

Le butadiène et la production fossile industrielle

Le 1,3-butadiène est un monomère de la production de nombreux polymères tels que le polybutadiène, le styrène-butadiène (SBR) et l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) (cf. Figure 1-1). Ceci en fait un cas particulier dans le monde des hydrocarbures C4 car c'est le seul composé à être utilisé exclusivement dans la production pétrochimique quand les autres C4 sont utilisées principalement en tant que carburants [2]. Avec un marché mondial excédant les 12 millions de tonnes par an, le butadiène est une matière première fortement ancrée dans le paysage industriel [3].

Ces nombreuses possibilités pour la synthèse de polymères ont fait de ce monomère un produit phare pour un vaste pan de l'industrie chimique. Il est à noter que le butadiène est principalement valorisé par la synthèse de caoutchouc synthétique destiné à la fabrication de pneus [4].

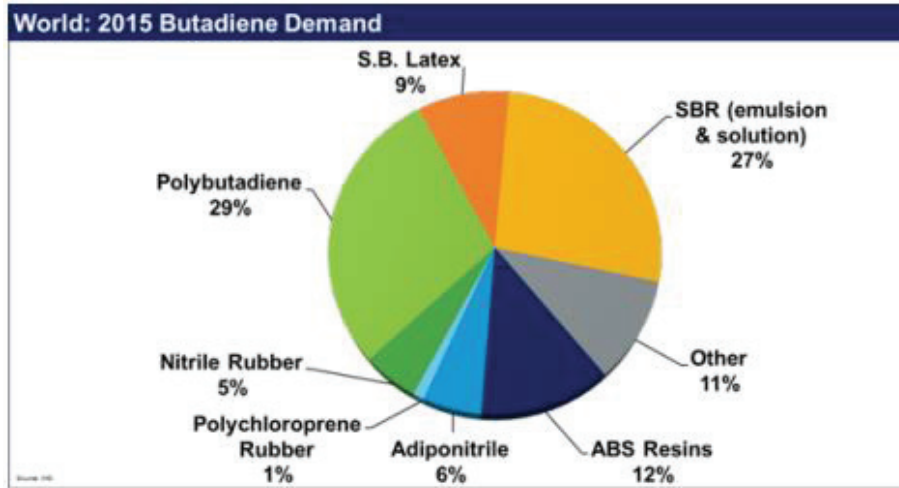


Figure 1-1 – Répartition de la demande mondiale en butadiène pour la synthèse de polymères [5]

Le butadiène est majoritairement produit par vapocraquage (> 95%). Or ce procédé a pour objectif principal la production d'éthylène, le butadiène ne constituant qu'un sous-produit. La quantité produite est liée à la nature de la charge utilisée : les charges gaz, plus légères, mènent à de plus faibles rendements en butadiène (cf. Tableau 1-1).

Tableau 1-1 – Influence de la charge du craqueur sur les rendements (% pds) [6]

Charge \ Produits	Ethane	Propane	Butane	Naphta	Gas oil	VGO
Méthane	6,3	28	22	17	11	8,8
Ethylène	78	42	40	33	26	21
Propylène	3	16	17	16	16	14
Butadiène	1,9	3	3,5	4,5	4,5	5,3
Autres C4	0,7	1,3	6,8	4,2	4,8	6,3
C5+	3,4	13,7	15,9	42,4	54,4	62,5

Ainsi, la substitution des charges naphta par du gaz de schiste aux Etats-Unis contribue à la diminution de la production de butadiène (cf. Figure 1-2). En effet celui-ci est assez pauvre en hydrocarbures C4+ entraînant une diminution de la sélectivité du procédé en butadiène [7].

Partie 1. Contexte

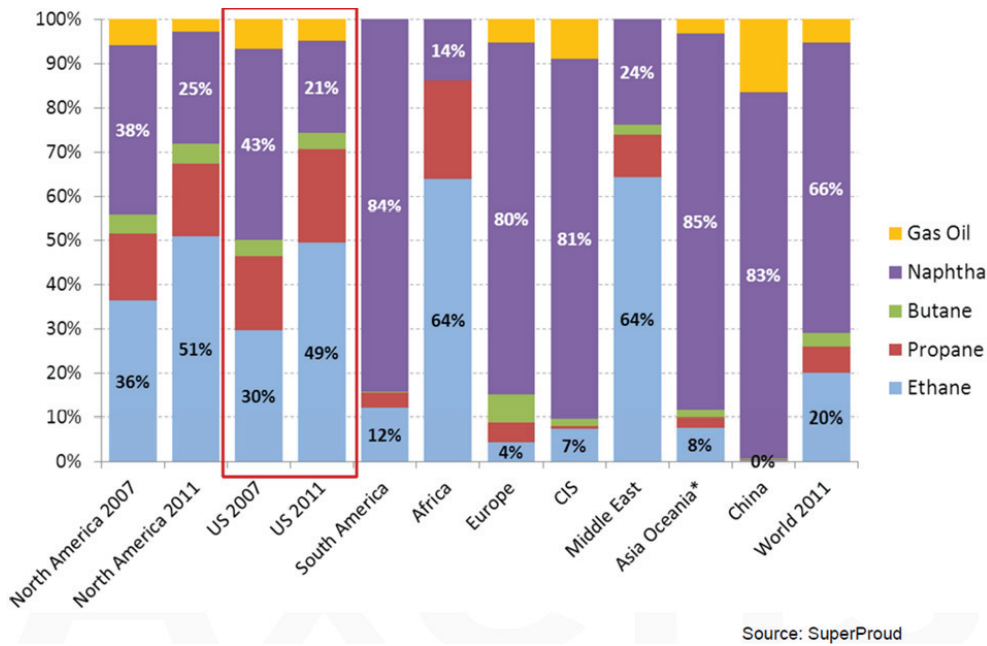


Figure 1-2 – Production mondiale de différentes coupes pétrolières [8]

Paradoxalement, la demande en butadiène est en pleine expansion sur des marchés en forte évolution tels que la Chine et l'Inde [9]. La combinaison de ces deux phénomènes induit une tension sur le marché du butadiène. De plus, au-delà de ces paramètres directs que sont l'offre et la demande, de nombreux phénomènes (temporels, climatiques, financiers, techniques) rendent son prix extrêmement volatile que ce soit à l'échelle d'un mois [10] ou d'une année (cf. Figure 1-3). Le butadiène connaît ainsi plusieurs cycles avec de véritables flambées des prix [11] (cf. Figure 1-4). Il est donc nécessaire de développer d'autres procédés afin d'éviter une carence en butadiène [12] et de réduire l'incertitude régnant sur le marché du butadiène.



Figure 1-3 – Evolution du prix du butadiène sur une année [13]

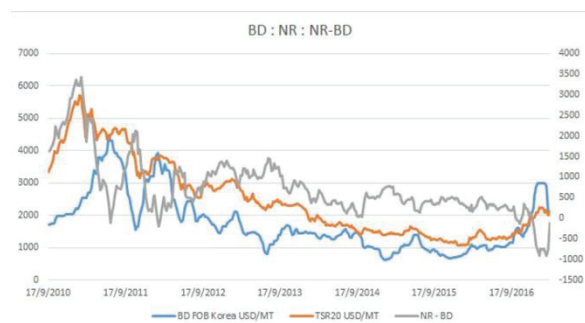


Figure 1-4 – Evolution du prix du butadiène sur plusieurs années [14]

3 Les procédés alternatifs au vapocraquage

Des procédés autres que le vapocraquage ont été utilisés pour la synthèse de butadiène à partir de matières fossiles : la déshydrogénation réductrice ou oxydante de butane et de butène [4] ou le procédé de Reppe [15]. Ce dernier est un procédé qui consiste à produire du butadiène à partir d'acétylène et formaldéhyde. Ce procédé allemand est désormais complètement abandonné pour des raisons économiques [16]. Le procédé de déshydrogénation oxydante est plus intéressant que celui de déshydrogénation réductrice principalement en raison des niveaux de conversion plus élevés ce qui réduit les coûts des étapes de purification et de recyclage [17].

