



**HAL**  
open science

# Étude de la formation d'acroléine par déshydratation catalytique en phase gazeuse du glycérol issu de végétaux : mécanisme réactionnel et modélisation de la désactivation du catalyseur

Isabelle Martinuzzi

► **To cite this version:**

Isabelle Martinuzzi. Étude de la formation d'acroléine par déshydratation catalytique en phase gazeuse du glycérol issu de végétaux : mécanisme réactionnel et modélisation de la désactivation du catalyseur. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0028 . tel-01750685

**HAL Id: tel-01750685**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750685>**

Submitted on 1 Apr 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

## THÈSE

Présentée devant l'Université de Lorraine

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de l'Université de Lorraine en « Génie des Procédés et des  
produits »

Par Isabelle MARTINUZZI

CONFIDENTIEL jusqu'au 31 Mars 2019

---

### **Etude de la formation d'acroléine par déshydratation catalytique en phase gazeuse du glycérol issu de végétaux : mécanisme réactionnel et modélisation de la désactivation du catalyseur**

---

Membres du Jury :

- |             |                                                                                                                                                                               |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Rapporteurs | D.R. François Garin (ICPEES, Strasbourg)<br>Professeur Hans-Guenther Lintz (KIT, Karlsruhe)                                                                                   |
| Examineurs  | D.R. Jean-Pierre Leclerc (LRGP, Nancy)<br>Maître de Conférences Orfan Zahraa (LRGP, Nancy)<br>D.R. Francis Billaud (LRGP, Nancy)<br>Dr. Serge Tretjak (Arkema, CRDE, Carling) |
| Invités     | Dr. Jean-François Devaux (Arkema, CRRRA, Pierre-Bénite)<br>Dr. Yassine Azizi (IRCELYON, Lyon)                                                                                 |



# Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) sur le site de l'ENSIC à Nancy.

Je souhaite tout d'abord remercier vivement mes deux directeurs de thèse Jean-Pierre Leclerc, directeur de recherche au CNRS et Orfan Zahraa, maître de conférences à l'ENSIC pour leur disponibilité et les nombreux conseils prodigués durant ces trois années de thèse. Merci à Jean-Pierre pour sa franchise qui m'a permis d'avancer, de progresser et de m'améliorer ; pour ses encouragements ; pour sa présence. Merci à Orfan pour son soutien scientifique, son soutien morale et sa gentillesse.

Merci à Yassine Azizi qui, en tant que post-doctorant sur le projet pendant la première année et demi de thèse, a su apporter son savoir-faire, écouter mes idées et apporter son aide tout au long du projet. Merci d'avoir pris le temps de faire les analyses TPD sur le catalyseur.

Merci à Eugénie Fournier, stagiaire IUT sérieuse et motivée pour son aide sur la HPLC.

Je tiens aussi tout particulièrement à remercier les membres d'Arkema : Jean-François Devaux, Serge Tretjak, François Auger et Annie Faron pour leurs aides scientifiques et techniques apportées au cours de ces trois années de thèse.

La région Lorraine est remerciée pour son financement sans lequel la thèse n'aurait pu se faire.

Je tiens à remercier les membres du jury M. François Garin (rapporteur), M. Hans-Guenther Lintz (rapporteur) et M. Francis Billaud (président du jury) d'avoir accepté d'évaluer cette thèse et du temps qu'ils y ont consacré.

Un grand merci à l'ensemble du personnel du laboratoire et plus particulièrement aux membres de l'atelier du laboratoire, du service électronique et de l'équipe analytique qui m'ont aidée dans la conception du montage et toujours dépannée avec rapidité et gentillesse. Merci à Richard Lainé pour l'aspect sécurité et l'aide à la conception du pilote. Merci à

Olivier Herbinet pour son expérience sur la chromatographie gazeuse en ligne et merci à Frédérique Battin-Leclerc pour son aide sur la détermination du mécanisme réactionnel. Merci à Roberto Olcese et Anthony Dufour pour leurs nombreux conseils. Merci à Marie Le Page Mostefa, pour toutes les questions que j'ai pu lui poser pendant ma thèse. Merci aux membres du service comptabilité et du service informatique. Merci à Sandrine Hoppe pour m'avoir proposé une place au sein de son laboratoire afin d'y mettre mon pilote. Merci à Sara Ronasi pour sa bonne humeur qui m'a permis de faire mes expériences dans un cadre favorable.

En ce qui concerne LA chromatographie gazeuse en ligne qui m'a posé bien des soucis techniques, je souhaite remercier Christophe Peloux, technicien SRA, pour son savoir-faire manuel et ses connaissances poussées de l'instrument et Michel Mercy, ingénieur d'études vacataire au LRGP, pour m'avoir dépannée à plusieurs reprises grâce à ses doigts de fée.

Merci à tous les gens de la pause-café, pour leur convivialité et leur bonne humeur, aucune autre pause ne saurait rivaliser avec celle-là.

Je tiens aussi à remercier tous les membres de PROGEPI, qui m'ont accueilli à bras ouvert dans leurs moments de détente dès mon arrivée au sein du laboratoire.

Viennent naturellement les remerciements à mes parents pour m'avoir permis de réaliser mes études dans les meilleures conditions, et plus particulièrement merci à mon père pour m'avoir poussée sur cette voie, à ma mère pour son soutien, à ma tante Sophie toujours présente.

A mon Pipin, que j'ai rencontré ici, qui m'a soutenu dans les moments difficiles et qui m'a aidée de bien des façons.

# Table des matières

<b>Nomenclature.....</b>	<b>- 4 -</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>- 7 -</b>
<b>Chapitre 1 : Etudes des systèmes catalytiques pour la déshydratation du glycérol ....</b>	<b>- 13 -</b>
I. Introduction.....	- 15 -
II. Utilisations du glycérol.....	- 19 -
II.1. Halogénéation.....	- 20 -
II.2. Reformage .....	- 21 -
II.3. Ethérisation .....	- 21 -
II.4. Réduction.....	- 21 -
II.5. Estérisation.....	- 21 -
II.6. Oxydation .....	- 22 -
II.7. Déshydratation.....	- 23 -
III. Déshydratation du glycérol en phase liquide .....	- 24 -
IV. Déshydratation du glycérol en phase gazeuse.....	- 26 -
IV.1. Acidité de catalyseurs .....	- 27 -
IV.2. Catalyseurs.....	- 31 -
IV.2.1. Hétéropolyacides (HPAs) :.....	- 31 -
IV.2.2. Zéolithes : .....	- 34 -
IV.2.3. Oxydes métalliques mixtes, phosphates et pyrophosphates :.....	- 37 -
V. Mécanismes réactionnels.....	- 40 -
VI. Désactivation et régénération catalytique.....	- 46 -
VII. Conclusion.....	- 49 -
<b>Chapitre 2 : Détermination des cinétiques.....</b>	<b>- 51 -</b>
I. Introduction.....	- 53 -
II. Détermination de cinétiques chimiques de réactions.....	- 53 -
II.1. Détermination de réactions à cinétiques catalytiques lentes .....	- 55 -
II.1.1. Première étape : faire un test à blanc.....	- 56 -
II.1.2. Deuxième étape : établir un mécanisme réactionnel .....	- 57 -
II.1.3. Troisième étape : s'affranchir des contraintes diffusionnelles.....	- 57 -

II.1.4.	Quatrième étape : modéliser les cinétiques .....	- 59 -
II.2.	Détermination de réactions à cinétiques rapides .....	- 61 -
II.2.1.	Première étape : faire un test à blanc.....	- 63 -
II.2.2.	Deuxième étape : s'affranchir des limitations diffusionnelles .....	- 63 -
II.2.3.	Troisième étape : établir un mécanisme réactionnel .....	- 65 -
II.2.4.	Quatrième étape : modéliser les cinétiques .....	- 68 -
III.	Détermination de cinétique de désactivation du catalyseur .....	- 70 -
III.1.	Dans le cas d'un réacteur fermé : .....	- 70 -
III.2.	Dans le cas d'un réacteur ouvert : .....	- 72 -
III.2.1.	Expression de la vitesse de désactivation .....	- 73 -
III.2.2.	Résolution des équations de désactivation .....	- 75 -
IV.	Détermination des cinétiques de régénération.....	- 78 -
V.	Conclusion.....	- 81 -
	<b>Chapitre 3 : Montage expérimental et méthodes analytiques.....</b>	<b>- 83 -</b>
I.	Choix du dispositif expérimental .....	- 85 -
II.	Dispositif expérimental .....	- 85 -
III.	Méthodes analytiques .....	- 89 -
III.1.1.	Chromatographie gazeuse en ligne .....	- 89 -
III.1.2.	Chromatographie liquide .....	- 94 -
III.1.3.	Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse. ....	- 96 -
IV.	Conclusion.....	- 97 -
	<b>Chapitre 4 : Détermination d'un mécanisme réactionnel .....</b>	<b>- 99 -</b>
I.	Introduction.....	- 101 -
II.	Catalyseur .....	- 102 -
II.1.	Préambule .....	- 102 -
II.2.	Caractéristiques du catalyseur .....	- 103 -
III.	Identification des produits de la réaction de déshydratation du glycérol .....	- 104 -
III.1.	Définitions.....	- 104 -
III.2.	Réaction du glycérol .....	- 106 -
III.3.	Analyses par GC-MS et produits détectés .....	- 108 -
III.4.	Produits secondaires identifiés.....	- 110 -
IV.	Influence des cycles de désactivation-régénération du catalyseur sur la réaction .	- 111 -
V.	Comparaisons détaillées des mécanismes existants dans la littérature .....	- 121 -



VI. Expériences : détermination des sous-produits issus de certains produits de la réaction de déshydratation du glycérol .....	- 132 -
VI.1. Réactions en présence d'oxygène .....	- 134 -
VI.2. Réactions en absence d'oxygène .....	- 139 -
VII. Proposition de mécanisme réactionnel .....	- 144 -
VII.1. Proposition .....	- 144 -
VII.2. Comparaison avec la littérature.....	- 147 -
VII.3. Simplification du mécanisme réactionnel en vue d'une application industrielle.	151
VIII. Conclusion.....	- 156 -
<b>Chapitre 5 : Influence des paramètres opératoires sur la réaction et la désactivation du catalyseur .....</b>	<b>- 159 -</b>
I. Introduction.....	- 161 -
II. Influence des paramètres opératoires sur la réaction : Sélectivités des produits et désactivation du catalyseur.....	- 161 -
II.1. Influence de la concentration en glycérol.....	- 163 -
II.2. Influence de la GHSV.....	- 168 -
II.3. Influence de la température .....	- 173 -
II.4. Influence de la concentration en eau .....	- 178 -
II.5. Influence de la concentration en oxygène .....	- 183 -
II.6. Récapitulatif - Conclusion .....	- 188 -
III. Influence de la désactivation sur la sélectivité des produits.....	- 189 -
IV. Modélisation de la cinétique de désactivation du catalyseur .....	- 191 -
V. Conclusion.....	- 197 -
<b>Conclusions générales et perspectives .....</b>	<b>- 199 -</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>- 207 -</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>- 217 -</b>
Annexe 1 : Choix du matériel et mise au point du montage .....	- 219 -
Annexe 2 : Dossier sécurité.....	- 263 -
Annexe 3 : Préparation des échantillons pour la HPLC.....	- 273 -

# Nomenclature

Symbole	Grandeur	Unités S.I.
a	Activité du catalyseur	-
b	Ordre partiel du temps de passage	-
BC	Bilan en carbone	-
BCs	Bilan en carbone sur les sélectivités	-
BO	Bilan en oxygène	-
$c_i$	Nombre d'atomes de carbone dans la molécule du réactif i	-
$c_j$	Nombre d'atomes de carbone dans la molécule du produit j	-
$C_i^*$	Concentration de saturation de solubilité du gaz i	$\text{kmol.m}^{-3}$
$C_j$	Concentration du composé j	$\text{mol.m}^{-3}$
$C_m$	Concentration du milieu	$\text{mol.m}^{-3}$
$C_s$	Concentration à l'interface du catalyseur	$\text{mol.m}^{-3}$
$d_m$	Ordre du terme de régénération de la vitesse de désactivation nette	-
d	Ordre partiel de la conversion du glycérol	-
e	Ordre partiel de la pression en eau	-
$D_E$	Diffusivité effective	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$E_a$	Energie d'activation	$\text{J.mol}^{-1}$
$E_{app}$	Energie apparente d'activation	$\text{J.mol}^{-1}$
$E_d$	Energie d'activation de la cinétique de désactivation	$\text{J.mol}^{-1}$
f	Représente une fonction	
$f_e$	Critère de Mears	-
g	Ordre partiel de la pression en glycérol	-
GHSV	« Gas hourly space velocity » : vitesse spatiale	$\text{h}^{-1}$
h	Représente une fonction	
i	Ordre partiel de la température	-
k	Constante de vitesse à température T	
$k_0$	Facteur pré-exponentiel	
$k_1$	Constante cinétique de combustion	
$k_d$	Constante de désactivation du catalyseur	
$k_{d0}$	Facteur pré-exponentiel pour la désactivation	
$k_{di}$	Constante de désactivation du dépôt carboné provenant du composé i	
$k_{1ab}$	Coefficient de transfert gaz-liquide	$\text{s}^{-1}$
$k_t$	Coefficient de transfert de matière	$\text{m.s}^{-1}$
L	Longueur caractéristique du catalyseur	m
m	Ordre par rapport au temps de séjour	-
$n_d$	Ordre partiel du terme de désactivation	-
$n_i$	Quantité de matière du composé i	mol
$N_{i \text{ input}}$	Débit molaire du réactif i en entrée de réacteur	$\text{mol.s}^{-1}$
$N_{i \text{ output}}$	Débit molaire du réactif i en sortie de réacteur	$\text{mol.s}^{-1}$
$N_{j \text{ output}}$	Débit molaire du produit j en sortie de réacteur	$\text{mol.s}^{-1}$

