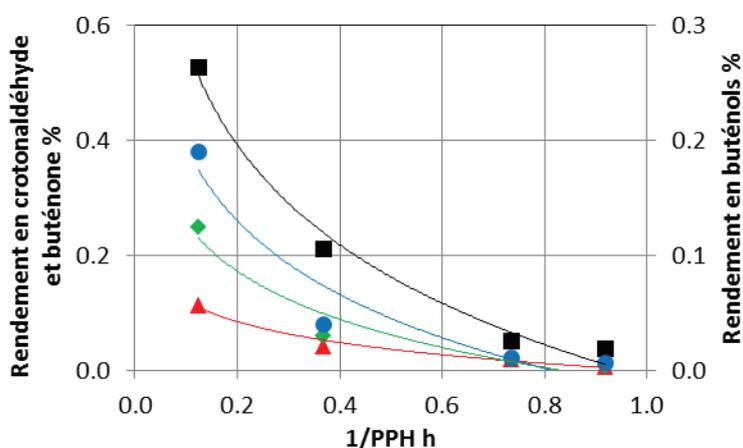


Figure 4-19 – Rendement des composés supposés intermédiaires

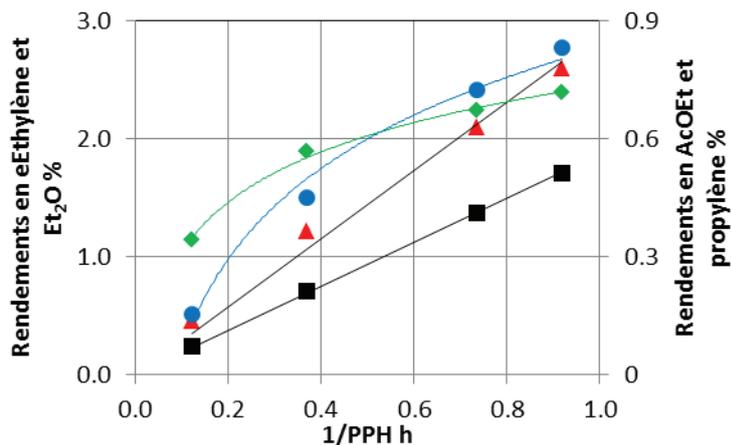
Rendements en crotonaldéhyde (■), buténone (▲), 2-butén-1-ol (◆) et 3-butén-2-ol (●)

Les rendements des composés non-désirés majoritaires sont exposés dans la Figure 4-20. L'éther diéthylique et l'éthylène sont formés respectivement par les réactions 19 et 20 du schéma réactionnel SR1. Le propylène est issu des réactions 14 et 15 et l'acétate d'éthyle de la réaction 17.

Les courbes de tendance de l'éthylène et de l'éther diéthylique sont linéaires. Ceci traduit le comportement de produits primaires ce qui s'accorde avec l'hypothèse de formation via respectivement des réactions de déshydratation de l'EtOH et de condensation sur lui-même.

A l'instar du butadiène, les courbes de rendement de l'acétate d'éthyle et du propylène apparaissent comme des composés terminaux dans ces conditions opératoires.

#### Partie 4. Premier modèle cinétique

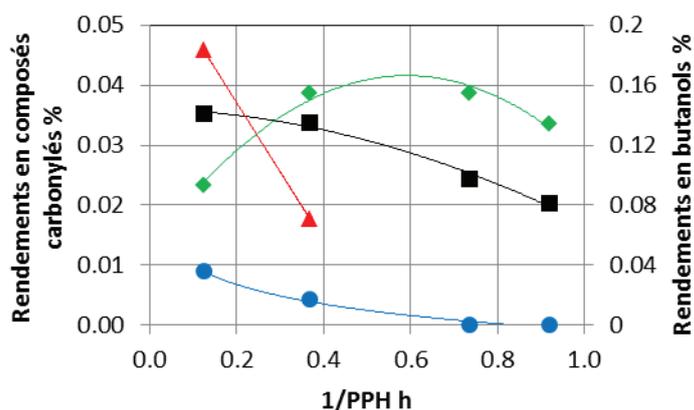


**Figure 4-20 – Rendement des composés secondaires non-désirés**

Rendements en éthylène (■), éther diéthylique (▲), AcOEt (◆) et propylène (●)

Les composés oxygénés menant à la formation des butènes sont présentés dans la Figure 4-21. Deux voies participent à cette formation : la voie butanal/1-butanol et la voie butanone/2-butanol.

Les composés carbonylés et le 2-butanol sont ostensiblement consommés dans ces conditions opératoires, confirmant que ce sont des produits intermédiaires. Le 1-butanol est en revanche accumulé jusqu'à atteindre un optimum. A des PPH inversées de 0,1 et 0,4 h, les débits du butanal et du butanone sont du même ordre de grandeur et ont donc des voies de productions similaires. Cependant, sur cette gamme de conversion, le rendement en 1-butanol continue de croître alors que le rendement en 2-butanol présente une décroissance monotone, impliquant des vitesses de réaction (formation et/ou consommation) différentes.



**Figure 4-21 – Rendement des composés oxygénés des voies butènes**

Rendements en butanal (■), butanone (▲), 1-butanol (◆) et 2-butanol (●)

N.B. : les débits de la butanone aux plus fortes PPH ont été écartés car la précision de la méthode d'analyse dans cette zone était insuffisante pour fournir une donnée fiable.

## Partie 4. Premier modèle cinétique

Les butènes, C5 et C6+ sont présentés dans la Figure 4-22. Les C5 sont des dioléfines, et les C6+ englobent tous les composés présentant six carbones ou plus, qu'ils soient oxygénés ou non.

Les courbes des hydrocarbures représentent bien une accumulation, aucune consommation n'apparaît clairement.

La courbe des C6+ présente un comportement similaire. Les composés C6+ sont des composés, oxygénés ou non, issus de la condensation d'AcH sur des carbonyles C4 qui sont ensuite susceptibles de réagir via les autres réactions (MPV, déshydratation, isomérisation). Les composés C6+ carbonyles et insaturés peuvent subir un rétro-aldolisation à l'instar de crotonaldéhyde. Néanmoins, l'accumulation observée amènera à négliger une éventuelle formation de C4 à partir de C6+, ces derniers ayant un comportement proche d'hydrocarbures.

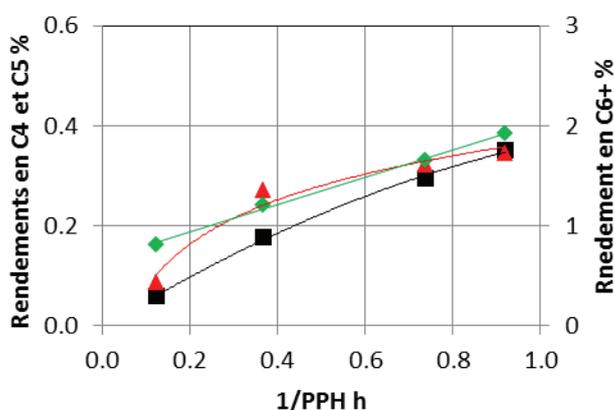


Figure 4-22 – Rendement des C4/C5/C6+  
Rendements en butènes (■), C5 (▲) et C6+ (◆)

Les résultats présentés ci-dessus sont présentés sous forme de tableaux dans l'Annexe 5.

### 3.4 Conclusion

L'étude des données expérimentales a permis de mettre en avant la sensibilité de l'effluent aux conditions opératoires.

L'exp2 (ratio EtOH/AcH de 3,6 ; pression de 2,5 bara) à 340 °C, incluant l'optimum de sélectivité en BD, est une expérience pivot autour de laquelle des gammes de température, de charge et de PPH ont été appliquées afin de mettre en évidence leur impact sur l'effluent.

## Partie 4. Premier modèle cinétique

Il a également été mis en évidence que les hydrocarbures, l'acétate d'éthyle et l'éther diéthylique se comportent comme des produits terminaux alors que les composés carbonylés ou alcools sont des produits intermédiaires, donc susceptibles de réagir.

Le schéma réactionnel SR1 (cf. Figure 4-23) paraissant cohérent vis-à-vis de la base de données expérimentale, une stratégie d'estimation des paramètres peut être élaborée.

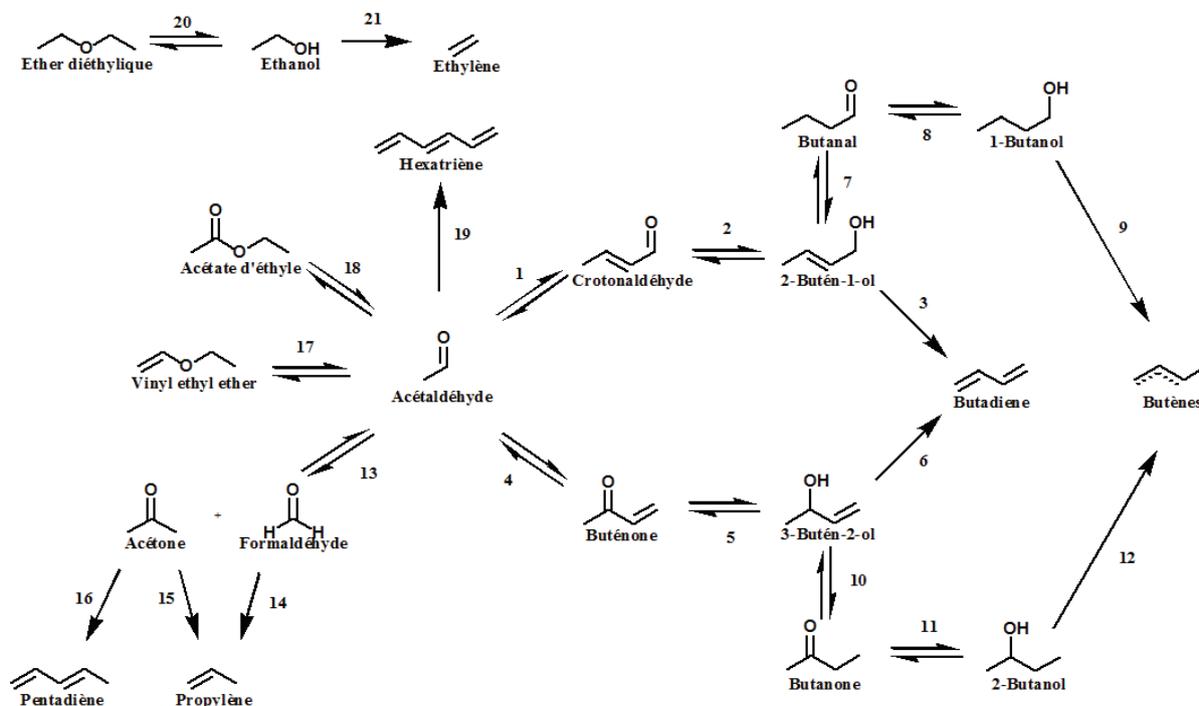


Figure 4-23 – Premier schéma réactionnel SR1

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 ( $\nu = -2$ ), 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 ( $\nu = 2$ ), 17, 19 ( $\nu = 3$ ), 20 et 21

## 4 Paramètres cinétiques

Les paramètres cinétiques à estimer pour le développement d'un modèle cinétique sont les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation. En raison de la complexité du schéma réactionnel SR1 élaboré, une stratégie pour l'estimation de ces paramètres a dû être développée.