Une des « nouvelles » options pour la synthèse de butadiène est la transformation de composés oxygénés issus de la biomasse.

Comme dit précédemment, certains composés issus de la biomasse sont de bons candidats pour la synthèse de butadiène. Les principaux d'entre eux sont l'éthanol, les butanols et les butanediols. Les butanols et butanediols présentent l'inconvénient majeur d'être des matières premières produites en quantités limitées [18], à l'inverse de l'éthanol, produit massivement de par le monde. En effet, sa production excède en 2019 les 1,9 millions de barils par jour [19]. Les procédés partant du bioéthanol présentent ainsi de grandes perspectives économiques [20]. Il est à noter que la compétition attendue sur le marché par l'introduction de butadiène biosourcé risque d'entraîner une chute des prix [21].

Deux procédés de formation de butadiène à partir d'éthanol biosourcé ont été développés dans la première moitié du XXe siècle. Le premier dit Lebedev ou procédé en une étape, encore appelé procédé russe, était surtout présent en URSS. Le second dit Ostromislenky ou procédé en deux étapes, encore appelé procédé américain, a été développé par Carbide and Carbon Chemicals Corporation [22]. Ces deux procédés fonctionnent avec un recyclage de la charge non convertie.

Le procédé Lebedev est un procédé dont l'exploitation a débuté dans les années 20 en Russie [23]. Il a ensuite connu un pic dans son utilisation et dans la recherche à des fins d'optimisation dans les années 40. Il s'en est suivi une décroissance progressive de son utilisation au profit du procédé de vapocraquage jusqu'à sa disparition [24]. Lebedev [1] a breveté ce procédé en une étape sur un mélange de zinc et d'alumine à 440 °C, avec obtention directe du butadiène avec une sélectivité de 18 % [17].

Depuis, ce procédé a été maintes fois étudié dans la littérature, notamment avec des études focalisées sur la recherche de catalyseurs permettant d'améliorer la sélectivité en butadiène. Ces catalyseurs sont en général basiques de type oxyde mixte Mg-Si (catalyseurs industriels de seconde génération permettant d'atteindre des sélectivités de 60 %) [17, 25, 26, 27, 28], parfois dopés avec un métal oxydé [23, 29, 30, 31] ou des sépiolites [32]. Toutefois d'autres exemples de catalyseurs sont présents dans la littérature. Des études ont été effectuées sur des métaux acides tels que l'oxyde de

zinc et d'hafnium sur silice [33] ou encore des mélanges d'oxyde d'acide et de base de type alumine sur oxyde de zinc [34]. Ce procédé est mentionné ici à des fins de contextualisation de la production industrielle du butadiène et ne fait pas partie du périmètre de l'étude.

Ostromislensky [35] a développé la transformation d'éthanol en butadiène sur un procédé mettant en jeu deux réacteurs. Ce procédé a donc l'avantage de décorrélérer certaines réactions en éliminant les possibilités d'hydro/déshydrogénation (présentes dans le procédé Lebedev) des différents intermédiaires menant au butadiène. Ceci a pour effet de simplifier le modèle cinétique qui pourra être mis à jour par la suite si des études sur la transformation directe (procédé Lebedev) sont engagées.

La première étape du procédé Ostromislensky consiste à transformer l'éthanol en acétaldéhyde par déshydrogénation. Les cinétiques de réactions de cette étape peuvent être modélisées via un schéma réactionnel simple [36, 37] et ne feront donc pas l'objet de travaux dans le cadre de cette thèse. Dans un second réacteur, un mélange acétaldéhyde/éthanol est converti en butadiène. **La présente étude se focalise sur les réactions mises en jeu au sein de ce second réacteur.**

Ces procédés de transformation d'éthanol biosourcé en butadiène sont d'un intérêt majeur pour les pays non-producteurs de pétrole et ayant accès à un éthanol bon marché produit par fermentation [38].

4 La production de bioéthanol

Le bioéthanol est de l'éthanol d'origine végétal. Lorsqu'il est dit de première génération, *i. e.* issu directement de l'agriculture, il rentre en compétition directe avec la production alimentaire. Pour pallier cette problématique, un bioéthanol de seconde génération, dit 2G, issu de bioressources non-alimentaires, fait l'objet de nombreuses recherches. Ce bioéthanol 2G est produit à partir de matériaux lignocellulosiques, relativement peu onéreux et disponibles en grande quantité [39]. La lignocellulose est transformée le plus souvent par hydrolyse acide puis par un procédé de fermentation par des microorganismes tels des levures [40]. Le bioéthanol 2G est produit majoritairement à partir de la fermentation de sucres dont les principales sources sont issues de la canne à sucre pour le Brésil et l'amidon de maïs et de blé pour les Etats-Unis et l'Europe respectivement [40]. Les perspectives d'évolution du bioéthanol 2G méritent de lui attribuer une position de premier plan dans le monde de la chimie industrielle biosourcée de demain. Ceci est illustré par le développement de projets industriels de production de bioéthanol 2G dans des pays tels que la Malaisie (Sarawak Biomass Hub Project [41]), l'Inde (alliance Praj Insudtries/IOC/BCPL [42]) ou encore la France (Projet Futurol, mené par IFPEN [43]).

La synthèse de bioéthanol apparaît comme une des alternatives les plus prometteuses en termes de coût et de durabilité face à la diminution attendue de production des énergies fossiles [44]

(cf. Figure 1-5 – Evolution du coût du bioéthanol au cours du temps). Ainsi des voies de production, à partir de la biomasse, de produits traditionnellement issus du pétrole ont été développées ou sont en cours de développement (cf. Figure 1-6).

