

Ajustement du schéma réactionnel

Table des matières de la partie 5

1	Introduction.....	161
2	Etude des voies de formation du butadiène	161
2.1	Déshydratation des buténols et interconversion	161
2.1.1	Déshydratation des alcools allyliques en butadiène et interconversion.....	162
2.1.2	Réactivité des alcools primaires et secondaires : des buténols aux butanols	165
2.1.3	Evolution du schéma réactionnel	167
2.2	Intérêt de la voie d'Inoue	169
2.2.1	Résultats expérimentaux.....	171
2.2.2	Comparaison des modèles avec/sans la voie d'Inoue	176
2.2.3	Conclusion.....	181
2.3	Schéma réactionnel intermédiaire.....	182
2.4	Conclusions de la voie BD	187
3	Etude des voies secondaires.....	187
3.1	Formation des C6+	187
3.1.1	Formation des C6+ selon le schéma réactionnel SR2	188
3.1.2	Evolution de la modélisation des composés C6+.....	189
3.2	Formation des butanal/butanone.....	192
3.2.1	Voies proposées pour la formation des composés carbonylés saturés	192
3.2.2	Résultats expérimentaux.....	194
3.2.3	Comparaison des modèles	198
4	Schéma réactionnel final	206
5	Etude des phénomènes d'inhibition de la réaction de déshydratation.....	207
5.1	Inhibitions possibles	207
5.2	Résultats expérimentaux	208
5.2.1	Compétition d'adsorption : alcool vs carbonyle	208
5.2.2	Compétition d'adsorption : alcool saturé VS insaturé.....	209
5.3	Modèle cinétique	210
5.3.1	Loi d'inhibition.....	211
5.3.2	Stratégie d'estimation des facteurs pré-exponentiels	211
5.3.3	Résultats	212
6	Conclusion	213

1 Introduction

Afin de s'assurer de la validité du schéma réactionnel et de le perfectionner, des expériences dédiées vont être réalisées afin de simplifier le système chimique, découpler les réactions et mettre en évidence les chemins réactionnels menant à la formation de butadiène et de certains composés secondaires tels les différents C4.

2 Etude des voies de formation du butadiène

Parmi les réactions menant au butadiène, les réactions d'aldolisation/crotonisation et MPV ont déjà fait l'objet d'expériences dédiées (cf. Partie 4 – Paragraphe 2). L'étude de la réaction MPV a mis évidence que cette réaction devait faire l'objet d'une étude dédiée, la vitesse de déshydratation des buténols ne pouvant être considérée comme négligeable face à celle de la réaction MPV. D'autre part, l'étude de la réaction d'aldolisation/crotonisation n'a pu confirmer l'existence d'une isomérisation de l'acétaldol en 4-hydroxy-butanone. Bien que le premier modèle cinétique intégrant la voie d'Inoue ait présenté une modélisation cohérente de la production de la buténone (cf. Partie 4 – Paragraphe 5), une étude dédiée a été réalisée afin de discuter de la pertinence de cette voie réactionnelle.

2.1 Déshydratation des buténols et interconversion

Les buténols sont des composés dont est directement issu le butadiène par déshydratation (cf. Figure 5-1).

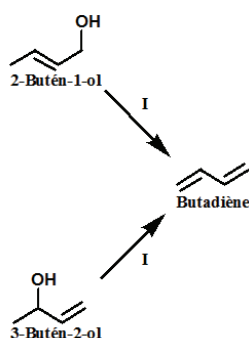


Figure 5-1 – Déshydratation des buténols selon le schéma réactionnel SR1

Le comportement du 2-butén-1-ol et du 3-butén-2-ol a fait l'objet d'expériences spécifiques pour chaque composé. Les expériences ont été menées sous pression constante de 2,5 bara et à une température de 350 °C. La gamme de PPH s'étend de 3 à 25 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. La charge comprenait le buténol étudié, dilué à 50 % dans du méthanol. Cette dilution est nécessaire afin de vaporiser le 3-butén-2-ol dans l'unité tout en évitant une importante polymérisation pouvant boucher le système de

vaporisation. Le méthanol a été choisi comme diluant car conduisant à une chimie du C1 facilement distinguable des réactions d'intérêt. De plus, la réduction du méthanol par réaction MPV forme du formaldéhyde qui ne peut se condenser sur lui-même, réduisant la possibilité de réactions secondaires.

Un exemple de chromatogramme pour une charge de {2-butén-1-ol + méthanol} à une PPH de $6 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ est présenté dans la Figure 5-2. Singulièrement, le 3-butén-2-ol est présent en quantité non-négligeable dans l'effluent. La raison de la présence de cet isomère sera discutée après comparaison des vitesses de déshydratations des deux buténols (cf. Paragraphe 2.1.1 ci-après). Enfin, aucun produit présent ne semble issu de la conversion du méthanol (pour rappel, le méthane observé dans le chromatogramme ci-dessous correspond à l'étalon externe de cet essai).

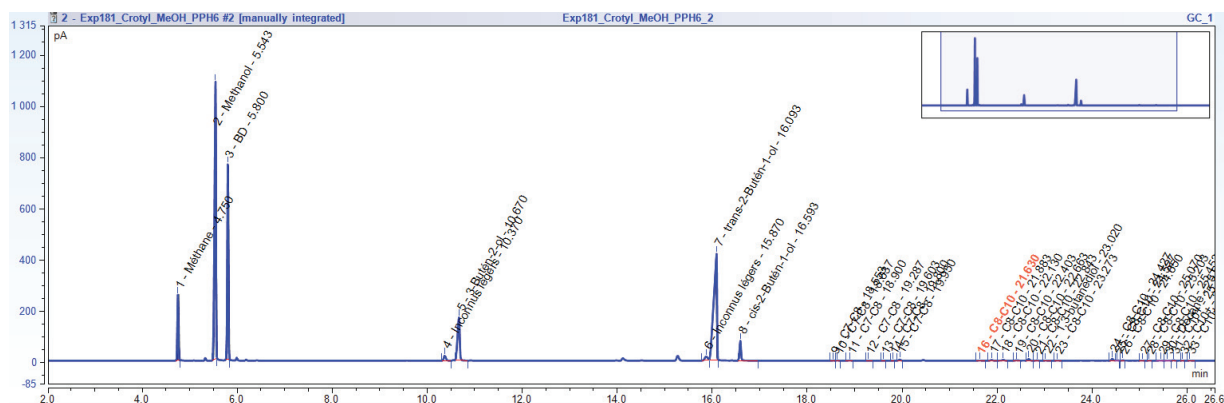


Figure 5-2 – Chromatogramme d'un test pour une charge {2-butén-1-ol + méthanol}

2.1.1 Déshydratation des alcools allyliques en butadiène et interconversion

L'évolution des conversions en 2-butén-1-ol et 3-butén-2-ol est présentée dans la Figure 4-35. Une différence de réactivité entre les deux types de buténols est observée, le 2-butén-1-ol présentant une conversion nettement supérieure aux plus faibles PPH.

Le produit majoritaire de l'effluent est bien le butadiène dont les sélectivités sont présentées dans la Figure 4-35. Le test 3-butén-2-ol présente des sélectivités en butadiène supérieure au test 2-butén-1-ol. Il apparaît donc que le 3-butén-2-ol est un meilleur réactif pour la synthèse de butadiène.

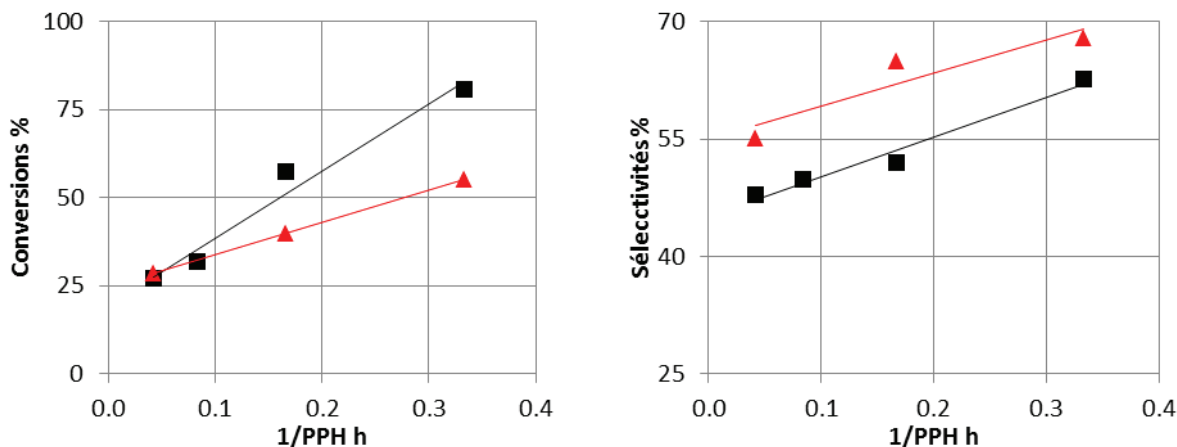


Figure 5-3 – Conversions et sélectivités en BD à 350 °C : 2-butén-1-ol (■), 3-butén-2-ol (▲)
Les lignes servent à guider les yeux.

Le produit secondaire majoritaire obtenu dans les deux expériences est l'isomère du réactif initial, avec des sélectivités atteignant 16% et 29% respectivement pour le 2-butén-1-ol et le 3-butén-2-ol comme réactif initial. Les productions de ces composés pour chacune des expériences sont présentées dans la Figure 5-4. Cette production d'isomère ne peut être due à une réhydratation du butadiène car, à 350 °C, l'équilibre thermodynamique indique que la conversion des buténols en butadiène est totale. Cela est confirmé expérimentalement car, lorsque la conversion du buténol augmente, la production en butadiène augmente plus rapidement que celle de l'isomère (cf. ratio des débits de la Figure 5-5).

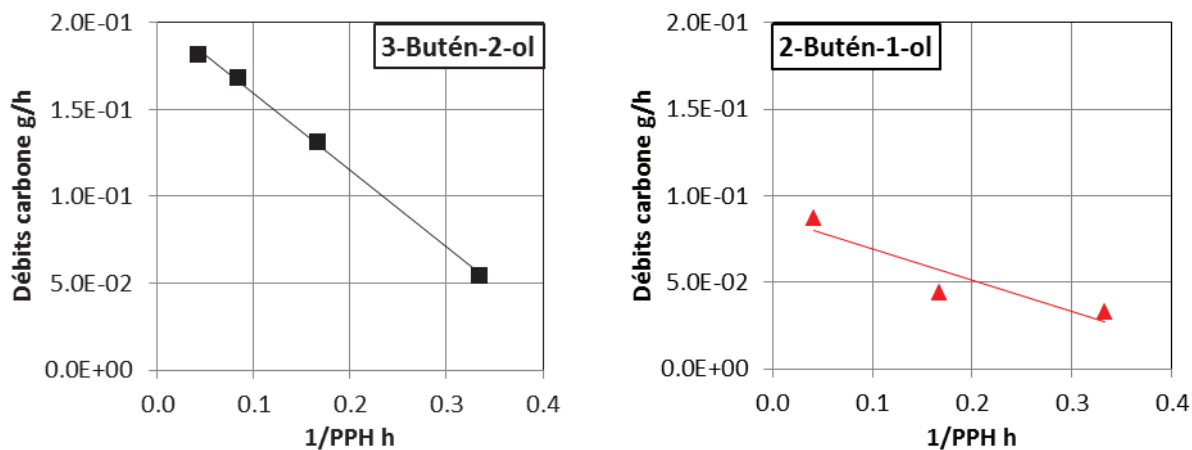


Figure 5-4 – Débits des isomères à 350 °C
Charge : 2-butén-1-ol (■), 3-butén-2-ol (▲)

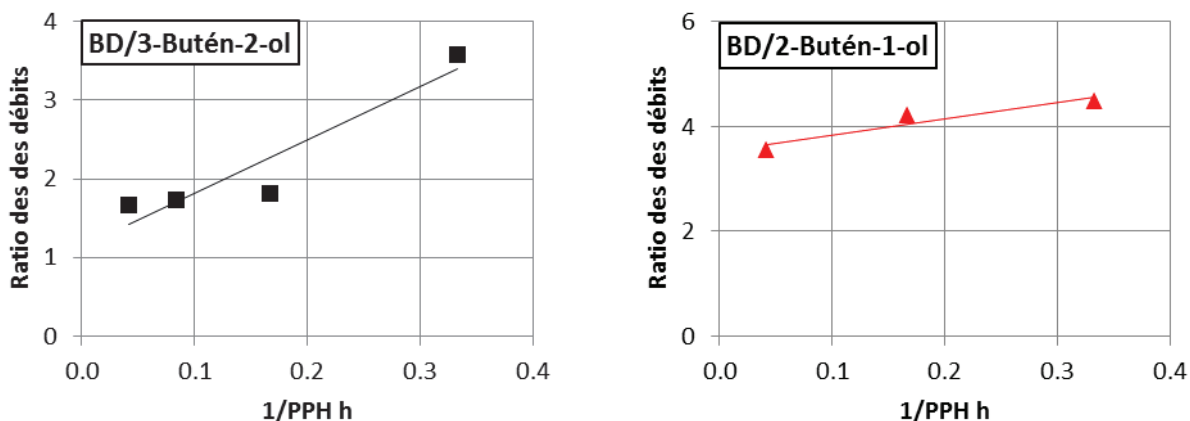


Figure 5-5 – Ratios des débits BD/isomères à 350 °C
Charge : 2-butén-1-ol (■), 3-butén-2-ol (▲)

Ainsi, pour la seule source pour la production de 3-butén-2-ol est le 2-butén-1-ol et inversement. Il existe donc une réaction d'isomérisation entre les buténols qui sera nommée « interconversion » afin de la différencier des autres réactions d'isomérisation du schéma réactionnel. Cependant, les buténols ne sont pas à l'équilibre thermodynamique, la réaction d'interconversion n'est donc sous contrôle cinétique (cf. Figure 5-6).

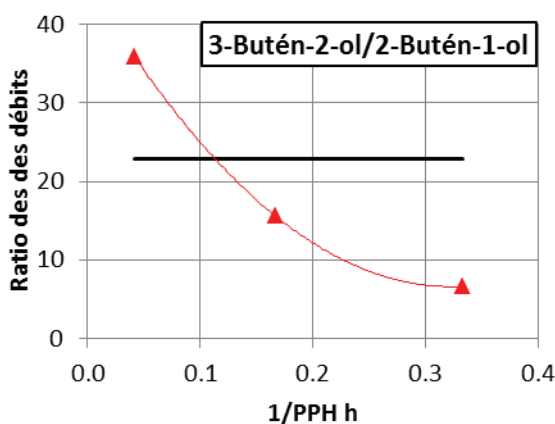


Figure 5-6 – Ratios des débits 3-butén-2-ol/2-butén-1-ol à 350 °C
Charge : 3-butén-2-ol (▲) ; ligne noire continue : équilibre thermodynamique

Les résultats présentés ici ne permettent pourtant pas de conclure quant à la réaction la plus favorable à la synthèse de butadiène. En implémentant cette interconversion dans le schéma réactionnel, le modèle pourra fournir les informations nécessaires pour identifier une éventuelle voie préférentielle.

Ces résultats permettent, en revanche, de soumettre un mécanisme réactionnel expliquant à la fois la déshydratation des buténols en butadiène et leur interconversion, inspiré des propositions de

Morrill *et al.* [134] et de Wang *et al.* [135] (cf. Figure 5-7). Bien que ces deux études aient été réalisées dans des conditions opératoires différentes de celles de la présente étude, à savoir un milieu homogène liquide à basse température, le même type de réaction est observé avec un catalyseur à base d'oxyde de rhénium. Ceci permet de proposer un mécanisme pour la déshydratation et l'interconversion sur $Ta_2O_5-SiO_2$ inspiré de ceux établis sur le catalyseur d'oxyde de rhénium (cf. Figure 2-2).

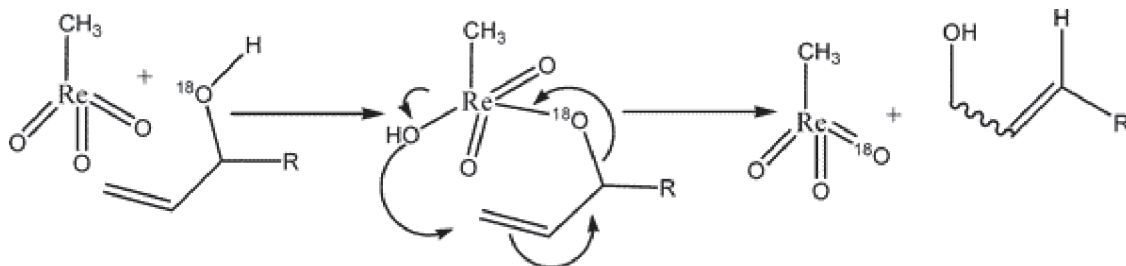


Figure 5-7 – Mécanisme proposé par Wang [135]

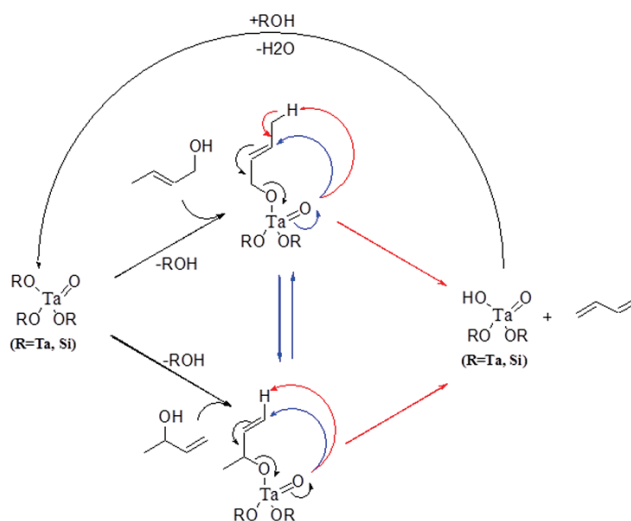


Figure 5-8 – Mécanismes de la **déshydratation** et de l'**interconversion** des buténols

2.1.2 Réactivité des alcools primaires et secondaires : des buténols aux butanols

La différence de réactivité entre les alcools primaires, de la forme $R-CH_2-OH$, et les alcools secondaires, de la forme $(R,R')-CH-OH$, ne peut être aisément discutée avec les expériences dédiées aux buténols, l'interconversion intervenant. Des tests dans des conditions opératoires similaires ont été mis en œuvre en utilisant des butanols dans la charge, permettant de s'affranchir de l'interconversion et mettre en évidence les vitesses de déshydratation.

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

Les expériences ont été menées sous pression constante de 2,5 bara et à une température de 350 °C pour une gamme de PPH de 1 à 25 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. La charge est constituée de 1 ou 2-butanol uniquement.

L'évolution des conversions est présentée dans la Figure 5-9. Le 2-butanol présente une vitesse de déshydratation nettement supérieure à celle du 1-butanol. En effet, le 2-butanol est totalement converti pour des PPH inférieures à 14 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ quand le 1-butanol n'est jamais totalement converti sur la gamme de PPH de l'étude. Cette étude met donc en évidence une différence significative des vitesses de déshydratation des alcools primaires et secondaires. Il sera donc supposé qu'une différence de réactivité existe également pour les buténols.

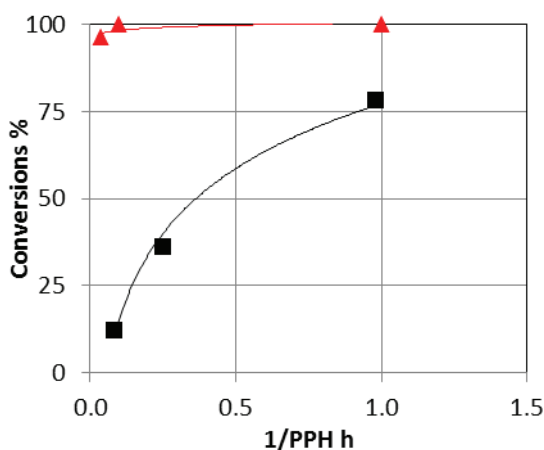


Figure 5-9 – Conversions des butanols à 350 °C
Charge : 1-butanol (■), 2-butanol (▲)

Ainsi, imposer une réactivité identique sur les réactions de déshydratation, comme supposé dans le premier modèle cinétique, n'est pas valable. Désormais les déshydratations des alcools primaires et secondaires seront considérées comme des réactions avec leurs paramètres cinétiques propres, comme illustré par le cas des buténols dans la Figure 5-10.