### 4.1 Hypothèses

La première hypothèse formulée concerne la réduction MPV, réduction d'un composé carbonylé par un alcool. L'alcool impliqué dans les réactions MPV du schéma réactionnel SR1 est supposé être systématiquement l'EtOH, composé largement majoritaire dans l'effluent. En effet, à conversion maximum soit 51 % (Exp1, ratio EtOH/AcH 2,5, PPH de  $1,1 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ), il représente 33 % de la masse carbone de l'effluent. A conversion la plus faible soit 3,3 % (Exp3, ratio EtOH/AcH 7, PPH de  $8,1 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ), l'EtOH représente plus de 80 % de la masse carbone de l'effluent. A contrario, tous les autres alcools cumulés n'atteignent jamais 1,5 % de la masse carbone de l'effluent. L'EtOH est donc l'alcool impliqué pour les réductions MPV, l'AcH est le composé carbonylé correspondant.

Deuxièmement, les composés C6+ n'ayant été analysés en détail, ils seront symbolisés par l'hexatriène, issu de la polycondensation et réduction d'AcH. Ces composés C6+ sont des composés oxygénés ou non, dont le comportement est similaire à celui d'hydrocarbures. La formation d'hexatriène dans le modèle via une réaction irréversible illustre ce comportement.

Enfin, les paramètres cinétiques ont fait l'objet de regroupements. Toutes les réactions faisant appel à un même type de réactivité possèdent des constantes cinétiques identiques (facteurs pré-exponentiels et énergies d'activation). Comme illustrées dans le schéma réactionnel SR1 de la Figure 4-24, toutes les réductions MPV (réactions 3) ont les mêmes paramètres cinétiques. Il en va de même pour la déshydratation des alcools C4 (réaction I) ainsi que l'isomérisation (réaction 4) des buténols.

Les transformations de l'AcH en crotonaldéhyde et buténone, ne peuvent être regroupées car la formation de la buténone implique une réaction d'oxydo-réduction intermédiaire et non-présente dans la voie de formation du crotonaldéhyde.

Les formations d'hydrocarbures (butènes exceptés) n'ont pas non plus été regroupées car les réactions nécessaires à la formation des C3, des C5 et de l'hexatriène impliquent des réactifs et produits de natures trop différentes.

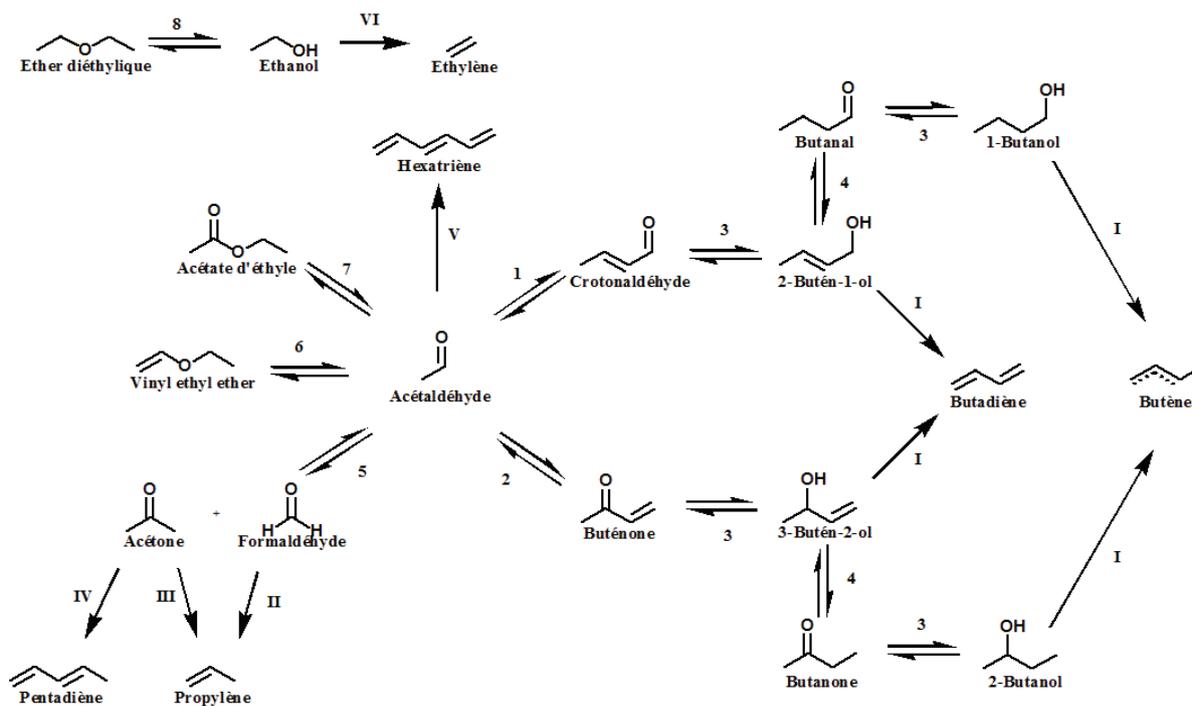


Figure 4-24 – Schéma réactionnel SR1 avec regroupement des réactions

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : hydrocarbures

Réactifs impliqués :

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

Produits impliqués :

- AcH : 3 et III
- Eau : 1, 2, 5, 7, 8, I, II, III, IV (v = 2), V (v = 3) et VI

## 4.2 Estimation des paramètres cinétiques

Au total, vingt-six paramètres cinétiques doivent être estimés, soit treize facteurs pré-exponentiels et autant d'énergies d'activation.

L'estimation des paramètres a été d'abord réalisée manuellement afin d'approcher les tendances de production des composés pour un ratio EtOH/AcH de 3,6. Les facteurs pré-exponentiels ont été estimés à 340 °C, température de référence à laquelle les énergies d'activation n'ont pas d'influence. Ces dernières ont été ensuite estimées pour un intervalle de température de 320 à 370 °C, au même ratio. L'optimiseur a été utilisé dans un second temps afin d'affiner l'estimation des paramètres aux mêmes ratios et températures.

L'optimisation 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 en phase de validation. La PPH maximale ( $8 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) a été choisie pour l'estimation des paramètres et non pour éprouver le modèle car cela

permettait de se placer dans les conditions dans lesquelles les intermédiaires réactionnels étaient à des concentrations plus élevées, accentuant leur impact sur les réactions dans lesquelles ils sont impliqués.

L'estimation paramétrique est réalisée afin que le modèle soit le plus performant sur la production des composés présents dans la voie de formation du butadiène, au détriment des composés secondaires. Ainsi, pour les réactions regroupées, les composés observés pour l'optimisation, *i.e.* les composés utilisés comme référence pour le calage des paramètres cinétiques, étaient les composés directement impliqués dans la formation du butadiène. Par exemple, un seul type de déshydratation a été considéré pour les buténols, menant au butadiène, et les butanols, menant aux butènes. L'optimisation a été réalisée de façon à faire correspondre au mieux les débits numériques et expérimentaux des buténols et du butadiène.

Le modèle a également été extrapolé aux ratios EtOH/AcH de 7 et 2,5 (Exp1 et Exp3 respectivement). Seules trois PPH sont représentées au ratio 7 à 340 °C et 370 °C, la PPH 8  $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  ayant été écartée (cf. Paragraphe 3).

La confrontation entre les résultats expérimentaux et simulés est présentée et discutée dans le paragraphe suivant.

## 5 Résultats et discussions

Une première analyse à 340 °C est présentée. La validité de l'estimation des facteurs pré-exponentiels est discutée via les effets de charge notamment, *i.e.* les ratios EtOH/AcH. Les estimations des facteurs pré-exponentiels seront présentées dans un premier temps. La performance du modèle obtenu à 340 °C sera discutée via les diagrammes de parité et les courbes de production des différents composés. Les énergies d'activation seront ensuite exposées et leur pertinence discutée en fonction des simulations réalisées à différentes températures.

### 5.1 Effet de charge

Les facteurs pré-exponentiels estimés lors du calage des paramètres du premier modèle cinétique à une température de 340 °C sont donnés dans le Tableau 4-2. Ces paramètres sont estimés à un ratio EtOH/AcH 3,6 et prédit à des ratios 2,5 et 7.