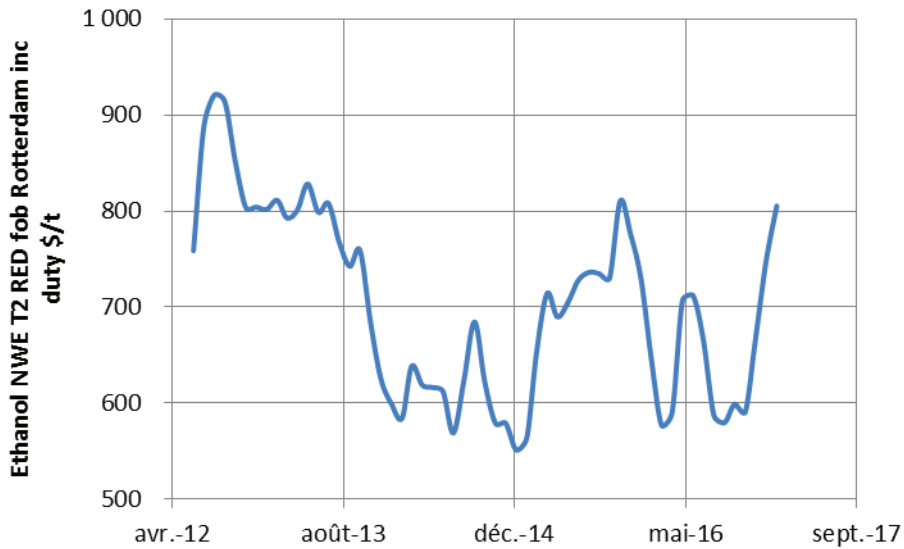
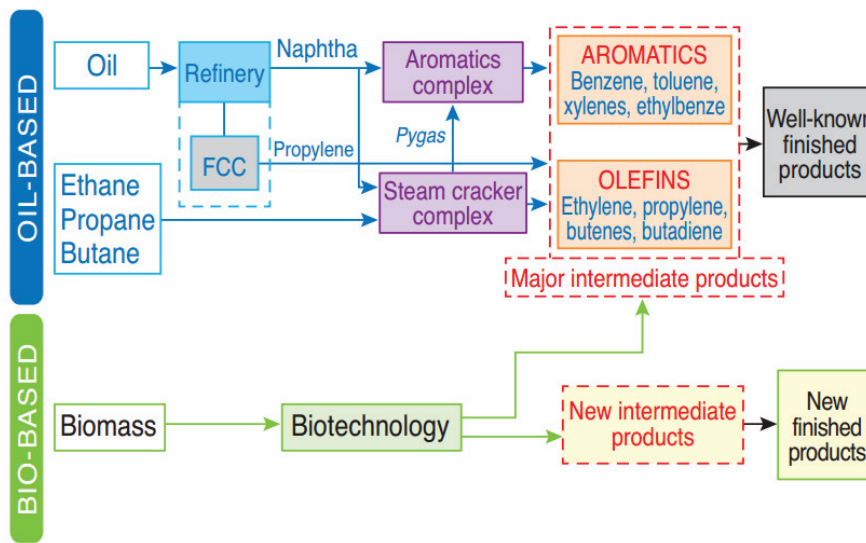


Figure 1-5 – Evolution du coût du bioéthanol au cours du temps



Source: IFPEN

Figure 1-6 – Comparaison des voies de productions de molécules d'intérêt issues du pétrole et de la biomasse

Les bioraffineries permettent de valoriser les composantes des différentes biomasses en produits traditionnellement issus des énergies fossiles. Ces dernières présentent quelques inconvénients comme le coût croissant à long terme du baril de pétrole et la dépendance à un pays tiers

[45]. De plus, l'accroissement de la difficulté d'extraction de ces énergies fossiles (huiles de schistes, pétroles extra-lourds) a un impact environnemental controversé. La prise de conscience mondiale de l'effet de ces énergies sur le changement climatique est non-négligeable. Ces différents paramètres combinés ont mené à considérer le bioéthanol comme une alternative aux énergies fossiles [39]. La production de bioéthanol permet une réduction des émissions de dioxyde de carbone. Le carbone contenu dans les énergies fossiles brûlées, de son côté, est relargué dans l'atmosphère et s'ajoute au cycle du carbone. Bien que la production du bioéthanol nécessite l'utilisation d'énergies fossiles, le bioéthanol en tant que tel, s'inscrit entièrement dans ce cycle. L'utilisation d'éthanol s'inscrit donc bien dans une démarche de réduction d'effets négatifs sur l'environnement [46].



Legend:
Blue markers display operational biorefineries.
Yellow markers display biorefineries in development.
Red markers display biorefinery developments that have been suspended.

Figure 1-7 – Bioraffineries dans le monde [47]

Les avantages du bioéthanol face aux énergies fossiles entraînent un regain d'intérêt pour les procédés de transformation de la biomasse face aux procédés pétrochimiques traditionnels dans lequel s'inscrit l'étude de sa transformation en butadiène.

5 Procédé de conversion de l'éthanol en butadiène

Les procédés Lebedev et Ostromislensky sont des procédés de transformation de l'éthanol en butadiène et eau (cf. Figure 1-8). De par la nature des produits formés, cette transformation inclut à priori des réactions équivalentes à une déshydrogénation (pour la formation de H₂), à une déshydratation (pour la formation de H₂O) et à un couplage carbone-carbone (pour la formation de la chaîne C₄ à partir de C₂).

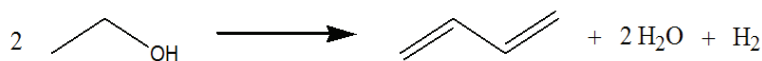


Figure 1-8 – Réaction totale

L'objectif de la thèse étant de développer un modèle cinétique de la transformation du mélange éthanol/acétaldéhyde en butadiène, une attention particulière a été portée sur le procédé en 2 étapes.

5.1 Schéma du procédé Ostromislensky

Comme dit précédemment, la première étape de ce procédé est destinée à la transformation de l'éthanol en acétaldéhyde par déshydrogénation (cf. Figure 1-9).



Figure 1-9 – Synthèse d'acétaldéhyde

Il est important de noter que cette réaction est possible à des températures allant de 300 à 400 °C, sur silice déshydratée [48]. Par ailleurs, l'ajout d'eau diminue drastiquement l'activité catalytique de déshydrogénation de la silice, rendant la présence d'un métal déshydrogénant indispensable (cuivre principalement) [49]. Les travaux de la présente étude ont été réalisés sur catalyseur non-déshydrogénant et silice en présence d'eau dans la charge, rendant improbable la transformation de l'éthanol en acétaldéhyde sur la silice dans cette seconde étape du procédé Ostromislensky.

La seconde étape permet de réaliser la transformation d'une charge éthanol (EtOH) et acétaldéhyde (AcH) en butadiène (BD) (cf. Figure 1-10). Il a été constaté que la présence des deux réactifs était essentielle à la formation du BD [50], l'alcool jouant un rôle de réducteur indispensable [51]. Cette réaction sera nommée réaction Ostromislensky dans la suite de ce rapport.

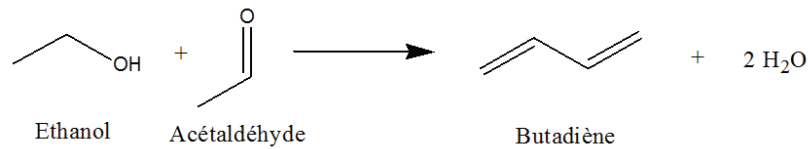


Figure 1-10 – Réaction globale

Cette synthèse a été proposée dans un premier temps sur catalyseur d'alumine ou d'argile à environ 450 °C. Par la suite ce procédé a été revisité par Carbide and Carbon Chemicals Corporation [52], avec notamment une température diminuée à 350 °C et un catalyseur de type oxyde de tantale sur silice (Ta₂O₅-SiO₂). Le schéma procédé est présenté Figure 1-11. Le premier réacteur est l'élément 10 et le second, celui dans lequel est réalisée la transformation de la charge {EtOH + AcH} en BD, est l'élément 26. Ce procédé permettait d'atteindre, dans les conditions industrielles, une sélectivité molaire totale du procédé, basée sur l'EtOH (cf. équation (1-1)), de 63 %, pour un rendement massique d'environ 30 % (rendement théorique maximal : 59%), et une durée de cycle du catalyseur d'environ 120 heures.

$$S_{\text{totale du procédé}} = \frac{\text{moles butadiène produites} * 200}{\text{moles éthanol consommées, réacteur 2} + \frac{\text{moles éthanol consommées, réacteur 2}}{0,92}} \quad (1-1)$$

Le facteur 0,92 de l'équation (1-1) correspond à la sélectivité en AcH de la première étape (déshydrogénation de l'EtOH) dans des conditions industrielles [22].

Le BD produit en sortie du second réacteur était alors séparé par distillation de principaux autres composés de l'effluent, notamment l'EtOH et l'AcH, formant le condensat. Ces derniers faisaient également l'objet d'une séparation par distillation et étaient recyclés dans le système en tant que réactif soit de la seconde étape pour les deux composés soit de la première pour l'EtOH uniquement.