$N_{O_2 \text{ input}}$	Débit molaire de l'oxygène en entrée de réacteur	$\text{mol.s}^{-1}$
$N_{O_2 \text{ output}}$	Débit molaire de l'oxygène en sortie de réacteur	$\text{mol.s}^{-1}$
$\frac{dN}{dt}$	Flux de matière	$\text{mol.s}^{-1}$
$\alpha$	Ordre partiel de la pression en oxygène	-
$\alpha_i$	Nombre d'atomes d'oxygène dans le réactif i	-
$\alpha_j$	Nombre d'atomes d'oxygène dans le réactif j	-
$P_{\text{eau}}$	Pression partielle en eau	Pa
$P_{\text{glycérol}}$	Pression partielle en glycérol	Pa
$P_{O_2}$	Pression partielle en oxygène	Pa
$Q_v$	Débit volumique total	$\text{NL.h}^{-1}$
$r_{\text{exp}}$	Vitesse expérimentale apparente	$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
$r_i$	Vitesse de formation du composé i à un instant t	$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
$(r_i)_0$	Vitesse de formation du composé i à t=0	$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
R	Constante des gaz parfaits	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$R_A$	Vitesse de réaction globale	$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
$R^2$	Coefficient de détermination	-
%RR	Moyenne des résidus relatifs	-
s	Coefficient (pente) de la droite	-
s.a.c	Somme absolue des carrés	-
S	Surface d'interface	$\text{m}^2$
$S_{Cj}$	Sélectivité en carbone d'un produit j	-
$S_{Oj}$	Sélectivité en oxygène d'un produit j	-
t	Temps	s
$t_p$	Temps de passage	s
$t_s$	Temps de séjour	s
T	Température	K
$T_0$	Température initiale	K
$V_{\text{cata}}$	Volume du catalyseur	L
$X_i$	Conversion du réactif i	-
$X_{\text{glycérol}}$	Conversion du glycérol	-
$x_i$	Fraction massique du composé i par unité de masse de composés organiques	-
$x_{\text{eau}}$	Fraction massique de l'eau	-
$X'_{\text{coke}}$	Masse de dépôt carboné produit par masse de réactif introduit dans le réacteur	-
$\alpha_{gl}$	Critère pour la diffusion gaz-liquide	-
$\eta$	Facteur de résistance interne	-
$\eta_j$	Rendement du produit j	-
$\theta_d(X_w)$	Fonction qui prend en compte l'effet de l'eau sur la désactivation	
$\lambda$	Paramètre de désactivation	-
$\phi_{\text{int}}$	Facteur de désactivation	-
$\Phi$	Module de Thiele	-
$\Phi'_w$	Module de Weisz	-
$\Psi_r$	Fonction cinétique de la régénération	
$\Psi_d$	Fonction cinétique de la désactivation	
$\sum_j$	Somme sur j	-



# **Introduction générale**



## Introduction générale

Depuis le milieu du XX<sup>e</sup> siècle, les industries chimiques utilisent les ressources fossiles comme matière première à leurs procédés de fabrication. L'épuisement inévitable de ces ressources ainsi que les impératifs écologiques et politiques actuels conduisent les industries chimiques à rechercher de nouvelles matières premières végétales, pour répondre aux besoins matériels de la population. Certes, la biomasse est renouvelable et possède une empreinte carbone plus faible que les ressources fossiles, cependant, les procédés écologiques ne riment pas toujours avec économique. Il est donc nécessaire pour les industriels de repenser leurs procédés grâce à l'innovation pour aboutir à une chimie plus écologique et viable économiquement.

Ainsi, en France, l'Etat, les Industries chimiques et la Recherche se mobilisent dans le but d'atteindre cet objectif commun. Un des axes de recherche est de produire de l'acide acrylique à partir de végétaux. Pour créer cette nouvelle filière, Arkema, la région Lorraine et des laboratoires dont le LRGP, se sont mobilisés dans un programme de recherche de grande envergure qui a débuté en 2010.

A l'heure actuelle, l'acide acrylique est formé à partir du propylène (figure 1) à hauteur de 4 200 kT/an à l'échelle mondiale [1].

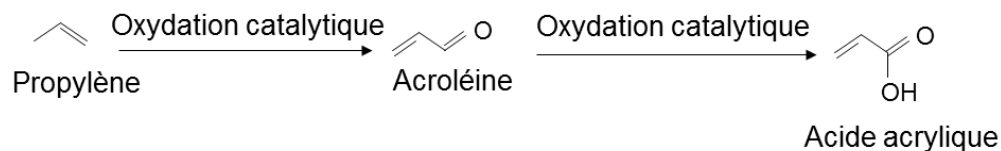


Figure 1 : Procédé de fabrication de l'acide acrylique à partir du propylène.

L'utilisation du glycérol, co-produit des biodiesels, comme matière première permettrait d'une part, de le valoriser car à l'heure actuelle il est stocké ou brûlé et d'autre part, de réduire la consommation des énergies fossiles. En effet, la production croissante de biodiesels de ces dernières années, entraîne une surproduction du glycérol au regard des débouchés traditionnels (cosmétique, pharmaceutique, industrie agroalimentaire). Environ 2 100 kT/an ont été produites dans le monde entier entre 2010-2012, soit 860 kT en Europe en 2011 [2]. Cette production est supposée augmenter jusqu'à 3 600 kT/an en 2022 selon FAO/OECD [3]. Elle permettrait donc sur le papier, de produire la quasi-totalité de la demande en acide acrylique.

## Introduction générale

L'acide acrylique peut être formé par le glycérol via deux réactions successives. Une étape de déshydratation du glycérol en acroléine à l'aide d'un catalyseur solide acide et une deuxième étape d'oxydation de l'acroléine en acide acrylique (figure 2).

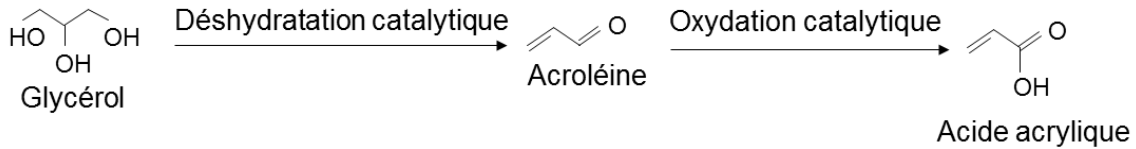


Figure 2 : Procédé de fabrication de l'acide acrylique à partir du glycérol.

La deuxième étape du procédé est déjà bien maîtrisée par les industriels car elle existe déjà dans le procédé à partir du propylène. Les problématiques sont donc liées essentiellement à la première réaction.

Le LRGP vise à atteindre plusieurs objectifs à travers ce programme de recherche :

D'une part, il s'agit d'étudier en profondeur la réaction de déshydratation du glycérol en acroléine, première étape sur deux dans la formation de l'acide acrylique. Les enjeux majeurs sont de comprendre la formation des nombreux sous-produits de la réaction et comprendre pourquoi et comment le catalyseur ZR24 fourni par Arkema se désactive. Par ce travail, une modélisation cinétique de la réaction de déshydratation du glycérol doit être réalisée et les cinétiques de désactivation et de régénération du catalyseur doivent aussi être déterminées. La régénération du catalyseur étant l'étape limitante dans le choix et le dimensionnement du réacteur. D'autre part, l'intérêt pour notre laboratoire est de redévelopper l'activité génie catalytique à travers cette thèse. Le travail doit donc être réalisé avec un esprit assez large de réflexion sur la détermination des cinétiques catalytiques. Par ailleurs, la nécessité de déterminer des mécanismes simplifiés permettant la modélisation des réacteurs avec des temps de calcul acceptables, tout en étant capable de se focaliser sur des composés secondaires et/ou intermédiaires en petites traces, est l'un des défis de notre laboratoire.

C'est pourquoi, dans cette thèse, deux chapitres bibliographiques sont présents :

Le premier chapitre est consacré au glycérol et à ses applications industrielles et en particulier à sa potentielle application dans la formation d'acide acrylique. La réaction de déshydratation du glycérol en acroléine y est particulièrement détaillée. Dans la littérature de nombreux travaux ont été réalisés pour comprendre cette réaction. Différentes conditions opératoires ont été étudiées (température, phase liquide, phase gazeuse...) et un nombre important de



## *Introduction générale*

catalyseurs ont été testés afin d'atteindre les meilleures performances en termes de conversion du glycérol et rendement en acroléine. Certains auteurs proposent un mécanisme réactionnel expliquant la formation de l'acroléine et des sous-produits de la réaction. Quelques études ont été réalisées pour comprendre la formation du dépôt carboné et appréhender le processus de régénération du catalyseur.

Le deuxième chapitre est basé sur la détermination des cinétiques : cinétiques de réactions catalytiques, cinétiques de désactivation de catalyseur et cinétique de régénération de catalyseur. Il y est décrit comment choisir le type de réacteur à utiliser en fonction de la réaction à étudier et la démarche à entreprendre pour déterminer les cinétiques voulues. Ce chapitre est particulièrement important car il servira de référence pour le laboratoire dans le cas de futurs travaux de recherche en catalyse et en détermination de cinétiques.

Le troisième chapitre porte sur le montage expérimental mis au point afin de déterminer les cinétiques voulues sur la déshydratation du glycérol. Le réacteur choisi pour cette étude est un lit fixe avec une précision importante au niveau des températures du réacteur grâce aux trois thermocouples placés à l'intérieur et à proximité du lit catalytique. Les appareils d'analyses ainsi que les méthodes analytiques employées afin d'identifier et de quantifier les composés de la réaction y sont décrits précisément. La méthode d'analyse est très originale pour ce type de réaction puisque nous avons choisi une méthode d'analyse en ligne par chromatographie gazeuse pour analyser et quantifier la majorité des composés de la réaction.

Le quatrième chapitre énonce comment nous avons déterminé le mécanisme réactionnel de la réaction de déshydratation du glycérol. Nous commencerons par expliquer comment nous avons identifié de façon sûre certains produits de la réaction puis nous continuerons par l'approche expérimentale utilisée pour déterminer le mécanisme réactionnel. Une fois le mécanisme réactionnel déterminé, une simplification de celui-ci sera donnée dans le but de comprendre quels sont les composés qui importent le plus dans le mécanisme. Il permettra aussi de déterminer les cinétiques de la réaction en vue d'une future application industrielle.

Le cinquième chapitre présente les résultats expérimentaux concernant l'influence des conditions opératoires sur la réaction de déshydratation du glycérol et sur la désactivation du catalyseur. Les variables opératoires sont la concentration en glycérol, la vitesse spatiale du gaz, la température du lit catalytique, la concentration en eau et la concentration en oxygène. Nous avons ainsi obtenu des informations sur la conversion du glycérol au cours du temps et

## *Introduction générale*

la sélectivité des produits dont l'acroléine. A partir de ces résultats, nous avons modélisé une cinétique de désactivation.

Une conclusion générale permet de souligner les principaux résultats de la thèse et les perspectives envisagées.

**Chapitre 1 : Etudes des systèmes  
catalytiques pour la déshydratation  
du glycérol**



## **I. Introduction**

En 2010, Katryniok et al. [4] ont publié une synthèse bibliographique très complète sur la réaction de déshydratation du glycérol en acroléine. Notre travail de bibliographie s'appuie très largement sur cet article et sur une lecture approfondie de plus de 70 articles cités dans le travail de Katryniok et al.

Depuis un demi-siècle, l'industrie chimique puise dans les sources de carbone fossile : pétrole, gaz naturel et charbon, l'essentiel des matières premières indispensables à son développement. Cependant, l'épuisement inéluctable des réserves pétrolières mais également la prise de conscience des politiques et des consommateurs sur les problèmes environnementaux engendrés par l'exploitation du carbone fossile (émission de gaz à effet de serre) ont suscité un intérêt croissant pour développer les matières premières renouvelables issues de la biomasse (Exemple : les biocarburants tel que le biodiesel, le bioéthanol ou le biokérosène). En raison même de leur origine, ils possèdent une empreinte carbone plus faible que les combustibles dérivés de ressources fossiles. Même s'il est difficile de produire des biocarburants à des prix compétitifs, leur production est principalement incitée par les politiques afin de pouvoir atteindre les objectifs de réduction de CO<sub>2</sub> fixés par le Protocole de Kyoto [5]. A titre d'exemple, l'Union Européenne a prévu une augmentation progressive des quantités obligatoires de bioéthanol mélangé à l'essence et de biodiesel mélangé au diesel. Les quantités ajoutées doivent atteindre respectivement 10% et 7% d'ici 2015 [6].