**Tableau 4-2 – Facteurs pré-exponentiels du premier modèle cinétique estimés à 340 °C et un ratio EtOH/AcH de 3,6**

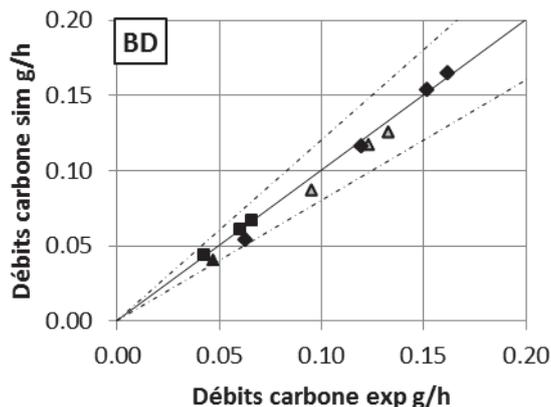
Réactions	Type de réaction	$k^o \times 10^3$	unité
1	<i>Aldolisation/crotonisation</i>	0,25	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
2	<i>Aldolisation + intra-MPV</i>	$4,4 \times 10^{-2}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
3	<i>Réactions MPV</i>	36	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
4	<i>Isomérisations</i>	0,14	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
5	<i>Formation de l'acétone et du formaldéhyde</i>	$3,8 \times 10^{-3}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
6	<i>Formation du VEE</i>	$7,5 \times 10^{-5}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
7	<i>Formation de l'acétate d'éthyle</i>	$3,1 \times 10^{-4}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
8	<i>Formation de l'éther diéthylique</i>	$4,2 \times 10^{-4}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
I	<i>Déshydratations</i>	9,4	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
II	<i>Formation de C3 à partir du 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 C3 à partir de l'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 des C5</i>	$9,0 \times 10^{-2}$	$(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
V	<i>Formation des C6+</i>	$5,0 \times 10^{-4}$	$(\text{m}^3)^3 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
VI	<i>Formation de l'éthylène</i>	$7,8 \times 10^{-3}$	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

La performance du modèle est analysée dans les paragraphes suivants, en distinguant les prédictions des composés intervenant dans la voie de formation du butadiène, objectif de l'étude, des composés secondaires.

### 5.1.1 Formation du butadiène

Le diagramme de parité comparant les débits simulés et expérimentaux du butadiène est donné dans la Figure 4-25. La marge acceptable présentée sur ce diagramme, comme sur tous les diagrammes de parité présentés dans ce rapport, est de 20 %.

A un ratio EtOH/AcH de 3,6, la production en butadiène est restituée avec une sous-estimation moyenne de 8 % sur les quatre PPH testées. Aux deux autres ratios, il peut être également constaté que les productions sont fidèles à la réalité pour toutes les PPH testées, l'écart moyen pour le ratio EtOH/AcH 2,5 est de -3 % et celui du ratio 7 est de 2 %. Il s'avère que la restitution est moins pertinente à PPH 8  $\text{g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , l'écart étant de -14 %. Le modèle est, en revanche, précis pour les deux PPH les plus faibles puisque les écarts sont tous compris dans une marge de 5 %.



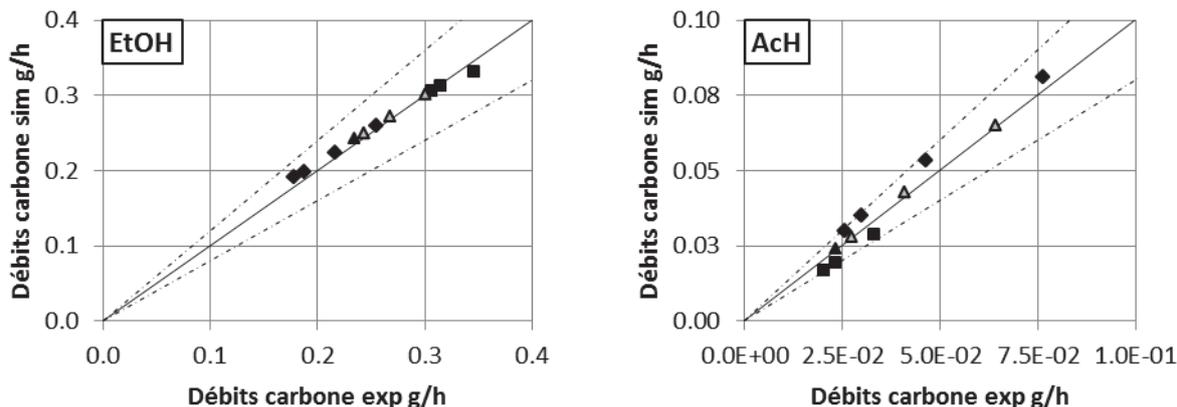
**Figure 4-25 – Diagramme de parité du BD pour différentes PPH à 340 °C**  
ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)

symboles ouverts : base de données pour l'estimation – symboles pleins : base de données de prédiction

Bien que la simulation du butadiène soit l'objectif de l'étude, la justesse de ces premiers résultats optimisés et prédits n'est pas suffisante pour affirmer que le modèle est pertinent. Cela démontre, cependant, que le modèle permet de reproduire relativement bien les tendances en ce qui concerne la production du butadiène par les voies réactionnelles proposées et des lois cinétiques de type loi d'ordre, et donc l'intérêt de poursuivre l'étude du modèle actuel.

Les diagrammes de parité comparant les conversions d'EtOH et d'AcH simulées et expérimentales sont présentés dans la Figure 4-26. Comme dans le cas du butadiène, il peut être constaté que les résultats sont cohérents pour tous les ratios. En effet, les débits simulés de l'éthanol ne s'écartent pas de plus de 8 % des valeurs expérimentales. Les résultats de l'AcH ont un écart moyen de 4 % à la valeur expérimentale pour le ratio 3,6. Les valeurs prédites sont en revanche moins pertinentes car les écarts moyens sont de 14 % et -16 % pour les ratios 2,5 et 7 respectivement. Elles respectent néanmoins la marge d'erreur.

#### Partie 4. Premier modèle cinétique

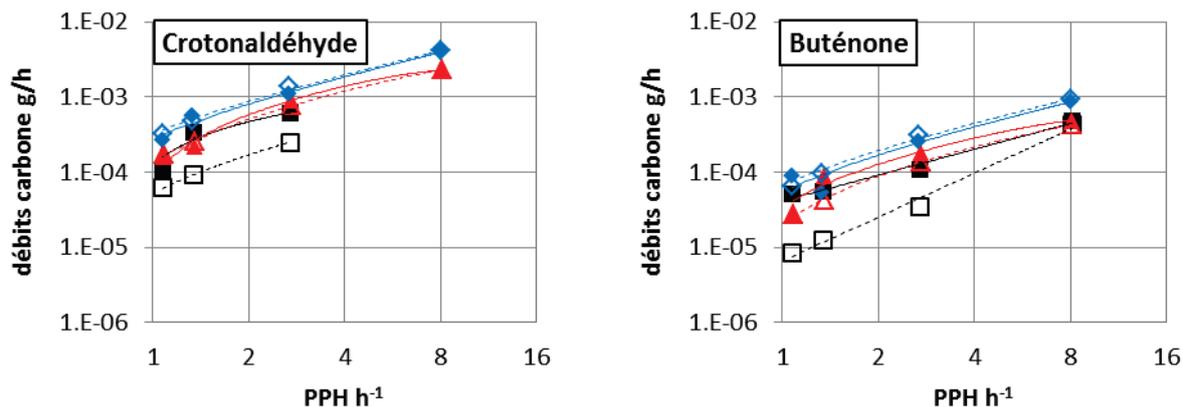


**Figure 4-26 – Diagramme de parité de l'EtOH et de l'AcH pour différentes PPH à 340 °C**  
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)  
 symboles ouverts : base de données pour l'estimation – symboles pleins : base de données de prédiction

Ce modèle est donc adapté pour représenter les trois composés majoritaires de l'effluent. Ces trois composés représentent au minimum 80 % du débit de l'effluent pour l'ensemble des ratios EtOH/AcH compris entre 2.5 et 7. Ces premiers résultats permettent d'ores et déjà d'affirmer que le modèle est pertinent dans les conditions opératoires simulées.

Cependant, afin de s'assurer de la pertinence des différentes voies mises en jeu dans le schéma réactionnel SR1 (cf. Figure 4-24), il faut également s'assurer de la reproduction du comportement des différents composés présents, et notamment les composés supposés intermédiaires des deux voies de production du butadiène. Ces dernières font chacune appel aux composés intermédiaires carbonylés et buténols (voie de Gorin-Jones : crotonaldéhyde et 2-butén-1-ol / voie d'Inoue : buténone et 3-butén-2-ol). Les débits des intermédiaires carbonylés sont présentés dans la Figure 4-27.

Pour des ratios EtOH/AcH de 2,5 et 3,6, les débits des intermédiaires carbonylés sont respectés. En revanche, dans le cas du ratio EtOH/AcH de 7, les valeurs simulées sont nettement inférieures aux valeurs expérimentales pour les deux composés considérés. Cela peut s'expliquer par une sous-estimation de la vitesse de condensation en présence d'AcH dilué ou par une surestimation de la vitesse de la réaction MPV en présence d'EtOH concentré. Dans ce dernier cas, la concentration en buténols devrait donc être surestimée par le modèle.



**Figure 4-27 – Débits simulés et expérimentaux des intermédiaires carbonyles de la formation de butadiène (crotonaldéhyde et buténone) pour différentes PPH à 340 °C**  
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)  
 Symbole plein : résultats expérimentaux, symbole creux : résultats simulés  
 Représentation logarithmique des abscisses et ordonnées

Les débits de buténols sont présentés dans la Figure 4-28. Il peut être observé que les débits des buténols sont systématiquement surévalués par le modèle, confirmant l'hypothèse d'une surestimation des vitesses de consommation des intermédiaires carbonyles. Réévaluer les constantes cinétiques des réactions MPV des voies Gorin-Jones et Inoue s'avère donc nécessaire. Parmi les options possibles, une distinction de réactivité peut être réalisée pour les composés de type aldéhyde et cétone.