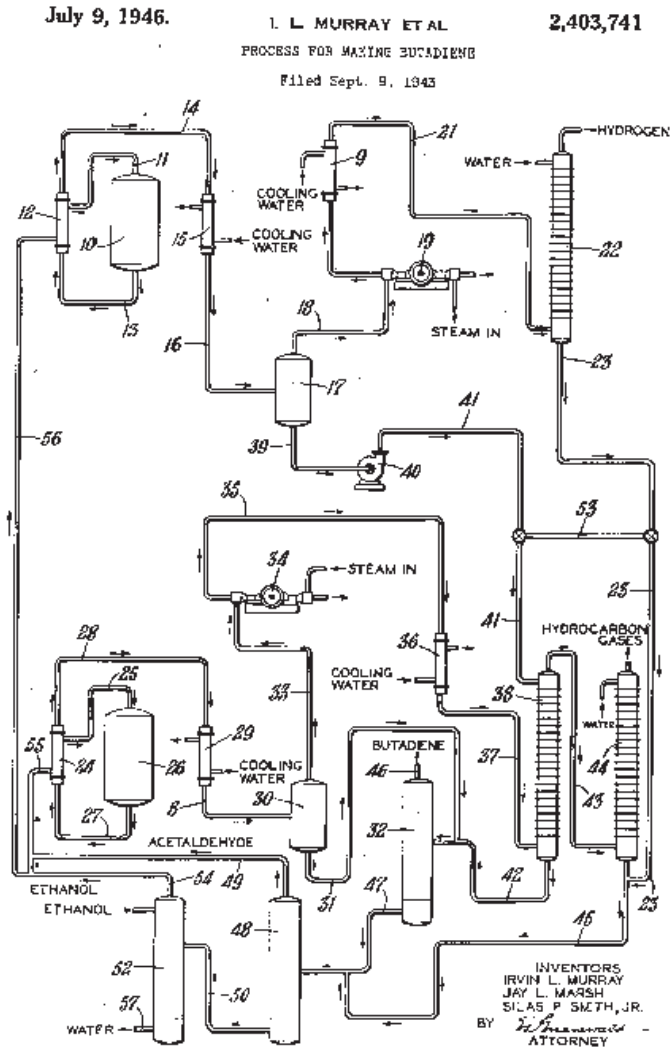


Figure 1-11 – Schéma procédé de Carbide and Carbon Chemicals Corporation [52]

Le catalyseur et les conditions opératoires du procédé ont un impact décisif sur la sélectivité et la conversion en BD. Leur impact a fait l'objet d'études expérimentalement dédiées présentées ci-après.

5.2 Influence de la nature des catalyseurs sur le procédé

De nombreux catalyseurs ont été éprouvés sur ce procédé. Parmi tous les catalyseurs testés, les métaux oxydés des groupes IV et V et leurs combinaisons déposés sur silice se révèlent les plus efficaces [22]. Parmi eux, l'oxyde de tantale sur silice est particulièrement efficace [53, 54]. Ses performances sont présentées dans le Tableau 1-2.

Tableau 1-2 – Récapitulatif des résultats de la littérature pour un catalyseur Ta₂O₅ - SiO₂

Références	Conditions opératoires des tests	Conversion (%)	Sélectivités* (%)	Rendements en BD (par passe) (%)	Teneurs en oxydes constitutifs (%massique)
Corson <i>et al.</i> [22]	EtOH/AcH (2,75:1 mol), 400 °C, P _{atm} , 0,4 h ⁻¹			34	2,3 % Ta ₂ O ₅
Corson <i>et al.</i> [55]	EtOH/AcH (2,75:1 mol), 350 °C, P _{atm} , 0,4 h ⁻¹	35	En EtOH : 57 En AcH : 83		2,4 % Ta ₂ O ₅
Quattlebaum <i>et al.</i> [54]	EtOH/AcH (3:1 mol), 325 °C, P _{atm} , 0,6 h ⁻¹		En EtOH : 64 En AcH : 80	28	2,5 % Ta ₂ O ₅
Toussaint <i>et al.</i> [53]	EtOH/AcH (3:1 mol), 320 °C, P _{atm} , 0,6 h ⁻¹		En EtOH : 72 En AcH : 88	28	2,4 % Ta ₂ O ₅

* les sélectivités en EtOH et en AcH sont déterminées selon les expressions ci-dessous :

$$S_{ethanol} = \frac{\text{moles BD produites} * 100}{\text{moles EtOH consommées, réacteur 2}} \quad (1-2)$$

$$S_{acétaldéhyde} = \frac{\text{moles BD produites} * 100}{\text{moles AcH consommées, réacteur 2}} \quad (1-3)$$

Les différentes études du Tableau 1-2 ont démontré l'efficacité du tantale oxydé à environ 2 % supporté sur silice par rapport à d'autres métaux [53, 54, 55]. **Ce catalyseur sera donc celui utilisé pour l'ensemble de la thèse.**

L'impact de la teneur en Ta₂O₅ a en revanche été étudié par Inoue *et al.* [56]. Cette teneur n'aurait aucun effet sur le rendement en BD bien qu'elle augmenterait l'activité du catalyseur. L'impact de la teneur en métal ne fait néanmoins pas l'objet de la présente étude. La teneur en tantale du catalyseur Ta₂O₅-SiO₂ a donc été fixée à 2 %.

Pour ce type de catalyseur, la configuration du métal est responsable des types de réactions mises en jeu. Une représentation bidimensionnelle monomérique et polymérique de l'oxyde de tantale supporté est présentée en Figure 1-12. Gaval [57], dans son étude dédiée au catalyseur Ta₂O₅-SiO₂ développé par chimie organométallique de surface (SOMC), présente les différentes configurations favorisées selon la méthode de synthèse utilisée (cf. Figure 1-13).

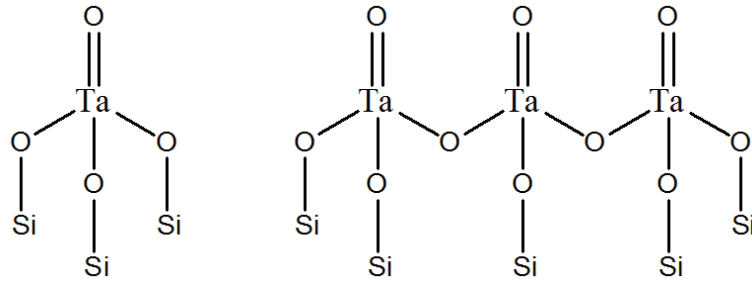


Figure 1-12 – Structure bidimensionnelle monomérique et polymérique de Ta₂O₅-SiO₂ [58]