Les progrès réalisés ces dernières années, notamment dans le domaine de la biologie et de l'agriculture, laissent prévoir de grands changements dans l'industrie chimique grâce à l'introduction de ces nouvelles matières premières d'origine végétale. L'utilisation des bioressources à des fins industrielles sera sans aucun doute l'un des grands défis du XXI<sup>ème</sup> siècle tant sur le plan non énergétique, avec la mise à disposition de matières premières pour l'industrie chimique, que sur le plan énergétique (biocarburants) en contribuant à la substitution des carburants d'origine fossile.

La voie alternative de production de biodiesel à l'aide d'huiles végétales (colza, tournesol, soja...) concentre l'attention aussi bien du milieu industriel que celui de la recherche [7]. Ces huiles végétales s'obtiennent classiquement par pressage de graines oléagineuses. Des graisses animales ainsi que des huiles alimentaires usagées peuvent également être utilisées à cet effet. Ces huiles offrent cependant une trop forte viscosité et un indice de cétane (aptitude à l'auto-inflammation) trop faible, ce qui rend problématique leur utilisation directe dans un

moteur diesel traditionnel. Afin d'obtenir des caractéristiques similaires au diesel d'origine pétrolière, ces huiles végétales subissent une estérification à l'aide d'alcool, principalement du méthanol (à noter que l'éthanol peut également être utilisé) selon le schéma réactionnel ci-dessous (figure 1.1). Cette réaction peut être obtenue à l'aide d'un catalyseur basique à température modérée (20-80°C) et à pression atmosphérique.

(NB : il existe des procédés industriels en catalyse hétérogène sous pression à 200-250°C).

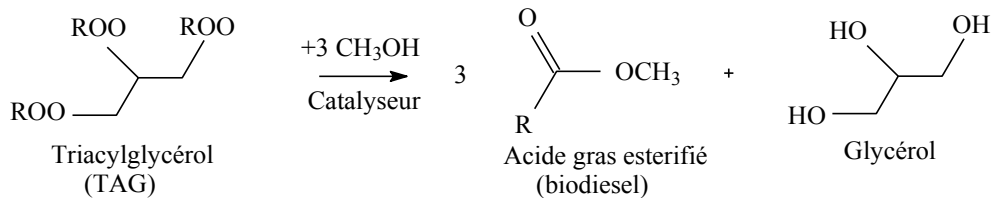


Figure 1.1 : Réaction de transestérification\* d'huiles végétales en biodiesel.

La capacité de production de biodiesel est en pleine expansion partout dans le monde. Par exemple, en trois ans, de 2008 à 2011, les États-Unis sont passés d'une production de 2,3 à 3,6 millions de tonnes de biodiesel, alors que l'Union européenne est passée de 7,6 à 8,6 millions de tonnes (figure 1.2) [8, 9]. Cette croissance s'accompagne d'une augmentation significative de la production des sous-produits dont le plus important est le glycérol (~ 10% en poids) dans le procédé de biodiesel (figure 1.1). Des projections simples permettent de prévoir que 1,54 millions de tonnes de glycérol seront générées dans le monde en 2015 [10].

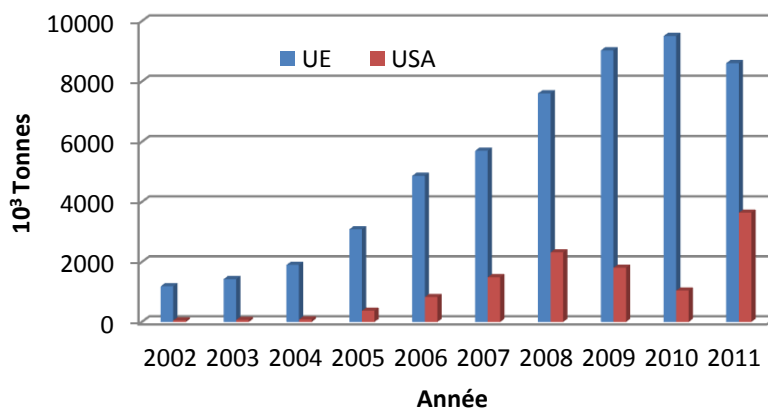


Figure 1.2 : Evolution comparative des quantités de biodiesel produit dans l'Union européenne et les Etats-Unis [2, 9].

\* **La transestérification** est la technique classique de production de biodiesel. Il s'agit d'un procédé dans lequel les huiles végétales, les graisses animales ou les huiles à base de microalgues sont mélangées à un alcool (éthanol ou méthanol) en présence d'un catalyseur (hydroxyde de sodium ou de potassium).

Il est toutefois nécessaire de faire une présentation générale du glycérol, de façon à démontrer l'importance de ce produit dans le domaine de la chimie.

Le glycérol ( $C_3H_8O_3$ ), découvert il y a maintenant deux siècles n'a cessé de prendre une place de plus en plus importante dans l'industrie chimique. Le mot glycérol signifie « doux » en grec. Il s'applique seulement au composé chimique propane-1,2,3-triol. Historiquement, le glycérol était utilisé dans la fabrication des bougies et provenait de la graisse animale. Suite à la baisse du marché des huiles de l'après-guerre, l'année 1949 vit naître la production industrielle de glycérol libre par voie pétrochimique. Nous distinguerons alors le glycérol dit naturel du glycérol synthétique.

Il y a quelques années, le glycérol synthétique était obtenu par la voie pétrochimique (la dernière unité de glycérol synthétique semble être arrêtée depuis plusieurs années). Le propène est converti en glycérol en passant par des intermédiaires tels que l'épichlorhydrine (voie a), l'alcool allylique (voie b, c et d) et le glycidaldéhyde (voie e) selon la figure 1.3 suivante.

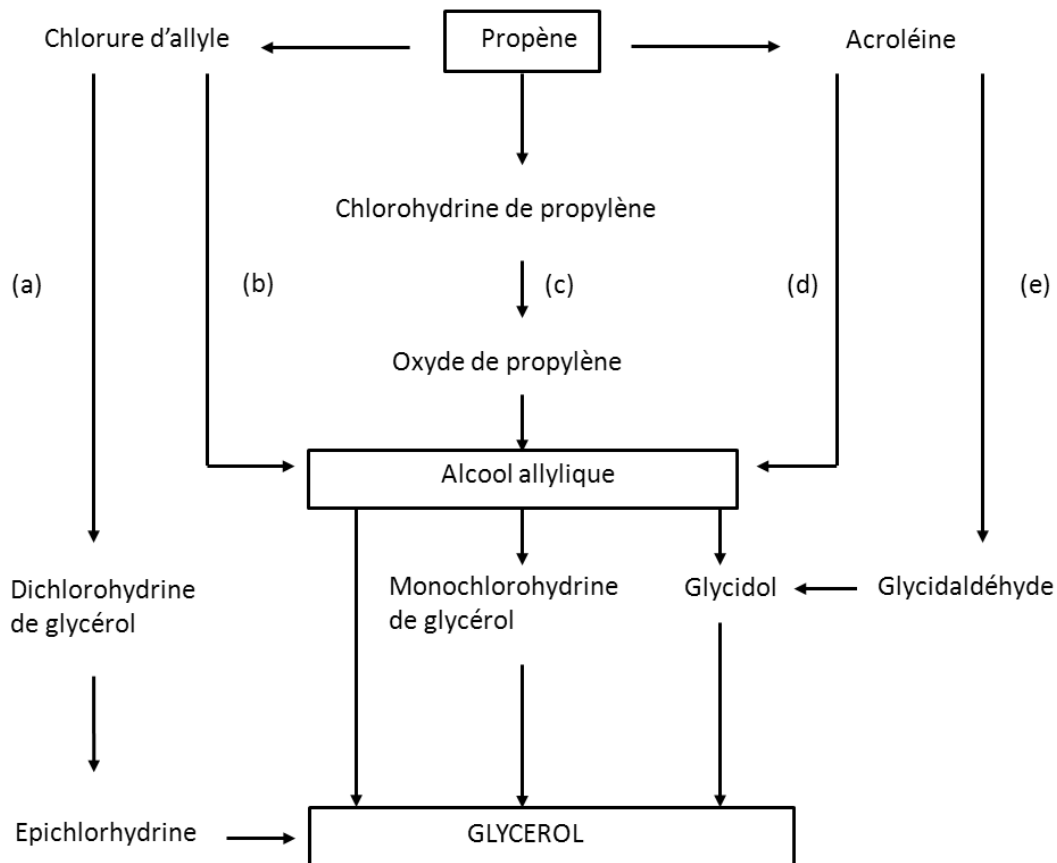


Figure 1.3 : Production par voies pétrochimiques du glycérol.

Le glycérol naturel, quant à lui, est obtenu à partir des triglycérides selon trois schémas réactionnels (figure 1.4) :

- La transestérification (dans le processus de fabrication de biocarburants),
- L'hydrolyse,
- La saponification, méthode d'obtention des savons.

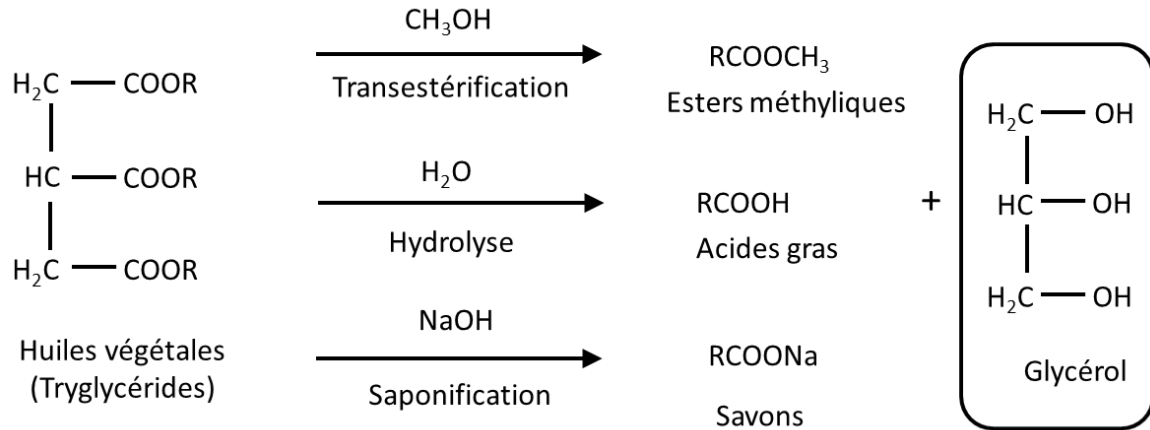


Figure 1.4 : Voies naturelles d'obtention du glycérol.

Le glycérol brut obtenu dans la plupart des processus classiques de la production de biodiesel contient environ 20% d'autres éléments comme l'eau, des sels, du méthanol, des traces d'acides gras ainsi que d'autres composés organiques. La composition de quelques exemples est donnée dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Exemples de qualités de glycérol provenant de certains processus de production de biodiesel [4, 11]. (l'appellation MONG désigne les matières organiques autres que le glycérol : Matter Organic Non Glycerol)

	Company production site		
	Robbe/Diester Compiègne (France)	Saipol/Diester Rouen (France)	Diester/Bioenergy Marl (Germany)
Glycerol	65	93	85
Water	31	4	10
MONG <sup>a</sup>	<1	<1	<0.5
Salts	3 (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	2.5 (NaCl)	4.5 (NaCl)
Methanol	0.3	0.2	<0.01

<sup>a</sup> MONG = Matter Organic Non-Glycerol.

Les compositions sont données en % en poids.



Le glycérol brut doit donc être généralement purifié par une étape de distillation avant son utilisation comme matière première. La proportion de glycérol qui est raffinée baisse régulièrement en raison du coût élevé de l'étape de distillation, d'une augmentation rapide de la quantité de glycérol brut produit et surtout en raison de l'absence de marché susceptible d'absorber une surproduction massive (figure 1.5). Une augmentation du prix du glycérol, couplée à une demande significative à long terme, entraîneraient une diminution des coûts de production du procédé de transestérification. De nouvelles utilisations viables économiquement du glycérol doivent donc être développées afin d'en augmenter sensiblement la demande et le prix, et donc d'assurer la viabilité économique du biodiesel [12].

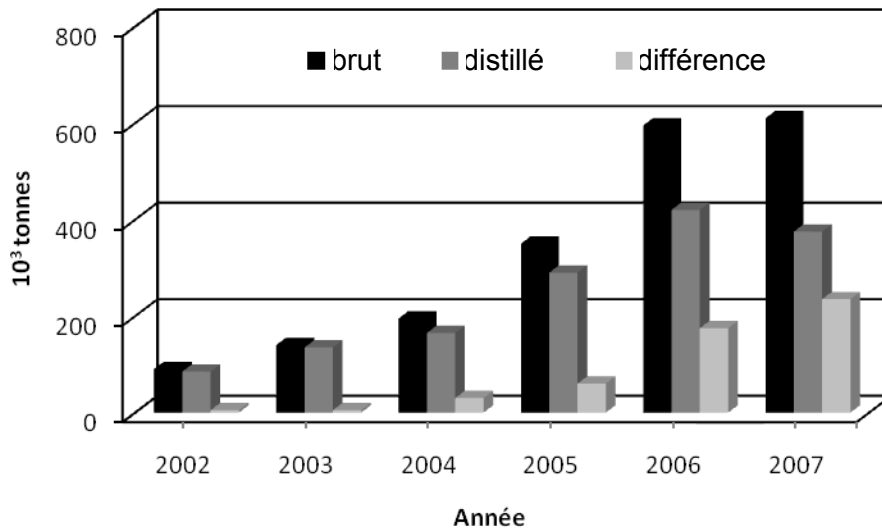


Figure 1.5 : La production mondiale de glycérol brut par rapport à la quantité distillée. "différence" est la quantité de glycérol qui n'est pas distillée, et qui serait utilisée principalement dans l'alimentation animale ou pour faire du biogaz [2, 10].