Au ratio EtOH/AcH 7 et une PPH de  $2,7 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , le 3-butén-2-ol et le 2-butén-1-ol sont mesurés à des teneurs similaires. Cependant, pour les PPH plus faibles, seul le 2-butén-1-ol reste détectable, le 3-butén-2-ol étant totalement converti. Ceci peut s'expliquer soit par une différence de vitesses de déshydratation, soit par une différence de vitesses de formation. Le regroupement des réactions impliquant les buténols doit donc être remis en question et des expériences dédiées réalisées afin de comprendre ce phénomène.

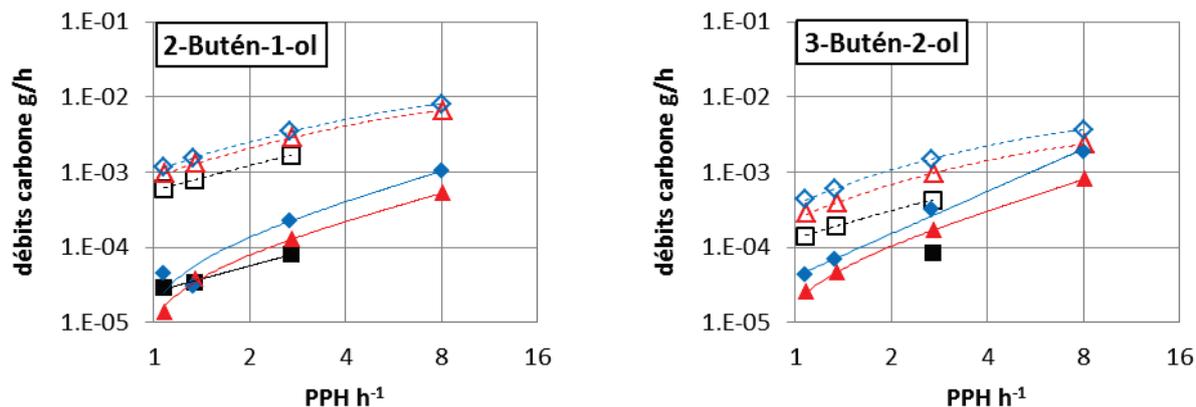


Figure 4-28 – Débits simulés et expérimentaux des intermédiaires buténols de la formation de butadiène (2-butén-1-ol et 3-butén-2-ol) pour différentes PPH à 340 °C  
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)  
 Symbole plein : résultats expérimentaux, symbole creux : résultats simulés

Malgré l'inadéquation des débits simulés des buténols avec les valeurs expérimentales, la représentation correcte des débits simulés des réactifs initiaux, du butadiène et des intermédiaires carbonylés permet d'approfondir l'analyse de l'impact des différentes réactions au sein du réacteur. Ainsi, comme illustré dans la Figure 4-29, ce sont les deux réactions de conversion de l'AcH qui sont les réactions limitantes sur la majorité de la longueur du réacteur.

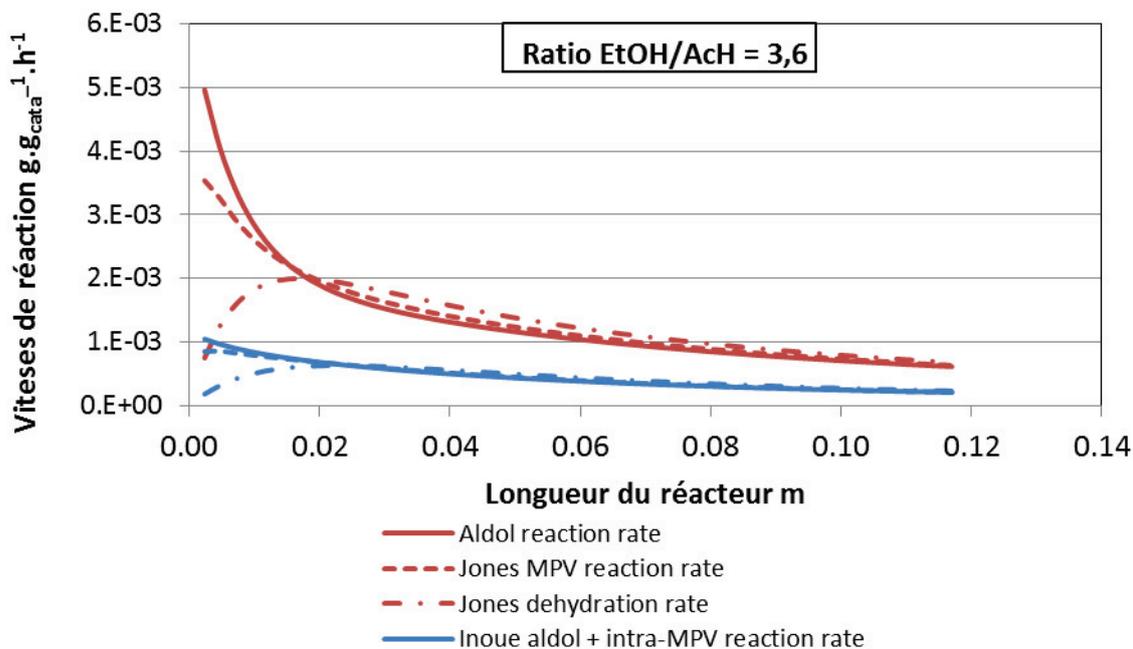


Figure 4-29 – Vitesses des réactions menant au butadiène à 340 °C et PPH 1,4 g·g<sub>cata</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> (Exp2)

#### Partie 4. Premier modèle cinétique

Si en entrée de réacteur, les réactions de conversions de l'AcH se révèlent être les plus rapides, ce sont ensuite elles qui contrôlent les autres vitesses de réactions en devenant les réactions limitantes. En effet, il peut être observé que, dans les deux voies, les vitesses des réactions MPV et de déshydratation viennent imiter les vitesses de transformation de l'AcH.

La voie de Gorin-Jones est, au maximum, seulement quatre fois plus rapide que celle d'Inoue et ce, au regard des trois conditions opératoires simulées (Exp1, Exp2 et Exp3). Il en résulte que la voie d'Inoue est responsable de 20 % de la production de butadiène. De plus, la constante cinétique de la réaction 1 (formation du crotonaldéhyde) est moins de 5 fois supérieure à celle de la réaction 2 (formation de la buténone), validant le fait que la formation du crotonaldéhyde n'est intrinsèquement guère plus rapide que celle de la buténone. La voie d'Inoue est donc indispensable à la formation du butadiène.

Au-delà de ces considérations de vitesses de réaction, la présence de la voie d'Inoue est nécessaire pour expliquer l'existence de certains produits secondaires tels que la buténone, la butanone et tous les produits de type C3 et C5 (cf. Figure 4-30).

N.B. : les constantes cinétiques des réactions 1 et 2 sont directement comparables car ayant le même nombre de réactifs et donc même unité.

Si la modélisation de la formation du butadiène est déjà représentative, il faut également considérer les composés secondaires pour modéliser l'effluent dans différentes conditions opératoires, comme présenté dans le paragraphe suivant (cf. Paragraphe 5.1.2). Le schéma réactionnel SR1 est repositionné pour rappeler des voies secondaires concernées (cf. Figure 4-30).

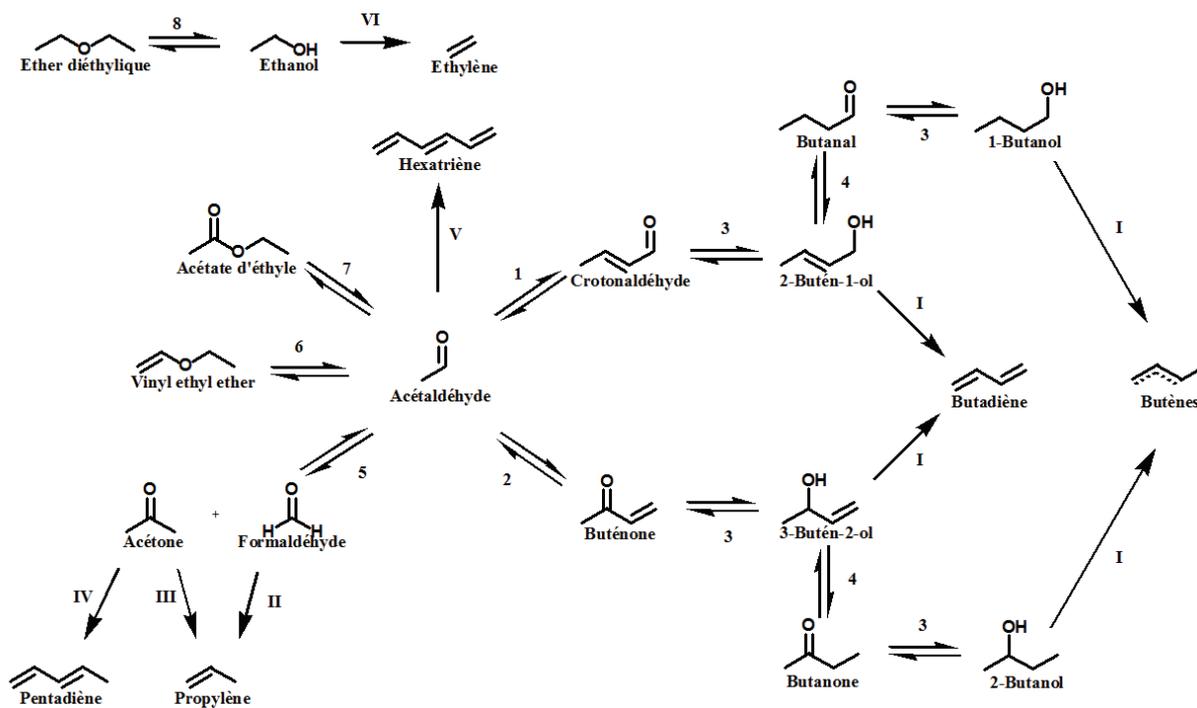


Figure 4-30 – Schéma réactionnel SR1 avec regroupement des réactions

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : hydrocarbures

Réactifs impliqués :

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

Produits impliqués :

- AcH : 3 et III
- Eau : 1, 2, 5, 7, 8, I, II, III, IV (v = 2), V (v = 3) et VI

### 5.1.2 Formation des produits secondaires

Les composés secondaires principaux sont l'éthylène, l'éther diéthylique, le VEE, l'acétate d'éthyle et le propylène.