Figure 5-10 – Déshydratation des buténols : schéma réactionnel SR1 VS schéma réactionnel actualisé

Cependant la présence de cette nouvelle réaction induit de nouveaux questionnements. La formation des produits d'interconversion est environ deux fois plus importante dans le cadre du test 2-butén-1-ol que dans celui du test 3-butén-2-ol (cf. Figure 5-4). De plus, comme la buténone peut être obtenue à partir du 3-butén-2-ol, via la réaction MPV, cela pourrait remettre en question sa voie de formation à partir de l'acétaldéhyde. La discussion autour de la formation de la buténone, soulevée par la présence de cette voie d'interconversion des buténols, non-répertoriée dans la littérature, sera donc abordée dans le paragraphe 2.2.

2.1.3 Evolution du schéma réactionnel

Le premier schéma réactionnel SR1, étudié dans la Partie 4, a été réadapté en un nouveau schéma SR2 (cf. Figure 5-11). Les modifications sont indiquées en rouge.

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

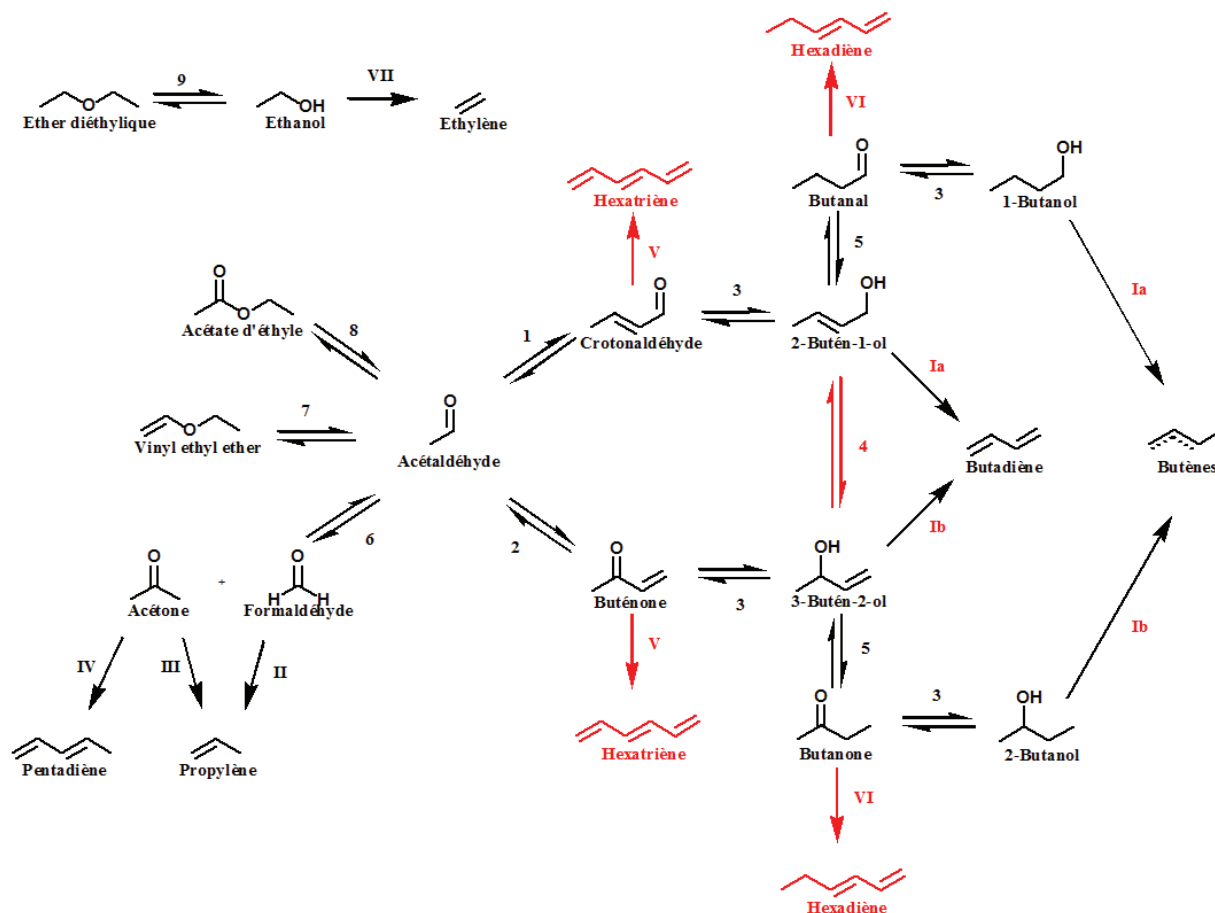


Figure 5-11 – Schéma réactionnel SR2

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : Formation d'hydrocarbures

Réactifs supplémentaires impliqués :

- Ethanol : 3, 9, II (v = -2), III, IV, V et VI
- Acétaldéhyde : 1, 2, 6, 7 et 8

Produits supplémentaires impliqués :

- Acétaldéhyde : 3 et III
- Eau : 1, 2, 6, 8, 9, I, II, III, IV (v = 2), V (v = 2), VI (v = 2) et VII

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

D'une part, des modifications sont issues des conclusions de l'étude des buténols (et butanols) :

- L'ajout de la voie d'interconversion des buténols ;
- Les paramètres cinétiques des réactions de déshydratation des alcools primaires et secondaires ont été distingués comme proposé dans la Figure 5-10. Les mêmes paramètres cinétiques ont été appliqués aux réactions de déshydratation du 2-butén-1-ol et du 1-butanol, ces deux composés C4 comportant une fonction alcool primaire. Le même raisonnement a été appliqué aux réactions de déshydratation du 3-butén-2-ol et du 2-butanol.

D'autre part, une voie de consommation de la buténone a été ajoutée afin d'étudier avec plus de précision son comportement. En effet, la buténone est susceptible de réagir par aldolisation et donc de former un hexatriène, via un chemin réactionnel similaire à celui de la formation du butadiène (cf. Figure 5-12). La réaction globale, exploitée dans le schéma réactionnel SR2 est donnée dans la Figure 5-13. L'ajout de cette voie va permettre de considérer la consommation de la buténone, non considérée jusqu'alors.

La même voie réactionnelle a également été appliquée crotonaldéhyde par symétrie. Dans un souci de cohérence, une voie de formation des C6 à partir des composés C4 carbonylés saturés, *i.e.* le butanal et la butanone, a également été mise en place. Par la suite, hexadiènes et hexatriènes seront regroupés sous l'appellation C6+.

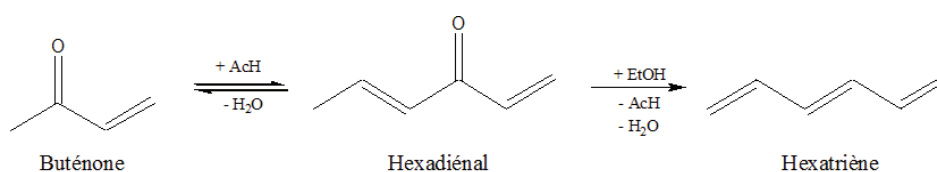


Figure 5-12 – Formation d'hexatriène à partir de la buténone

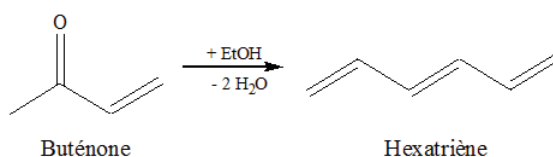


Figure 5-13 – Réaction globale de la formation d'hexatriène à partir de la buténone

2.2 Intérêt de la voie d'Inoue

La voie d'Inoue, proposée dans le premier schéma réactionnel (SR1), permettait d'expliquer la présence de buténone mais également des produits C3 et C5, issu de la rétro-aldolisation de la 4-hydroxy-butanone. Pour rappel, cette voie suggérait la formation de buténone à partir d'AcH en supposant une réaction de type intra-MPV de l'acétaldol en 4-hydroxy-butanone, ces deux derniers composés n'étant jamais observés expérimentalement. La formation de la buténone et des composés C3 et C5 était donc proposée dans le schéma réactionnel SR1 comme dans la Figure 2-35.

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

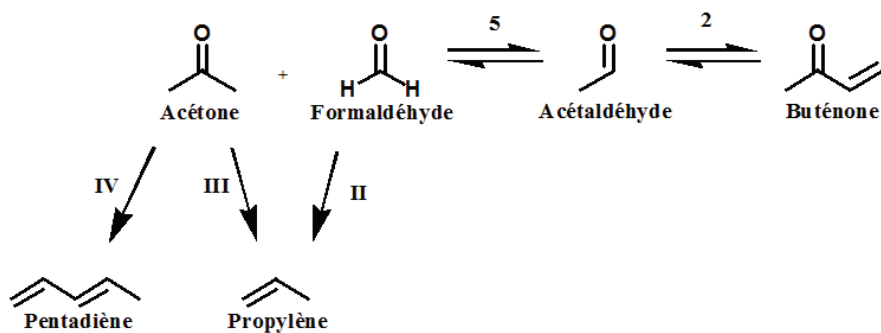


Figure 5-14 – Formation de la buténone et des composés C3 et C5 selon le schéma réactionnel SR2

- Réactions consommant de l'AcH : 2 et 5
- Réactions produisant de l'eau : II, III et IV

Depuis, la production de 3-butén-2-ol à partir du 2-butén-1-ol par interconversion a été mise en évidence. Ainsi, la buténone peut être formée à partir de 3-butén-2-ol par réaction MPV, et l'acétone et le formaldéhyde à partir de buténone par réaction de rétro-aldolisation. Par conséquent, les composés C3 et C5 peuvent être formés à partir du 3-butén-2-ol, ce qui peut remettre en cause la voie réactionnelle proposée dans le schéma réactionnel SR2 (cf. Figure 2-35).

Un schéma réactionnel concurrent est ainsi proposé pour la production des composés C3 et C5, illustré par la Figure 5-15. Une étude dédiée de la formation de la buténone et/ou de l'acétone, et donc des composés C3 et C5, à partir de l'acétaldéhyde spécifiquement a donc été menée afin de valider ou de rejeter cette nouvelle voie réactionnelle.

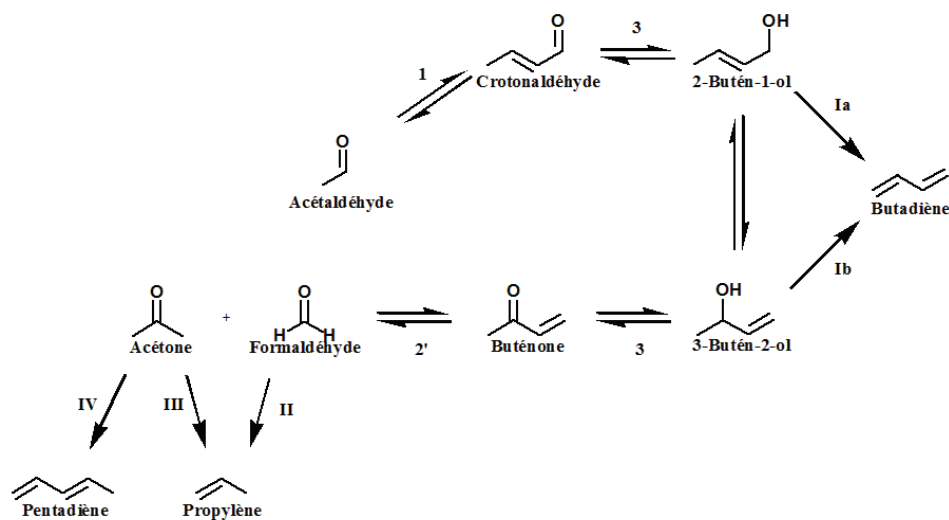


Figure 5-15 – Formation de la buténone et des composés C3 et C5 à partir du 3-butén-2-ol

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : Formation d'hydrocarbures

Réactifs impliqués :

- Ethanol : 3
- Acétaldéhyde : 1
- Eau : 2'

Produits impliqués :

- Acétaldéhyde : 3 et III
- Eau : 1, I, II, III et IV

Deux voies sont donc susceptibles d'expliquer la présence de buténone et d'acétone :

- la voie d'Inoue : transformation direct d'AcH en buténone ou acétone (schéma SR2) ;
- la formation de 3-butén-2-ol par interconversion : avec formation de buténone par réaction MPV et d'acétone par rétro-aldolisation de la buténone.

2.2.1 Résultats expérimentaux

Afin de mettre en évidence la formation de la buténone et/ou de l'acétone à partir d'acétaldéhyde, différentes expériences ont été mises en place.

Une étude de la réaction d'aldolisation/crotonisation a été menée auparavant (cf. Partie 4 – Paragraphe 2.1) sur la base d'un test utilisant une charge de crotonaldéhyde et eau (1:9) afin de favoriser la réaction de rétro-aldolisation. La formation d'acétaldéhyde a été observée induisant la formation de l'intermédiaire réactionnel acétaldol. Ce dernier, via une réaction de type intra-MPV aurait dû entraîner la formation de buténone et/ou acétone, mais ces composés n'ont pas été observés (cf. Figure 4-2). Il en a été conclu que les conditions opératoires d'une telle expérience n'étaient pas favorables à la formation desdits composés mais n'excluait pas pour autant la possibilité de cette réaction intra-MPV.

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

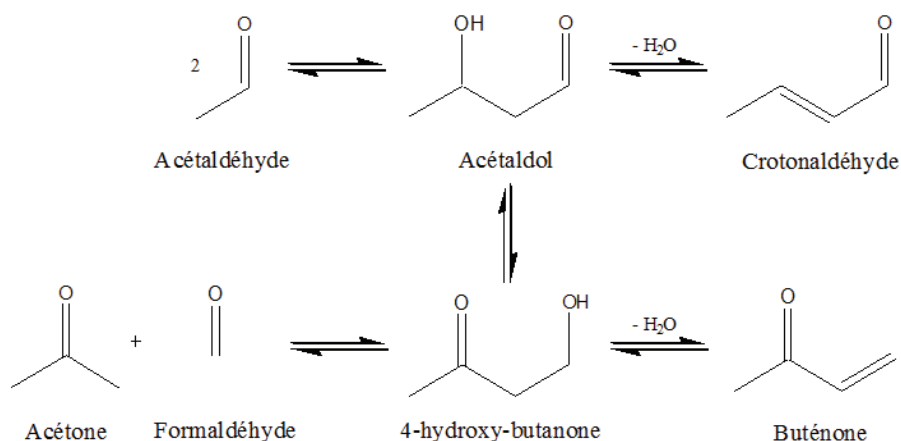


Figure 5-16 – Formation de crotonaldéhyde, buténone et acétone à partir d'AcH

- Etude expérimentale de la voie d'Inoue à partir d'AcH

Afin d'approfondir l'étude, une série d'expériences a été menée en utilisant une charge {AcH + eau} dans de nouvelles conditions opératoires exposées dans le Tableau 5-1.

Tableau 5-1 – Expériences avec charge {AcH + eau}

Nom du test	Réactifs <i>masse/masse</i>	PPH* <i>g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹</i>	Pression <i>bara</i>	Température <i>°C</i>	Pression partielle* <i>bara</i>	Conversion* <i>%</i>	Sélectivité <i>%</i>	
							Buténone	Acétone
AcH1	AcH / eau 7:3	15	2,5	350	0,2	19	0 %	0 %
AcH2	AcH / eau 7:3	6	2,5	350	0,4	36	< 0,5 %	< 0,5 %
AcH3	AcH / eau 7:3	6	2,5	450	0,4	49	0 %	2,7 %

* de l'AcH

Les produits majoritaires sont le crotonaldéhyde et des composés C6+ issus de polycondensation. Les sélectivités de ces derniers ne sont pas présentées ici car ces composés ne sont pas l'objet de l'étude.

Les tests ont été opérés avec une charge {AcH + eau}, la présence d'eau devant permettre de favoriser la réaction intra-MPV de l'acétaldol au détriment de la crotonisation (réaction réversible). Néanmoins, aucun des composés recherchés n'a pu être mis en évidence lors du premier test AcH1.

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

De nouvelles conditions opératoires ont donc été employées pour le test AcH2 afin de favoriser les conditions de production de buténone :

- Diminution de la PPH afin de permettre à la réaction de s'opérer si elle était lente ;
- Augmentation de la pression partielle d'AcH pour augmenter les vitesses des réactions impliquées.

La formation de buténone et d'acétone est observée, mais à des sélectivités si faibles (< 0,5 %) qu'il n'est pas raisonnable d'affirmer que la transformation AcH vers buténone, C3 et C5 est possible.

Le test AcH3 a donc été mené à une température plus importante, 450°C au lieu de 350°C, afin d'activer la réaction. Même si aucune trace de buténone n'est observée dans l'effluent, la sélectivité en acétone est significative en atteignant 2,7 %. En modifiant donc considérablement les conditions opératoires, un des produits recherchés est observé à une concentration raisonnable. Si la voie de formation de l'acétone à partir de l'acétaldéhyde paraît donc crédible, il serait intéressant de la mettre en évidence dans des conditions opératoires plus proches des conditions de référence, soient des températures comprises entre 320 et 370 °C.

- Etude expérimentale de la voie d'Inoue à partir de buténone

Il a donc été décidé de démontrer les voies de formation de la buténone et des C3/C5 avec une stratégie inversée, soit en partant des composés recherchés pour identifier la formation des composés initiaux. Ainsi une série de tests impliquant une charge buténone ou 4-hydroxy-butanone, avec ou sans eau, dans différentes conditions opératoires a été mise en place avec, pour objectif, de détecter la présence d'AcH ou de crotonaldéhyde (cf. Tableau 5-2 et Tableau 5-3 pour les tests sous charge buténone et 4-hydroxy-butanone respectivement).

Aucun test n'a pu être réalisé avec de l'acétaldol dans la charge, composé directement concerné par la réaction intra-MPV supposée, car ce produit n'est pas disponible à la vente en quantité suffisante.

Tableau 5-2 – Expériences avec charge {buténone + eau}

Nom du test	Réactifs <i>masse/masse</i>	PPH* <i>g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹</i>	Température <i>°C</i>	Pression partielle* <i>bar</i>	Conversion* <i>%</i>	Sélectivité <i>%</i>	
						AcH	Acétone
Buténone1	Buténone / eau 9:1	8	350	0,05	13	0	15
Buténone2	Buténone / eau 3:97	3	350	0,02	11	< 0,5	6

* de la buténone

Tous les tests sont réalisés sous une pression totale de 2,5 bara.

Les sélectivités en crotonaldéhyde étant systématiquement nulles, elles ne sont pas présentées dans ce Tableau 5-2. Les produits majoritaires sont les C6+, issus de polycondensation.

Le test Buténone1 a été réalisé dans les mêmes conditions opératoires que le test crotonaldéhyde/eau (cf. Partie 4 – Paragraphe 2.1) en remplaçant le crotonaldéhyde par la buténone, alors que le test Buténone2 a été mis en œuvre avec un ratio Buténone/eau nettement inférieur afin de réduire la vitesse de la réaction d'aldolisation subie par la buténone.

Ces tests montrent que l'AcH n'est formé qu'en faibles quantités. Cependant, sa sélectivité étant très basse par rapport aux autres composés, il ne peut être conclu avec certitude que l'AcH provient de la réaction intra-MPV de la 4-hydroxybutanone. Par ailleurs, il est remarquable que l'acétone représente une si faible sélectivité avec une charge excédentaire en eau sensée favorisée sa formation. Il apparaît donc que la rétro-aldolisation n'est pas favorisée face à l'aldolisation dans les conditions opératoires présentées. Cette constatation ne vient pas étayer la voie de production d'acétone à partir de la buténone (cf. Figure 5-15).

- Etude expérimentale de la voie d'Inoue à partir de la 4-hydroxy-butanone

Les tests avec charge 4-hydroxy-butanone, avec ou sans eau, sont présentés dans le Tableau 5-3 à une PPH de 4-hydroxy-butanone de $8 \text{ g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Tableau 5-3 – Expériences avec charge 4-hydroxy-butanone, avec ou sans eau

Nom du test	Réactifs <i>masse/masse</i>	Pression partielle* <i>barg</i>	Température °C	Conversion* %	Sélectivité %		
					AcH	Buténone	Acétone
OHButanone1	4-hydroxy- butanone / eau 9:1	0,04	350	100	< 0,5	61	35
OHButanone2	4-hydroxy- butanone / eau 9:1	0,04	250	100	0	84	10
OHButanone3	4-hydroxy- butanone	0,06	350	100	0,5	54	43
OHButanone4	4-hydroxy- butanone	0,4	350	100	1,3	55	37

* de la 4-hydroxy-butanone

Tous les tests sont réalisés sous une pression totale de 2,5 bara.

Les sélectivités en crotonaldéhyde étant systématiquement nulles, elles ne sont pas présentées dans le Tableau 5-3.

Le test OHButanone1 a été mis en œuvre dans les mêmes conditions opératoires que les tests crotonaldéhyde/eau (cf. Partie 4 – Paragraphe 2.1) et Buténone1. Le test OHButanone2 a été réalisé à une température inférieure mais la présence d'AcH n'a été pas détectée. De plus, il peut être constaté que la sélectivité en buténone a augmenté par rapport à celle d'acétone, induisant que l'énergie d'activation de la crotonisation (= formation de la buténone) est inférieure à celle de la rétro-aldolisation (= formation de l'acétone).