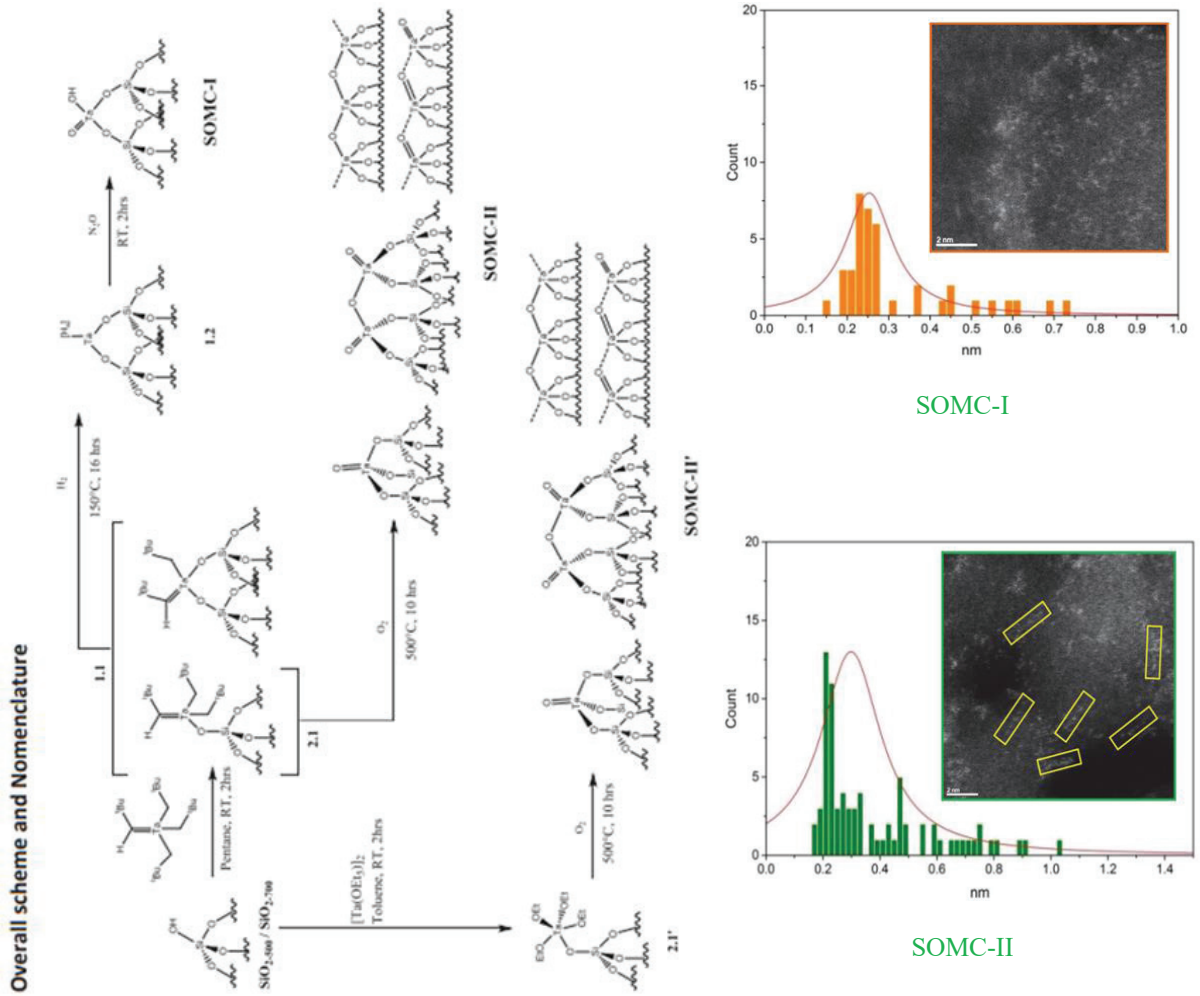


Figure 1-13 – Structure du Ta₂O₅-SiO₂ suivant la méthode de synthèse (Figures issues de Gaval [57])

Le caractère basique, acide ou amphotère de l'oxyde métallique pourra favoriser certains types de réactions par rapport à d'autres [59]. Le Ta₂O₅-SiO₂ présente uniquement des sites acides en surface, à la fois de type Lewis et Brønsted [60]. Ces derniers sont générés par réaction de l'eau sur les sites de Lewis comme dans la Figure 1-14 [61]. Il apparaît cependant que le catalyseur Ta₂O₅-SiO₂ à 2 % en tantale présente principalement des sites de Lewis [62] (cf. Figure 1-15).

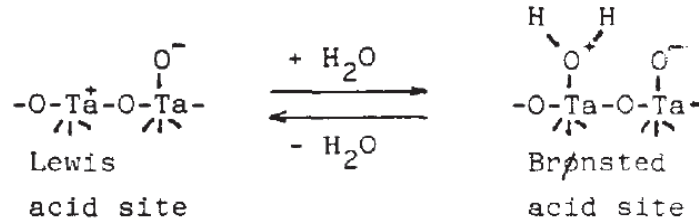


Figure 1-14 – Génération des sites de Brønsted (Figure issue d'Ushikubo [61])

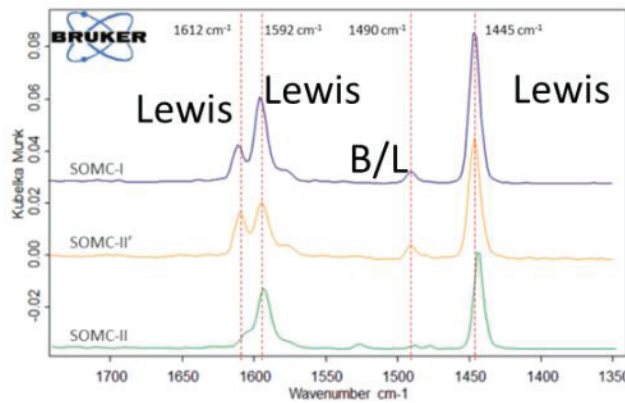


Figure 1-15 – Spectre DRIFT de pyridine adsorbée sur différentes configurations de Ta₂O₅-SiO₂ après désorption à 200 °C (Figure issue de Gaval [57])

D'autres propriétés des catalyseurs ont été mises en avant dans le cadre d'une optimisation de la réaction. La mise en forme du catalyseur est critique : taille, volume et organisation des pores sont des propriétés d'optimisation majeures [16]. Un catalyseur avec des pores adaptés assure une bonne accessibilité aux réactifs et aux produits et empêche la formation de composés lourds [23]. La conversion et les sélectivités de la réaction ainsi que la durée de vie du catalyseur n'en sont que plus grandes [24, 30]. Enfin les composés se diffuseront plus facilement au sein de petits grains [63].

Le catalyseur subit une désactivation au cours du temps dont la cause principale est le dépôt de coke [24, 28, 64]. Parmi les facteurs qui influencent la formation de ce dernier, deux ressortent particulièrement : la pression totale [53] et la concentration en AcH [65]. La transformation étudiée impliquant la présence d'une croissance de chaîne par condensation de l'AcH (passage C2 vers C4), l'origine de coke s'explique si elle n'est pas contrôlée.

Le catalyseur Ta₂O₅-SiO₂ est donc amené à être amélioré au cours du temps. Gaval [57] a notamment déjà démontré que la méthode de synthèse avait un effet considérable sur les performances du catalyseur (cf. Figure 1-16).

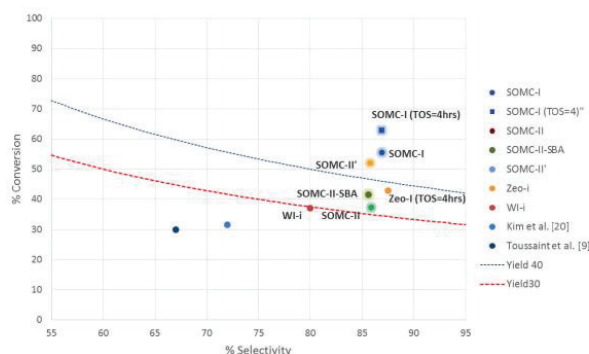


Figure 4.6- Catalytic activity of SOMC based catalysts compared to state-of-the-art tantalum based catalysts in conversion of EtOH/AA to BD

Figure 1-16 – Activité catalytique de catalyseurs synthétisés par SOMC comparés à des catalyseurs de la littérature (Figure issue de Gaval [57])

Les performances du catalyseur dépendent également des conditions opératoires, il est donc nécessaire d'évaluer leur influence dans le procédé.