Les débits de l'éthylène et de l'éther diéthylique, issus respectivement des réactions 8 et VI, sont présentés dans la Figure 4-31. Les débits simulés de ces deux composés sont en accord avec les valeurs expérimentales, et ce pour les trois ratios, validant les voies de formation de ces deux éléments. Il convient de remarquer que l'éthylène et l'éther diéthylique réagissent de façon quasi-indépendante du reste du système, les variations des paramètres cinétiques des réactions de production du butadiène n'ayant qu'un effet limité sur leurs productions (l'impact chiffré de la variation des vitesses sera présenté dans la Partie 6). En effet, ces réactions ont un impact très modéré dans la variation de la teneur en EtOH de l'effluent.

L'hypothèse de l'irréversibilité des réactions de déshydratation pour la formation d'hydrocarbure a été formulée pour ce modèle (cf. Partie 2). En effet, des simulations ont été

entreprises avec et sans intégration de la réversibilité de cette réaction dans le modèle cinétique. Les écarts sur les concentrations simulées étant identiques, la réversibilité de cette réaction n'a pas été retenue.

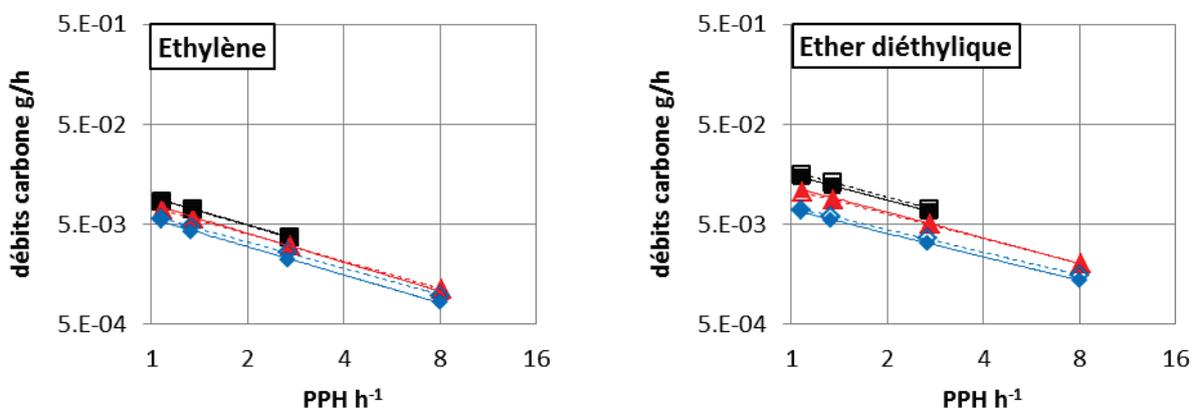


Figure 4-31 – Débits de l'éthylène et de l'éther diéthylique pour différentes PPH à 340 °C  
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)  
 Symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

Les deux voies possibles de formation de l'acétate d'éthyle (réaction 7), la voie via un hémiacétal et la voie Tishchenko, ont été modélisées. Les résultats sont présentés dans la Figure 4-34. Pour rappel, la différence intrinsèque entre ces deux voies est l'intervention d'une molécule d'EtOH comme réactif et produit pour la voie via l'hémiacétal (cf. Figure 4-32) alors que la voie Tishchenko fait appel à deux molécules d'AcH uniquement (cf. Figure 2-28).

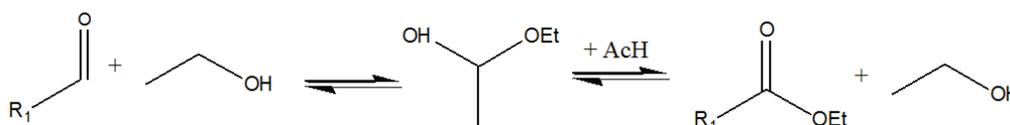


Figure 4-32 – Formation d'ester via un hémiacétal

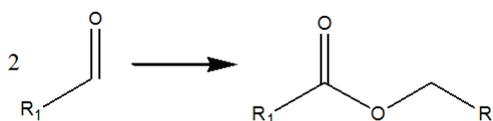


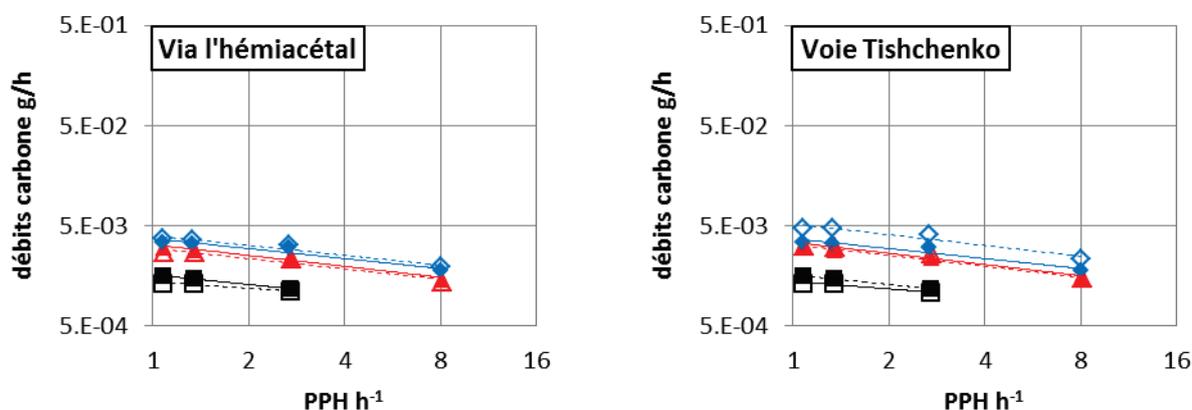
Figure 4-33 – Réaction de Tishchenko

La comparaison entre les valeurs simulées et les valeurs expérimentales, pour les 3 ratios, indique que modéliser la formation d'acétate d'éthyle via la voie hémiacétal est la plus appropriée.

#### Partie 4. Premier modèle cinétique

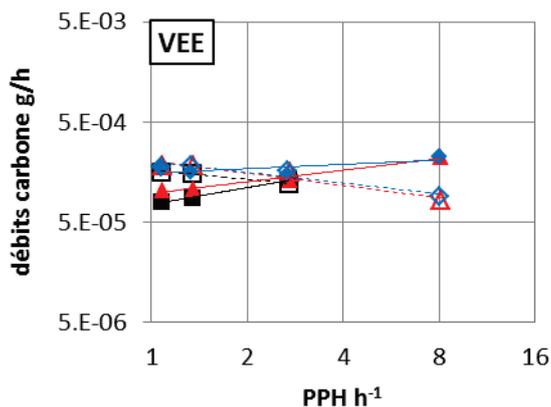
En effet, l'extrapolation du modèle à un ratio EtOH/AcH de 7 engendre des écarts de l'ordre de 40% via la voie de Tishchenko, alors que ces écarts restent inférieurs à 20 % via la voie hémiacétal, et ce quel que soit le ratio. Ces résultats de modélisation confirment l'observation expérimentale de la présence nécessaire d'EtOH pour former l'acétate d'éthyle (cf. Paragraphe 2.1).

Il peut être également observé que l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs simulées semble augmenter lorsque la PPH diminue, soit lorsque la production d'acétate d'éthyle est la plus élevée. Ceci est particulièrement vrai dans le cas du ratio EtOH/AcH 7. Cette dérive peut s'expliquer par le manque d'une autre voie de production de l'acétate d'éthyle. Cependant, la représentation de l'acétate d'éthyle n'étant pas l'objectif prioritaire, l'étude et les écarts restent négligeables, le modèle considèrera la seule voie de production via l'hémiacétal.



**Figure 4-34 – Débits de l'acétate d'éthyle pour différentes PPH à 340 °C**  
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)  
 symboles plein : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

Concernant le VEE, formé par la réaction 6, les résultats de simulation sont en désaccord avec la tendance expérimentale (cf. Figure 4-35). Selon les résultats expérimentaux, la consommation de VEE augmente avec la réduction de PPH. Au sein du modèle cinétique, la consommation du VEE est générée par la réversibilité de sa réaction de formation, la contribution de cette dernière n'est donc pas assez élevée. Le VEE est donc consommé via d'autres réactions. Il apparaît cependant que cette consommation n'a fait l'objet d'aucune étude au sein de la littérature, et qu'aucune réaction n'a été mise en évidence. La partie du schéma réactionnel SR1 concernant le VEE est donc restée telle quelle.

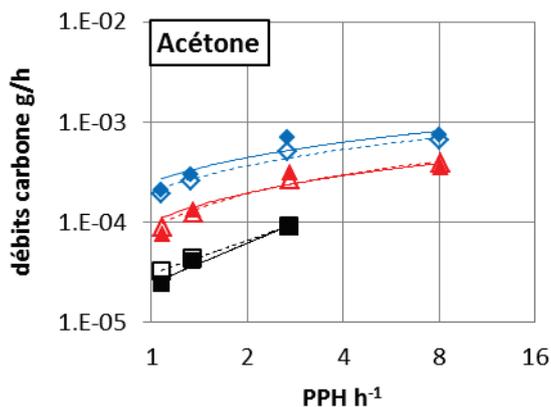


**Figure 4-35 – Débits du VEE pour différentes PPH à 340 °C**  
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)  
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts: résultats simulés

Les autres produits de type C4 ne sont pas présentés dans ce chapitre car ce premier modèle cinétique n'est pas suffisamment détaillé pour reproduire les valeurs expérimentales. Les débits des composés C4 oxygénés saturés (butanal, butanone, butanols) sont largement sous-estimés d'un ordre de grandeur bien que les tendances expérimentales soient respectées. Cela ne remet cependant pas en question la pertinence de la totalité du modèle cinétique car les butènes et ces composés C4 saturés représentent au maximum 2 % massique carbone de l'effluent dans toutes les conditions opératoires testées. Pourtant, il semble important d'améliorer la représentation de ces réactions, qui, impliquant des intermédiaires réactionnels de la formation du BD, pourrait introduire un biais dans la représentation de la réaction principale. Parmi les pistes de réflexion à ce stade, le regroupement des constantes cinétiques des réactions MPV et de déshydratation impliquées dans la formation de produits secondaires avec celles des réactions équivalentes mises en jeu dans les voies de Gorin-Jones et d'Inoue (réactions 3 et I de la Figure 4-24) devra être reconsidérée.