## II. Utilisations du glycérol

La polyvalence de l'utilisation du glycérol, notamment dans les produits cosmétiques, pharmaceutiques et dans l'industrie alimentaire [13], est liée à ses propriétés chimiques et /ou physiques.

La présence de trois groupes hydroxyles sur la molécule de glycérol lui permet d'être complètement soluble dans l'eau et dans l'alcool, et d'être totalement insoluble dans les hydrocarbures. Le glycérol est un produit très hydrophile ; il est donc employé lorsque la quantité d'eau doit être contrôlée, comme dans la colle ou les autres produits adhésifs par

exemple. La présence de groupes hydroxyles conduit à la formation de liaisons d'hydrogène intra- et intermoléculaires, ce qui explique son point d'ébullition élevé (290 °C à la pression atmosphérique) et sa viscosité élevée. Cette dernière propriété explique son utilisation comme adoucisseur dans les résines et les plastiques ou comme lubrifiant, par exemple dans des applications pharmaceutiques.

Le glycérol est une molécule avec un potentiel de fonctionnalisation permettant de nombreuses possibilités de transformations chimiques ou biochimiques pour la production de produits chimiques à grande valeur ajoutée, comme l'illustre la figure 1.6.

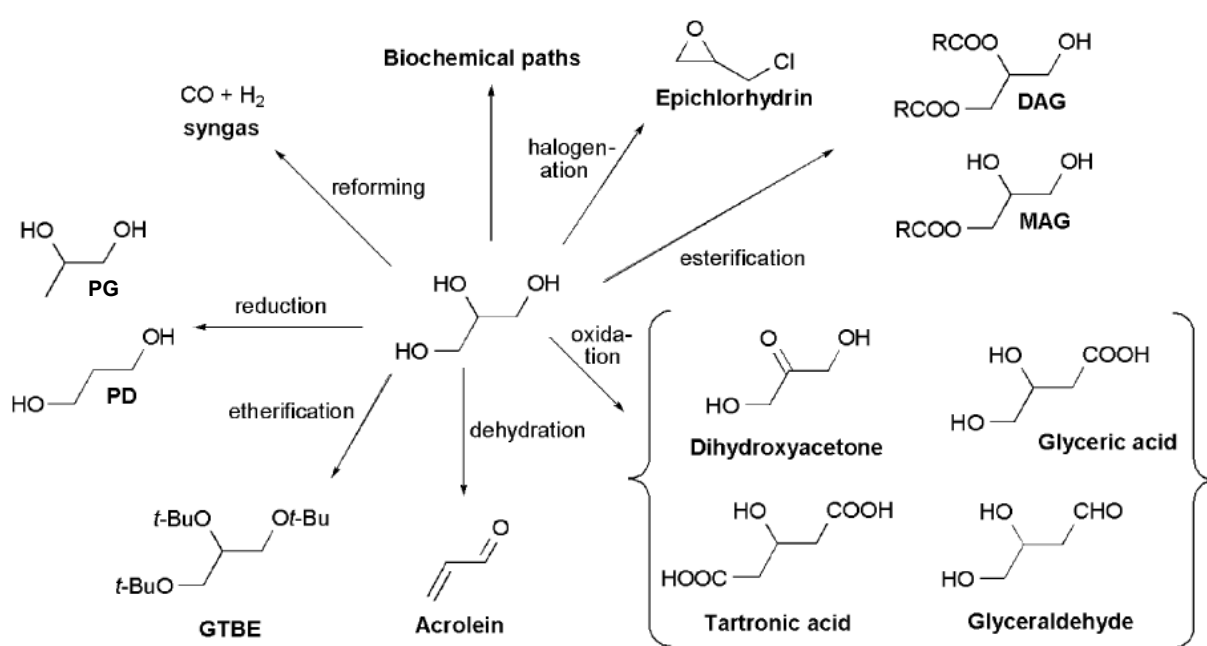


Figure 1.6 : Sélection des voies de valorisation du glycérol.

## II.1. Halogénéation

L'halogénéation est l'une des applications à grande échelle du glycérol. En effet, elle conduit à la formation d'épichlorhydrine qui est un intermédiaire important pour les résines époxy. Le procédé d'halogénéation consiste à chlorer le glycérol avec une solution chlorhydrique en présence d'acides organiques (acide caprylique - Solvay / acide acétique – Dow Chemical) [14] en tant que catalyseurs pour la réaction en phase gaz à une température allant de 180 à 220 °C et une pression de 1 à 5 bar [15]. Cette technologie a été commercialisée en 2007 par Solvay et se développe en Chine (plusieurs unités de productions).

## **II.2. Reformage**

Le glycérol est aussi utilisé à grande échelle dans le reformage catalytique sur des catalyseurs à base de Pt-Rh pour donner du gaz de synthèse ; lui-même utilisé dans le procédé Fischer-Tropsch\* pour la production d'alcane (Biomass to liquid) ou pour la formation du méthanol (BioMCN/Pays-Bas) avec une capacité de 200 KT/an [16, 17].

## **II.3. Ethérification**

La production de GTBE (Ter-Butyl Ethers de Glycérol) par l'éthérification du glycérol et de l'isobutène est une autre façon de valoriser le glycérol. En effet, le GTBE est un excellent additif pour les carburants afin d'améliorer la qualité des émissions des moteurs diesel en réduisant de manière significative la teneur de particules d'hydrocarbures, de monoxydes de carbone, et d'aldéhydes. Il permet de remplacer le MTBE (Méthyl ter-Butyl Ether) issu du pétrole, qui est nocif pour l'environnement.

Dans la littérature, plusieurs études ont été réalisées sur l'éthérification du glycérol. Parmi elles, les travaux de Jaecker-Voirol et al. en 2008 [18], qui sont basés sur la synthèse de différents composés oxygénés dérivés du glycérol, tels que des acétals, des éthers et des carbonates. Le but est d'évaluer leur potentiel par rapport à des mélanges contenant de l'EMC (Ester Méthylique de Colza), en termes d'émissions de polluants sur différentes technologies moteurs, et de sélectionner le plus prometteur. Dans cette étude Jaecker-Voirol et al. ont conclu que le GTBE est le plus intéressant : l'utilisation de ce dernier dans les biocarburants ne présente pas d'inconvénient technique. L'utilisation de ce dérivé du glycérol dans la formulation des gasoils sera donc gouvernée par des critères économiques.

## **II.4. Réduction**

La réduction sélective du glycérol pour produire soit le propylène glycol (PG) soit le 1,3-propanediol (PD), qui sont des intermédiaires dans l'industrie des polymères, contribue aussi à sa consommation.

## **II.5. Estérification**

L'estérification est généralement effectuée en présence d'un catalyseur acide tel que l'acide sulfurique, phosphorique, ou des acides sulfoniques. Le glycérol peut être estérifié par l'acide

---

\* *Fischer-Tropsch: Est une réaction chimique qui permet de synthétiser par catalyse des hydrocarbures à partir de monoxyde de carbone et d'hydrogène.*

acétique pour produire du monoacétate de glycérol (MAG) qui est utilisé comme solvant ou additif alimentaire [19]. Le diacétate de glycérol (DAG) est quant à lui utilisé comme matière première pour la production de polyesters biodégradables [20]. Un catalyseur alcalin peut aussi catalyser cette estérification [21].

## II.6. Oxydation

L'oxydation du glycérol (figure 1.7) est une réaction complexe qui peut conduire à un grand nombre de produits oxygénés tels que : la 1,3-dihydroxyacétone, l'acide glycérique, l'acide hydroxypyruvique, l'acide mésoxalique, l'acide tartronique, etc... (figure 1.7). Ces produits, en particulier l'acide tartronique et l'acide mésoxalique, sont utilisés comme agents de chélation en chimie fine. La 1,3-dihydroxyacétone est principalement utilisée dans les crèmes cosmétiques comme auto-bronzant.

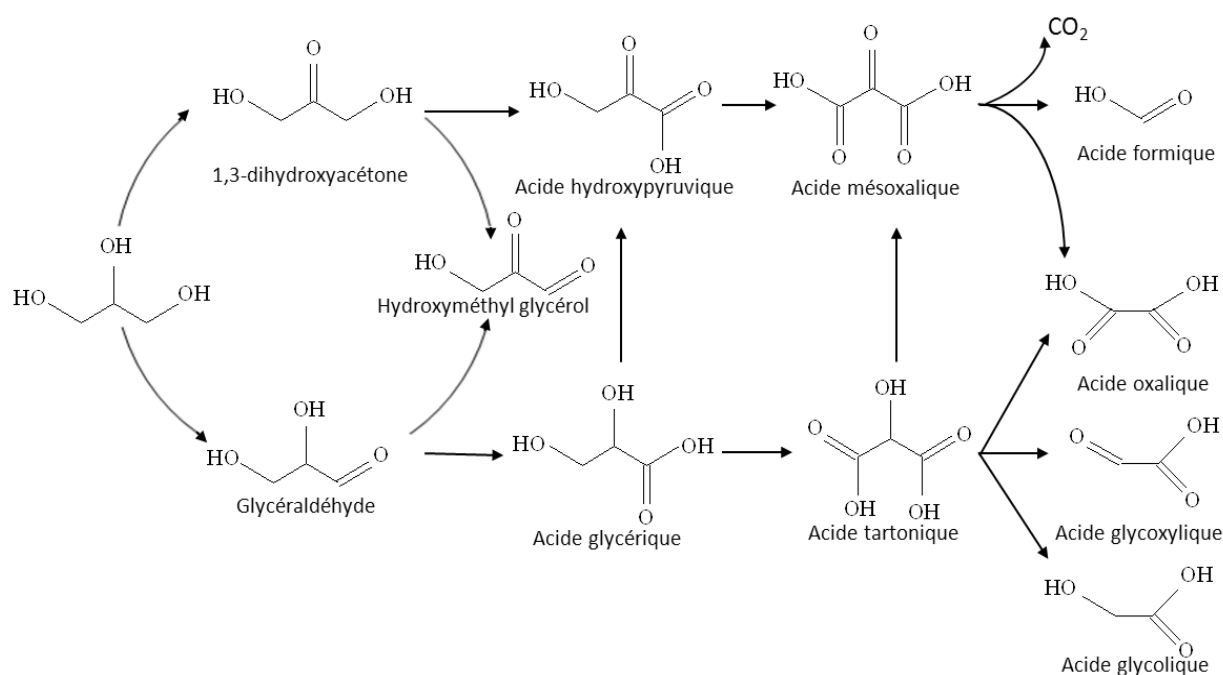


Figure 1.7 : Oxydation du glycérol.

En règle générale, l'oxydation du glycérol est réalisée en présence d'agents oxydants forts tels que le permanganate de potassium, l'acide nitrique ou l'acide chromique. La figure 1.7 résume la structure des différents produits oxygénés pouvant être formés à partir du glycérol. Afin de contrôler de manière plus fine la sélectivité de la réaction, des catalyseurs hétérogènes ont été spécialement conçus [22, 23]. Ces catalyseurs hétérogènes peuvent être spécifiques, soit pour



imprégnation d'une argile avec l'acide phosphorique (25% en poids). Les auteurs ont choisi une température supérieure à 300 °C. Cette combinaison d'un catalyseur hétérogène et une température de réaction plus élevée a permis d'obtenir un rendement en acroléine de 72%.

Toutefois, ces premiers travaux sur la déshydratation du glycérol, en phases gazeuse et liquide, sont restés sans suivi ultérieur jusqu'à la fin du XX<sup>ème</sup> siècle avec la production massive de glycérol à bas prix par le procédé de transestérification (production de biodiesel).

Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous intéresser à la déshydratation du glycérol et en particulier à la déshydratation en phase gazeuse.

### **III. Déshydratation du glycérol en phase liquide**

Les premiers résultats expérimentaux sur la déshydratation du glycérol en phase liquide ont été présentés par Groll et al. en 1936 [27] et par Hoyt et Manninen en 1951 [28] en catalyse homogène ou hétérogène. Depuis, un nombre très limité d'articles et de brevets ont été publiés sur cette thématique, alors que l'intérêt pour la réaction en phase gazeuse s'est plutôt intensifié.