Le test OHButanone3, mis en œuvre sans eau dans la charge, permet la production d'AcH, mais en quantité toujours négligeable. La pression partielle de réactif a été augmentée lors du test OHButanone4 afin d'accélérer les vitesses de réaction. Une augmentation de la sélectivité en AcH est observée, en passant de 0,5 à 1,3 %. La formation d'AcH à partir de 4-hydroxy-butanone est donc possible dans ces conditions opératoires.

- Conclusion

Les résultats présentés, notamment ceux des expériences AcH3 (cf. Tableau 5-1) et OHButanone4 (cf. Tableau 5-3), montrent que la voie de transformation d'AcH en buténone est possible. Néanmoins, cette réaction a été mise en évidence dans des conditions expérimentales différentes de celles du procédé Ostromislensky.

Les résultats expérimentaux exposés appuient donc l'hypothèse d'une voie de formation de la buténone directement de l'AcH. Il est cependant nécessaire de s'assurer de la pertinence de l'extrapolation de cette conclusion au procédé Ostromislensky. Une étude a donc été réalisée en opposant un modèle supposant la réaction intra-MPV du schéma SR2 avec un modèle ne la supposant pas afin de sélectionner le système adapté.

2.2.2 Comparaison des modèles avec/sans la voie d'Inoue

Deux schémas réactionnels ont été élaborés et les résultats de modélisation associés comparés. Le premier des deux schémas réactionnels correspond au schéma SR2 présenté dans le paragraphe 2.1.3 et représenté dans la Figure 4-43 ci-dessous. Il comprend donc la voie d'Inoue comme initialement proposée. Le second schéma implique une formation de buténone à partir de 3-butén-2-ol et d'acétone par rétro-aldolisation de la buténone. Afin d'alléger la lecture, ce second schéma sera appelé schéma « Rétro-aldol » (cf. Figure 5-18). Cette appellation s'appliquera uniquement à ce paragraphe 2.2 et ne sera plus utilisée ultérieurement.

Les chemins réactionnels appelés à être modifiés entre les deux schémas ont été identifiés en rouge afin de mettre en évidence les différences de réactivité.

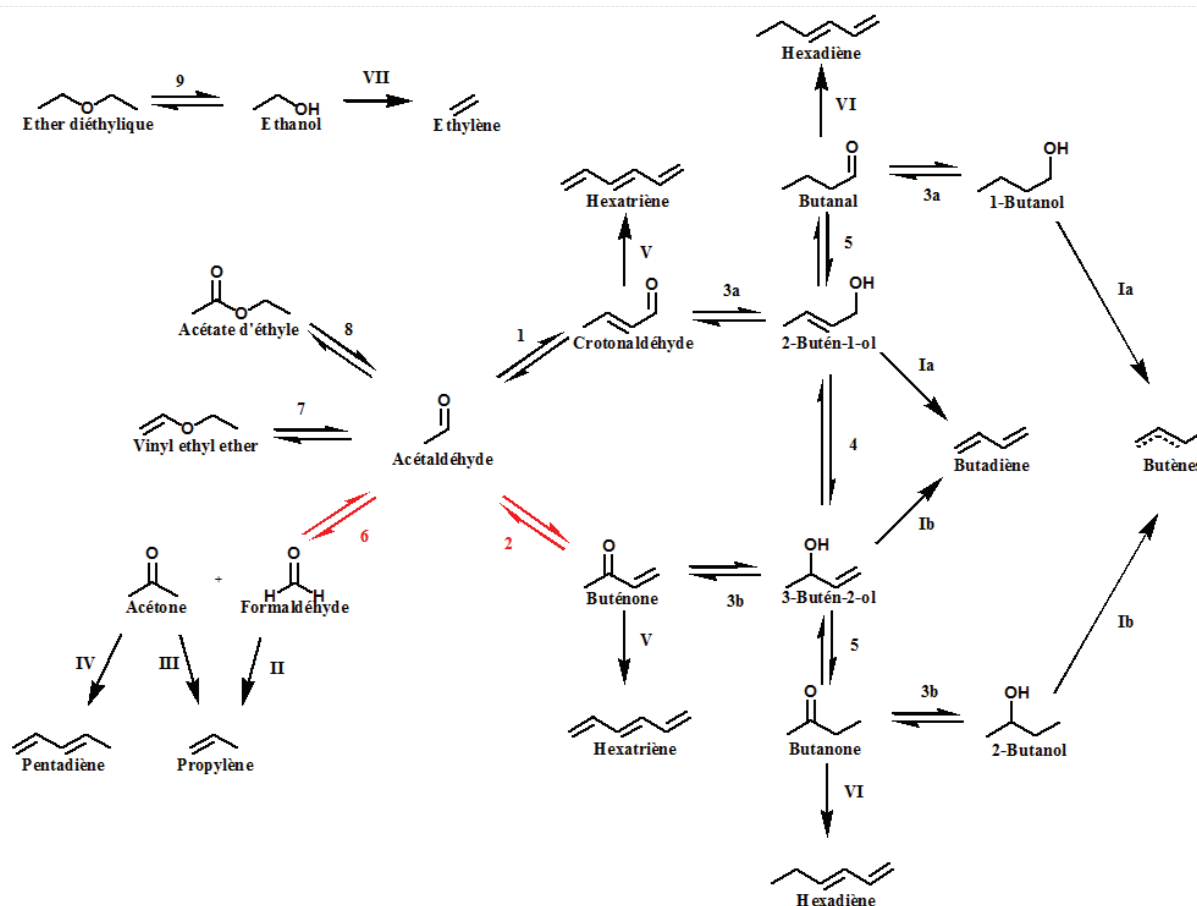


Figure 5-17 – Schéma SR2

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : Formation d'hydrocarbures

Réactifs supplémentaires impliqués :

- Ethanol : 3, 9, II (v = -2), III, IV, V et VI
- Acétaldéhyde : 1, 2, 6, 7 et 8

Produits supplémentaires impliqués :

- Acétaldéhyde : 3 et III
- Eau : 1, 2, 6, 8, 9, I, II, III, IV (v = 2), V (v = 2), VI (v = 2) et VII

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

Le second schéma réactionnel dit « Rétro-aldol » est basé sur le schéma réactionnel SR2 pour lequel les voies de formation de la buténone et l'acétone/formaldéhyde à partir de l'acétaldéhyde ont été supprimées (cf. Figure 5-18). La buténone est ainsi produite uniquement à partir du 3-butén-2-ol par réaction MPV et l'acétone/formaldéhyde sont issus de la rétro-aldolisation de la buténone. Les paramètres cinétiques des réactions MPV ont été distingués pour les réactions impliquant d'une part les fonctions aldéhydes et alcools primaires et d'autre part les fonctions cétones et alcools secondaires. En effet, une différence de réactivité des vitesses d'oxydation est attendue, hypothèse supportée par des vitesses de déshydratation des alcools primaires et secondaires différentes (cf. Paragraphe 2.1.2). Cette distinction des réactions MPV ayant été appliquée au schéma « Rétro-aldol », elle a aussi été intégrée dans le schéma SR2.

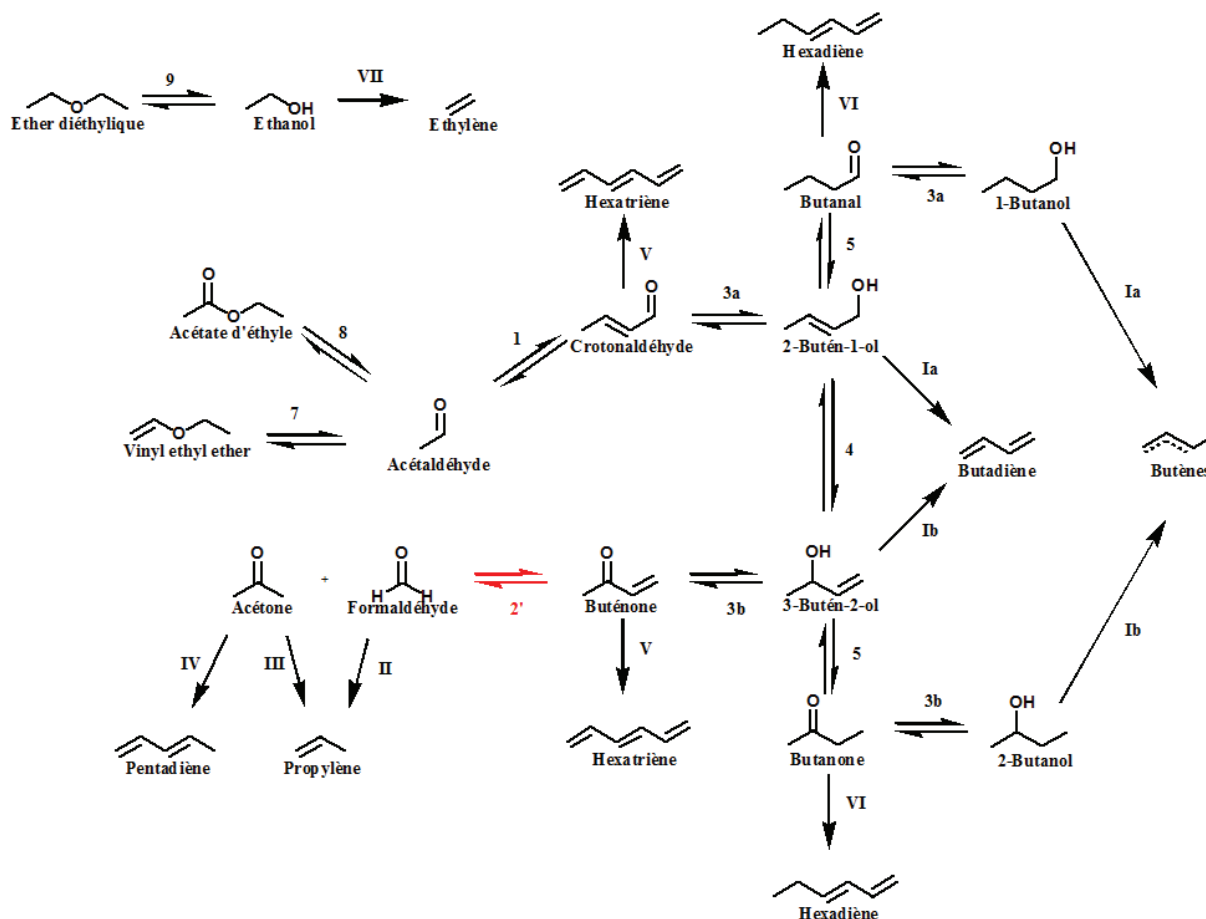


Figure 5-18 – Schéma « Rétro-aldol »

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : Formation d'hydrocarbures

Réactifs supplémentaires impliqués :

- Ethanol : 3, 9, II ($\nu = -2$), III, IV et V
- Acétaldéhyde : 1, 2, 6, 7 et 8

Produits supplémentaires impliqués :

- Acétaldéhyde : 3 et III
- Eau : 1, 8, 9, I, II, III, IV ($\nu = 2$), V ($\nu = 2$), VI ($\nu = 2$) et VII

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

La méthode d'estimation des paramètres cinétiques pour les deux modèles est la même que précédemment. L'estimation des paramètres a été réalisée sur l'expérience Exp2, soit un ratio EtOH/AcH de 3,6. Seuls les facteurs-pré-exponentiels ont été optimisés à 340°C car il n'a pas été jugé nécessaire d'estimer les énergies d'activation pour discriminer les deux schémas réactionnels proposés.

Les résultats des simulations pour des ratios EtOH/AcH de 2,5 ; 3,6 et 7 sont exposés ci-dessous. Ceux concernant l'EtOH ne sont pas présentés car étant toujours correctement prédits (en excès dans l'effluent).

Les diagrammes de parité concernant les débits d'AcH des deux schémas réactionnels sont présentés dans la Figure 4-26. Tous les débits d'AcH sont simulés pour le schéma SR2 avec un écart maximal de 20 % par rapport aux valeurs expérimentales. En revanche, des écarts de 30 % sont obtenus pour trois tests en appliquant le schéma « Rétro-aldol » (ratio 3,6 à PPH 1,1 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ et ratio 2,5 aux PPH 1,3 et 1,1 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$).

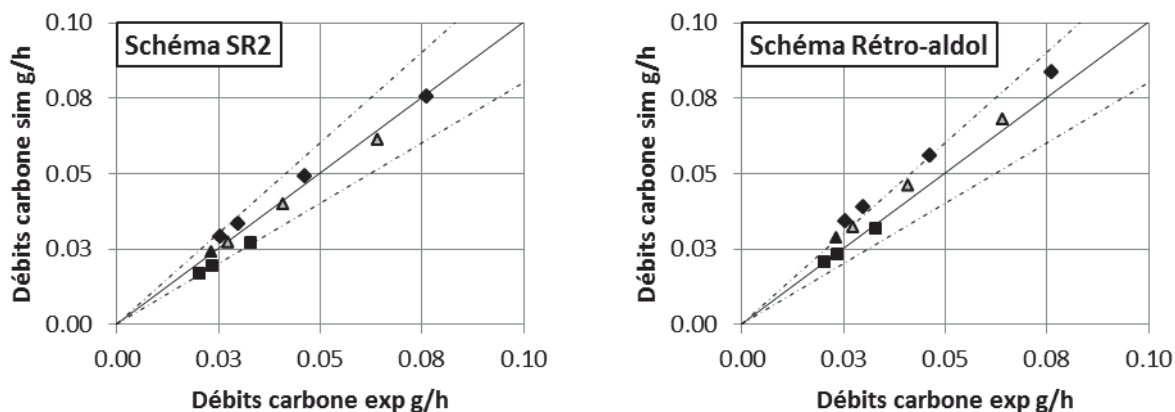


Figure 5-19 – Diagramme de parité de l'AcH pour différents PPH à 340 °C

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

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

Les résultats de simulations concernant les débits du BD ne permettent pourtant pas d'écarter directement le schéma « Rétro-aldol » (cf. Figure 5-20). Les écarts avec le schéma « Rétro-aldol » n'excèdent pas 10 % par rapport aux valeurs expérimentales. Avec le schéma SR2, les écarts sont inférieurs à 20 % sauf pour un jeu de conditions opératoires (ratio 2,5 à PPH 8 $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$).

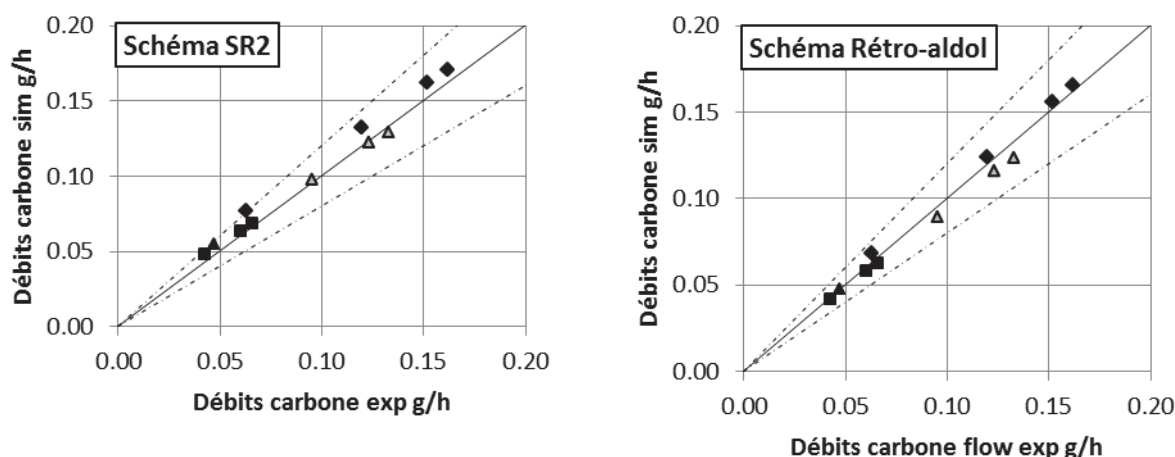


Figure 5-20 – Diagramme de parité du butadiène pour différents PPH à 340 °C

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

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

L'analyse des résultats de simulation concernant la représentation de l'AcH et du BD ne permet pas d'écarter l'un ou l'autre des schémas réactionnels. Le comportement des composés impliqués dans les réactions modifiées, soient les buténols, la buténone et l'acétone, doit donc être observé.

L'étude de la réactivité de la buténone permet en revanche de différencier les deux schémas (cf. Figure 5-21) : les débits de buténone sont nettement sous-estimés en appliquant le schéma « Rétro-aldol », contrairement au schéma SR2. En effet, l'éthanol étant en large excès dans le milieu, la réaction de MPV est davantage dans le sens de la réduction. Le 3-buten-2-ol présent en faible quantité est donc insuffisant pour alimenter seul la production de buténone. **La présence d'une autre voie de production de la buténone est donc nécessaire comme illustré dans le modèle SR2.**

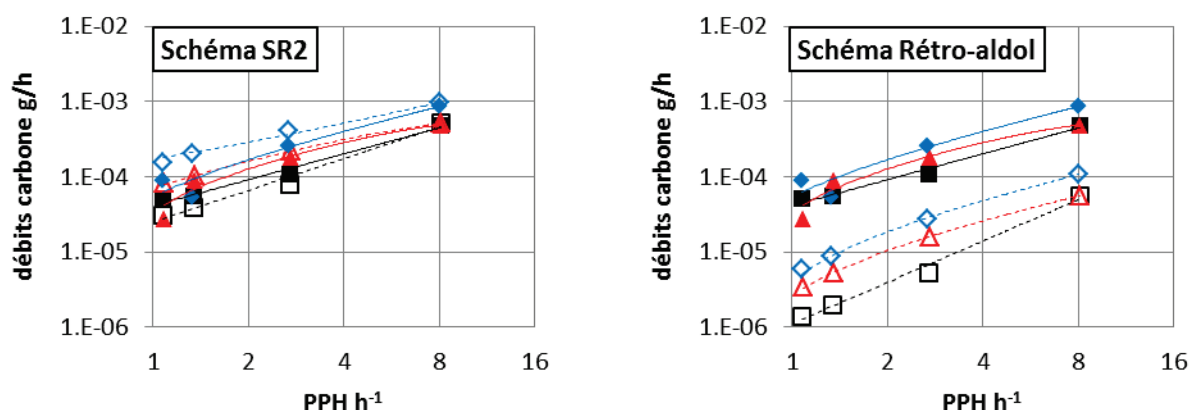


Figure 5-21 – Débits de la buténone pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■), 3,6 (▲), 2,5 (◆)
 Symbole plein : résultats expérimentaux, symbole creux : résultats simulés
 Représentation logarithmique des abscisses et ordonnées

Les débits de l'acétone, issue de la rétro-aldolisation de la buténone, sont également mieux représentés avec le schéma SR2 (cf. Figure 5-22) : comme dans le cas de la buténone, les débits d'acétone sont significativement sous-estimés avec le schéma « Rétro-aldol ». Ces résultats sont cohérents avec ceux de la buténone. **L'acétone doit donc être directement produite par transformation d'acétaldéhyde selon le modèle.**

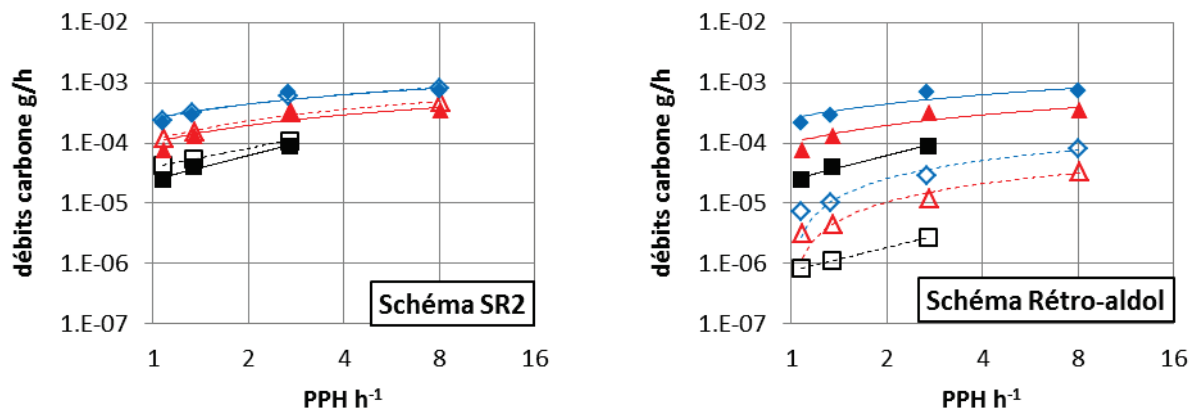


Figure 5-22 – Débits de l'acétone pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■), 3,6 (▲), 2,5 (◆)
 Symbole plein : résultats expérimentaux, symbole creux : résultats simulés

2.2.3 Conclusion

Des expériences, dans des conditions opératoires différentes du procédé Ostromislensky, ont démontré qu'une voie réversible permettant de transformer directement l'AcH en buténone ou en acétone existait. Le premier test s'est déroulé avec une charge {AcH + eau} à 450°C (sélectivité en acétone de 2,7 %) ; le second test avec une charge 4-hydroxy-butanone à forte pression partielle (0,4 barg) à 350°C (sélectivité en acétone de 1,3 %). Néanmoins des résultats similaires n'ont pu être obtenus dans des conditions opératoires plus proches de celles du procédé Ostromislensky.