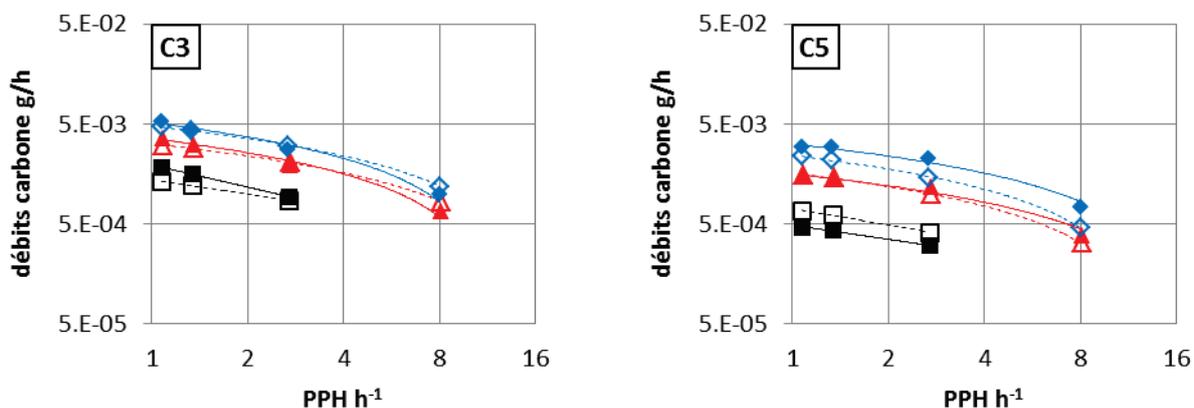
Les composés impairs sont issus de la voie faisant appel à la rétro-aldolisation (réaction 5), permettant la formation d'acétone et de formaldéhyde. Ce dernier n'est néanmoins pas détecté par le détecteur FID. Les comparaisons entre résultats simulés et expérimentaux ne pourront donc pas être réalisées sur ce composé.

Les débits de l'acétone uniquement sont présentés dans la Figure 4-36. Ces débits sont correctement reproduits, ce qui tend à valider l'hypothèse d'un passage par l'intra-MPV pour expliquer à la fois la formation des composés impairs mais également la nécessité de la voie d'Inoue.



**Figure 4-36 – Débits de l'acétone pour différentes PPH à 340 °C**  
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)  
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

Les hydrocarbures C3 et C5 sont donc issus de l'acétone et/ou du formaldéhyde (réactions II, III et IV). Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 4-37. Les ordres de grandeur des débits de ces composés sont cohérents. Les tendances des débits des C3 ne sont pas simulées avec justesse mais n'excèdent pas une erreur de 20 %. Inversement, les tendances et les ordres de grandeur des débits simulés des C5 sont en accord avec les résultats expérimentaux bien que l'erreur soit supérieure à 20 %. De par les nombreuses réactions successives (aldolisation, réduction MPV et déshydratation), représentées par une seule réaction globale, les résultats obtenus ici seront considérés pertinents.



**Figure 4-37 – Débits du propylène et des C5 pour différentes PPH à 340 °C**  
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)  
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

Pour résumer, ce premier modèle cinétique permet de simuler avec précision la majorité des composés de l'effluent à 340 °C. En effet, pour les trois ratios testés, les produits majoritaires correctement simulés (EtOH, AcH, BD, éthylène, éther diéthylique et AcOEt) représentent au

minimum 90 % massique carbone de l'effluent. L'intérêt de la voie d'Inoue, voie inexistante dans la littérature, a été démontré car, selon ce premier modèle, elle représente environ 20 % de la production du butadiène et est indispensable pour la synthèse de différents composés secondaires. De plus, le modèle a montré l'importance de tenir compte de la présence d'EtOH pour la synthèse de l'acétate d'éthyle.

Les facteurs pré-exponentiels étant estimés pour une température donnée, il est nécessaire d'estimer les énergies d'activation associées afin de prédire le comportement des composés à d'autres températures. Ces deux paramètres cinétiques obtenus, il est alors possible de calculer les constantes cinétiques à n'importe quelle température via la loi d'Arrhenius.

## 5.2 Effet de température

Le Tableau 4-3 présente les énergies d'activation obtenues pour les réactions impliquées dans la formation du butadiène, de l'éthylène, de l'éther diéthylique et de l'acétate d'éthyle.

**Tableau 4-3 – Energies d'activation du premier modèle cinétique estimées à un ratio EtOH/AcH de 3,6**

Réactions	Type de réaction	<i>E<sub>a</sub></i> kJ/mol
1	<i>Aldolisation/crotonisation</i>	40
2	<i>Aldolisation + intra-MPV</i>	40
3	<i>Réactions MPV</i>	45
7	<i>Formation de l'acétate d'éthyle</i>	41
8	<i>Formation de l'éther diéthylique</i>	103
I	<i>Déshydratation</i>	55
VI	<i>Formation de l'éthylène</i>	157

Les réactions dont les facteurs pré-exponentiels n'ont pu être estimés sans produire une erreur importante, n'ont pas fait l'objet d'une estimation des énergies d'activation. Elles ne sont donc pas présentées dans le Tableau 4-3. Il s'agit des réactions d'isomérisation (4), de formation du VEE (6) et de formation des C6+ (V). Les réactions de formation des hydrocarbures C3 et C5 ont également été écartées car le comportement de l'acétone dont ils sont issus, n'a pu être prédit avec précision. Dans ce cas, les valeurs de ces énergies d'activation ont été arbitrairement fixées à 50 kJ/mol, soit un même ordre de grandeur que les énergies d'activation du Tableau 4-3.

### 5.2.1 Formation du butadiène

Le diagramme de parité du butadiène est exposé dans la Figure 4-38. Les débits simulés du butadiène correspondent aux résultats expérimentaux et ce, pour toutes les températures et PPH. En effet, l'écart le plus important observé, à PPH 1,1  $\text{g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  et ratio EtOH/AcH de 7, est seulement de 16 %.

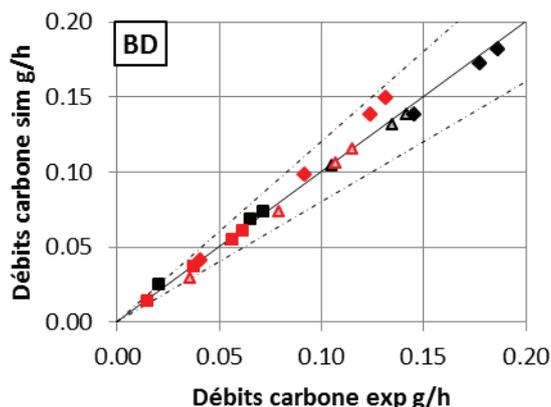


Figure 4-38 – Diagramme de parité du BD pour différents PPH à 320 °C (rouge) et 370 °C (noir)  
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)  
 symboles ouverts : base de données pour l'estimation – symboles pleins : base de données de prédiction

Les diagrammes de parité des réactifs sont présentés dans la Figure 4-39. Les résultats relatifs à l'EtOH sont conformes pour tous les ratios et toutes les températures. Concernant l'AcH, les résultats sont plus mitigés. En effet, aux deux PPH les plus faibles, les débits simulés sont sous-estimés de 27 % à 370 °C, et surestimés de 22 % à 320°C. Ces différences peuvent notamment s'expliquer par la production des produits secondaires. Comme annoncé précédemment, les débits de certains produits secondaires ne sont pas correctement estimés. C'est notamment le cas pour les produits à nombre de carbones impairs pour lesquels les débits sont surestimés à 370 °C, entraînant une surestimation de la conversion d'AcH et, par conséquent, une sous-estimation du débit associé. Le phénomène inverse a lieu à 320 °C.

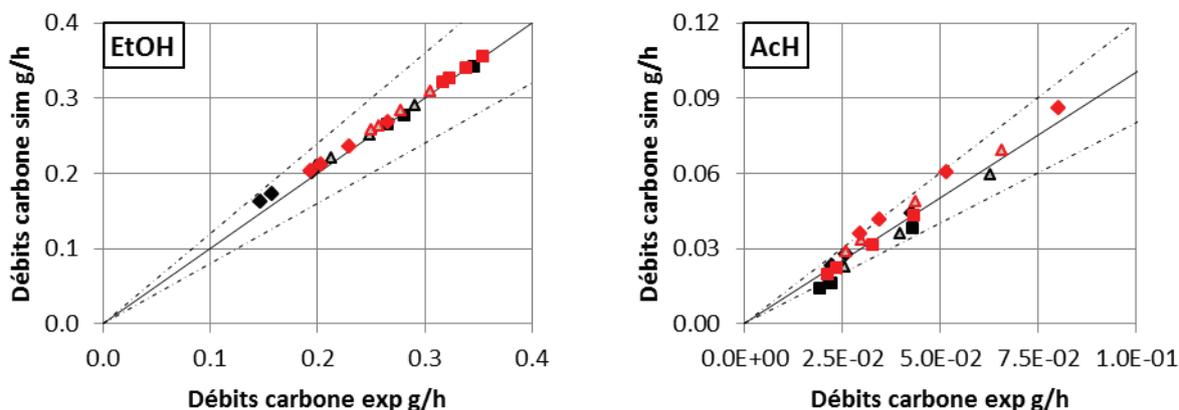


Figure 4-39 – Diagrammes de parité de l'EtOH et de l'AcH pour différents PPH à 320 °C (rouge) et 370 °C (noir)  
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)  
 symboles ouverts : base de données pour l'estimation – symboles pleins : base de données de prédiction

Concernant les intermédiaires réactionnels des voies Gorin-Jones et Inoue, les résultats des buténols ne sont pas détaillés ici. Seules les tendances des débits des buténols étaient pertinentes à 340 °C, il en va de même à 320 et 370 °C. Les résultats relatifs au crotonaldéhyde et à la buténone sont présentés dans la Figure 4-40.