Encouragés par la disponibilité accrue de glycérol à bas prix, Ramayya et al. [29] ont étudié la déshydratation du glycérol dans une solution d'acide sulfurique, et dans des conditions proches de celles de l'eau supercritique ( $P = 22,1 \text{ MPa}$  et  $T = 374 \text{ °C}$ ). Le mélange est chauffé dans un réacteur batch à 350 °C, sous une pression de 34,5 MPa, et acidifié avec 5 mmol/L d'acide sulfurique. Pour un temps de séjour de 25 s, la conversion du glycérol atteint 55% et la sélectivité de l'acroléine 86%. L'acide sulfurique étant soluble dans l'eau supercritique, cette réaction est assimilable à de la catalyse homogène, impliquant le problème de la séparation du catalyseur du mélange réactionnel. Cependant, Böhler et al. [30] ont décidé d'approfondir les recherches sur l'utilisation de l'eau supercritique pour la déshydratation du glycérol. Pour cela, ils ont mis au point un réacteur en continu et utilisé l'eau supercritique comme solvant et catalyseur. Ils ont observé la décomposition de l'acétaldéhyde, du formaldéhyde, de l'alcool allylique, du propionaldéhyde et bien sûr de l'acroléine. Le rendement en acroléine varie entre 10 et 27% selon les conditions opératoires ; le meilleur résultat (27%) a été obtenu pour une température de 350 °C et une pression de 45 MPa. Les faibles rendements en acroléine dans les travaux réalisés par Böhler et al. peuvent s'expliquer par l'absence de catalyseur acide dans le mélange réactionnel.

Récemment, Ott et al. [31] ont étudié la déshydratation du glycérol avec l'idée de combiner les travaux de Hoyt et Manninen [28] et de Ramayya et al. [29] à savoir l'utilisation d'un catalyseur de sulfate de zinc dans l'eau supercritique comme milieu réactionnel. Le choix de ce catalyseur est surprenant, car il ne présente pas de forte acidité, nécessaire à cette réaction. Les propriétés corrosives de l'eau supercritique, qui seraient trop amplifiées par l'ajout d'un catalyseur acide dans le milieu réactionnel, ont justifié ce choix. Dans ces conditions, les auteurs ont montré que la meilleure performance catalytique (75% de sélectivité lors d'une conversion de 50%) a été obtenue dans des conditions proches de celles de l'eau critique (360 °C et 25 MPa). Une explication plausible est la dégradation de l'acroléine quand les températures sont trop élevées.

Aujourd'hui, à notre connaissance, le rendement le plus élevé en acroléine de la réaction de déshydratation du glycérol en phase liquide a été observé à pression atmosphérique et à basse température par Suzuki et al. [32]. Le sulfate de potassium et l'hydrogénosulfate ont été utilisés comme catalyseurs dans un réacteur fermé dans lequel la solution de glycérol a été ajoutée goutte à goutte à une solution de paraffine maintenue à 280 °C. L'acroléine formée a été évaporée progressivement et récupérée dans une solution aqueuse contenant 0,25% d'hydroquinone comme agent stabilisant. Un rendement proche de 80% a pu être obtenu. La même technique a été employée par Takanori et al. [33, 34] où les catalyseurs étaient du phosphate de fer et du phosphate de cuivre, utilisés dans des solvants organiques possédant un point d'ébullition élevé (par exemple n-octane, m-xylène ou sulfolane). Ils ont obtenu un rendement en acroléine égal à 84% sur du sulfate de cuivre dans le sulfolane. Ce rendement est de loin le plus élevé jamais rapporté dans la littérature, dans le cas de la déshydratation du glycérol en phase liquide.

Ainsi, la déshydratation du glycérol en phase liquide à pression atmosphérique ou dans des conditions supercritiques ou proches supercritiques de l'eau conduit donc bien à la formation notable d'acroléine en présence d'un catalyseur. La combinaison des acides et des conditions supercritiques ou proches donne de meilleures conversion et sélectivité, mais génère un milieu très corrosif. Le réacteur utilisé doit donc non seulement résister à des températures et des pressions élevées, mais aussi à cette corrosion, ce qui implique des investissements et des coûts de maintenance importants.

Le tableau 1.2 ci-dessous présente quelques résultats rapportés dans la littérature qui nous ont paru les plus significatifs pour la déshydratation catalytique du glycérol en phase liquide :

Tableau 1.2 : Performances catalytiques rapportées dans la littérature pour la déshydratation du glycérol en phase liquide.

T (°C)	P (MPa)	Catalyseur	C (%) glycérol	S (%) acroléine	R (%) acroléine	Réacteur	Ref
350	34,5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	55	86	47,3	Fermé	[29]
350	45	Pas de catalyseur	71	38	27	Continu	[30]
360	25	ZnSO <sub>4</sub>	50	75	37,5	Continu	[31]
280	0,1	KHSO <sub>4</sub>	97	82	80	Fermé	[32]
200	0,1	KHSO <sub>4</sub>	75	86	64,5	Fermé	[32]
280	0,1	MgSO <sub>4</sub>	92	56	51,5	Fermé	[32]
280	0,1	5 wt% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89	57	50,7	Fermé	[32]
280	0,1	20 wt% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95	40	38,0	Fermé	[32]
280	0,1	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	52	64	33,3	Fermé	[32]
320	0,1	FePO <sub>4</sub>	87	78	68	Continu	[33,34]
280	0,1	CuPO <sub>4</sub>	98	85	84	Continu	[33,34]
400	34,5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	92	81	74,0	Continu	[35]
360	34	ZnSO <sub>4</sub>	62	62	59	Continu	[36]

## IV. Déshydratation du glycérol en phase gazeuse

Comme dans le cas de la réaction en phase liquide, les recherches sur la déshydratation en phase gazeuse ont été abandonnées jusqu'aux années 1990, lorsque Neher et al. ont publié deux brevets [37, 38] dans le prolongement des travaux de Schering-Kahlbaum [26]. Ils ont reproduit les essais sur un catalyseur de phosphate de lithium, et comparé ses performances à celles d'un ensemble de catalyseurs acides, ayant des acidités de Hammett (AH) bien définies allant de +3 à -8,2. Les résultats ont montré que les solutions aqueuses contenant de 10 à 40% de glycérol peuvent être converties à 300 °C sur un catalyseur d'acide phosphorique supporté sur alumine (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pour donner jusqu'à 75% de sélectivité en acroléine. L'hydroxyacétone est le principal sous-produit avec une sélectivité proche de 10%. Haas et al. [39] ont également continué à travailler sur le même catalyseur (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), mais en s'attardant sur la formation du 1,2- et du 1,3-propanediol. Le rendement en acroléine formé (70,5%) était plus bas que celui obtenu par Neher et al.

Après ce bref aperçu historique sur les premiers travaux effectués sur la déshydratation du glycérol en phase gazeuse, nous allons étudier plus en détail les différents paramètres qui



influencent directement ou indirectement la réaction de déshydratation du glycérol en phase gazeuse, à savoir :

- Acidité de catalyseurs,
- Type de catalyseurs,
- Désactivation et régénération catalytique.

Comme nous le verrons par la suite, pour des raisons de confidentialité la composition du catalyseur que nous utilisons ne sera pas précisée.

#### **IV.1. Acidité de catalyseurs**

L'acidité de la phase active du catalyseur influence les performances et la stabilité des catalyseurs. La première étude quantitative sur l'effet de l'acidité du catalyseur sur la déshydratation catalytique du glycérol a été publiée par Dubois et al. [40, 41]. Ces derniers, ont effectué plusieurs tests avec des zéolithes de type Nafion®, hétéropolyacides (HPA) et avec différents types d'oxydes métalliques imprégnés par des acides. Ces catalyseurs ont tous une acidité de Hammett (AH) allant de -9 à -18. La sélectivité en acroléine varie avec le type de catalyseur utilisé : pour une zéolithe-Nafion® (AH = -12) et pour l'oxyde de tungstène supporté sur l'oxyde de zirconium (AH = -14,5), la sélectivité en acroléine est proche de 70% à conversion totale, tandis que sur des catalyseurs zéolithiques avec  $AH < +2$ , elle ne dépasse pas 60%. Les catalyseurs qui ont une acidité de Hammett de -10 à -16 semblent les plus adaptés pour la déshydratation sélective du glycérol en acroléine.

Inspirés par les travaux de Dubois et al. [40, 41], Chai et al. ont publié en 2007 deux articles sur la production durable de l'acroléine à partir du glycérol. Le premier porte sur l'oxyde de niobium en tant que catalyseur [42], le deuxième traite des performances catalytiques de déshydratation du glycérol sur différents types de catalyseurs acides [43]. L'acidité de l'oxyde de niobium est inversement proportionnelle à la température de calcination du précurseur de l'oxyde de niobium hydraté. En effet, des travaux réalisés précédemment par Chen et al. [44] et Lizuka et al. [45], respectivement en 1984 et 1983, ont montré ce lien entre la température de calcination et l'acidité de l'oxyde de niobium, ce qui en fait un catalyseur modèle pour étudier l'influence de l'acidité sur une réaction donnée. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour les catalyseurs calcinés à basse température (250-300 °C), donc de forte acidité. Ces catalyseurs ont, de plus, une surface spécifique plus élevée que ceux calcinés à des températures plus élevées. Cependant, la sélectivité en acroléine dépasse à peine 50% pour

une conversion de 90% du glycérol. Les catalyseurs calcinés à basse température ont favorisé des dépôts de carbone, et donc une désactivation catalytique plus rapide. Il semble donc que l'acidité des catalyseurs doit être soigneusement maintenue dans une fourchette étroite, car les catalyseurs qui ont une faible acidité donnent une faible sélectivité, tandis que ceux qui ont une forte acidité conduisent à une accélération de la désactivation catalytique. Dans le deuxième article de Chai et al. [43], les auteurs ont testé plusieurs catalyseurs dont les acidités de Hammett étaient différentes. Les catalyseurs ont été classés en quatre groupes : le premier regroupe des catalyseurs basiques avec une AH supérieure à 7, comme l'oxyde de magnésium : ces catalyseurs ne présentent aucune sélectivité en acroléine. Le deuxième regroupe des catalyseurs avec une AH entre -3 et 7, comme l'oxyde de zirconium. Selon Neher et al. [37], ces catalyseurs sont plus sélectifs en acroléine, pourtant dans la pratique la sélectivité n'excède pas 30%. Par contre l'activité catalytique de ces catalyseurs reste relativement stable pendant 10 heures de réaction. Le troisième groupe contient les catalyseurs pour lesquels l'acidité de Hammett varie entre -8 et -3 : l'acide phosphorique supporté sur alumine, un hétéropolyacide (HPAs) supporté sur alumine, l'oxyde de niobium (calciné à 400-500 °C), ainsi que la zéolithe HZSM-5 et l'alumine pure  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En accord avec les résultats obtenus par Dubois et al. [40, 41], la sélectivité en acroléine est généralement plus élevée que celle observée dans le cas des catalyseurs du deuxième groupe, à l'exception de l'alumine pure et de l'oxyde de niobium calciné à 500 °C. L'acide phosphotungstique supporté sur alumine et l'oxyde mixte  $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ , ont permis d'atteindre environ 70% de sélectivité en acroléine pour 70% de conversion du glycérol après 2 heures de mise en service. Malheureusement, ces catalyseurs présentent une mauvaise stabilité, et le rendement diminue significativement au cours du temps, la conversion du glycérol est passée de 68-69% après 1 h de réaction sous flux continu (vitesse spatiale du glycérol de  $80 \text{ h}^{-1}$ ) de réactifs à 23-25% après 10 h de réaction. Par contre, la sélectivité est restée inchangée à environ 66-70%. Les autres catalyseurs sont en général moins efficaces, avec des sélectivités comprises entre 35 et 55% pour des conversions allant de 55 à 100% après 10 h de fonctionnement. Le quatrième groupe regroupe les catalyseurs qui ont une AH inférieure à -8, comme H $\beta$ -zéolithe, l'oxyde de niobium calciné à 350 °C, l'oxyde de zirconium sulfoné et aussi l'aluminosilicate. Ces catalyseurs sont moins sélectifs en acroléine que ceux du groupe 3, mais leurs performances catalytiques sont moins altérées sous flux réactionnel. Par exemple, la conversion du glycérol sur l'aluminosilicate passe de 94% après 1 h de réaction sous flux continu de réactifs (vitesse spatiale du glycérol de  $80 \text{ h}^{-1}$ ) à 75% après 10 h de réaction, la sélectivité en acroléine reste quasiment inchangée (43-46%). Néanmoins, comme l'oxyde de niobium, les catalyseurs du

groupe 4 forment également un dépôt de carbone d'environ 100 à 400 mg par gramme de catalyseur au bout de dix heures de fonctionnement.

En plus de leur acidité de Hammett, le type de sites acides présents à la surface des catalyseurs a aussi une influence importante sur leurs performances catalytiques. Il existe deux types d'acidité de surface : l'acidité de Brønsted (acide donneur de proton) et l'acidité de Lewis (acide accepteur de paires d'électrons). Chai et al. [43] ont étudié l'influence de l'acidité sur la déshydratation du glycérol. Ils ont classé les catalyseurs en fonction de leurs forces d'acidités sans prendre en compte leurs types d'acidités. Grâce à leur large gamme de catalyseurs étudiés, ils ont remarqué que les catalyseurs avec l'acidité de Brønsted et les catalyseurs avec l'acidité de Lewis ne favorisent pas la même voie réactionnelle. Des sélectivités assez faibles en acroléine sont observées pour les catalyseurs qui ont une acidité de Lewis (l'oxyde de niobium et l'alumine pure) comparées à celles des catalyseurs qui ont une acidité de Brønsted (acide silicotungstique, les zéolithes protonées ou l'acide phosphorique). Une étude plus approfondie a été publiée par Alhanash et al. [46]. Les auteurs ont comparé l'activité catalytique en déshydratation du glycérol sur des catalyseurs à 100% acide de Brønsted comme l'acide de césium et l'acide phosphotungstique et sur un catalyseur à 100% acide de Lewis comme l'oxyde mixte étain-chrome. Trois résultats importants ont été mis en évidences :

- Les catalyseurs acides de Lewis ont besoin d'une température plus élevée pour que la réaction ait lieu, en raison d'une énergie d'activation supérieure par rapport à celle des catalyseurs acides de Brønsted.
- Les catalyseurs acides de Lewis donnent une sélectivité élevée du sous-produit principal de la déshydratation du glycérol : l'acétol.
- Les catalyseurs acides de Brønsted donnent une sélectivité élevée en acroléine.