Les tests dédiés avec une charge buténone ont également démontré que la rétro-aldolisation de la buténone n'était pas aussi favorisée que celle du crotonaldéhyde dans les mêmes conditions opératoires, n'étayant pas la possibilité d'une voie unique de production de l'acétone à partir de la buténone.

Des simulations ont été réalisées afin de comparer les prédictions des schémas SR2 et « Rétro-aldol ». Le modèle intégrant le schéma SR2 a permis de représenter correctement les débits de buténone et d'acétone, alors que le modèle intégrant le schéma « Rétro-aldol » les a systématiquement sous-estimés.

Le modèle démontre que les voies de transformation d'acétaldéhyde en buténone et composés impairs doivent donc être prises en compte dans le modèle. Une hypothèse justifiant la difficulté de mettre en évidence cette voie avec les tests dédiés serait liée à l'absence d'éthanol dans ces tests (pour éviter de développer l'ensemble du schéma réactionnel) mais sa présence dans les tests EHD. A l'instar de la formation d'acétate d'éthyle, l'éthanol pourrait être utilisé au cours de ces transformations, par exemple en stabilisant des intermédiaires comme l'acétaldol ou en intervenant

comme réducteur. La compréhension chimique de cette réactivité sera complexe étant donné la difficulté à observer les intermédiaires réactionnels et à sélectionner ces étapes.

2.3 Schéma réactionnel intermédiaire

Le schéma réactionnel SR2, présenté dans la Figure 5-23, est donc bien établi. Il n'a pas subi d'évolution car les voies de formation de l'acétone et de la buténone, en rouge, ont été validées. Pour rappel, **le modèle SR2 permet de représenter de façon satisfaisante l'ensemble des produits et réactifs participant aux voies principales de production du butadiène (cf. Figure 5-18 à Figure 5-21).**

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

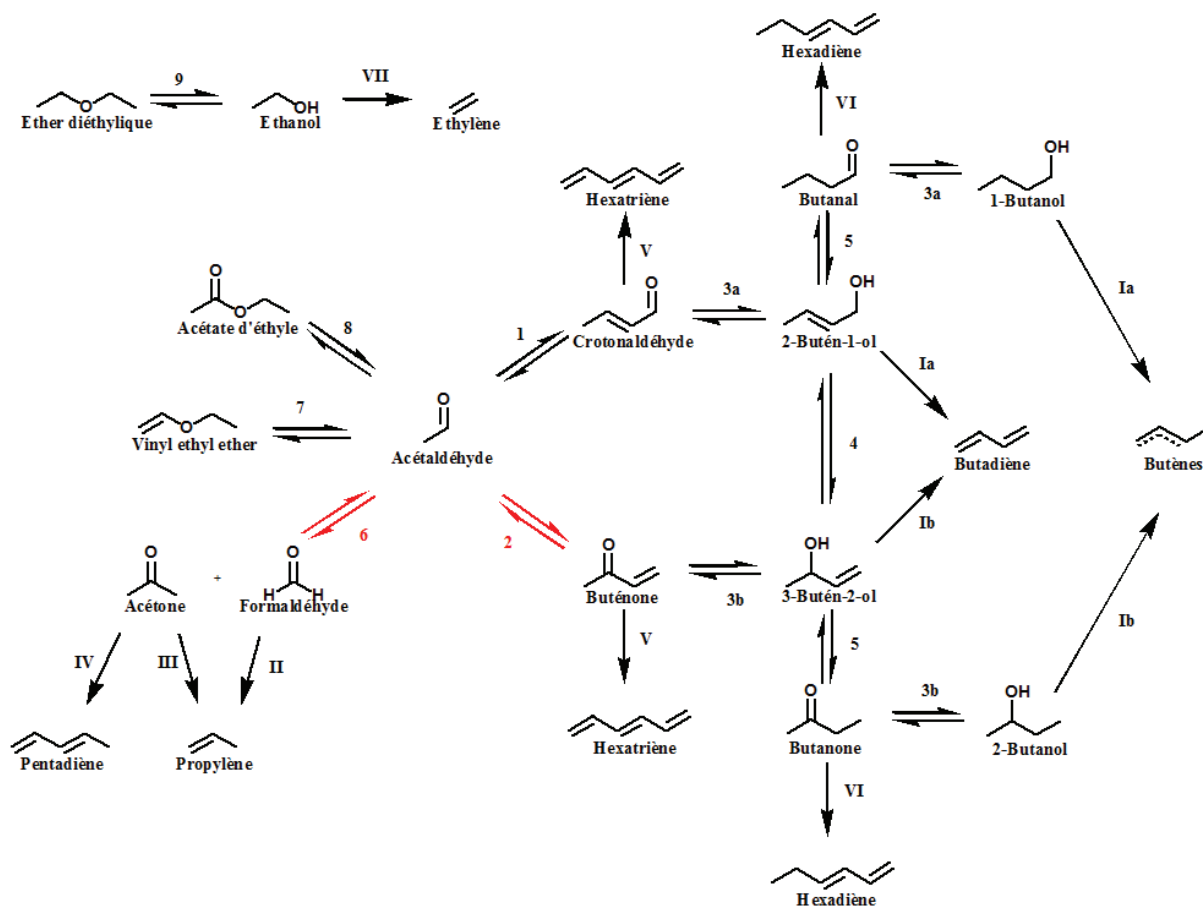


Figure 5-23 – Schéma réactionnel SR2

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : Formation d'hydrocarbures

Réactifs supplémentaires impliqués :

- Ethanol : 3, 9, II (v = -2), III, IV, V et VI
- Acétaldéhyde : 1, 2, 6, 7 et 8

Produits supplémentaires impliqués :

- Acétaldéhyde : 3 et III
- Eau : 1, 2, 6, 8, 9, I, II, III, IV (v = 2), V (v = 2), VI (v = 2) et VII

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

Les résultats relatifs au crotonaldéhyde non étudiés dans le paragraphe précédent ainsi qu'à la buténone sont présentés dans la Figure 5-24. Les débits simulés sont mieux représentés avec le schéma SR2 qu'avec le SR1, soulignant l'intérêt de la voie d'interconversion. L'ajout de leur consommation par la formation d'hexatriène n'a que peu influencé leur comportement.

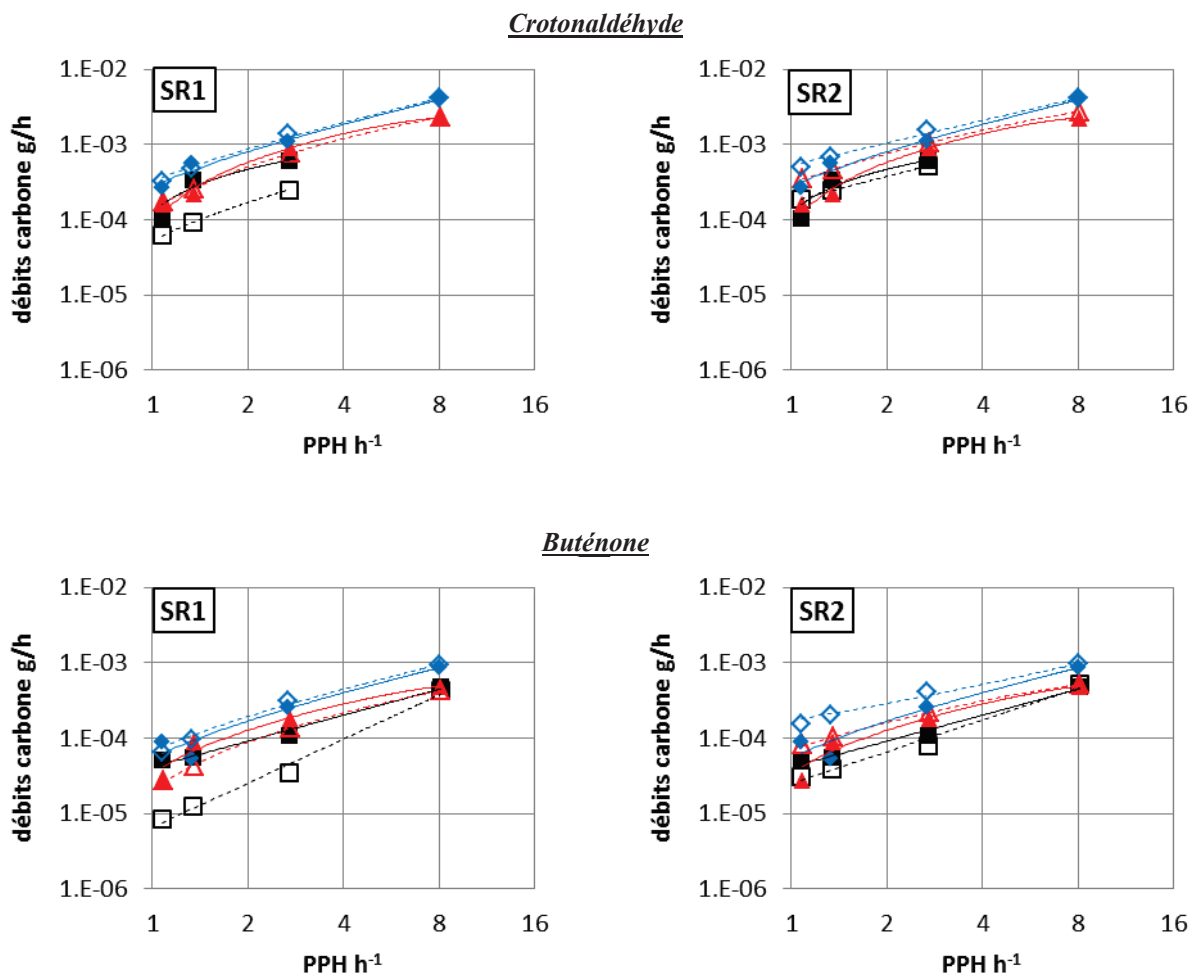


Figure 5-24 – Débits du crotonaldéhyde et de la buténone pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■), 3,6 (▲), 2,5 (◆)
 Symbole plein : résultats expérimentaux, symbole creux : résultats simulés

Les débits simulés et expérimentaux des buténols, impliqués dans l'interconversion – le 3-butén-2-ol l'étant également dans la formation de buténone – sont présentés dans la Figure 5-25. Il peut être remarqué que les tendances et ordre de grandeur des débits simulés des buténols respectent les tendances expérimentales, et ce pour les deux schémas exploités. L'interconversion apporte une amélioration considérable concernant la représentation des buténols par rapport au schéma réactionnel SR1 basé sur la littérature (cf. Partie 4 – Paragraphe 5). **Cette réaction doit donc être intégrée au schéma réactionnel.**

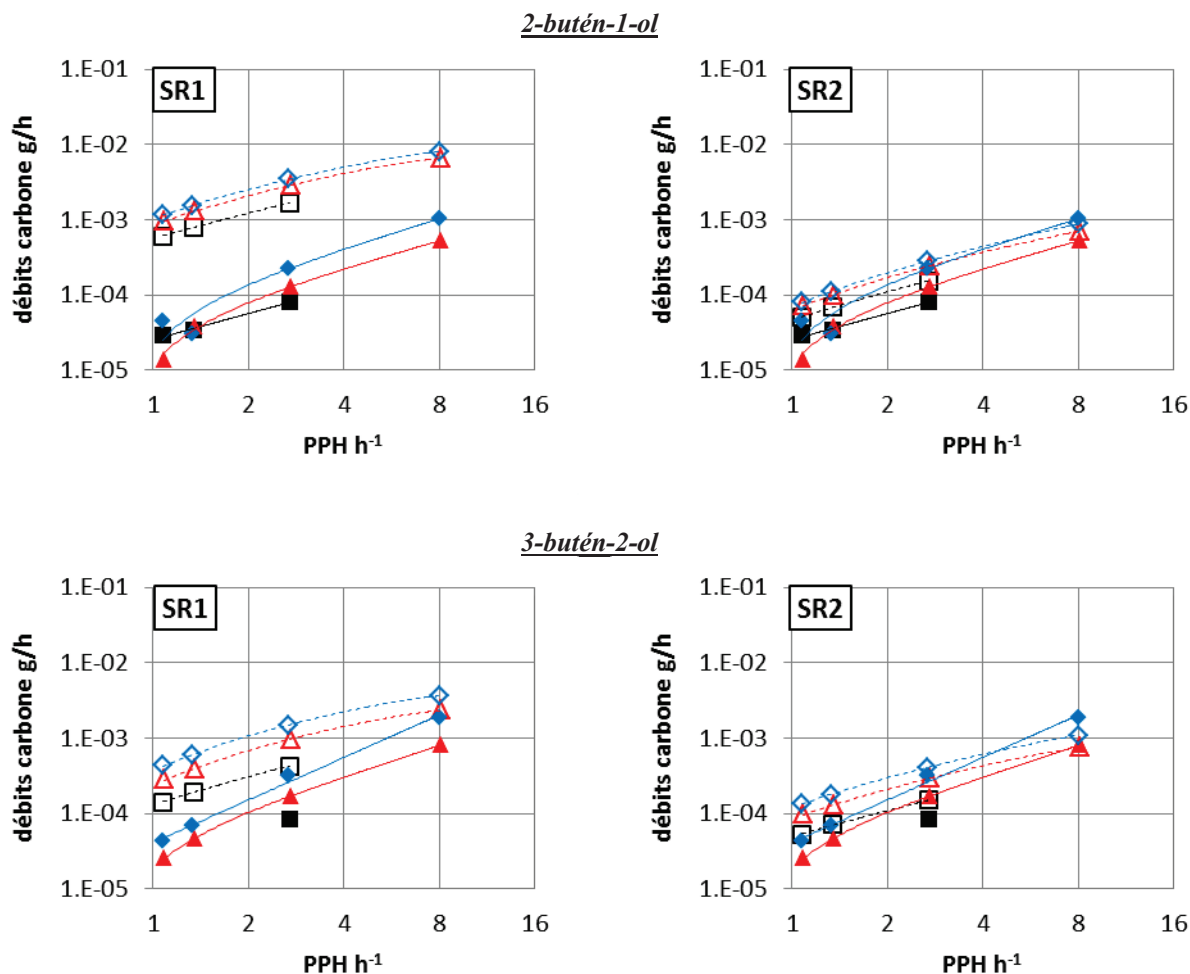


Figure 5-25 – Débits des buténols pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■), 3,6 (▲), 2,5 (◆)
 Symbole plein : résultats expérimentaux, symbole creux : résultats simulés

Les résultats expérimentaux et simulés relatifs au butanal et de la butanone, formés par isomérisation des buténols sont présentés dans la Figure 5-26. Les débits de ces composés sont tous deux clairement sous-estimés par le modèle, mettant en défaut la voie d'isomérisation des buténols. Ceci est corroboré par la simulation des débits des butanols, issus de la réaction MPV du butanal et de la butanone, qui sont également nettement sous-estimés (cf. Annexe 7). Afin de modéliser ces voies avec plus de justesse, une étude sera présentée dans le paragraphe 3.2.

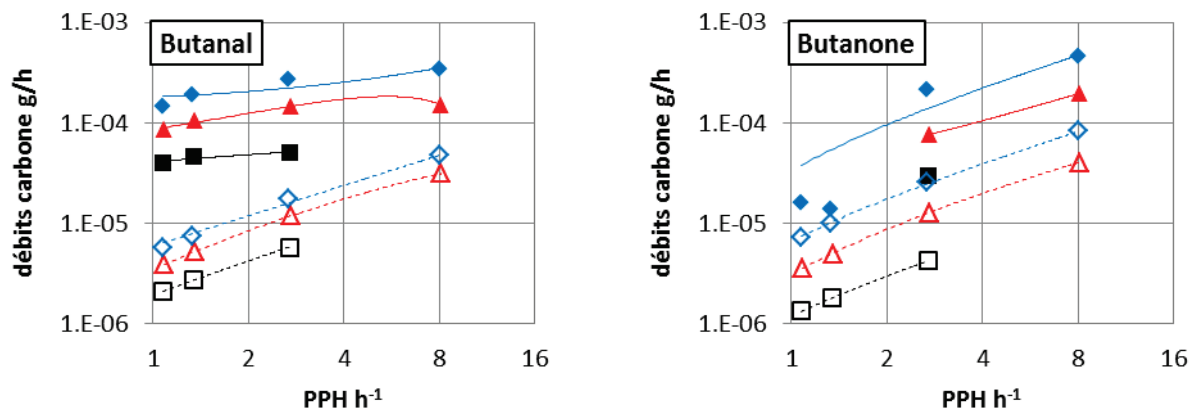


Figure 5-26 – Débits du butanal et de la butanone pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■), 3,6 (▲), 2,5 (◆)
 Symbole plein : résultats expérimentaux, symbole creux : résultats simulés

Enfin, il a été démontré que ce modèle, basé sur le schéma SR2, prédisait correctement le comportement de l'acétone (cf. Figure 5-22). Les débits des C3 et C5, issus de l'acétone et du formaldéhyde sont présentés dans la Figure 5-27. Comme attendu, les débits de ces composés sont correctement simulés. Les débits des composés impairs étaient déjà correctement estimés pour le schéma réactionnel SR1 et ces résultats sont retrouvés avec le schéma réactionnel SR2, dénotant le peu d'influence de l'ajout de la réaction d'interconversion sur leurs comportements.

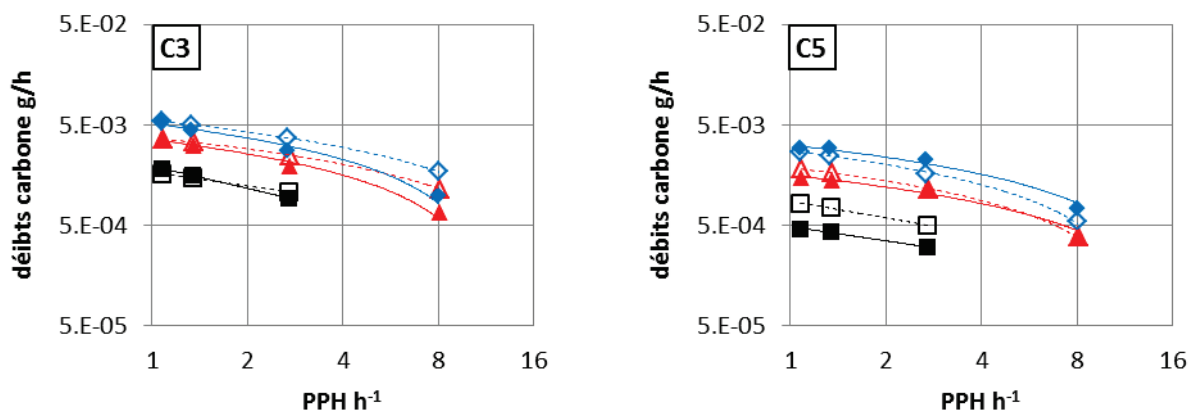


Figure 5-27 – Débits des C3 et des C5 pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■), 3,6 (▲), 2,5 (◆)
 Symbole plein : résultats expérimentaux, symbole creux : résultats simulés

Le modèle SR2 est donc supérieur au modèle SR1 en améliorant la qualité de prédiction des intermédiaires des deux voies principales tout en maintenant une qualité similaire sur les autres sous-produits.

2.4 Conclusions de la voie BD

L'étude expérimentale de la déshydratation des buténols a mis en avant une interconversion des buténols, remettant en cause la voie de Gorin-Jones, communément acceptée comme voie de formation du butadiène dans la littérature, mais également le schéma réactionnel SR1 proposé initialement dans la présente étude (cf. Partie 4 – Paragraphe 4). Le modèle cinétique basé sur le schéma SR2 incluant cette interconversion permet de mieux représenter les intermédiaires de la formation du BD.

Une étude spécifique concernant la voie de formation de la buténone et de l'acétone à partir de l'acétaldéhyde a donc été mise en place. Des tests réalisés dans les conditions opératoires dédiées n'ont pas permis de valider expérimentalement l'existence de cette voie, remettant en cause le mécanisme réactionnel initialement envisagé (réaction de type intra-MPV de l'intermédiaire acétaldol). La nécessité de la présence d'alcool a été proposée en tant que catalyseur de la réaction mais n'a pu être vérifié expérimentalement, la présence d'alcool induisant la génération d'un effluent complexe.