5.3 Influence des conditions opératoires

5.3.1 Pression

D'après Corson *et al.* [55], lorsque la pression augmente, la vitesse de production de BD augmente également. En revanche, la conversion décroît (cf. Figure 1-17).

La pression optimale retenue par Corson *et al.* [55] pour maximiser la sélectivité totale est de 5 atm. Cependant, dû aux tests préliminaires réalisés au sein de notre laboratoire, la gamme de pression utilisée dans cette étude se situera entre 2,5 et 3 bar.

De plus, il apparaît qu'une augmentation de la pression augmente systématiquement le dépôt de coke [53]. Il a été proposé que l'augmentation de la concentration en AcH fût principalement responsable de ce phénomène [22]. L'AcH, par polycondensation, formerait des molécules insaturées lourdes, précurseurs de coke.

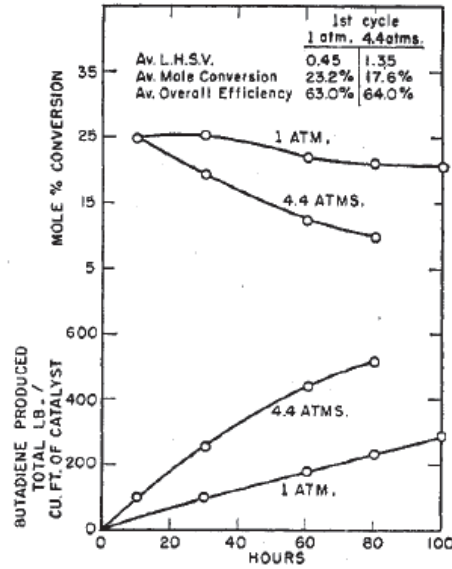


Figure 1-17 – Effet de la pression (figure issue de Corson *et al.* [55])

5.3.2 Température

La température joue un rôle majeur sur les conversions et sélectivités [53].

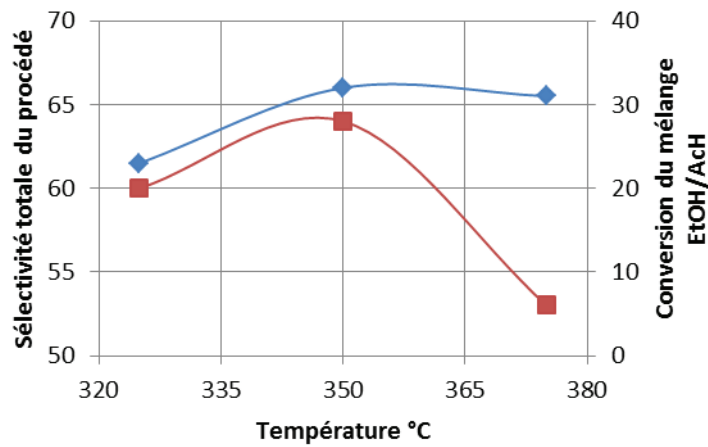


Figure 1-18 – Effet de la température (d'après Toussaint *et al.* [53])

Plus récemment, dans l'étude du procédé Lebedev sur catalyseur de type $M/MO_x/SiO_2$, le même phénomène a été remarqué. Un accroissement de la température jusqu'aux environs de 350 °C améliore la sélectivité EtOH vers BD. Au-delà, le phénomène est inversé (cf. Figure 1-19). En effet, l'augmentation de la température au-delà de 350 °C favorise la contribution des réactions parallèles de l'EtOH, en particulier les formations d'éthylène et d'éther diéthylique, deviennent significatives [23].

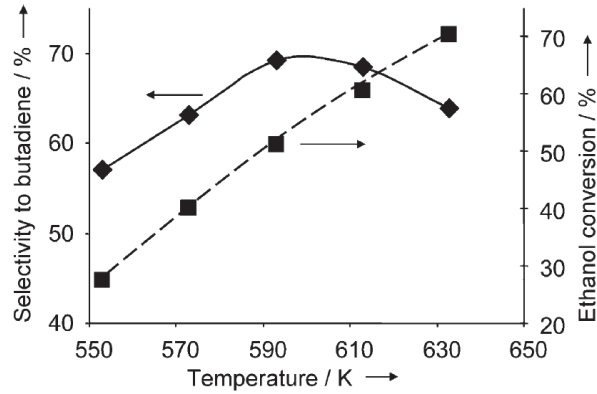


Figure 1-19 – Effet de la température sur la conversion EtOH vers BD sur 1 Ag/10 ZrO₂/SiO₂ pour un procédé de type Lebedev (figure issue de Sushkevich [23])

Selon Kyriienko *et al.* [66], pour un procédé Ostromislensky sur catalyseur tantale-silice sur zéolite, une augmentation de température de 325 à 350 °C se traduit par une diminution de la sélectivité en BD, même si le rendement augmente avec la température sur cette même plage. Ce phénomène est expliqué par l'endothermicité de la réaction totale ($\text{EtOH} + \text{AcH} \leftrightarrow \text{BD} + 2 \text{H}_2\text{O}$: $\Delta_r H = 36 - 41 \text{ kJ/mol}$ de 200 à 600 °C [16]). Cependant cette justification par les aspects thermodynamiques est inadaptée, la réaction étant sous contrôle cinétique comme cela sera présenté par la suite (cf. Paragraphe 6). La raison de comportement se situe probablement dans une modulation des vitesses des différentes réactions mises en jeu au sein du réacteur.

L'effet de la température est partagé par d'autres études du procédé Ostromislensky. Elle apparaît de manière générale comme optimale aux alentours de 350 °C [55, 65, 67]. Les tests expérimentaux seront donc opérés sur une gamme de température englobant 350 °C, soit entre 320 et 370 °C.

L'influence de la température sur les conversions et les sélectivités est manifeste et influe l'impact d'autres conditions opératoires. Le ratio EtOH/AcH optimal par exemple est considéré comme fonction de la température [55].

5.3.3 Ratio d'alimentation

Le ratio d'alimentation EtOH/AcH semble aussi avoir un impact décisif sur les conversions et les sélectivités [53]. Sur catalyseur tantale-silice sur zéolite, la conversion et le rendement en BD augmentent avec la concentration en AcH [66].

Inoue *et al.* [68] observent, sur Ta₂O₅-SiO₂, une diminution de la sélectivité en AcH vers BD avec la diminution du ratio EtOH/AcH. En revanche, la sélectivité EtOH vers BD présente un maximum, en accord avec la Figure 1-20, proposée par Corson *et al.* [55]. Selon cette figure, le maximum en rendement et sélectivité en EtOH est atteint à un ratio massique EtOH/AcH de 2,9 (ratio

molaire de 2,5) pour un catalyseur Ta₂O₅-SiO₂. Ce phénomène de maximum s'explique par une contribution des réactions secondaires liées à l'EtOH plus significatif lorsque le ratio EtOH/AcH augmente.