Les débits simulés du crotonaldéhyde respectent les tendances des débits expérimentaux bien que l'écart relatif puisse dépasser 20 % dans certains cas. Le même comportement est observé pour la buténone. Cependant, la valeur estimée dans la présente étude, soit 40 kJ/mol, est cohérente car proche de celle obtenue par Inoue *et al.* [117], soit 45 kJ/mol, pour la réaction d'aldolisation/crotonisation sur un catalyseur similaire à celui de cette étude.

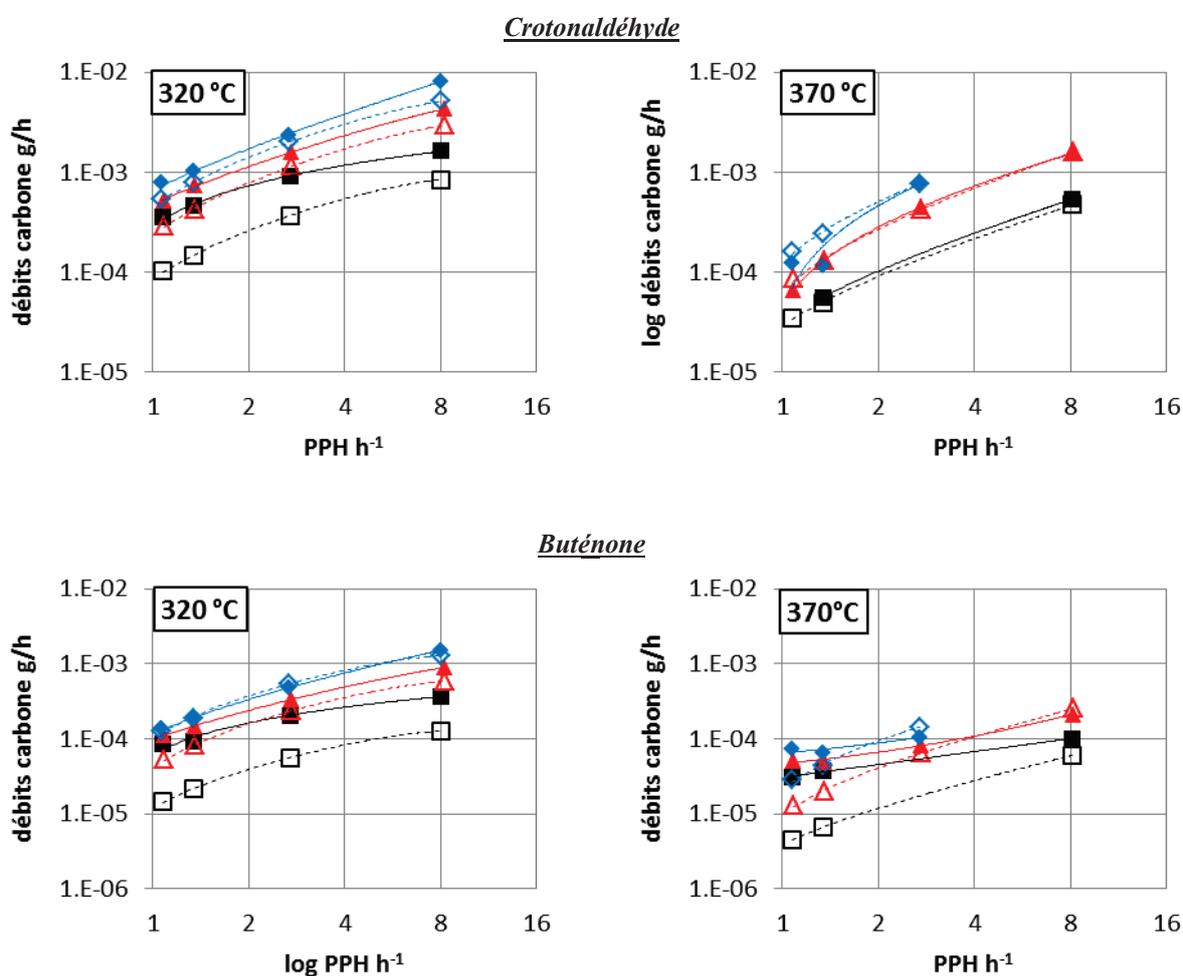


Figure 4-40 – Débits du crotonaldéhyde et de la buténone pour différentes PPH à 320 et 370 °C  
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■) ; 3,6 (▲) ; 2,5 (◆)  
 symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

### 5.2.2 Formation des produits secondaires principaux

Seuls les résultats concernant l'éthylène, l'éther diéthylique et l'acétate d'éthyle sont discutés. Les autres produits n'ayant pu faire l'objet d'une estimation correcte, leurs comportements ne vont pas être présentés dans le cadre de ce premier modèle cinétique.

Les comportements de l'éthylène et de l'éther diéthylique sont présentés dans la Figure 4-41. Les débits de l'éthylène sont correctement simulés sur la gamme de ratios et de PPH de l'étude. Le comportement d'éther diéthylique est correctement représenté dans pratiquement toutes les conditions. En effet, un décalage systématique pour le ratio EtOH/AcH de 2,5 et à 320 °C (erreur jusqu'à 30 %) est observé, mais la tendance est respectée.

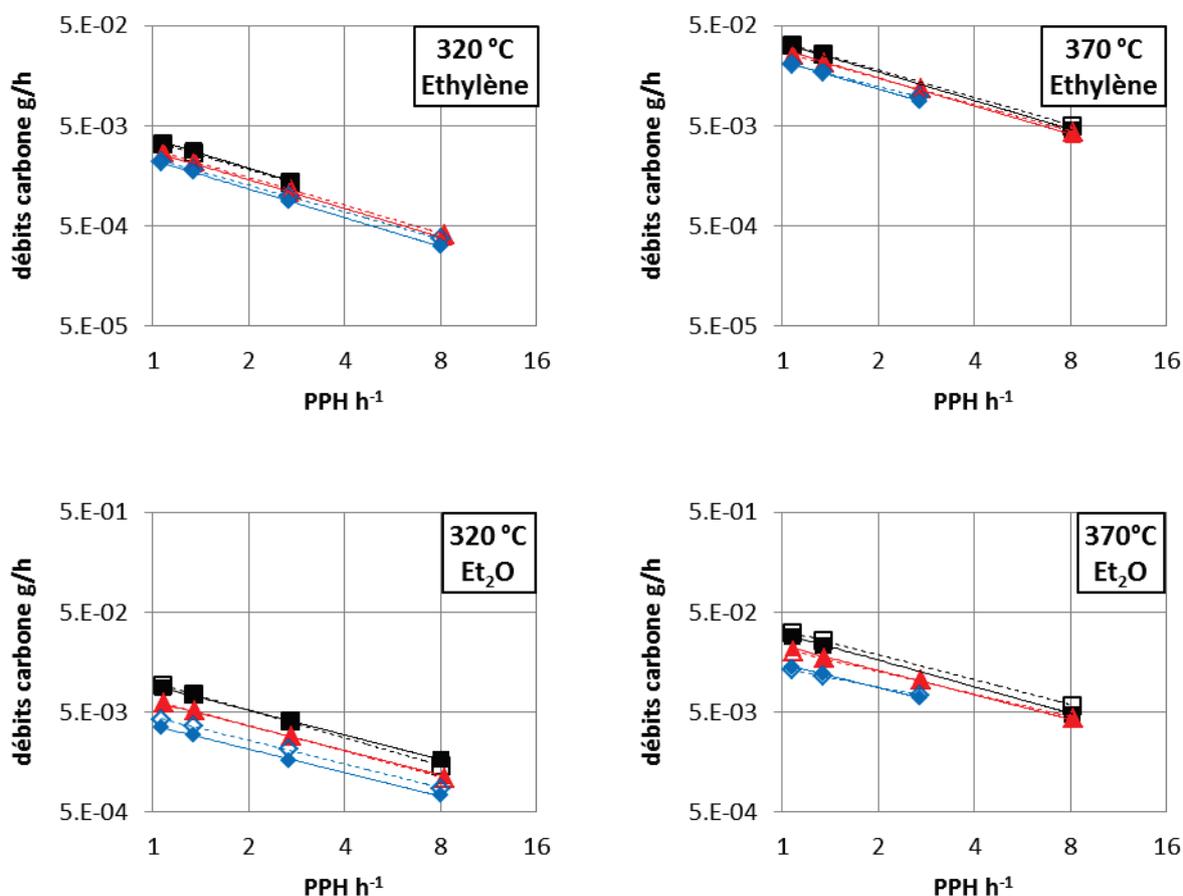


Figure 4-41 – Débits de l'éthylène et de l'éther diéthylique pour différentes PPH à 320 et 370 °C  
ratio EtOH/AcH de 7 (■), ratio EtOH/AcH de 3,6 (▲), ratio EtOH/AcH de 2,5 (◆)  
symboles pleins : résultats expérimentaux, symboles ouverts : résultats simulés