L'étude des résultats de simulation des modèles basés sur les schémas réactionnels incluant ou excluant les voies en question a néanmoins permis de conclure que cette voie était indispensable pour la synthèse de différents produits (buténone, acétone, C3 et C5). Cependant la représentation des sous-produits peut être améliorée et mérite donc un examen plus approfondi.

3 Etude des voies secondaires

Les voies réactionnelles faisant l'objet de modification dans ce paragraphe sont :

- les voies de synthèse des composés C6+ : le choix du type de réaction employée pour modéliser leur formation sera notamment discuté ;
- la formation des composés carbonylés saturés, soient le butanal et la butanone : différentes voies réactionnelles pour expliquer leur formation seront confrontées.

3.1 Formation des C6+

La formation des C6+, qui représentent moins de 3 %massique carbone de l'effluent dans toutes les conditions opératoires, est redéfinie dans ce paragraphe 3.1. Cette redéfinition permettra de modéliser la consommation des composés carbonylés C4 en fonction de la concentration d'AcH, le réactif initial limitant.

Ces composés C6+ sont modélisés comme un regroupement d'hexatriènes et d'hexadiènes alors qu'ils représentent le regroupement de l'ensemble des composés lourds de l'effluent expérimental, constitué d'hydrocarbures saturés et insaturés mais également de composés oxygénés.

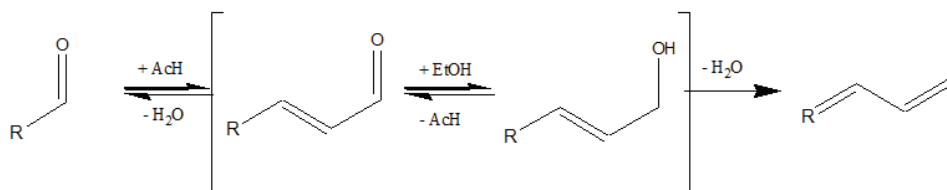
Les réactions qui leur sont associées au sein du modèle ont un double intérêt. Elles permettent, sous une forme simplifiée, de maintenir un débit de carbone simulé en cohérence avec les résultats expérimentaux en tenant compte des éléments lourds non discernés de l'effluent. Il est donc nécessaire de respecter leurs ordres de grandeur plutôt que de modéliser parfaitement leurs débits (qui nécessiterait un niveau de détail supérieur). Elles permettent également de considérer une voie supplémentaire de consommation des intermédiaires carbonylés, qui ne sont pas transformés uniquement par réduction MPV mais également par aldolisation.

Il est entendu que, pour toutes les voies réactionnelles impliquant des composés avec une fonction aldéhyde présentées dans ce paragraphe 3.1, l'analogie est faite pour les composés avec une fonction cétone.

3.1.1 Formation des C6+ selon le schéma réactionnel SR2

Dans le schéma SR2 (cf. Figure 5-23), les C6+ sont représentés par des composés hexatriènes et hexadiènes, issus de la réaction des composés carbonylés C4 avec un éthanol et produisant de l'eau, via une réaction globale analogue à la formation de butadiène (cf. Figure 2-12). Les composés entre crochets de cette Figure 2-12 comprennent les composés non représentés dans le modèle.

Les réactions globales de formation des hexatriènes et hexadiènes, telles que développées dans le schéma réactionnel SR2, sont données dans les Figure 5-29 – i et Figure 5-29 – ii respectivement.



Avec R une chaîne de 3 carbones (insaturée ou saturée)

Figure 5-28 – Voie de formation des hydrocarbures C6

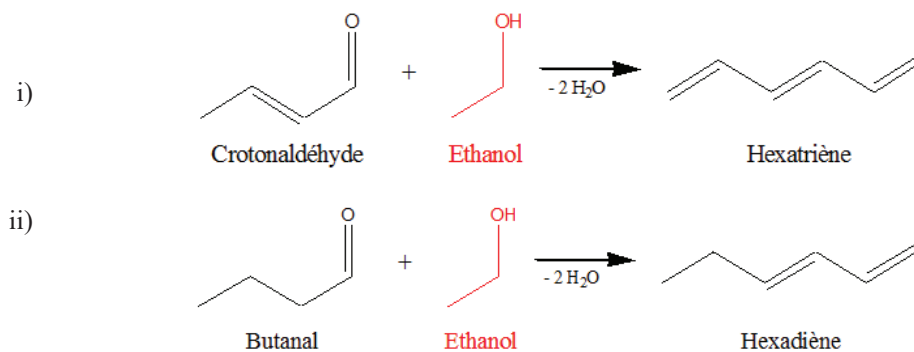


Figure 5-29 – Formation des hexatriène et hexadiène selon le schéma intermédiaire

3.1.2 Evolution de la modélisation des composés C6+

L'étude du schéma réactionnel SR1 (cf. Partie 4 – Paragraphe 5) indique que les formations du crotonaldéhyde et de la buténone, soient la condensation d'AcH sur eux-mêmes, sont les réactions limitantes de la synthèse du butadiène. Ainsi, en généralisant, la vitesse de formation d'hydrocarbures C_n est limitée par la vitesse de condensation de composés carbonylés C_{n-2} et C_2 .

Par analogie, cette constatation permet de formuler l'hypothèse suivante : la vitesse de formation des hexatriènes et hexadiènes dépend de la vitesse de formation des composés C6 par condensation d'AcH sur le composé carbonylé C4 correspondant (cf. Figure 5-30). Cette hypothèse est une approximation car la formation d'hydrocarbures ne peut être modélisée en tenant compte uniquement de la vitesse de condensation des composés carbonylés. Cependant, elle sera considérée comme suffisante pour modéliser le comportement de composés C6+, non-distingués par l'analyse et regroupés en un seul lot.

La formation des C6+ a donc été redéfinie cinétiquement comme étant la formation d'hexadiénal ou hexénal selon la nature du carbonylés C4 d'origine (cf. Figure 5-31 – i et Figure 5-31 – ii respectivement). Ce type de modèle permet de considérer comme réactif l'AcH, réactif en défaut par rapport à l'EtOH. La vitesse de consommation des composés carbonylés C4 dépend donc, selon ce nouveau modèle, de l'évolution le long du réacteur de la concentration d'AcH et non plus de celle de l'EtOH ce qui va induire une modification du profil des vitesses de production.

La voie de formation des composés C6+ a été considérée comme irréversible. Bien que la réaction d'aldolisation soit réversible, cette hypothèse a été formulée afin de représenter le comportement de l'ensemble des composés C6+. En effet, les hexadiénal et hexénal vont, en effluent réel, être transformés en alcools puis hydrocarbures, produits qui ne pourront pas subir de rétro-aldolisation. Comme ces composés, majoritaires au sein des C6+, sont regroupés avec les hexadiénal et hexénal au sein du modèle, la non-réversibilité est imposée par association.

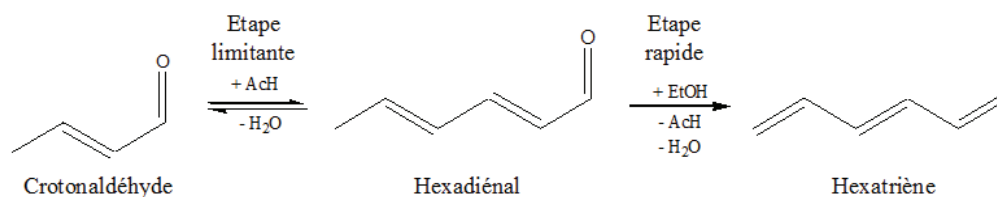


Figure 5-30 – Approximation des vitesses de formation des hexatriènes

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

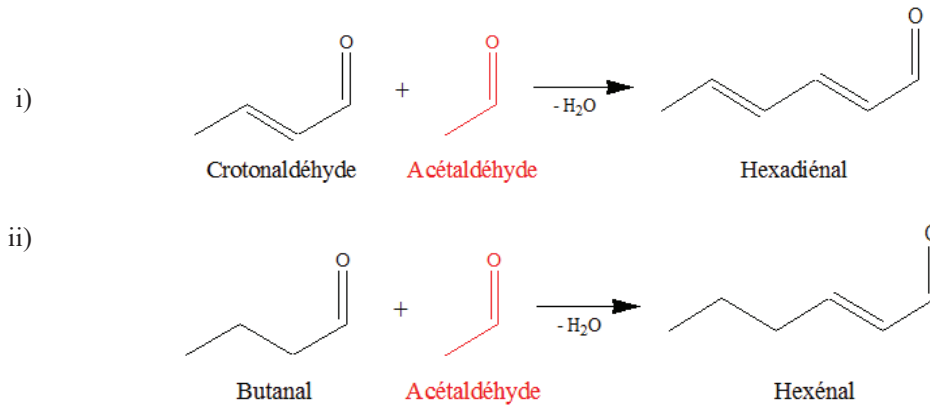


Figure 5-31 – Formation des hexadiénal et hexénal

Ce choix de modélisation des C6+ induit la transformation du schéma réactionnel comme présenté dans la Figure 5-32 (SR3). Les modifications sont indiquées en rouge. Désormais, la consommation des intermédiaires réactionnels pour la formation des C6+ dépendra de la concentration d'AcH le long du réacteur, réactif initial en défaut.

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

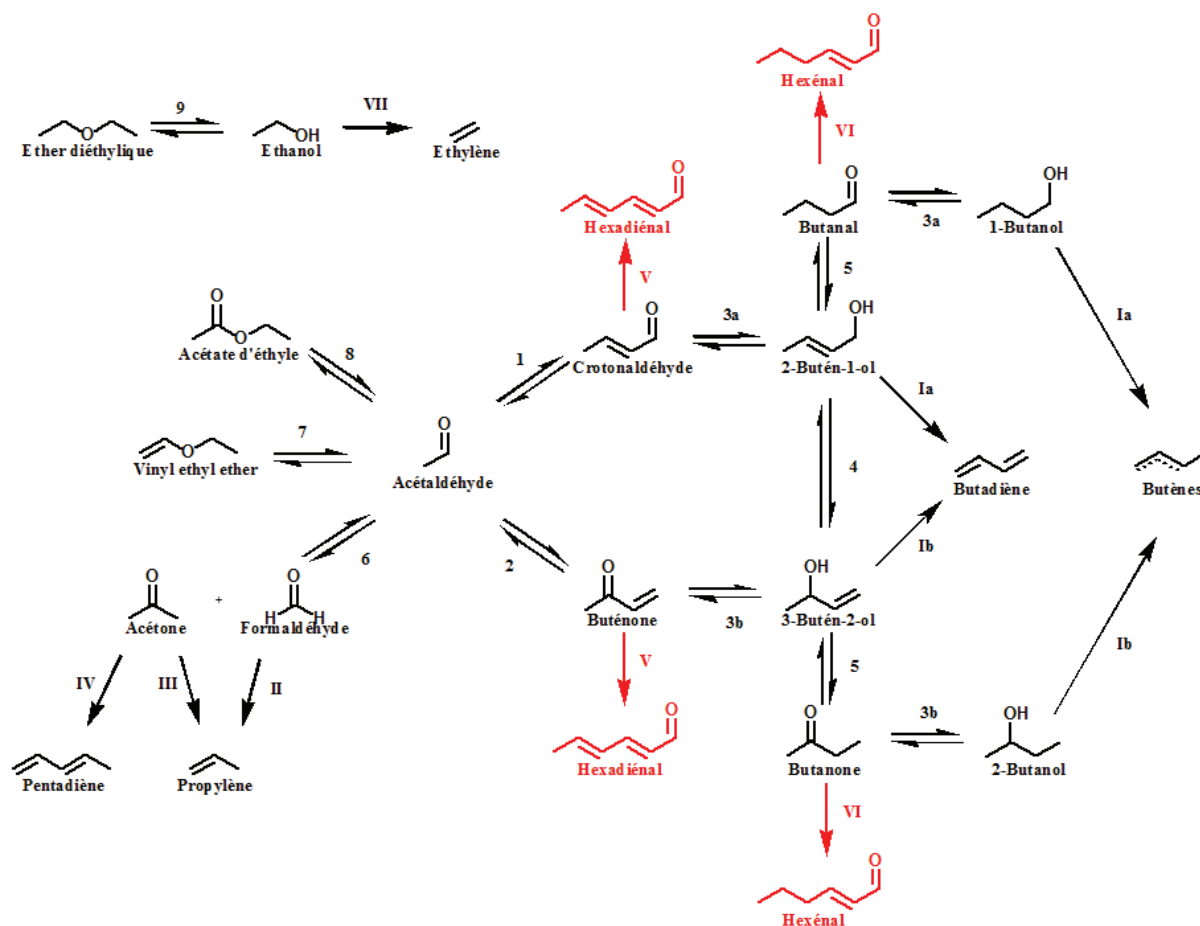


Figure 5-32 – Schéma réactionnel SR3 avec mise à jour des voies C6+

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : hydrocarbures et assimilés

Réactifs supplémentaires impliqués :

- Ethanol : 3, 9, II ($\nu = -2$), III, IV et VI
- Acétaldéhyde : 1, 2, 6, 7, 8 et V

Produits supplémentaires impliqués :

- Acétaldéhyde : 3 et III
- Eau : 1, 2, 6, 8, 9, I, II, III, IV ($\nu = 2$), V et VII

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

3.2 Formation des butanal/butanone

Le dernier modèle cinétique, basé sur le schéma réactionnel SR2, est dans l'incapacité de simuler correctement le comportement des composés carbonylés saturés, soient le butanal et la butanone. Les voies de formation de ces composés ont donc fait l'objet d'une étude expérimentale et numérique. Trois propositions ont été élaborées pour expliquer leur formation :

- L'isomérisation des buténols [103] : voie utilisée jusqu'à présent mais remise en question ;
- La réduction des carbonyles insaturés en carbonyles saturés [104] : deux mécanismes réactionnels peuvent expliquer cette transformation, et sont détaillés dans le paragraphe 3.2.1 ;
- La réduction des buténols en butanols [12] : la formation des carbonylés saturés seraient alors due à l'oxydation des butanols par réaction MPV.

Des expériences ont été menées afin de mettre en évidence les différentes voies proposées. Néanmoins, la difficulté de l'étude expérimentale des voies en question réside dans l'impossibilité de découpler ces réductions des autres réactions, engendrant un effluent complexes.

Seuls les composés possédant des fonctions aldéhyde et alcool primaire sont représentés dans ce paragraphe 3.2. Le lecteur comprendra que les composés possédant des fonctions cétone et alcool secondaire subissent des voies et mécanismes réactionnelles analogues.

3.2.1 Voies proposées pour la formation des composés carbonylés saturés

Trois voies ont donc été proposées.

- Voie 1 : Isomérisation du 2-butén-1-ol/3-butén-2-ol

La première voie (voie 1) est la voie qui a été présentée jusqu'à présent dans les différents modèles. Cette voie suppose l'isomérisation de la double liaison des buténols pour créer un composé de type énol, isomère du composé carbonylé (cf. Figure 5-33).

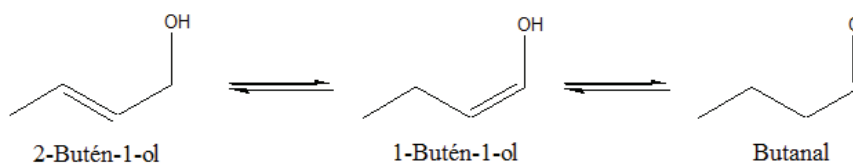


Figure 5-33 – Isomérisation des buténols

Le modèle basé sur le schéma SR2, incluant cette voie 1, ne peut représenter les débits de butanal et de butanone qui sont tous deux sous-estimés, entraînant une sous-estimation des butanols (cf. Figure 5-26). Une isomérisation de la double liaison C=C paraît donc insuffisante pour expliquer

la production de l'ensemble des sous-produits oxygénés C4. **Cette voie n'est donc plus la voie préférée.**

- Voie 2 : Réduction du crotonaldéhyde/buténone

Le système crotonaldéhyde/buténone pourrait être directement réduit en butanal/butanone via la réduction de la double liaison C=C (cf. Figure 5-34) [104]. L'apport d'un équivalent d'hydrogène, nécessaire à cette réaction, serait alors issu de l'EtOH, à l'instar de la réaction MPV. En effet, la présence d'H₂ est définitivement exclue, le catalyseur ne présentant pas d'activité d'hydro/déshydrogénation.

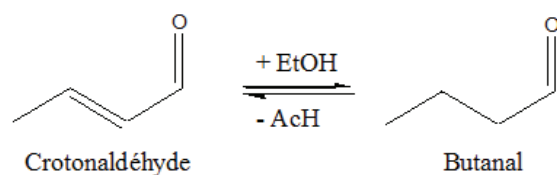


Figure 5-34 – Réduction du crotonaldéhyde en butanal

- Voie 3 : Réduction du 2-butén-1-ol/3-butén-2-ol

Cette troisième et dernière voie permet d'expliquer indirectement la formation du butanal/butanone. Il s'agit dans ce cas de réduire la double liaison C=C des buténols, via un mécanisme analogue à la réaction MPV, pour former les butanols correspondants [12]. Ces composés sont alors à même de réduire l'AcH présent en solution pour être oxydé en butanal/butanone (cf. Figure 5-35).

Cette voie réactionnelle induit que l'oxydation des butanols via la réaction MPV est en concurrence avec leur déshydratation. Cette hypothèse est étayée par l'étude expérimentale consacrée à la réaction MPV indiquant que les vitesses de ces deux réactions sont du même ordre de grandeur (cf. Partie 4 – Paragraphe 2.2).

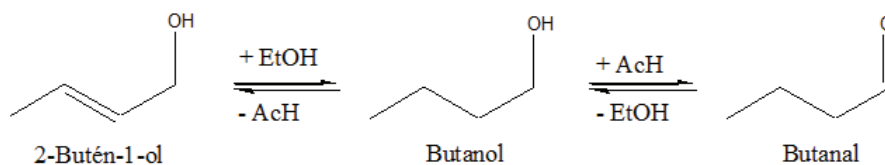


Figure 5-35 – Réduction du 2-butén-1-ol en butanol puis oxydation en butanal

3.2.2 Résultats expérimentaux

Ces expériences ont pour objectif de discriminer les deux voies proposées pour la synthèse des composés carbonylés saturés. Chaque expérience présentée dans ce paragraphe 3.2.2 a été réalisée à une pression de 2,5 bara et à une température de 350 °C.

- Discrimination des voies 2 et 3

Dans un premier temps, les tests ont été réalisés avec une charge 2-butén-1-ol et soit du méthanol (test Butanal1) soit du crotonaldéhyde (test Butanal2). Les conditions opératoires, ainsi que la somme des sélectivités maximales en butanal et 1-butanol, issu de sa réduction, sont présentées dans le Tableau 5-4.

Tableau 5-4 – Conditions opératoires des tests avec charge 2-butén-1-ol

Nom des tests	Réactifs <i>masse/masse</i>	Gamme de PPH* <i>g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹</i>	Pression partielle* <i>bara</i>	S _{max} ({butanal + 1-butanol + butènes}) %
Test Butanal1	méthanol / 2-butén-1-ol 1:1	3 à 24	0,2	< 0,5
Test Butanal2	Crotonaldéhyde / 2-butén-1-ol 1:1	5 à 24	0,2	2,3

* de 2-butén-1-ol

Le test Butanal1 a été réalisé initialement dans un but d'étude de la déshydratation des buténols (cf. paragraphe 2.1), les composés majoritaires obtenus sont le BD et le 3-butén-2-ol. Il permet cependant de constater que le butanal, et les produits dérivés (butanol et butène) ne sont produits qu'à l'état de trace. Dans les conditions opératoires utilisées, il apparaît donc que l'isomérisation des buténols (voie 1) n'est donc pas favorisée, comme annoncé par le modèle.

Ce test remet également en cause la voie 3, soit la réduction de la double liaison C=C des buténols. Le milieu est majoritairement composé d'alcools, soient les buténols et le méthanol, la réduction de la double liaison devrait donc y être favorisée ce qui n'apparaît pas ici.

- Etude de la voie 2

Le test Butanal2 a donc été mis en place. Il a pour but de mettre en évidence la faisabilité de la réduction de la double liaison du crotonaldéhyde. L'alcool réducteur est le 2-butén-1-ol, choisi à des fins de réduction de la complexité de l'effluent. En effet, un agent réducteur est nécessaire selon la voie 2 pour la formation de butanal. Or la voie majoritaire de réduction du crotonaldéhyde est la formation de 2-butén-1-ol, induisant sa présence dans l'effluent. L'utilisation de ce dernier permet, a priori, à la fois de réduire le nombre de composés dans l'effluent et de régénérer du crotonaldéhyde par oxydation du 2-butén-1-ol (cf. Figure 5-36 – Réduction du crotonaldéhyde en 2-butén-1-ol).