Ces résultats ont été confirmés par Kim et al. [47] dans leurs travaux sur la déshydratation du glycérol sur HZSM-5 avec différents rapports alumine/silice.

La réaction de déshydratation du glycérol sur catalyseur acide de Brønsted commence par la protonation du groupe hydroxyle secondaire du glycérol par un proton issu d'un site de Brønsted. L'intermédiaire obtenu est transformé par la libération d'un ion hydronium  $H_3O^+$  en 3-hydroxypropionaldéhyde, puis, une seconde étape de déshydratation donne l'acroléine. Le

site acide de Brønsted peut être régénéré (re-protoné) par l'ion hydronium comme le montre la figure 1.9-a extraite de l'article d'Alhanash et al. [46].

La réaction de déshydratation du glycérol sur un catalyseur acide de Lewis conduit elle, à l'activation du groupe hydroxyle terminal par un transfert de ce dernier sur l'un des centres métalliques (accepteur de paires d'électrons) qui constituent le site acide de Lewis pour donner l'acétol. Suite à ce transfert, un site acide pseudo-Brønsted est formé. Il peut soit catalyser la déshydratation du glycérol de la même manière qu'un catalyseur acide de Brønsted soit se régénérer en site acide de Lewis par la perte d'une molécule d'eau (figure 1.9-b) [46]. Ces mécanismes expliquent pourquoi les sites acides de Lewis conduisent généralement à une plus grande sélectivité pour les acétols que les sites acides de Brønsted.

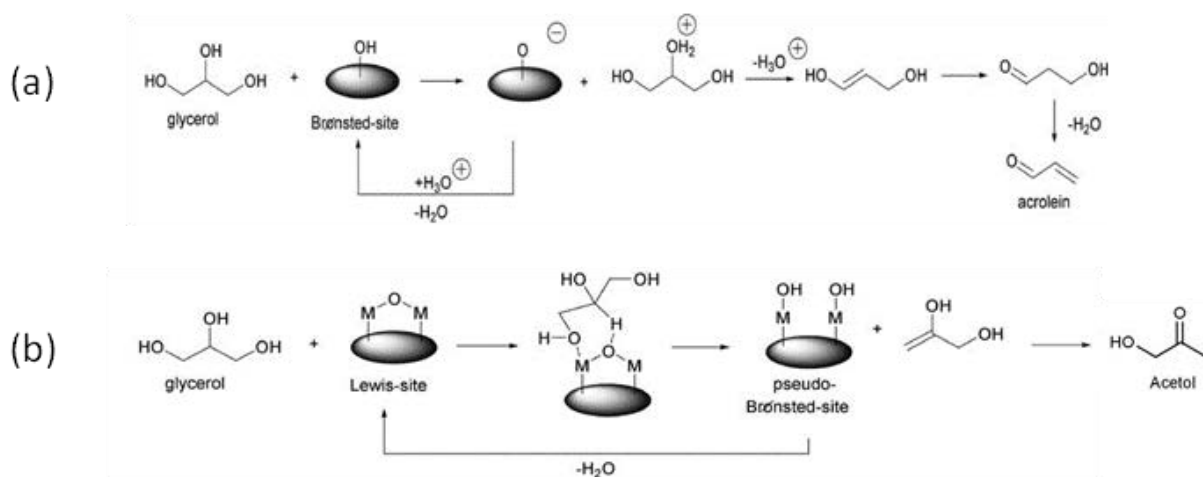


Figure 1.9 : Mécanismes réactionnels de la déshydratation du glycérol sur (a) catalyseur acide de Brønsted et (b) catalyseur acide Lewis, tels que proposés par Alhanash et al. [46]

Le dernier point important que l'on doit évoquer dans cette section est l'effet des sites basiques des catalyseurs sur la déshydratation du glycérol.

Généralement, les catalyseurs possèdent à la fois des sites acides et basiques. L'influence de la basicité sur la réaction de déshydratation du glycérol doit être prise en compte. Dans ce contexte, Kinage et al. [48] ont étudié la déshydratation sélective du glycérol en acétol sur des catalyseurs basiques tels que :  $\text{Na/CeO}_2$ ,  $\text{Na/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na/Ga}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na/ZrO}_2$ , et ont proposé un mécanisme réactionnel. La réaction du glycérol sur des catalyseurs basiques commencerait par une étape de déshydrogénation. Cette étape conduirait à la formation de 2,3-dihydroxypropanal (composé instable), qui se transforme en acétol par deux étapes

successives, à savoir : la déshydratation et l'hydrogénation, comme le montre la figure 1.10 ci-dessous. Toutefois, un excès des sites basiques favorise la formation de l'éthylène glycol comme sous-produit de la réaction.

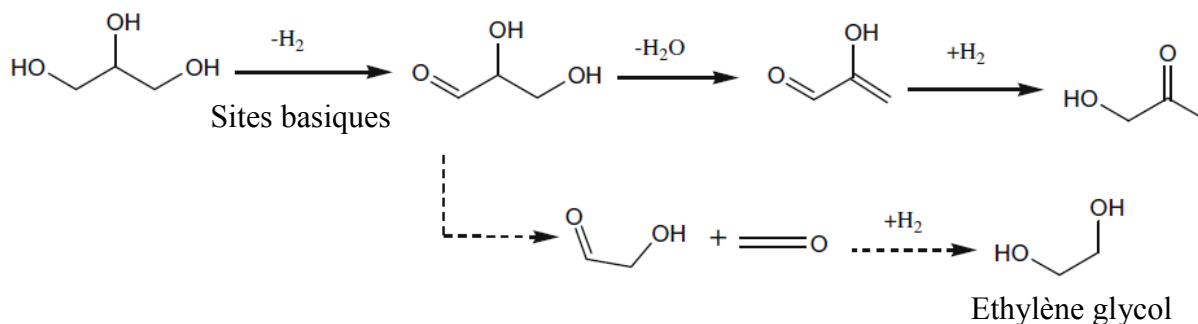


Figure 1.10 : Mécanisme réactionnel de la déshydratation du glycérol sur catalyseurs basiques proposé par Kinage et al. [48].

La force et le type de l'acidité du catalyseur sont donc d'une importance capitale pour l'obtention de performances catalytiques intéressantes. Dans la section suivante, nous allons continuer à discuter en détail les principaux systèmes catalytiques étudiés dans la littérature pour la déshydratation du glycérol.

## IV.2. Catalyseurs

La réaction de déshydratation du glycérol en acroléine nécessite des catalyseurs avec une acidité appropriée. Ainsi, les activités de recherche ont été axées sur quelques familles de catalyseurs pour lesquelles les propriétés acides sont bien connues à savoir : les hétéropolyacides, les zéolithes, les oxydes métalliques mixtes et les (oxo)-pyrophosphates.

### IV.2.1. Hétéropolyacides (HPAs) :

Les catalyseurs les plus connus dans la déshydratation du glycérol sont les hétéropolyacides (HPA). Un HPA est une catégorie d'acide composé d'une combinaison particulière d'hydrogène et d'oxygène avec certains métaux. Les HPA sont connus pour être des catalyseurs actifs dans des réactions d'oxydo-réduction et dans des réactions nécessitant la présence d'acides. Pour être considéré comme un HPA, les composés doivent contenir :

- Un métal (M) comme le tungstène, le molybdène ou le vanadium, appelé atome périphérique,
- De l'oxygène,
- Un élément (X) généralement du bloc P du tableau périodique, tels que le silicium, le phosphore ou l'arsenic,
- Des atomes d'hydrogène échangeables (responsables de l'acidité de ces matériaux).

Grâce à la possibilité de combiner différents atomes additifs M et différents éléments X, il existe de nombreux HPA. Deux des groupes les plus connus possèdent une structure de type Keggin,  $H_nXM_{12}O_{40}$ , ou Dawson,  $H_nX_2M_{18}O_{62}$  [49].

En raison de leur forte acidité de Brønsted, de leur stabilité à haute température et également de leur haute solubilité dans les solvants polaires comme l'eau et les alcools, les HPA de type Keggin sont utilisés en catalyse acide homogène et hétérogène [50]. Malgré un potentiel d'oxydation plus faible, les HPA à base de tungstène sont plus utilisés que ceux à base de molybdène, du fait de leur plus forte acidité et de leur plus grande stabilité [49, 51].

L'utilisation des hétéropolyacides comme catalyseurs supportés pour la déshydratation du glycérol en acroléine, permet d'atteindre de très bonnes performances catalytiques [37, 38, 43]. Pour ce type de catalyseur, l'influence du support sur les propriétés de la phase active, la dispersion de la phase active sur le support et la distribution de la taille des pores du support doivent aussi être prises en compte en plus de leur acidité.

En 2008 et 2009, Chai et al. [52, 53] ont publié deux articles sur des hétéropolyacides supportés sur de la zircone ( $ZrO_2$ ) et sur de la silice ( $SiO_2$ ). Ils ont montré que la nature du support catalytique a un effet significatif sur la stabilité thermique et la dispersion de la phase active dans le cas d'un HPA de type Keggin. L'utilisation de la zircone en tant que support permet d'obtenir de bonnes performances pour la déshydratation sélective du glycérol en acroléine. Chai et al. [52], en accord avec Ning et al. [54] ont montré aussi que la densité de l'anion Keggin à la surface du support est le paramètre clé dans la déshydratation du glycérol en acroléine sur les catalyseurs HPA supportés. Les travaux sur l'acide silicotungstique supporté sur du charbon actif conduits par Ning et al. [54] montrent qu'une densité de 10% en poids d'acide silicotungstique supporté donne un meilleur rendement en acroléine. Cette performance est attribuée à la fois à la bonne dispersion de 10% HPA sur la surface du support, et aussi à la quantité relative de sites acides forts.

L'influence de la distribution en taille des pores du support est étudiée pour la première fois en 2007 par Tsukuda et al. [55], avec des acides supportés sur la silice. Ils ont focalisé leur étude sur l'influence des propriétés texturales des pores du support sur la sélectivité en acroléine, par l'utilisation de trois silices commerciales CARiACT Q3, CARiACT Q6 et CARiACT Q10 avec des tailles de pores de 3, 6 et 10 nm respectivement. La phase active était soit un HPA ou des acides inorganiques conventionnels tels que : l'acide phosphorique ou l'acide borique. Les HPA de type Keggin tels que : l'acide phosphotungstique ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) ou l'acide silicotungstique ( $H_4SiW_{12}O_{40}$ ) déposés sur le support de silice à 6 nm donnent de bons résultats. En effet, la sélectivité en acroléine a été de 65 et 74% pour ces deux catalyseurs pour une conversion totale du glycérol. L'utilisation d'une phase active de HPA à base de molybdène ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) donne une sélectivité en acroléine d'environ 34%. Dans le cas d'un catalyseur à base d'acide silicotungstique déposé sur la silice avec une taille de 10 nm de pores, la sélectivité est de l'ordre de 86%, tandis que l'utilisation de la silice avec des pores plus petits (3 nm), conduit à une sélectivité d'environ 67% et de 74% dans le cas de la silice à 6 nm. L'utilisation de la silice à 3 nm entraîne une très forte diminution de l'activité catalytique (55% de conversion), probablement dû au dépôt de carbone sur le catalyseur. En outre, Tsukuda et al. [55] ont étudié l'influence de la température sur le rendement en acroléine avec les HPA. Ils ont montré qu'une température de 275 °C est optimale en termes de rendement d'acroléine, ce qui est cohérent avec des études antérieures sur les catalyseurs acides de Brønsted.

Des résultats similaires sur l'influence de la taille des pores sur les performances catalytiques ont été obtenus par Atia et al. [56], qui ont étudié la déshydratation du glycérol sur 20% en poids d'acide silicotungstique supporté sur alumine  $Al_2O_3$  avec des tailles de pores de 5 et 12 nm. Les conditions des tests catalytiques sont comparables à celles utilisées par Tsukuda et al. [55] pour bien faciliter la comparaison. La sélectivité en acroléine, à une conversion totale du glycérol, a augmenté de 65% pour l'alumine avec une taille de pores de 5 nm et à plus de 85% pour l'alumine avec une taille de pores de 12 nm.

La taille des pores a donc un effet direct sur la sélectivité des catalyseurs. Si les pores sont trop étroits, l'évolution rapide de la désorption et de la diffusion des réactifs et des produits dans le réseau poreux du catalyseur est difficile ; cela conduit aussi au phénomène de condensation, ce qui entraîne une baisse de sélectivité en acroléine et la désactivation du catalyseur due à des dépôts carbonés (coke).

D'après les différentes études mentionnées ci-dessus, on peut identifier deux paramètres

importants qui régissent directement les performances catalytiques des acides inorganiques supportés dans la déshydratation du glycérol :

- La dispersion de la phase active,
- Les propriétés texturales du support.