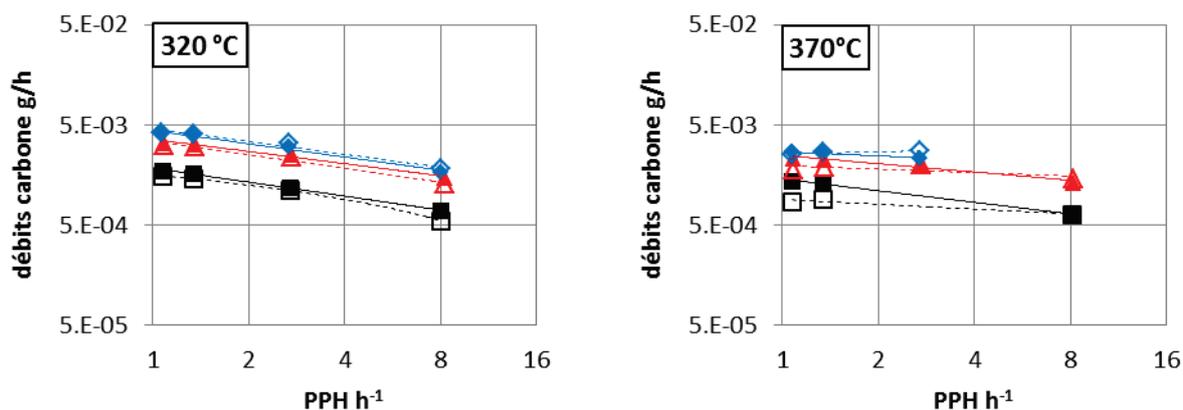
Les énergies d'activation obtenues sont nettement supérieures à celles obtenues sur catalyseur massique par Legendre et Cornet [118], dans leur étude sur catalyseur massique (cf. Tableau 4-4). Cependant, la bonne représentation de débits expérimentaux permet de valider les énergies

d'activation estimées dans la présente étude. Ceci souligne la différence de réactivité entre un catalyseur massique et un catalyseur supporté, présentant des conformations de sites actifs différentes.

**Tableau 4-4 – Comparaison des énergies d'activation de la formation d'éthylène et d'éther diéthylique**

Réaction étudiée	Energies d'activation <i>kJ/mol</i>	
	Présente étude	Legendre et Cornet [118]
Formation d'éthylène	157	84
Formation d'éther diéthylique	103	88

Enfin, les débits d'acétate d'éthyle sont présentés dans la Figure 4-42. A 320 °C, les débits expérimentaux sont correctement représentés, ce qui n'est pas le cas à 370 °C où la tendance n'est plus respectée. Ceci est cohérent avec les observations à 340°C (cf. Paragraphe 5.1.2) et la suggestion de l'existence d'une voie supplémentaire de formation de l'acétate d'éthyle, dont l'impact serait plus significatif aux hautes températures.



**Figure 4-42 – Débits de l'acétate d'éthyle 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 énergies d'activation sont, dans leur ensemble, difficiles à estimer dans cette étude. En effet, une étude de sensibilité indique qu'une variation de 20 % de toutes les énergies d'activation n'induit une variation maximale des débits d'EtOH, d'AcH et de BD que de 5 %, 6 % et 7 % respectivement. Une variation de 20 % de l'énergie d'activation de la réaction d'aldolisation/crotonisation uniquement (réaction limitante de la voie Gorin-Jones, *i.e.* la voie principale de formation du butadiène) n'entraîne qu'une variation maximale des débits d'EtOH,

d'AcH et de BD de 7 %, 4 % et 2 % respectivement. Selon le modèle de regroupement des réactions choisi, il apparaît que les énergies d'activation sont peu sensibles et ne peuvent être aisément estimées.

Un ordre de grandeur raisonnable des énergies d'activation a néanmoins pu être estimé pour les réactions impliquant les principaux composés de l'effluent et les produits intermédiaires de la formation du butadiène. Le comportement de ces composés ayant pu être correctement représenté par le modèle, l'utilisation de la loi d'Arrhenius est validée.

## 6 Conclusion

Un premier schéma réactionnel SR1 a été élaboré en se basant sur l'analyse de la littérature (cf. Figure 4-43). Des tests dédiés ont été réalisés afin d'analyser les réactions principales de la synthèse du butadiène. Ainsi la réversibilité de la réaction d'aldolisation/crotonisation a été confirmée mais le passage par une réaction intra-MPV pour la production de buténone n'a pu être validé expérimentalement. De plus, l'étude de la réaction MPV a démontré que la déshydratation était une réaction dont la vitesse ne pouvait être considérée comme nettement supérieure face aux autres réactions impliquées dans la formation de butadiène.

## Partie 4. Premier modèle cinétique

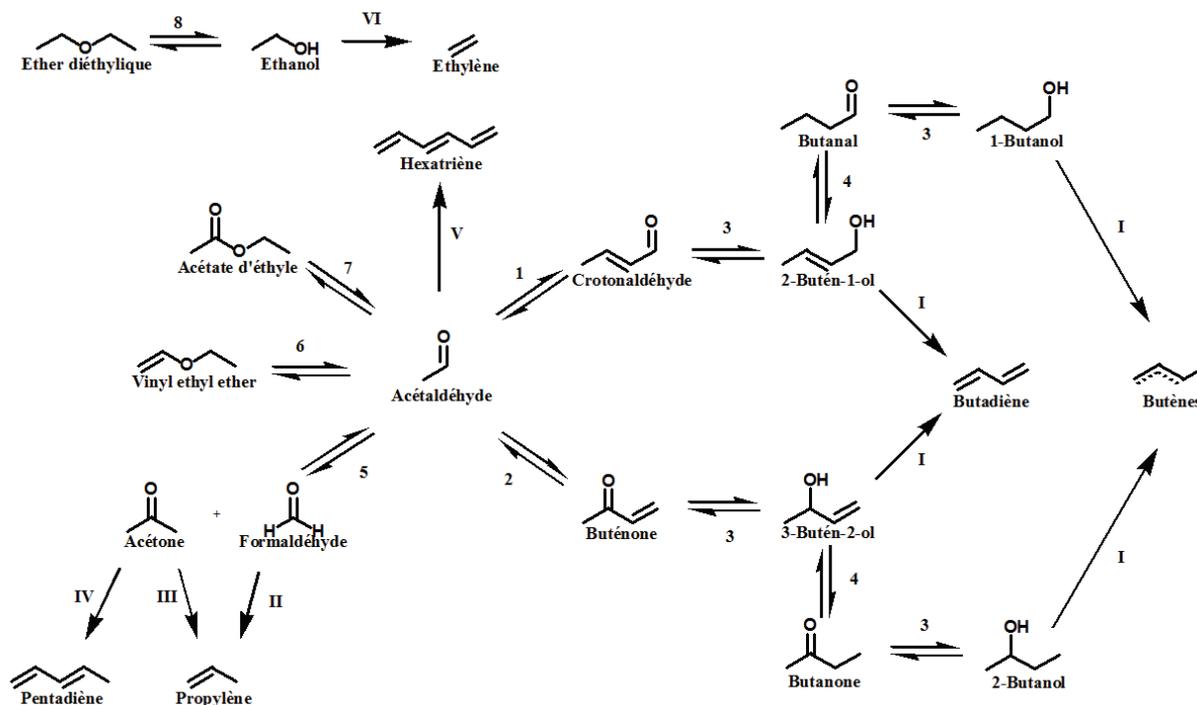


Figure 4-43 – Schéma réactionnel SR1 avec regroupement des réactions

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : Formation d'hydrocarbures

Réactifs supplémentaires impliqués :

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

Produits supplémentaires impliqués :

- AcH : 3 et III
- Eau : 1, 2, 5, 7, 8, I, II, III, IV (v = 2), V (v = 3) et VI

L'analyse des résultats expérimentaux issus de l'EHD a confirmé la cohérence du schéma réactionnel SR1, en particulier l'identification des produits intermédiaires de la réaction principale de formation du butadiène. Elle a également permis de valider les voies réactionnelles parallèles prises en compte dans le schéma réactionnel SR1 pour la synthèse d'autres hydrocarbures.

Une stratégie de regroupement des constantes cinétiques a ensuite été proposée. L'utilisation de blocs a notamment été mise en place pour traiter séparément les différentes voies réactionnelles.

Un premier modèle cinétique a ainsi été proposé et ses paramètres cinétiques estimés. Les facteurs pré-exponentiels ont été estimés à 340 °C et à un ratio EtOH/AcH de 3,6 puis le modèle cinétique a été extrapolé aux deux autres ratios EtOH/AcH. A 340 °C, le modèle cinétique démontre déjà sa performance avec une prédiction correcte d'au minimum 86 % du débit de l'effluent. Ainsi, en moyenne, les débits expérimentaux de l'EtOH, l'AcH et le BD, principaux composés de l'effluent, ont respectivement un écart de 2 %, 2 % et 4 % par rapport aux débits expérimentaux. Certains produits

#### Partie 4. Premier modèle cinétique

secondaires, et notamment les C4 (butanal, butanone, butanols, butènes), n'ont pourtant pas pu être correctement représentés.

Des énergies d'activation ont été estimées pour prédire des résultats à 320 et 370 °C. Les résultats sont plus mitigés, si les comportements du BD et de l'EtOH sont modélisés avec précision, ceux des autres composés ne sont pas systématiquement dans la marge d'erreur acceptée. Les résultats sont néanmoins encourageants et permettent d'obtenir un premier ordre de grandeur des énergies d'activation pour les différentes réactions mises en jeu.

Les comparaisons des vitesses de réaction des voies de Gorin-Jones et d'Inoue ont montré que, dans les deux cas, les formations des intermédiaires carbonylés, *i.e.* respectivement le crotonaldéhyde et la buténone, étaient les réactions limitantes de chaque voie. De plus, la voie d'Inoue ne peut être considérée comme négligeable face à la voie de Gorin-Jones, voie pourtant généralement considérée comme unique dans la littérature, pour la formation du butadiène.

Afin de mieux comprendre la production de butadiène, des tests dédiés vont être réalisés. Ces tests auront pour but d'étudier les déshydratations, mais également la voie d'Inoue. Les produits secondaires feront également l'objet d'une étude afin de mieux prédire leur comportement.

La stratégie de regroupement des paramètres cinétiques devra également être remise en question. En effet, il semble que certains des composés, comme les buténols par exemple, présentent une différence de réactivité non-négligeable. Une distinction devra donc être apportée quand cela sera nécessaire.