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

Les composés majoritairement obtenus pour ce test Butanal2 sont le butadiène, le 3-butén-2-ol, et des produits C6+, issus de la polyaldolisation. La sélectivité en {butanal + 1-butanol} augmente sensiblement par rapport à celle du test Butanal1 pour atteindre 2,3 % (cf. Tableau 5-4). Ces résultats sont en faveur de la voie 2, *i.e.* la réduction de la double liaison des composés carbonyles insaturés, ce d'autant que la proportion alcool réducteur/crotonaldéhyde est bien plus élevée dans un test charge réelle.

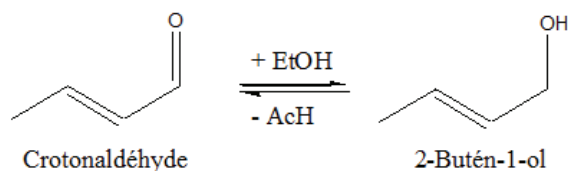


Figure 5-36 – Réduction du crotonaldéhyde en 2-butén-1-ol

Des tests permettant de révéler cette voie ont donc été mis en place afin d'observer l'influence de différents alcools sur la vitesse de réduction du crotonaldéhyde (cf. Tableau 5-5). Le butanal et le butanol ont été regroupés car le butanal formé ne peut pas être considéré comme un produit final, il réagit aussi rapidement en présence d'un réducteur pour donner le butanol par MPV.

Tableau 5-5 – Conditions opératoires des tests avec charge crotonaldéhyde

Nom des tests	Réactifs <i>masse/masse</i>	Gamme de PPH* <i>g·g_{cata}⁻¹·h⁻¹</i>	Pression partielle* <i>bara</i>	Production en {butanal + 1-butanol + butènes} à PPH* 24 <i>g_{carbone}·h⁻¹</i>
Test Butanal2	Crotonaldéhyde / 2 -butén-1-ol 1:1	5 à 24	0,2	5.10 ⁻³
Test Butanal3	Crotonaldéhyde / 1-propanol 1,1:1	12 à 24	0,2	4.10 ⁻³
Test Butanal4	Crotonaldéhyde / eau 1:9	0,5 à 16	0,04	8.10 ⁻³ **
Test Butanal5	Crotonaldéhyde / alcool benzylique 1,3:1	4 à 24	0,2	2.10 ⁻²

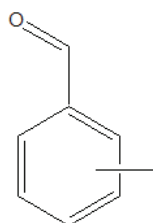
* de crotonaldéhyde

** ce test n'ayant pas été réalisé à PPH 24, la donnée fournie ici est une extrapolation.

Dans le test Butanal3, l'agent réducteur choisi est le 1-propanol. Cet alcool a été utilisé car son oxydation entraîne la formation de propanal. Ce dernier est plus susceptible de produire des composés C6+ par aldolisation que des composés C2 ou C4, résultats d'un chemin réactionnel complexe (succession de réactions d'aldolisation, intra-MPV et de rétro-aldolisation), réduisant le nombre de

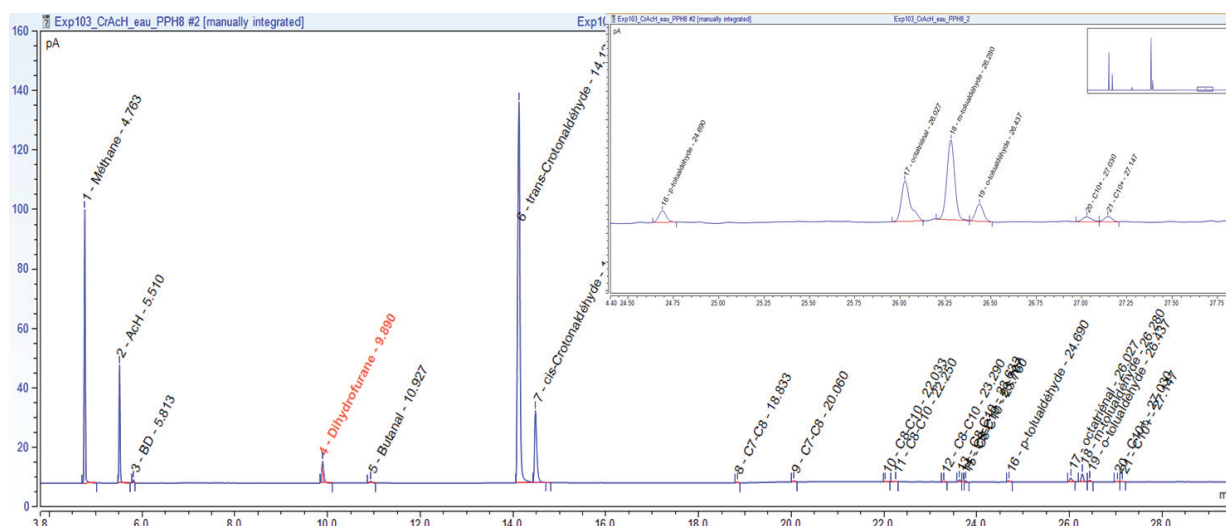
réactions secondaires. Ce test ne s'est pas révélé particulièrement concluant quant à la formation de butanal, la production de {butanal + 1-butanol} étant faible et sensiblement similaire à celle du test Butanal2, ne permettant pas de discriminer les deux voies (réduction des carbonyles VS réduction des buténols). On peut néanmoins supposer que l'EtOH présente le même type de réactivité.

Le test Butanal4 a été initialement utilisé pour étudier la réaction d'aldolisation/crotonisation (cf. Partie 4 – Paragraphe 2.1). Ce test a été réétudié étant donné que des formations de butanal et 1-butanol ont été observées. Il s'est avéré que ces produits ont été effectivement identifiés dans l'effluent, à des niveaux de production similaires aux tests Butanal2 et Butanal3. Pourtant, la charge ne contient pas d'agent réducteur, nécessaire à la formation de butanal. La présence d'un tel agent a donc été recherchée au sein des composés lourds générés, induisant une identification plus poussée de ces composés lourds jusqu'alors non-caractérisés. Des composés de type tolualdéhyde (cf. Figure 5-37) ont été identifiés (cf. Figure 5-38), pouvant être issus de l'oxydation d'alcool méthyl-benzylique, issu de la dimérisation de crotonaldéhyde (cf. Figure 5-39). L'alcool méthyl-benzylique est un agent réducteur susceptible de réduire le crotonaldéhyde, justifiant la présence de butanal dans l'effluent.



Tolualdéhyde

Figure 5-37 – Tolualdéhyde

Figure 5-38 – Chromatogramme d'un test Butanal4 à PPH $8 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

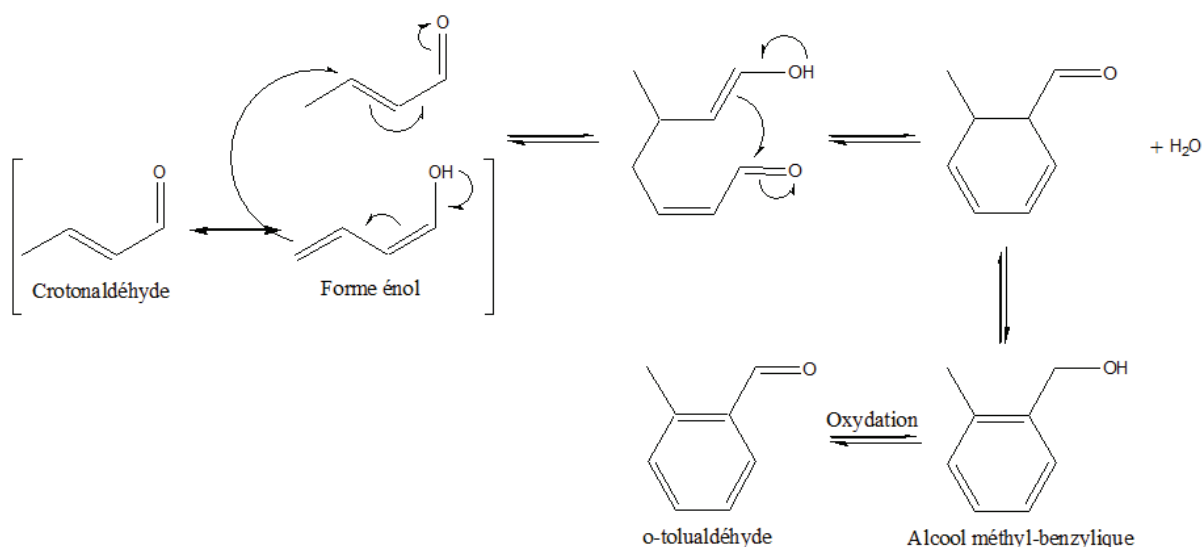


Figure 5-39 – Formation du tolualdéhyde via l'oxydation d'un dimère de crotonaldéhyde

Un dernier test, Butanal5, a donc été mis en place, avec de l'alcool benzylique (cf. Figure 5-40), analogue à l'alcool méthyl-benzylique, en tant qu'agent réducteur dans la charge. Une production de {butanal + 1-butanol} plus élevée que celles des autres tests (cf. Tableau 5-5) est observée. Il semble donc que la voie à privilégier soit la voie 2 de réduction des crotonaldéhyde/buténone. De plus, cela démontre que l'encombrement stérique de l'alcool (agent réducteur) a une influence sur les vitesses des différentes réactions de réduction MPV, la formation de butanal étant stimulée face à la formation de 2-butén-1-ol avec un alcool benzylique.

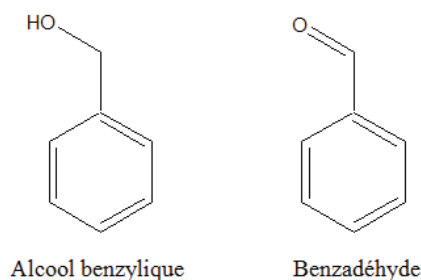


Figure 5-40 – Alcool benzylique et sa forme oxydée benzaldéhyde

Parmi toutes les différentes charges et conditions opératoires testées, Il apparaît que seul le test avec charge {crotonaldéhyde + alcool benzylique} a permis de favoriser la production de butanal (et de 1-butanol). Si la voie 2 (réduction des crotonaldéhyde/buténone) est plus plausible que la voie 3 (réduction des buténols), une comparaison des modèles tenant compte de ces deux voies va néanmoins être réalisée.

3.2.3 Comparaison des modèles

Deux modèles ont été employés et comparés pour la discrimination des voies de formation du butanal/butanone. Pour rappel, trois voies ont été proposées :

- voie 1 : isomérisation des buténols, déjà écartée par le modèle ;
- voie 2 : réduction des carbonyles insaturés en carbonyles saturés, *e.g.* le crotonaldéhyde réduit en butanal ;
- voie 3 : réduction des buténols en butanols.

Le schéma réactionnel basé sur la voie 2 est présentée dans la Figure 5-41. Les voies comparées sont en rouge.

Il est à noter que, dans une optique d'homogénéité, les paramètres cinétiques des voies de formation du butanal et de la butanone ont été différenciées. En effet, les réactions de réduction des composés aldéhyde, *e.g.* le butanal, et cétone, *e.g.* la butanone, pour la formation d'alcools étaient déjà différenciées. Le même raisonnement est donc appliqué aux réductions de ces mêmes composés menant à la formation de composés carbonylés. Toujours par souci de cohérence, cette différenciation d'activité des composés aldéhyde et cétone a également été appliquée à la formation des hexatriènal et hexadiènal.

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

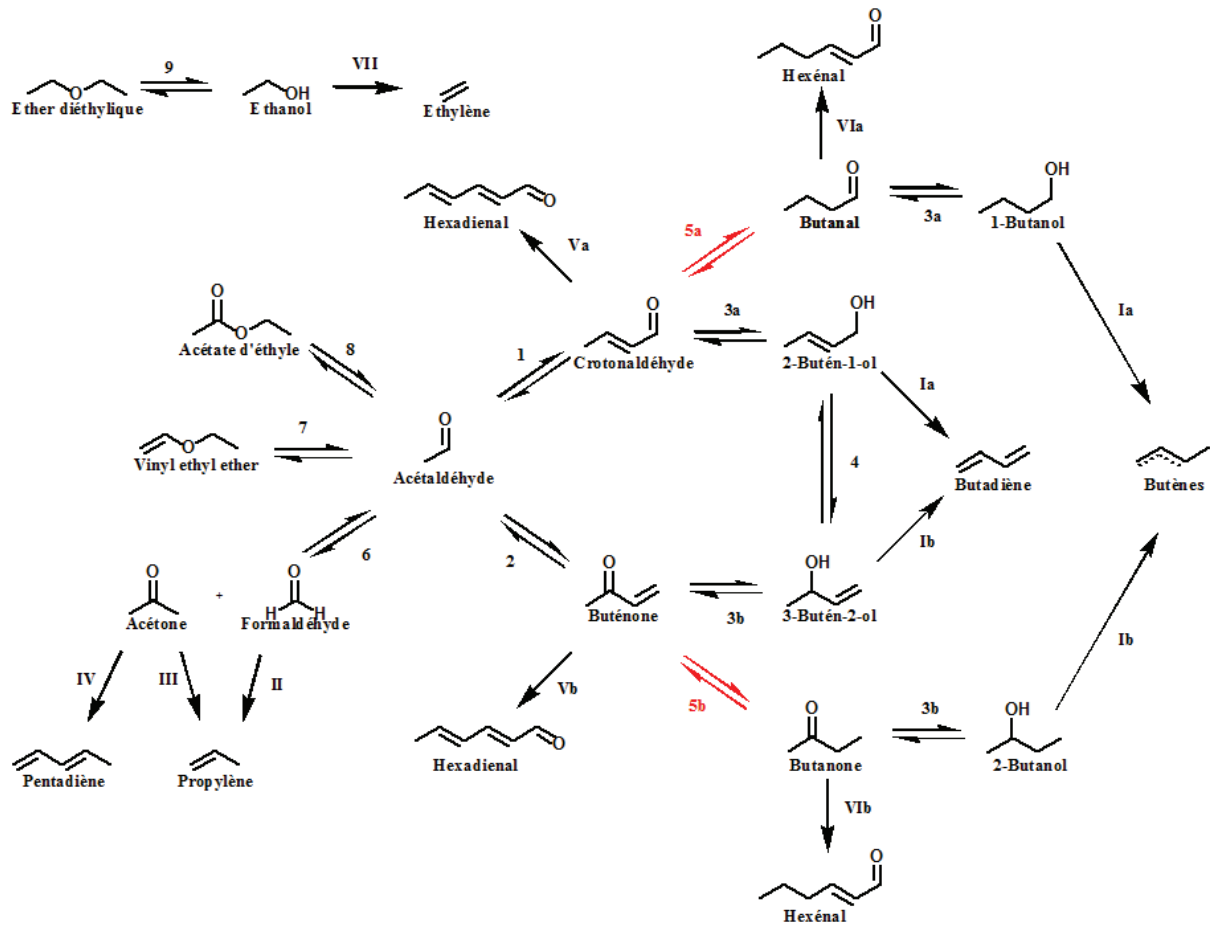


Figure 5-41 – Schéma réactionnel basé sur la voie 2

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : hydrocarbures

Réactifs supplémentaires impliqués :

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

Produits supplémentaires impliqués :

- Acétaldéhyde : 3, 5 et III
- Eau : 1, 2, 6, 8, 9, I, II, III, IV ($\nu = 2$), V et VII

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

Le schéma réactionnel basé sur la voie 3 est présentée dans la Figure 5-42.

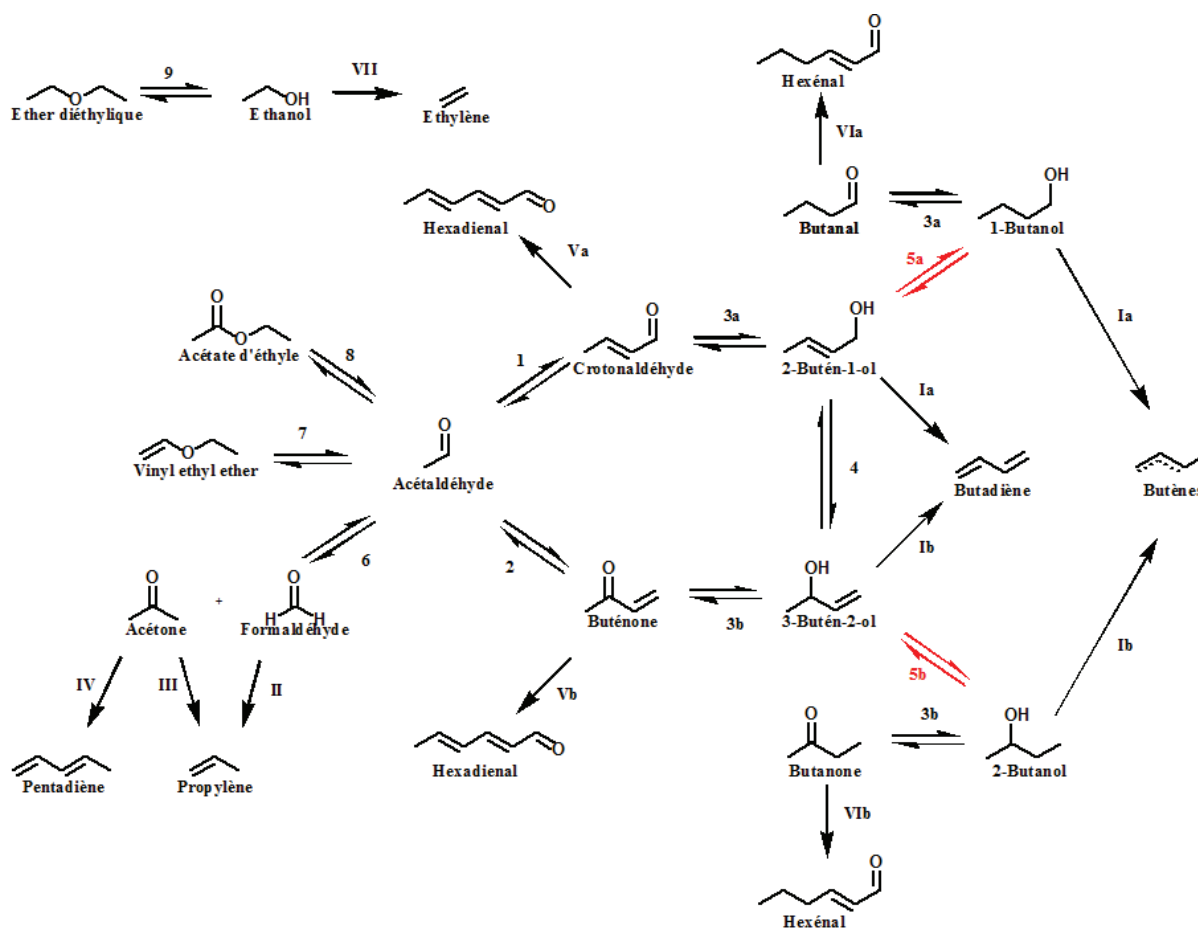


Figure 5-42 –Schéma réactionnel basé sur la voie 3

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : Formation d'hydrocarbures

Réactifs supplémentaires impliqués :

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

Produits supplémentaires impliqués :

- Acétaldéhyde : 3, 5 et III
- Eau : 1, 2, 6, 8, 9, I, II, III, IV ($\nu = 2$), V et VII

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

La méthode d'optimisation de ces deux modèles est la même que précédemment. Le calage des paramètres a été réalisé sur l'expérience Exp2, soit un ratio EtOH/AcH de 3,6. Toutes les simulations présentées ici sont à 340 °C. Seuls les facteurs-pré-exponentiels ont donc été optimisés. Il n'a pas été nécessaire d'estimer les énergies d'activation pour discuter de la pertinence des deux schémas réactionnels proposés.

Les résultats des simulations pour des ratios EtOH/AcH de 2,5 ; 3,6 et 7 sont exposés ci-dessous. Seuls les composés issus de la formation des voies étudiées seront présentés ici, soient le butanal, la butanone et les butanols.

Les résultats de simulation du butanal et de la butanone sont présentés dans la Figure 5-43. Les débits du butanal sont nettement sous-estimés pour toutes les conditions opératoires et ce, pour les deux schémas réactionnels proposés. Néanmoins, cette sous-estimation est moins marquée dans le cadre du schéma Voie 2 qui prédit des débits de butanal plus élevés de 50 % à 200 % que ceux prédits via le schéma Voie 3.

Les débits simulés de la butanone sont, en revanche, nettement plus satisfaisants. Les ordres de grandeur et les tendances de ce composé sont respectés pour les deux schémas, rendant difficile une conclusion quant aux deux voies et l'étude du comportement des butanols indispensables.