#### **IV.2.2. Zéolithes :**

Les propriétés acides remarquables des zéolithes et la sélectivité que leur donne leur structure poreuse en ont fait les catalyseurs les plus utilisés pour les transformations d'hydrocarbures (raffinage et pétrochimie). Une autre propriété essentielle des zéolithes est leur grande adaptabilité. La taille des pores et leur tortuosité peuvent être légèrement modifiées, permettant le tamisage souhaité des molécules de réactifs ou de produits. La force et la densité des centres acides des zéolithes peuvent être ajustées. Des sites basiques et redox peuvent être créés, ce qui permet d'envisager de nombreuses applications en synthèse organique et en dépollution. Les zéolithes sont aussi des solides idéaux pour comprendre l'effet des caractéristiques des sites sur la vitesse et la sélectivité des réactions. Par ailleurs, les zéolithes sont des adsorbants très efficaces utilisés pour le séchage mais également pour la séparation de mélanges par tamisage moléculaire.

Les structures zéolithiques ont été bien étudiées depuis les travaux de Dubois et al. [41] sur ZSM-5 et  $\beta$ -zéolite. Li et al. [57], Zhuang et al. [58] ont étudié d'autres structures zéolithiques telles que : MCM-49, MCM-22, MCM-56 et ZSM-11. Le rendement en acroléine pour tous ces catalyseurs est de l'ordre de 70 à 85%, avec une quasi stabilité de l'activité catalytique pendant 400 h de réaction.

En 2007, Okuno et al. [59] ont breveté la déshydratation catalytique du glycérol en présence des zéolithes de type métalosilicate de structure MFI. Ces métalosilicates sont : les aluminosilicates, les gallosilicates et les ferrosilicates. Si les performances catalytiques obtenues avec les aluminosilicates et les gallosilicates sont satisfaisantes, les ferrosilicates ont été moins sélectifs en raison de leur propriété redox. Les aluminosilicates offrent les meilleures stabilités catalytiques, avec une sélectivité en acroléine avoisinant les 65%. Dans ce brevet, la sélectivité en acroléine est de 70% pour une conversion totale, soit le même ordre de grandeur que celle obtenu par Dubois et al. [41]. Le même groupe japonais, Okuno et al. [60, 61], a étudié l'influence du rapport Si/Al sur l'acidité de la zéolithe et, à travers cette



acidité, l'effet sur l'activité catalytique. Les meilleurs résultats obtenus par les auteurs sont ceux du rapport Si/Al égale à 28 avec un rendement de l'acroléine d'environ 63%.

Kim et al. [47] ont étudié l'influence du rapport silice/alumine ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dans une zéolithe de type HZSM-5 pour la déshydratation du glycérol avec des rapports atomiques allant de 23 à 1 000. Une caractérisation détaillée des propriétés acides par la désorption à température programmée de l'ammoniaque (TPD- $\text{NH}_3$ ) a révélé une relation inverse entre l'acidité totale et le rapport silice/alumine dans la zéolithe (figure 1.11, ci-après). Le catalyseur avec un rapport silice/alumine de 30 contient près de 9,5 fois plus de sites acides ( $66 \text{ mmol NH}_3/\text{g}_{\text{cata}}$ ) que celui avec un rapport silice/alumine de 500 ( $7 \text{ mmol NH}_3/\text{g}_{\text{cata}}$ ). D'après la TPD- $\text{NH}_3$  et la TPD-pyridine, Kim et al. [47] ont également montré que le faible rapport silice/alumine conduit à la formation d'un nombre plus élevé de sites acides forts. Malgré tout, ces catalyseurs ont donné une mauvaise sélectivité en acroléine (pas plus de 41% pour le catalyseur avec un rapport silice/alumine de 30, par exemple). Les faibles rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  conduisent à la formation de sites acides de Lewis, alors que les rapports plus élevés  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  dans les zéolithes donnent des sites acides de Brønsted. Les résultats montrent qu'un catalyseur acide de Brønsted combiné à un grand nombre de sites favoriserait donc un rendement élevé d'acroléine. Le catalyseur HZSM-5 avec un rapport silice/alumine de 150, répond à ces critères et il a donné une sélectivité de 63,8% à une conversion de 75,8% à 315 °C. Par ailleurs, sur les catalyseurs zéolithiques étudiés par Kim et al. [47], une température de réaction inférieure à 315 °C donne des conversions faibles (pas plus de 50,3%), tandis que des températures de réaction supérieures à 315 °C conduisent à de mauvaises sélectivités en acroléine (pas plus de 57,4%). Ces résultats sont en bon accord avec ceux d'Alhanash et al. [46].

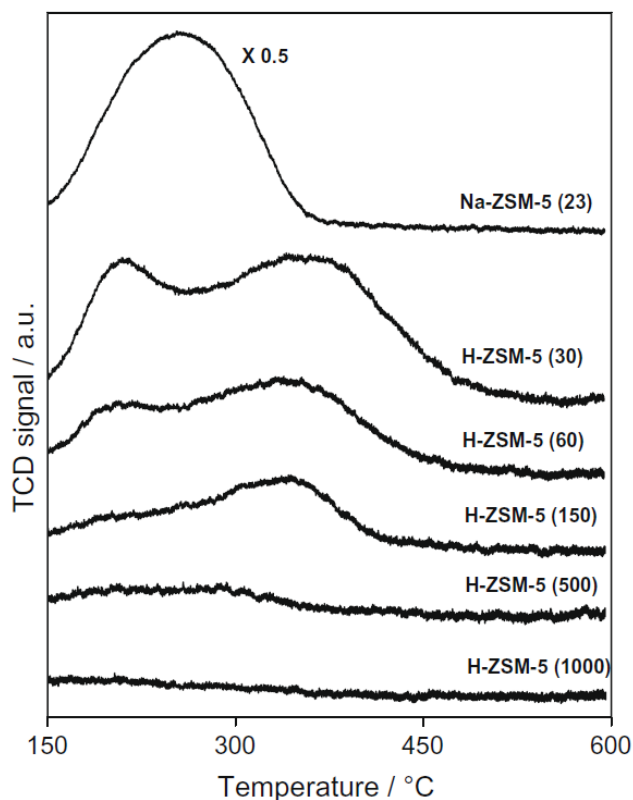


Figure 1.11 : Désorption à température programmée de l'ammoniac (TPD-NH<sub>3</sub>) sur HZSM-5 avec différents rapports SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [47].

Le contrôle du nombre de sites acides de Brønsted par l'ajustement du rapport silice/alumine dans la composition de la structure zéolithique permet d'optimiser les catalyseurs acides. Une alternative a été proposée par Jia et al. [62], qui consiste dans le remplacement des protons Brønsted à la surface du catalyseur par des cations de sodium via un échange d'ions. Pour leur étude, ils ont utilisé une zéolithe commerciale de type HZSM-5 avec un rapport silice/alumine de 65 et ils ont fait varier le nombre de protons de surface entre 0,5 et 1. Les catalyseurs non-échangés (c'est-à-dire sans le sodium) présentent les meilleures performances pour la déshydratation du glycérol, avec une sélectivité en acroléine de 60% pour une conversion totale.

Zhou et al. [63] ont synthétisé des micros et mésoporeux ZSM-5, et les ont ensuite utilisés comme catalyseurs dans la déshydratation du glycérol pour étudier l'influence des textures des zéolithes. Le catalyseur ZSM-5 mésoporeux a permis d'obtenir 73,6% de sélectivité en acroléine à une conversion du glycérol de 98,3%. Les auteurs ont conclu que les mésopores sont plus favorables à la déshydratation sélective du glycérol et à la limitation du phénomène de diffusion que les micropores. Une étude plus détaillée de l'impact de la taille de pores des

zéolithes ZSM-5 sur la déshydratation sélective a été réalisée par Pathak et al. [64]. La sélectivité en acroléine augmente avec la taille des pores, tandis que les sélectivités d'acétaldéhyde, de formaldéhyde et d'acétol ont diminué. Néanmoins, une taille de pores optimale n'a pu être déterminée, car seuls quatre pores de différentes tailles, à savoir 0,54 ; 0,74 ; 3,15 et 11,2 nm, ont été étudiés.

Après cette brève étude bibliographique sur l'utilisation des zéolithes comme catalyseurs pour la déshydratation du glycérol, nous pouvons dire que les catalyseurs zéolithiques offrent un autre moyen pour avancer dans la compréhension de cette réaction et ces mécanismes par leurs propriétés extraordinaires à savoir :

- La possibilité d'adapter les propriétés acides en contrôlant le rapport silice/alumine dans la structure zéolithique,
- L'incorporation de métaux de transition dans la structure zéolithique ou par modification de la surface par échange d'ions,
- La modification du diamètre moyen des pores dans le réseau poreux des zéolithes,
- La suppression possible des limitations de diffusion.

#### **IV.2.3. Oxydes métalliques mixtes, phosphates et pyrophosphates :**

Dans ce dernier groupe de catalyseurs utilisés dans la déshydratation du glycérol, nous allons résumer les résultats des diverses études rapportées dans la littérature.

En plus des travaux réalisés sur l'oxyde de niobium [41] mentionnés précédemment, le groupe de Chai a étudié des mélanges binaires à base d'oxydes : de zinc, d'étain, de zirconium, de titane, d'aluminium et de silicium ( $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{ZnO-TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ) [65] pour la déshydratation sélective du glycérol. Les résultats obtenus montrent que les performances catalytiques de ces oxydes binaires mixtes restent plutôt faibles, avec des rendements en acroléine qui n'excèdent pas 36%. L'étude de l'acidité et la texture de ces oxydes mixtes montrent clairement que les catalyseurs moins acides ont une sélectivité accrue vis-à-vis de l'acétol, et que des diamètres de pores de petites tailles (texture microporeuse) conduisent à une diminution significative de la sélectivité en acroléine.

Suprun et al. [66] ont publié un article sur des supports modifiés par imprégnation avec des phosphates ( $H_2PO_4$ ) à savoir :  $PO_4/Al_2O_3$ ,  $PO_4/TiO_2$  et  $PO_4/SiO_2-Al_2O_3$ , dans le but d'étudier la déshydratation du glycérol en phase gazeuse. Les auteurs ont confirmé la forte influence des paramètres d'acidité et la texture des catalyseurs sur les performances catalytiques. Comme dans le cas des acides inorganiques supportés et des zéolithes, un lien direct entre l'acidité totale et la sélectivité en acroléine a été observé. En effet, la sélectivité en acroléine est proportionnelle à l'acidité totale des catalyseurs, comme le montre le tableau 1.3.

Tableau 1.3 : Influence de l'acidité totale sur la sélectivité en acroléine [66].

Catalyseur	Acidité totale, $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cata}}$	Sélectivité acroléine, %
$PO_4/TiO_2$	258	37
$PO_4/Al_2O_3$	295	42
$PO_4/SiO_2-Al_2O_3$	1 335	72

Par ailleurs, Suprun et al. [66] ont montré que les catalyseurs microporeux (5-6 Å) sont moins actifs, en raison des limitations de diffusion interne, et qu'ils ont tendance à favoriser l'augmentation de la quantité de dépôt carboné qui conduit à une désactivation rapide du catalyseur.

Wang et al. [67, 68] ont étudié un système catalytique similaire à celui de Suprun et al. [66], à savoir : oxophosphates de vanadium et oxo-pyrophosphates de vanadium. Comme dans le cas de l'oxyde de niobium, l'acidité de ces systèmes catalytiques peut être contrôlée en modifiant leurs températures de calcination, mais la relation est inversée ; c'est-à-dire l'acidité de ces composés est proportionnelle à leurs températures de calcination. Les catalyseurs ont été testés en présence d'oxygène dans la réaction de déshydratation du glycérol. Le meilleur résultat a été obtenu en utilisant un pyrophosphate de vanadium calciné à 800 °C, qui a donné une sélectivité en acroléine de 66% à une conversion totale du glycérol. Cependant, ce résultat n'a pas été obtenu sur le catalyseur avec le plus grand nombre de sites acides car la surface spécifique du catalyseur a diminuée fortement avec des températures de calcination élevée (liée au frittage des particules du catalyseur). Dubois [69], a complété l'étude de Wang et al. [67, 68] en remplaçant le vanadium dans les oxo-pyrophosphates par du bore et des cations d'aluminium. Il a observé une augmentation de la sélectivité en acroléine à près de 80% pour l'oxo-pyrophosphate de bore. Dans la même catégorie de systèmes catalytiques, une autre étude a été réalisée par Liu et al. [70] ; sur l'utilisation des terres rares comme le lanthane

(La), le néodyme (Nd) et le cérium (Ce) dans le système catalytique à base des pyrophosphates. Les résultats obtenus montrent que les catalyseurs ont une performance catalytique assez similaire, avec un meilleur résultat pour le pyrophosphate de néodyme  $\text{Nd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ . Comme dans le cas du pyrophosphate de vanadium, l'acidité du pyrophosphate de néodyme augmente avec la température de calcination. La meilleure performance catalytique de 80% de rendement en acroléine a été réalisée pour une température de calcination de 500 °C.