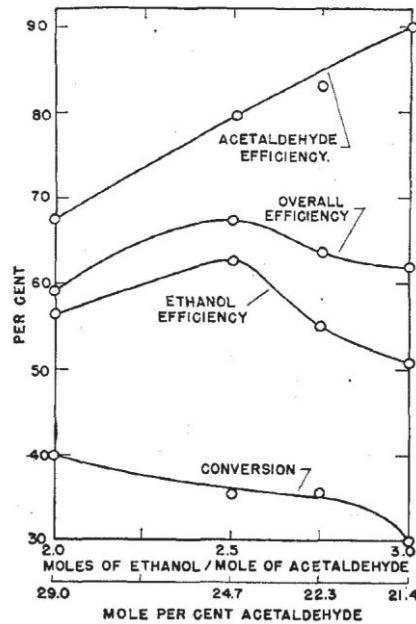


Figure 1-20 – Effet du ratio d'alimentation EtOH/AcH (figure issue de Corson *et al.* [55])

Afin « d'actualiser » le vocabulaire :

- AcH/EtOH efficiency : sélectivité en AcH/EtOH ;
- Overall efficiency : rendement.

Lors d'une étude menée à 420 °C, pression atmosphérique et sur MgO-SiO₂, Gao *et al.* [69] n'observent pas de variation de rendement en BD pour une variation de ratio molaire EtOH/AcH sur la gamme 1:1 à 3:1. Pour expliquer ce comportement, ils proposent que l'EtOH se transforme rapidement en AcH et compense le manque d'AcH sur les ratios molaires plus faibles. Le catalyseur MgO-SiO₂ étant également utilisé pour le procédé une étape et pouvant donc déshydrogéner l'EtOH, cette énonciation est cohérente. Cependant, le catalyseur Ta₂O₅-SiO₂ n'étant pas un catalyseur favorable à la déshydrogénation, ce phénomène paraît improbable.

Dans le cadre de la présente étude et afin d'obtenir une gamme de sélectivités la plus étendue possible, des ratios massiques EtOH/AcH allant de 2,5 à 7 ont été choisis.

Enfin il faut noter que le ratio EtOH/AcH évolue tout au long du réacteur. Par exemple, sur catalyseur oxyde de tantale sur silice à 350 °C et un ratio massique de 2,75:1 en entrée, le ratio massique EtOH/AcH en sortie était de 8:1 [67]. Ceci implique une diminution de la sélectivité EtOH

vers BD le long du réacteur, propice à la production de produits secondaires, en particulier proche de la sortie du réacteur.

Comme mentionné dans les paragraphes précédents, de nombreux produits secondaires peuvent être présents dans l'effluent. Si l'étude des conditions opératoires permet d'évaluer les pistes et leviers pour optimiser les conversions et/ou sélectivités (cf. Tableau 1-3 – Récapitulatif des conditions opératoires optimales), l'étude thermodynamique du système permet de mieux en comprendre les limites.

Tableau 1-3 – Récapitulatif des conditions opératoires optimales

Catalyseur	Température °C	Pression <i>bara</i>	Ratio massique EtOH/AcH
Ta ₂ O ₅ -SiO ₂	320 – 370	2,5 – 3	2,5 – 7

6 Etude thermodynamique

Lors de la synthèse de BD sur Ta₂O₅-SiO₂, de nombreux produits secondaires sont générés. Les produits secondaires principaux identifiés dans l'effluent sont l'éthylène, le propylène, les butènes, l'éther diéthylique, des C5 et C6 et l'acétate d'éthyle (conditions opératoires : $T = 343$ °C, $P = 1$ atm, ratio EtOH/AcH = 2,75) (cf. Tableau 1-4) [53]. L'acétone et le formaldéhyde, non cités dans cette étude [53], sont également souvent présentés comme des produits secondaires générés dans des conditions opératoires similaires à celles présentées dans ce paragraphe [16].

Tableau 1-4 – Produits issus de la transformation d'un mélange EtOH/AcH [53]

<i>Produit</i>	<i>% d'EtOH consommé</i>	<i>Produit</i>	<i>% d'EtOH consommé</i>
Ethylène	3,9	Butanal/buténone	0,3
Propylène	1,7	AcOEt	1,2
BD	63,9	Crotonaldéhyde	0,1
Butènes	1,4	Butanols/buténols	1,3
C5	0,9	C6+	4,9
Et ₂ O	8,0	Autres	7,2
VEE	0,2	Pertes	5,1

Avant de réaliser l'objectif de la thèse soit le développement d'un modèle cinétique de la formation de butadiène, une étude thermodynamique a été réalisée au préalable afin de vérifier que le système était bien contrôlé par un régime chimique.

6.1 Méthode utilisée

Cette étude numérique a consisté à mettre un système initialement composé d'EtOH, d'AcH et d'eau, à l'équilibre thermodynamique en définissant au préalable une bibliothèque de produits et de réactions chimiques possibles. Pour cela il est nécessaire de déterminer les constantes d'équilibre des réactions considérées, aux conditions opératoires désirées puis de résoudre le système à l'équilibre thermodynamique. La comparaison des concentrations du modèle avec des résultats expérimentaux permet d'indiquer si le système est sous contrôle cinétique ou thermodynamique.

6.1.1 Données thermodynamiques

Les données thermodynamiques des corps purs nécessaires pour calculer l'état d'équilibre sont les enthalpies de formation standards $\Delta_f H^\circ$, les entropies de formation standards $\Delta_f S^\circ$ et les capacités thermiques molaires à pression constante C_p .

Pour les composés mis en jeu les plus communs, ces données sont disponibles dans la base de données thermodynamique DIPPR® 801. Des corrélations sont fournies pour déterminer les capacités thermiques molaires en fonction de la température, ce qui permet d'obtenir enthalpies, entropies et énergies libres aux températures désirées. Les domaines de validité en température pour ces équations comprenaient systématiquement le domaine de température de l'étude.

Pour certains composés moins fréquents, la méthode de Benson [70], faisant appel aux contributions de groupes fonctionnels, peut être utilisée pour le calcul des $\Delta_f H^\circ$, des $\Delta_f S^\circ$ et des C_p . La liste des molécules dont les données thermodynamiques sont issues de la DIPPR ou de la méthode de Benson est détaillée en Annexe 1.

- Enthalpie et entropie standards de formation selon la méthode de Benson [70]

L'enthalpie de formation standard d'un composé $\Delta_f H^\circ$ se calcule comme suit :

$$\Delta_f H_{298\text{ K}}^\circ = \sum_k N_k (\Delta_f H_{k,298\text{ K}}^\circ) \quad (1-4)$$

Les contributions des groupes fonctionnels $\Delta_f H_{k,298\text{ K}}^\circ$ sont fournies par les tables de Benson.

L'entropie de formation standard d'un composé $\Delta_f S^\circ$ doit prendre en compte les contributions moléculaires mais également la géométrie de la molécule. Le calcul de cette entropie est le suivant :

$$\Delta_f S_{298 K}^\circ = S_{298 K}^\circ - S_{el,298 K}^\circ \quad (1-5)$$

$$S_{298 K}^\circ = \sum_k N_k (S_{k,298 K}^\circ) + S_S^\circ \quad S_{el,298 K}^\circ = \sum_e N_e (S_e^\circ)$$

$$S_S^\circ = R * \ln(N_{oi}) - R * \ln(N_{ts}) \quad N_{ts} = N_{es} \prod_k (N_{is})_k$$

Les contributions des groupes fonctionnels $S_{k,298 K}^\circ$ sont fournies par les tables de Benson. L'entropie absolue S° prend en compte l'effet des groupes fonctionnels mais également de la symétrie de la molécule via le terme S_S° . En effet ce terme regroupe le nombre d'isomères structuraux N_{oi} , le nombre de rotations atomiques invisibles N_{is} et le nombre de rotations moléculaires invisibles N_{es} . Pour obtenir l'entropie standard de formation d'un composé, il est nécessaire de retrancher à son entropie absolue S° l'entropie des éléments élémentaires S_{el}° du composé.