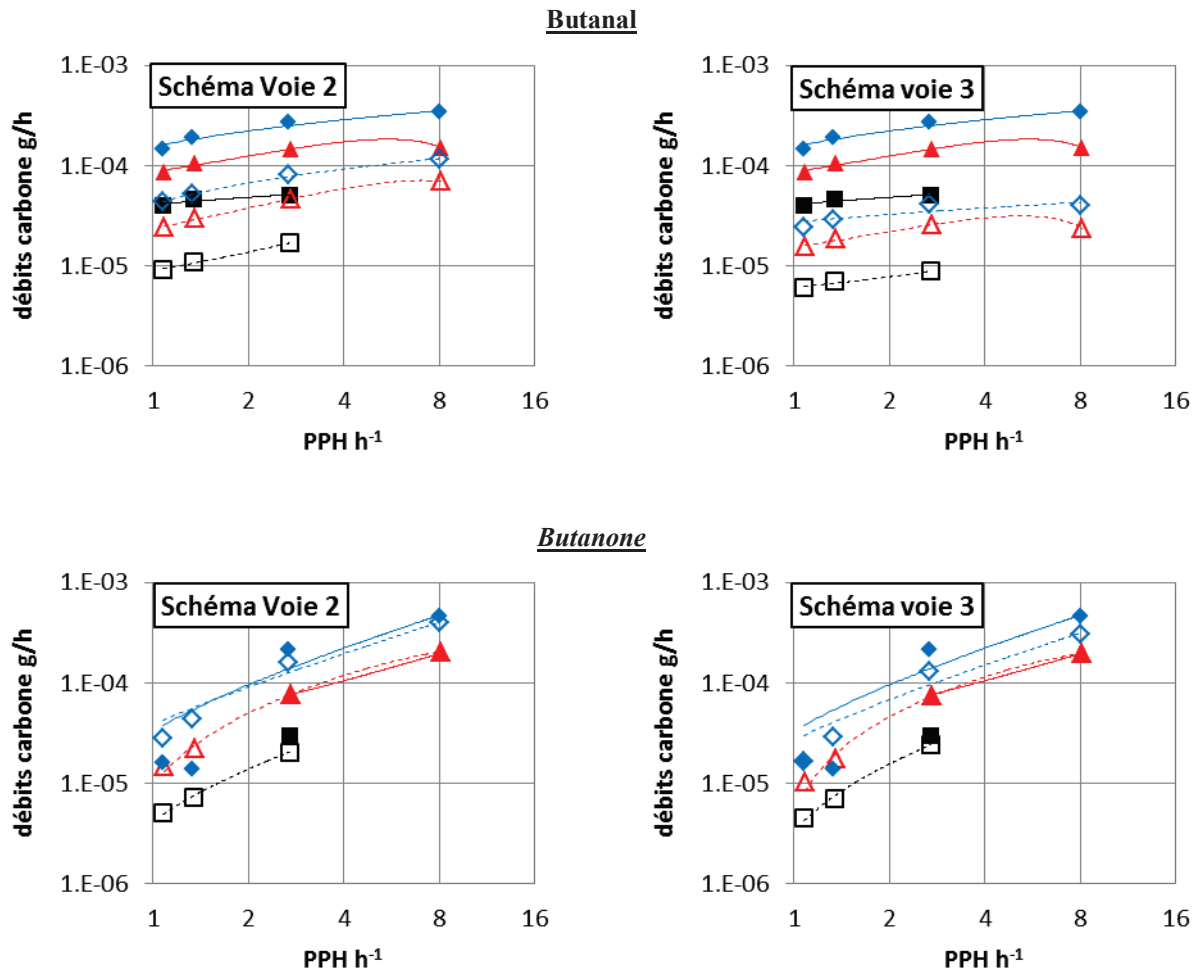


Figure 5-43 – Débits des composés carbonylés saturés pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■), 3,6 (▲), 2,5 (◆)
 Symbole plein : résultats expérimentaux, symbole creux : résultats simulés

Les résultats des butanols sont présentés dans la Figure 5-44. Il peut être observé que le 1-butanol prédit via le schéma Voie 2 est plus pertinent que celui du schéma Voie 3, particulièrement pour les ratios EtOH/AcH 2,5 et 7. En effet, toutes les valeurs prédites via le schéma Voie 2 sont comprises dans l'intervalle de 20 %, parmi lesquelles 8 valeurs sur les 11 estimées sont écartés de moins de 10 % de la valeur expérimentale. Les débits prédits via le schéma Voie 3 ne respectent pas l'écart des 20 % pour près de la moitié des valeurs de débits de 1-butanol.

Un comportement similaire peut être observé pour les débits de 2-butanol. Pour les ratios EtOH/AcH de 3,6 et 7, la comparaison entre les débits prédits obtenus via le schéma Voie 2 et les débits expérimentaux non-nuls de 2-butanol montrent que l'erreur n'excède pas 15 % lorsqu'elle est systématiquement supérieure à 15 % pour les débits prédits via le schéma Voie 3. Enfin, pour le ratio EtOH/AcH de 2,5, les débits sont sous-estimés pour toutes les PPH et les deux modèles. Néanmoins, les écarts sont moins importants pour le schéma Voie 2, étant d'environ 40 %. Les écarts obtenus pour le schéma Voie 3 sont de l'ordre de 60 %.

Les résultats des butènes ne sont pas discutés ici car, le 1-butène n'étant pas distingué dans l'effluent, la prédiction des débits des butènes est nécessairement systématiquement supérieure aux valeurs expérimentales.

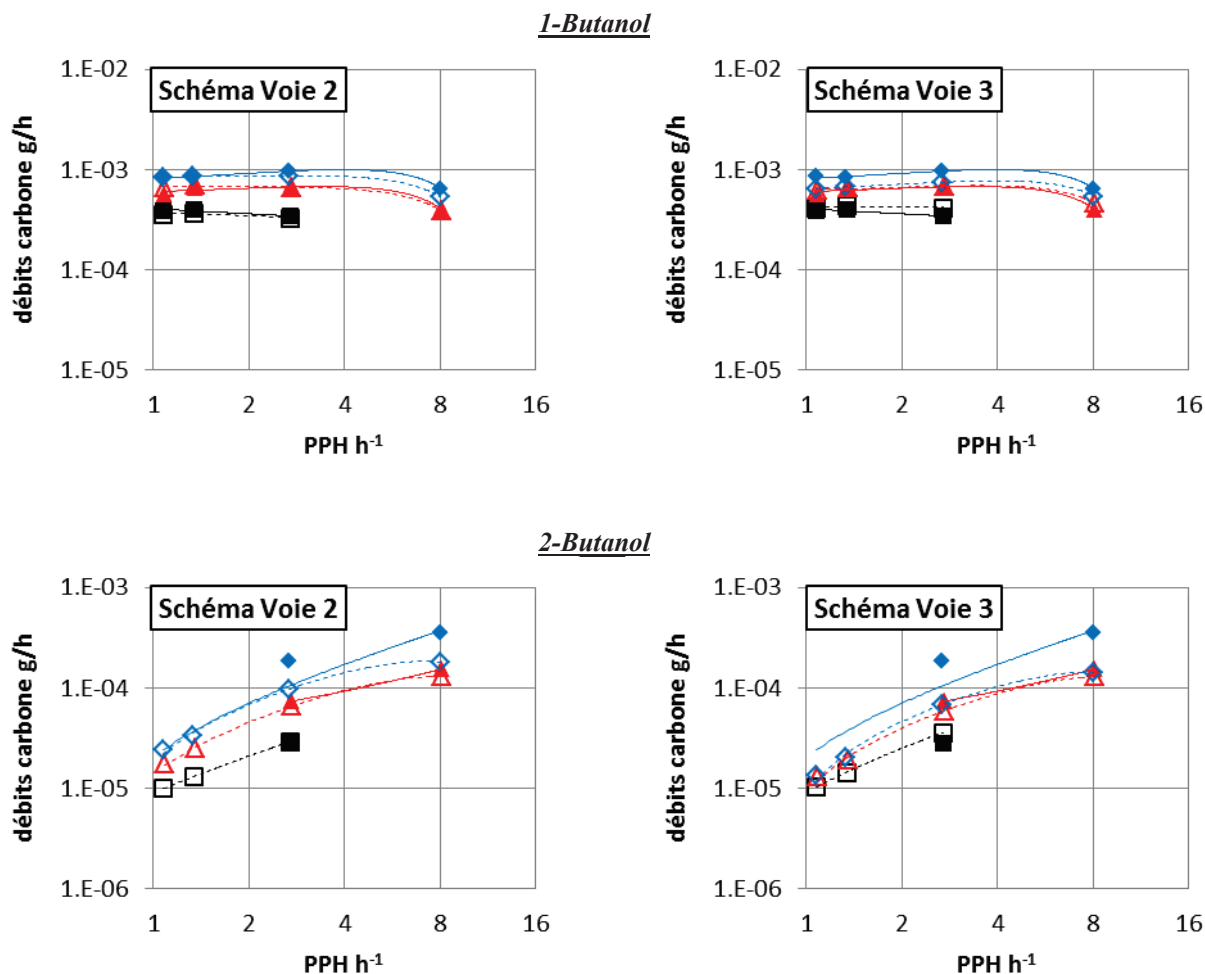


Figure 5-44 – Débits des butanols pour différentes PPH à 340 °C
 ratio EtOH/AcH de : 7 (■), 3,6 (▲), 2,5 (◆)
 Symbole plein : résultats expérimentaux, symbole creux : résultats simulés

Il sera conclu de ces comparaisons de modèles que, si les débits des composés carbonylés saturés C4 ne sont pas mieux représentés par l'une ou l'autre des voies, il apparaît que le schéma réactionnel Voie 2 est sensiblement plus pertinent pour la synthèse des butanols que le schéma Voie 3, amenant à préférer ce schéma réactionnel pour la modélisation de l'effluent. Néanmoins, il est possible qu'une autre réaction non révélée par ce travail se produise et améliore l'adéquation modèle/expérience.

En l'état, la réduction du système crotonaldéhyde/buténone selon la Voie 2 peut s'expliquer via deux mécanismes réactionnels qui ne pourront être discernés :

- Une réduction de la double liaison directement par un mécanisme de type MPV. Dans ce cas, la double liaison C=C est assimilée à la fonction carbonyle et est réduite en liaison C-C avec l'oxydation de l'EtOH en AcH ;

- Une réduction du crotonaldéhyde via une réaction MPV de type 1-4 telle que représentée dans la Figure 5-45.

Ce dernier type de mécanisme réactionnel présente l'avantage de mettre en concurrence des mécanismes MPV de type 1-2 et de de type 1-4. Il explique notamment que la réduction MPV 1-2 soit privilégiée, favorisant la formation du 2-butén-1-ol/3-butén-2-ol face au butanal/butanone. En effet, la réduction MPV 1-2 présente un mécanisme concerté à 6 centres, configuration préférentielle devant la réduction MPV 1-4, nécessitant un mécanisme concerté à 8 centres.

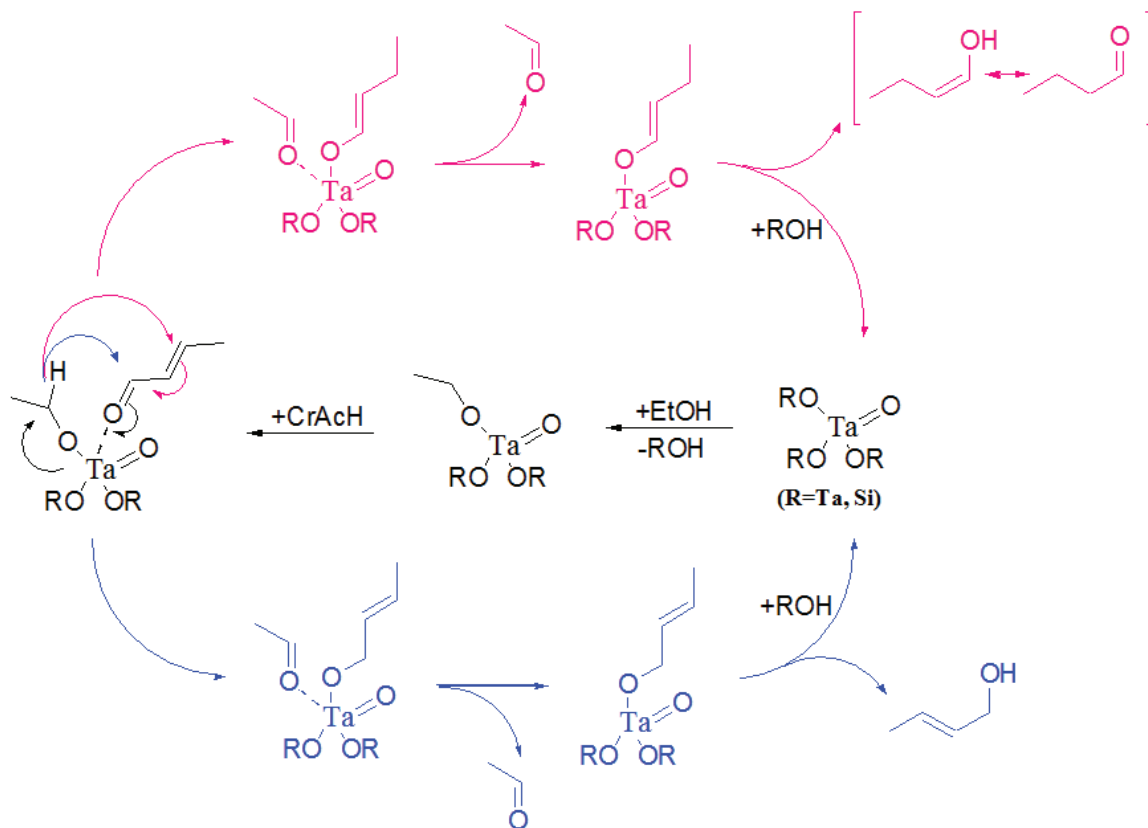


Figure 5-45 – Mécanismes possibles de réduction du crotonaldéhyde

Les composés carbonylés saturés seront donc considérés par la suite comme issus de la réduction des composés carbonylés insaturés correspondants. Ainsi le butanal sera issu de la réduction du crotonaldéhyde et la butanone de celle de la buténone comme dans la Figure 5-46 (SR4).

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

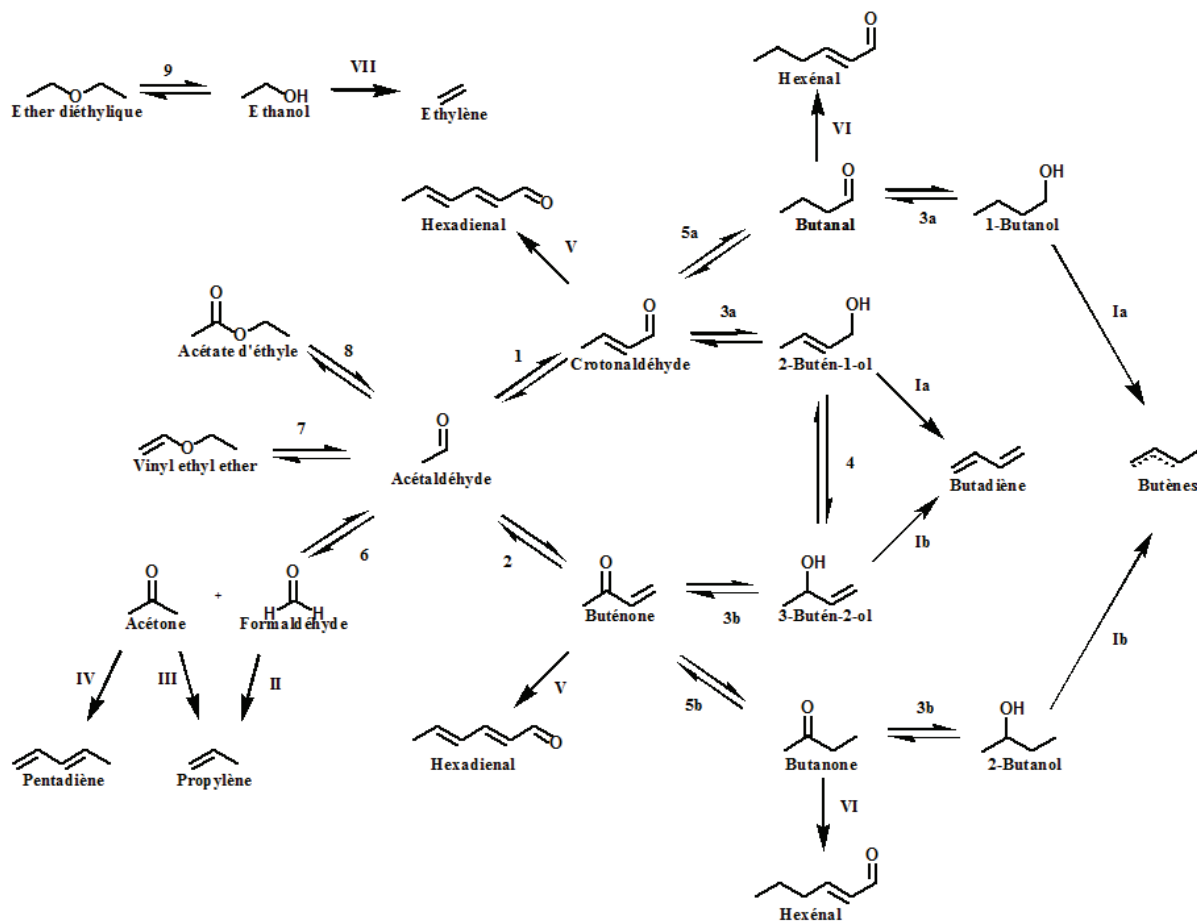


Figure 5-46 –Schéma réactionnel SR4 avec réduction des crotonaldéhyde et buténone

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : Formation d'hydrocarbures

Réactifs supplémentaires impliqués :

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

Produits supplémentaires impliqués :

- Acétaldéhyde : 3, 5 et III
- Eau : 1, 2, 6, 8, 9, I, II, III, IV ($\nu = 2$), V et VII

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

4 Schéma réactionnel final

Les dernières modifications des voies réactionnelles ont amené à élaborer le dernier schéma réactionnel SR4 présenté dans la Figure 5-47. Les résultats de prédiction des débits de chacun des composés du schéma seront présentés dans la partie finale (cf. Partie 6).

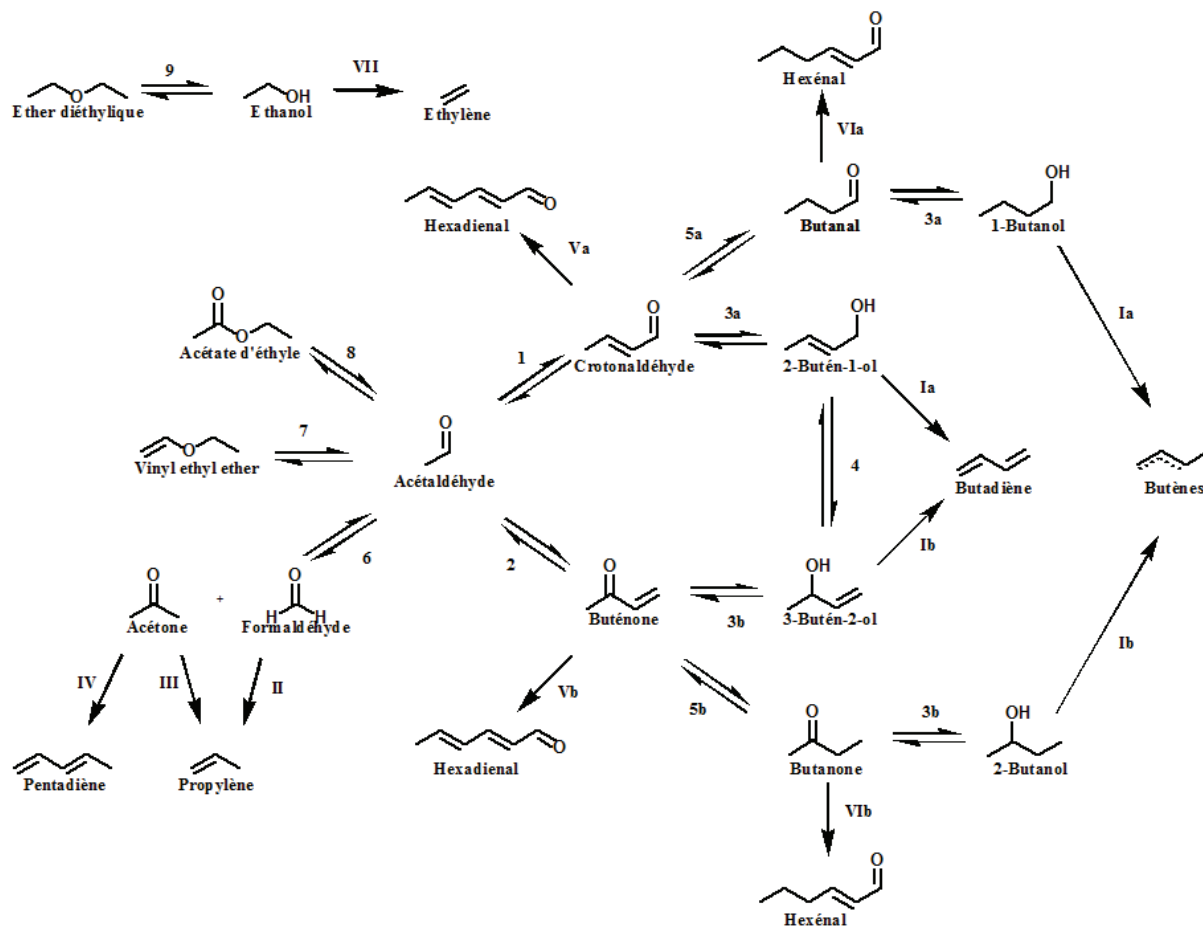


Figure 5-47 – Schéma réactionnel SR4

Chiffres arabes : Formation des composés oxygénés

Chiffres romains : Formation d'hydrocarbures

Réactifs supplémentaires impliqués :

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

Produits supplémentaires impliqués :

- Acétaldéhyde : 3, 5 et III
- Eau : 1, 2, 6, 8, 9, I, II, III, IV ($\nu = 2$), V et VII

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

Le schéma réactionnel est désormais fixé et ne sera plus amené à être modifié dans la suite de ce rapport.

L'étude des phénomènes d'inhibition présentée ci-après va permettre de présenter des pistes de réflexion quant aux lois cinétiques.

5 Etude des phénomènes d'inhibition de la réaction de déshydratation

L'étude des phénomènes d'inhibition a été réalisée via des tests expérimentaux, mettant en concurrence différents types de composés supposés inhibiteur. Des lois cinétiques tenant compte d'effets d'inhibition ont été également implémentées dans le cas où des effets d'inhibition ont été observés expérimentalement.

5.1 Inhibitions possibles

La majorité de composés de l'effluent contiennent au moins l'une des fonctions chimiques suivantes :

- Alcool : notamment l'EtOH, composé majoritaire. Les alcools peuvent être divisés entre alcool saturés (*e.g.* EtOH, butanols) et alcools insaturés (*e.g.* buténols) dont les affinités avec le catalyseur peuvent être différentes de par la présence de la double liaison ;
- Carbonyle : notamment l'AcH. Ils peuvent également être divisés entre composés carbonylés saturés (*e.g.* AcH, butanal, butanone) et insaturés (*e.g.* crotonaldéhyde, buténone) ;
- Insaturation non-oxygénée : notamment le BD. Il s'agit des hydrocarbures insaturés (*e.g.* BD, butènes).

Des expériences ont été menées afin d'évaluer la compétition d'adsorption des composés présentant les fonctions ci-dessus. Ainsi, des tests, avec une charge comprenant un mélange soit d'un composé carbonylé et d'un alcool saturé, soit d'alcools saturé et insaturé, ont été mis en œuvre.

Les hydrocarbures ne peuvent présenter que des interactions faibles avec le catalyseur, du type liaison de van der Waals (cf. Paragraphe 5.2.1). Il est donc supposé qu'ils ne peuvent pas inhiber l'adsorption des composés oxygénés. De plus, les hydrocarbures n'étant jamais impliqués comme réactifs dans une réaction réversible, l'éventuelle inhibition de leur adsorption par des composés oxygénés n'a pas d'impact sur le modèle. Ils seront donc écartés de toutes considérations d'inhibition.

5.2 Résultats expérimentaux

5.2.1 Compétition d'adsorption : alcool vs carbonyle

Des tests ont été réalisés afin de comparer la vitesse de déshydratation d'un alcool en présence ou non d'un composé carbonylé dans la charge.

Les expériences se sont déroulées à 350 °C et 2,5 bara, avec un mélange {2-butanol + butanone} comme charge {alcool + carbonyle}. Trois réactions sont impliquées :

- La déshydratation du 2-butanol ;
- L'aldolisation/crotonisation du butanone sur lui-même : la comparaison avec un test avec une charge en butanone uniquement a été écartée car la présence d'eau générée par la déshydratation du 2-butanol active fortement la rétro-aldolisation, la conversion serait diminuée de fait et une inhibition ne pourrait donc être observée.
- La réduction MPV : Le pendant carbonylé de l'alcool a été choisi car la réaction MPV entre ces deux composés génère des produits identiques aux réactifs, n'induisant pas de modification de l'effluent via cette réaction. Cette réaction n'est donc pas étudiée.

Les compositions des charges et les résultats sont présentés dans le Tableau 5-6. A 350 °C, le même niveau de conversion de 2-butanol est obtenu avec les deux types de charge. La conversion étant quasiment totale, un phénomène d'inhibition ne peut être perceptible dans ces conditions opératoires.

Tableau 5-6 – Expériences de compétition d'adsorption : alcool VS carbonyle

Charge	PPH $g \cdot g_{cata}^{-1} \cdot h^{-1}$	Conversion du 2-butanol %
2-Butanol	24	96
	12	100
2-Butanol / butanone 50:50	24	96
	12	100

Des expériences ont donc été menées à plus faible température, soit à 320 °C, afin de diminuer la conversion du 2-butanol et donc mettre en évidence des effets d'inhibition de la part de la butanone. Ces tests ont été menés à même pression et mêmes charges que précédemment, sur une gamme de PPH étendue de 1 à 25 $g \cdot g_{cata}^{-1} \cdot h^{-1}$. Les conversions en 2-butanol sont présentées dans la Figure 5-48. Le même niveau de conversion en 2-butanol est obtenu, avec ou sans présence de butanone dans la charge, impliquant l'absence d'effet d'inhibition des carbonyles sur les alcools. Des mécanismes d'adsorption de ces composés, sans compétition, ont pu être proposés (cf. Figure 5-49 et Figure 5-50)

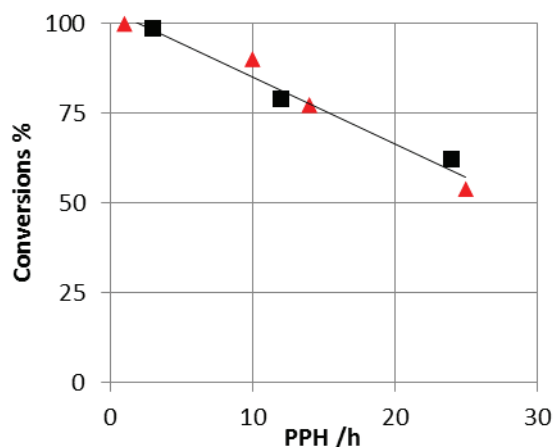


Figure 5-48 – Conversions à 320 °C du 2-butanol
Charge {2-butanol + Butanone} (■), 2-butanol (▲)

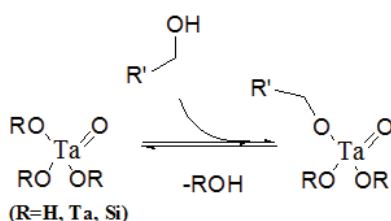


Figure 5-49 – Proposition de mécanisme d'adsorption des alcools saturés

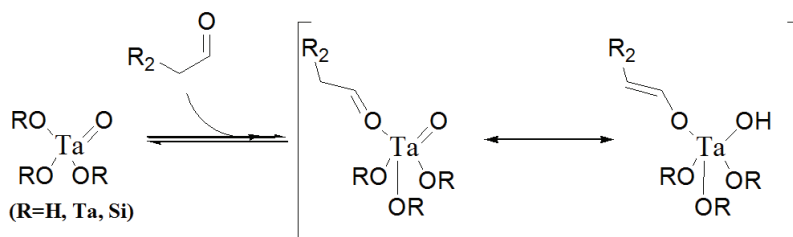


Figure 5-50 – Proposition de mécanisme d'adsorption des composés carbonyles

5.2.2 Compétition d'adsorption : alcool saturé VS insaturé

Les alcools saturés et insaturés présentent probablement le même type de liaison de l'oxygène avec le catalyseur. Néanmoins, la présence ou absence de la double liaison peut engendrer des différences d'affinité avec le catalyseur via des liaisons faibles.

Des tests ont donc été réalisés afin de comparer la vitesse de déshydratation d'un alcool saturé en présence ou non d'un alcool insaturé, *i.e.* un buténol, dans la charge. Les expériences ont été

effectuées à 350 °C, 2,5 bara et à deux PPH de 2-butanol : 10 et 24 $\text{g}_{2\text{-butanol}} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. La charge est constituée de 2-butanol et de 2-butén-1-ol avec des concentrations en 2-butanol dans la charge variables 50, 85, 99 et 100 % massique. La pression partielle de 2-butanol est maintenue constante à 0,2 bara pour tous les tests.

Le niveau de conversion de 2-butanol, présentée dans la Figure 5-51, diminue ostensiblement avec l'augmentation de la concentration de 2-butén-1-ol, qui se révèle donc être un inhibiteur de la déshydratation du 2-butanol.

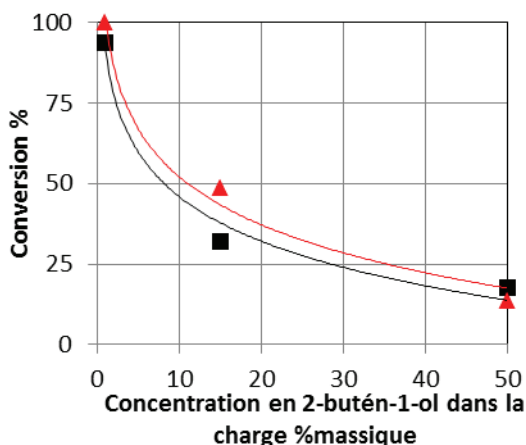


Figure 5-51 – Conversions du 2-butanol pour différentes charges {2-butanol + 2-butén-1-ol} à iso-PPH de 2-butanol ($\text{g} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) : 24 (■), 10 (▲)

5.3 Modèle cinétique

Un modèle cinétique spécifique a été mis en place afin de simuler le phénomène d'inhibition des alcools saturés par les alcools insaturés en les intégrant au niveau des lois cinétiques. L'objectif de ce modèle cinétique est de modéliser la déshydratation du 2-butanol en appliquant des lois cinétiques d'inhibition pour ensuite les intégrer au sein du modèle cinétique associé au schéma réactionnel SR4.

Les résultats expérimentaux exploités pour le développement de ce modèle sont ceux des tests avec une charge {2-butanol + 2-butén-1-ol}, avec 50 % et 85 % massique de 2-butanol (cf. Paragraphe 5.2.2). Les tests avec 99 % et 100 % de 2-butanol, présentant des conversions totales, ont été écartés car non appropriés pour une estimation des paramètres cinétiques correspondants.

Les schémas réactionnels exploités dans le cadre de ces réactions tiennent compte de la déshydratation des buténols et de celle du 2-butanol soient les seules réactions présentes dans le mélange réactionnel (cf. Figure 5-52).

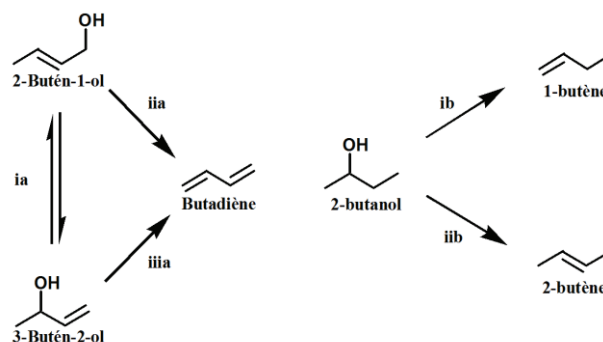


Figure 5-52 – Schéma réactionnel utilisé pour le modèle d'inhibition du 2-butanol

5.3.1 Loi d'inhibition

Le type de lois cinétiques appliquées à la déshydratation des buténols reste inchangé (lois d'ordre). En revanche, les lois cinétiques appliquées à la déshydratation du 2-butanol sont des lois d'inhibition de type loi de décomposition, basé sur Langmuir-Hinshelwood. Inoue *et al.* [136] utilisaient des lois de type Langmuir-Hinshelwood dans leur modèle (cf. Partie 2 – Paragraphe 5.1.1). Les constituants considérés comme inhibiteurs sont le 2-butén-1-ol, présent dans la charge d'entrée, et le 3-butén-2-ol, issu de l'interconversion. L'expression de la vitesse de la réaction de déshydratation du 2-butanol est présentée ci-dessous (cf. équation (5-1)).

$$r_j = \frac{k_j b_A C_A}{1 + b_B C_B + b_C C_C} \quad (5-1)$$

avec j les réactions de déshydratation du 2-butanol en butènes, les indices A le 2-butanol, B le 2-butén-1-ol et C le 3-butén-2-ol

5.3.2 Stratégie d'estimation des facteurs pré-exponentiels

L'estimation a été réalisée sur toutes les conditions opératoires utilisées, la base de données expérimentale étant restreintes. Il s'agit en effet, dans un premier temps, d'analyser la performance d'un modèle d'inhibition. Le cas échéant, cette base de données devra être complétée afin d'éprouver le modèle cinétique en prédiction selon différentes conditions opératoires.

Dans un premier temps, les facteurs pré-exponentiels des lois d'ordre associées aux réactions de conversion des buténols ont été estimés. Ensuite, ceux des lois d'inhibition associées aux réactions de formation des butènes ont été identifiés : facteurs pré-exponentiels et constantes d'adsorption des buténols.

5.3.3 Résultats

Les facteurs pré-exponentiels et les constantes d'adsorption estimés sont présentés dans le Tableau 5-7. Les diagrammes de parité du 2-butanol et des butènes obtenus avec ces paramètres sont présentés dans la Figure 5-53. Les résultats relatifs aux buténols sont présentés dans l'Annexe 6.

Tableau 5-7 – Facteurs pré-exponentiels et constantes d'adsorption estimés à 350 °C et une charge {2-butanol + 2-butén-1-ol}

Réactions	Type de réaction	k°/b^*
ib	<i>Formation du 1-butène</i>	29×10^{-2}
iib	<i>Formation du 2-butène</i>	72×10^{-2}
	<i>Adsorption du 2-butén-1-ol</i>	40
	<i>Adsorption du 3-butén-2-ol</i>	40

* k° est utilisé pour les facteurs pré-exponentiels, b pour les constantes d'adsorption des composés

Le modèle, intégrant les effets d'inhibition, ne permet pas de représenter correctement la composition de l'effluent issu des tests spécifiques {2-butanol – 2-buténol}, en particulier le comportement des butènes. Ceci peut s'expliquer par le type d'adsorption mono-site présupposé lors de l'établissement des lois d'inhibition. Une autre piste envisagée est la possibilité de co-adsorption de plusieurs espèces sur un même type de site.

Ce modèle, ne permettant pas de reproduire le comportement le comportement des espèces lors de tests dédiés, il n'a pas été appliqué au système réactionnel complet faisant intervenir différents types de réactions (aldolisation, réduction MPV, déshydratation) et de molécules (carbonylés, alcools, éthers et esters).

En l'état, un modèle d'ordre sera donc préféré à un modèle d'inhibition pour l'étude de la transformation d'une charge {EtOH + AcH} en BD.

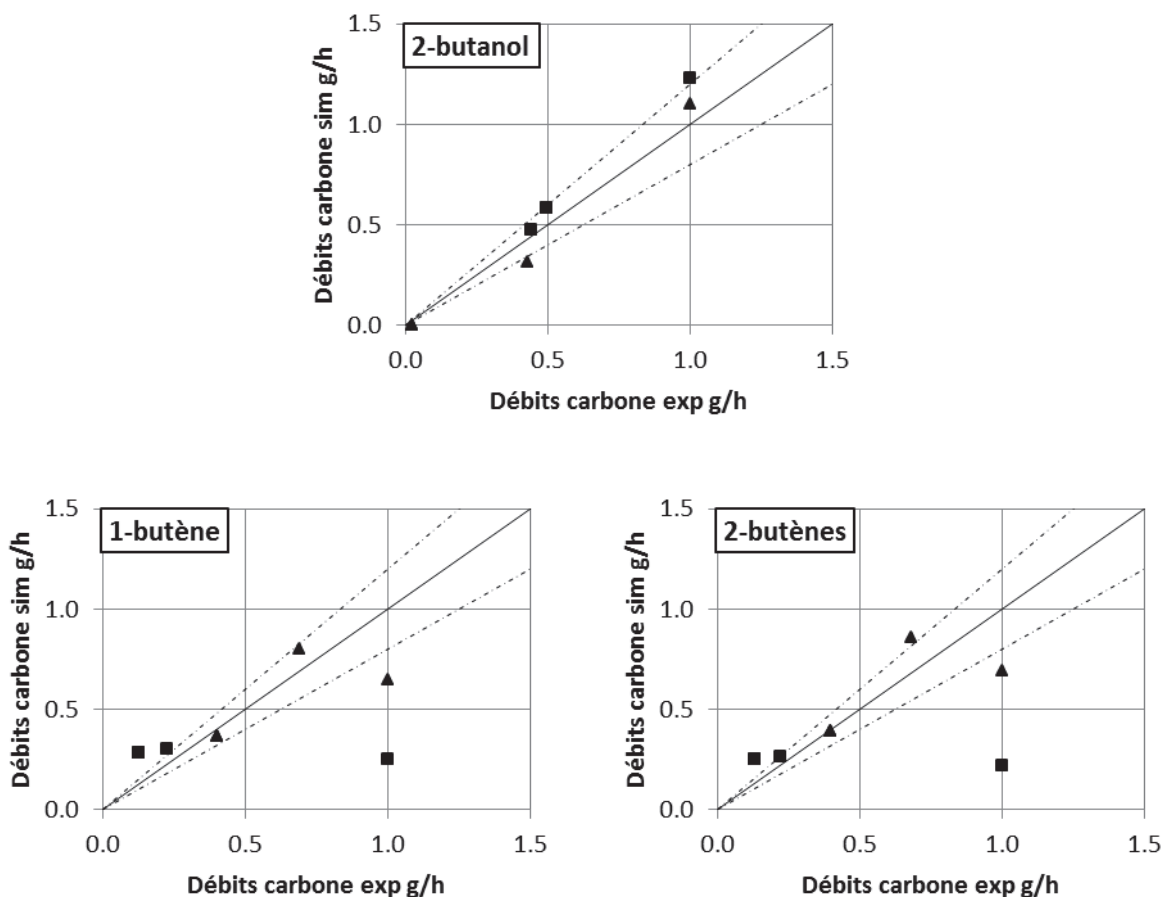


Figure 5-53 – Diagrammes de parité normalisés du 2-butanol et des butènes pour une charge {2-butanol + 2-butén-1-ol} à 350 °C
Concentration massique du 2-butanol dans la charge : 50 % (■) ; 85 % (▲)

6 Conclusion

Ce chapitre a permis de faire évoluer le schéma réactionnel SR1, proposé initialement en se basant sur la littérature.

Ainsi, l'étude expérimentale de la conversion des buténols a apporté un complément à la voie de Gorin-Jones, voie la communément acceptée dans la littérature, en mettant en avant un important phénomène d'interconversion entre les buténols.

La présence de l'interconversion a également permis de reconsidérer la voie d'Inoue qui permettait jusqu'alors d'expliquer en particulier la formation de la buténone et des composés impairs. La présence de cette voie réactionnelle n'a pas pu être validée expérimentalement. Cependant, la modélisation du système réactionnel, incluant ou excluant cette voie d'Inoue, confirme la nécessité d'en tenir compte afin de prédire les débits de la buténone et des composés impairs de manière satisfaisante. La voie d'Inoue a donc été conservée au sein du schéma réactionnel (SR2).

Partie 5. Ajustement du schéma réactionnel

La modélisation des composés lourds C6+ a été modifiée, en passant d'une production d'hexatriène et hexadiène à une production d'hexadiénal et d'hexénal afin de tenir compte de l'évolution le long du réacteur de la concentration de l'AcH, le réactif initial (SR3).

La dernière modification du schéma réactionnel concerne les voies de formation des butènes. Les composés carbonylés, *i.e.* le butanal et la butanone, initialement formés par isomérisation des buténols selon le schéma réactionnel SR1 sont devenus des produits de la réduction des composés carbonylés insaturés, *i.e.* le crotonaldéhyde et la buténone. Cette modification fait suite à une étude expérimentale et de modélisation du système.

L'étude de la déshydratation des butanols n'a pas entraîné de modification du schéma réactionnel. Elle a néanmoins permis d'améliorer la compréhension des réactions mises en jeu avec la présence d'une interconversion des alcools.

Enfin, l'application d'un modèle d'inhibition basé sur l'isotherme de Langmuir et sur des réactions de déshydratation n'a pas permis d'obtenir des résultats de simulation valides. Ceci révèle que le mode d'adsorption des composés est plus complexe qu'une adsorption mono-site telle que supposée par le modèle et ne peut être appliqué au schéma SR4. Un modèle d'ordre sera donc préféré pour l'étude de la transformation d'une charge {EtOH + AcH} en BD.

Dans la dernière partie, les comparaisons des résultats expérimentaux et simulés vont être présentées en appliquant des lois d'ordre au schéma réactionnel élaboré tout au long de la présente partie.