- Capacité thermique à pression constante selon la méthode de Benson

Les tables de Benson fournissent les capacités thermiques massiques de différents groupes fonctionnels. Les capacités thermiques de chaque groupe s'additionnent pour donner la capacité thermique massique de la molécule désirée. Cependant, les C_p de chacun des groupes fonctionnels ne sont fournis que pour quelques températures : 298 K, 400 K, 500 K, 600 K, 800 K et 1 000 K. Pour obtenir les capacités thermiques massiques à 350 °C, soit 623 K. Une fonction polynomiale du troisième degré a été régressée sur les données à disposition afin de calculer le C_p à la température désirée.

6.1.2 Calcul des constantes d'équilibre

La simulation de l'équilibre thermodynamique du système nécessite la détermination des constantes d'équilibre. Ce calcul met notamment en jeu les relations de Kirch'Hoff permettant d'obtenir les enthalpies et entropies aux températures désirées à partir des valeurs fournies aux états de références (ici $P = 1$ bar et $T = 25$ °C) (cf. équations (1-6) et (1-7)).

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298 K}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT \quad \Delta_r H_{298 K}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{i,298 K}^\circ \quad (1-6)$$

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298 K}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT \quad \Delta_r S_{298 K}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f S_{i,298 K}^\circ \quad (1-7)$$

L'enthalpie libre, dite énergie de libre de Gibbs, peut ensuite être calculée selon la relation (1-8).

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0 \quad (1-8)$$

Une énergie libre de Gibbs négative indique que la réaction chimique considérée est thermodynamiquement favorable. A partir de cette enthalpie libre, il est alors possible d'estimer la constante d'équilibre de la réaction relative aux pressions K_{eq} comme suit :

$$K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}\right) \left(\frac{P^0}{RT}\right)^{\Delta v} \quad (1-9)$$

La constante d'équilibre est rapportée aux concentrations par souci d'homogénéité avec le modèle cinétique faisant intervenir des concentrations et non des pressions partielles.

6.1.3 Modélisation

L'équilibre thermodynamique est l'état d'équilibre d'un système atteint à un temps infini. La détermination des fractions molaires à l'équilibre thermodynamique nécessite la résolution du bilan matière ci-dessous :

$$\frac{\partial C^g}{\partial t} = \sum_j v_j r_j = 0 \quad (1-10)$$

La vitesse de consommation de chacune des espèces s'exprime comme suit :

$$r = k \left(\prod_i C_i^{v_i} - \frac{1}{K_{eq,i}} \prod_i C_i^{\mu_i} \right) \quad (1-11)$$

Avec v_i les coefficients stœchiométriques < 0 soient ceux des réactifs et μ_i les coefficients stœchiométriques > 0 soient ceux des produits.

Il existe plusieurs manières de résoudre l'équilibre thermodynamique :

- En résolvant le système algébrique défini par les lois d'actions de masse de chacune des réactions mises en jeu. Les racines du système des équations polynomiales obtenues après reformulation sont les avancements des réactions. La difficulté de cette méthode réside dans la multiplicité des solutions dont seulement une est physique ;
- En minimisant l'énergie totale de Gibbs du système. Cette méthode est robuste mais nécessite l'implémentation d'un optimiseur ;
- En résolvant en régime dynamique les cinétiques de toutes les réactions chimiques, en l'occurrence, dans un réacteur fermé parfaitement agité. Les constantes cinétiques sont volontairement surdimensionnées pour que l'équilibre thermodynamique soit rapidement atteint. Cette méthode présente l'avantage d'assurer la convergence vers la seule solution physique.

La dernière méthode exposée a été sélectionnée pour la résolution de l'équilibre thermodynamique du système d'étude.

6.2 Résultats

6.2.1 Réaction globale

Les grandeurs thermodynamiques de la réaction globale uniquement (cf. Figure 1-10) ont été dans un premier temps calculées (cf. Tableau 1-5).

Tableau 1-5 – Grandeurs thermodynamiques

Températures °C	$\Delta_r H_T^o$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_r S_T^o$ kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$\Delta_r G_T^o$ kJ·mol ⁻¹
200	35,8	0,1	-22,5
350	38,5	0,1	-41,4
600	40,9	0,1	-74,0

La réaction globale de synthèse du BD est donc une réaction endothermique pour les trois températures étudiées. De plus, son énergie libre est négative. La réaction globale est donc exergonique et thermodynamiquement favorable à la formation du BD.

6.2.2 Schéma réactionnel détaillé

Si la réaction globale de formation du BD est thermodynamiquement favorable, il est intéressant de considérer les fractions molaires à l'équilibre thermodynamique pour un schéma réactionnel plus complexe, tenant compte des produits secondaires (cf. Tableau 1-4). Ce schéma réactionnel représente un chemin plus réaliste de la transformation de l'EtOH et de l'AcH en BD, intégrant la formation de différents composés secondaires observés expérimentalement. Les résultats obtenus sont détaillés dans le Tableau 1-6.

Tableau 1-6 – Fractions molaires du système à l'équilibre thermodynamique

Températures °C	x_{EtOH}	x_{AcH}	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	$x_{\text{Ethylène}}$	x_{Butanol}	$x_{\text{Acétone}}$	$x_{\text{Formaldéhyde}}$	x_{BD}
200	0.1%	0.0%	36.9%	10.2%	26.7%	13.0%	13.0%	~ 2 ppm
350	0.0%	0.0%	41.5%	41.4%	0.1%	8.5%	8.5%	~ 1 ppm
600	0.0%	0.0%	41.5%	41.5%	0.0%	8.5%	8.5%	~ 1 ppm

A l'équilibre thermodynamique, la teneur en BD est très faible. Il est cependant expérimentalement prouvé que le BD est produit en quantité relativement importante dans le procédé Ostromislensky : le rendement par passe en BD est de 28 % chez Toussaint *et al.* [53]. **Il apparaît donc que le système est gouverné par les cinétiques de réaction.**

Le développement d'un modèle cinétique, constitué d'un schéma réactionnel et de lois cinétiques, devient indispensable pour prédire conversions et sélectivités, données critiques pour le dimensionnement du procédé associé.

7 Objectif de la thèse

Les travaux réalisés au cours de cette thèse sont axés sur la transformation d'un mélange éthanol/acétaldéhyde en butadiène en présence d'un catalyseur le $Ta_2O_5-SiO_2$.

L'étude a pour objectif le développement d'un modèle cinétique de la formation de butadiène. Pour ce faire, il est nécessaire de déterminer la ou les réactions impliquées dans la synthèse du BD mais également des autres produits formés. **La compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu est donc une étape clef pour atteindre l'objectif de l'étude.** La fiabilité d'un schéma réactionnel, élaboré sur des résultats expérimentaux et simulés, est effectivement indispensable pour l'estimation des paramètres cinétiques pertinents et donc d'un modèle cinétique prédictif. Ainsi un modèle sera développé afin de représenter au mieux la production des nombreux composés dans différentes conditions opératoires, notamment sur des gammes de températures et de ratios EtOH/AcH.

A plus long terme, le modèle cinétique élaboré pourra être mis en œuvre afin d'améliorer les conversions et sélectivités via, notamment, l'optimisation des conditions opératoires et du design du procédé. De plus, il pourra être exploité dans la compréhension de la réaction Lebedev, dont la charge initiale est constituée d'EtOH uniquement.

Ce rapport débute donc par une étude bibliographique détaillant l'état des lieux des connaissances du sujet, en particulier le système réactionnel. Cet état de l'art permettra d'élaborer un premier schéma réactionnel en discriminant les différentes voies proposées mais également d'orienter les expériences à mener et le modèle cinétique à développer.