L'utilisation des phosphates dans la déshydratation du glycérol a été étudiée par Deleplanque et al. [71]. Ils ont préparé les phosphates de fer par différentes techniques, comme la précipitation ou par la voie hydrothermique. Le rendement le plus élevé en absence d'oxygène moléculaire dans le flux réactionnel était de 92%. Dans le cas où l'oxygène moléculaire est utilisé comme co-réactif, la sélectivité en acroléine a diminué à 62,5% pour une conversion totale du glycérol ; en raison de l'oxydation totale de certaines espèces en  $\text{CO}_2$ .

Dans les travaux de recherche rapportés dans la littérature sur la déshydratation du glycérol avec les oxydes métalliques, on trouve les études de Dubois et al. [40] réalisées en 2006 sur l'oxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ) supporté sur l'oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ). Avec 9% de  $\text{WO}_3$  supporté sur  $\text{ZrO}_2$ , le rendement en acroléine est de 74% à 300 °C (température pour laquelle la conversion du glycérol est totale). Des études similaires ont été réalisées par Redlingshöfer et al. [72] sur des oxydes métalliques binaires, les réactions de déshydratation du glycérol ont été effectuées à des températures bien inférieures à celles apportées dans les travaux de Dubois et al. [40], avec des rendements en acroléine allant de 77 à 79%. Néanmoins, les catalyseurs se désactivent relativement vite, avec le rendement de l'acroléine qui diminue de 5% toutes les 10 h. Les auteurs ont souligné la nécessité d'une étape de régénération catalytique par un traitement thermique à l'oxygène à 350 °C pendant 5 h, pour que les catalyseurs retrouvent leurs activités initiales [73].

Dans cette famille de catalyseurs (oxydes métalliques mixtes, phosphates et pyrophosphates), certains catalyseurs comme l'oxyde de niobium, l'oxyde de tungstène et les pyrophosphates offrent la possibilité de contrôler leurs forces acides par une simple calcination. Ainsi, la taille des pores est modifiée en raison du frittage des particules de catalyseurs, ce qui conduit aussi à la diminution de la surface spécifique des catalyseurs. Le contrôle des propriétés physiques des oxydes mixtes et des phosphates semble néanmoins moins simple que pour les zéolithes et les hétéropolyacides supportés.

## V. Mécanismes réactionnels

Le mécanisme de base de la déshydratation du glycérol fait intervenir les caractères acides du catalyseur. Lorsque le groupe hydroxyle secondaire du glycérol est protoné (figure 1.12), une molécule d'eau est éliminée du glycérol conduisant à la formation du 3-hydroxypropanal. Ce dernier, hautement instable, subit une deuxième réaction de déshydratation pour former l'acroléine. En revanche, lorsqu'un des groupes hydroxyles primaires du glycérol est protoné, l'acétol (ou hydroxyacétone) est majoritairement formé [30]. Le contrôle de la sélectivité en acroléine de la réaction repose donc sur la capacité du catalyseur à protoner l'hydroxyle secondaire du glycérol.

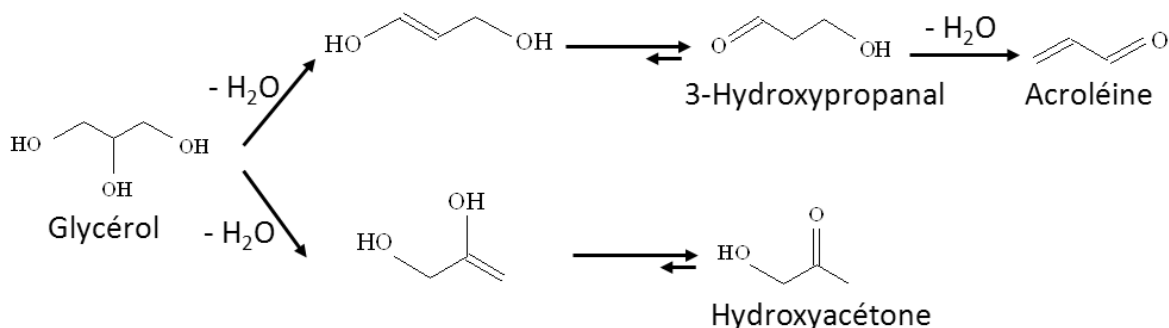


Figure 1.12 : Mécanisme réactionnel en fonction de la protonation des hydroxyles du glycérol.

Tsukuda et al. [55] et Chai et al. [43] ont proposé un mécanisme plus détaillé (figure 1.13). La première étape est la déshydratation du glycérol qui conduit à la formation de deux énols\* qui sont en équilibre avec leurs tautomères, à savoir : l'hydroxyacétone et le 3-hydroxypropionaldéhyde. Ce dernier réagit ensuite dans une deuxième étape, soit par la déshydratation en acroléine soit par la réaction de rétro-aldolisation pour donner le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. Le formaldéhyde se transforme en méthanol par hydrogénation, et l'acétaldéhyde en acide acétique par oxydation en présence d'oxygène. En bon accord avec Bühler et al. [30], les auteurs ont conclu que la sélectivité en acroléine est principalement fixée par le contrôle de la première étape de déshydratation qui favorise la formation de 3-hydroxypropionaldéhyde tout en supprimant la formation de hydroxyacétone, qui est identifié comme le principal sous-produit de la réaction.

\* Les énols sont les formes tautomères (couples d'isomères) des aldéhydes et des cétones

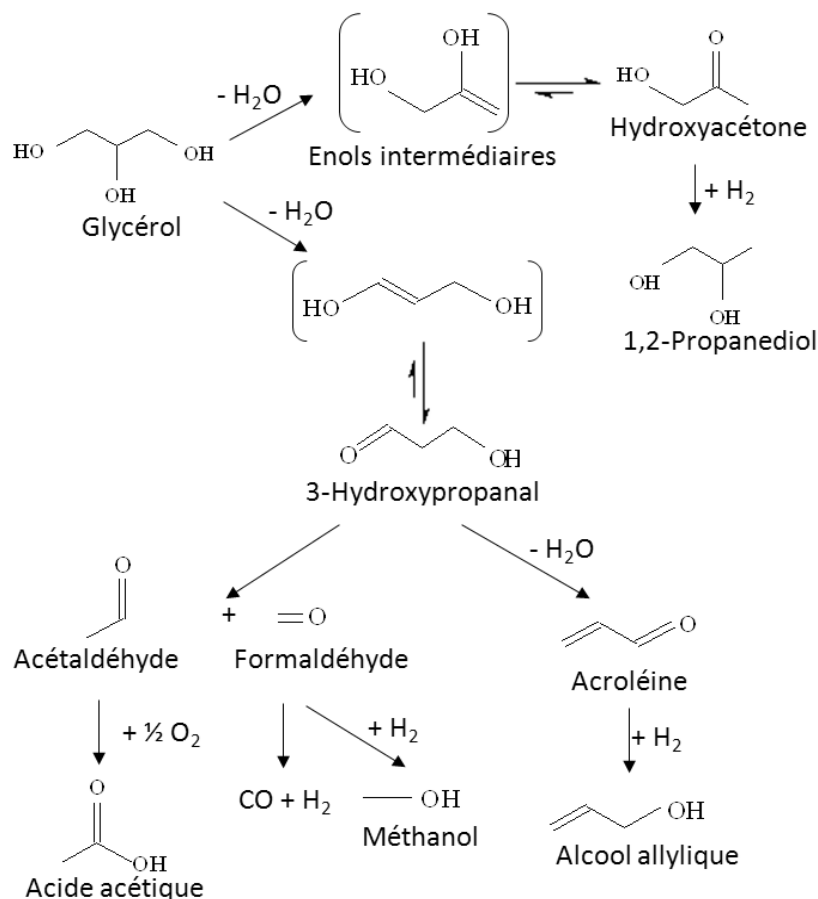


Figure 1.13 : Mécanisme proposé par Tsukuda et al. et par Chai et al. [55, 43].

Ces mécanismes (Figure 1.12 et 1.13) sont intéressants pour une première approche, mais une analyse encore plus approfondie est nécessaire pour expliquer la formation de tous les sous-produits observés. Corma et al. [74] proposent un mécanisme plus détaillé représenté figure 1.14. L'étape de la première déshydratation est la même que celle décrite par Tsukuda et al. [55] et Chai et al. [43], et conduit à la formation de l'hydroxyacétone ou le 3-hydroxypropionaldéhyde. Ce dernier réagit ensuite dans une deuxième étape de déshydratation pour donner l'acroléine. Pour déterminer les réactions secondaires, les auteurs ont utilisé directement l'hydroxyacétone comme réactif à 350 °C. Les produits obtenus sont classés en trois groupes : les acides (9,4%), les aldéhydes (52,0%) et du coke (dépôt carboné : 27,7%). Ils ont également observé la formation de faibles quantités d'acétone (4,0%), d'acétaldéhyde (1,4%) et de monoxyde de carbone (1,2%). Cependant, la conversion de l'hydroxyacétone approche les 25%, ce qui signifie que ce composé est relativement stable, et donc généralement identifié comme un sous-produit majeur de la réaction de déshydratation du glycérol en acroléine. Dans le même objectif de développer les mécanismes de formation des produits secondaires, ils ont répété cette méthode pour l'acétone à 350 °C. La distribution

des produits obtenus est dominée par les hydrocarbures insaturés tels que : le butène (27,9%), le propylène (1,7%), les C<sub>5</sub> et C<sub>6-8</sub> aromatiques (6,6%), et du coke (31,9%) issu des hydrocarbures insaturés. Ils ont aussi observé différents acides (20,2%) et des aldéhydes (7,3%). Comme dans le cas de l'hydroxyacétone, la conversion de l'acétone est faible et ne dépasse pas 14%. Les auteurs ont ainsi complété le mécanisme proposé par Chai et al. et Tsukuda et al. [43, 55] en ajoutant d'autres réactions secondaires provenant de l'hydroxyacétone. Ainsi, ils ont expliqué la formation des oligomères et du dépôt carboné (coke) par des réactions consécutives à partir de l'hydroxyacétone via l'acétone et l'acétaldéhyde.

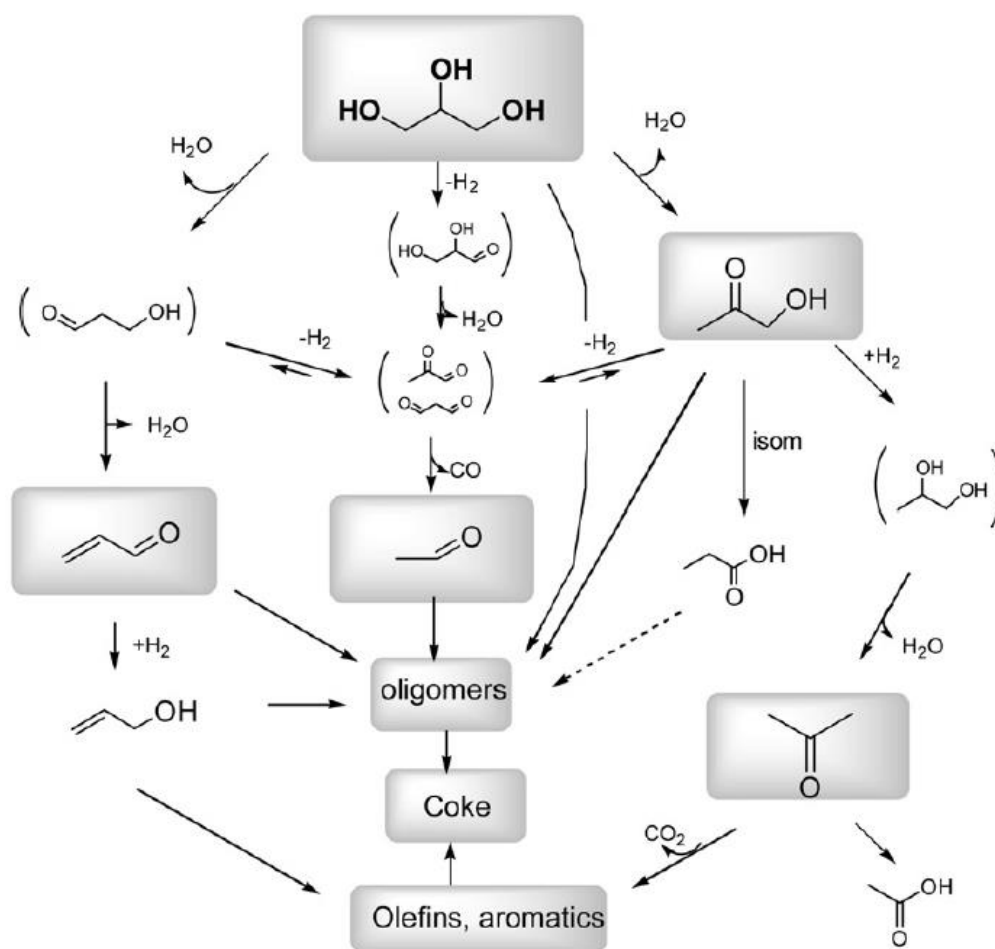


Figure 1.14 : Mécanisme proposé par Corma et al. [74].

Suprun et al. [66] ont choisi une approche similaire à celle de Corma et al. [74], pour étudier les réactions secondaires dans la déshydratation du glycérol. En effet, les auteurs ont étudié les réactions consécutives du 3-hydroxypropionaldéhyde et de l'hydroxyacétone sur les catalyseurs : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub> et SAPO (silicoaluminophosphate). Les résultats montrent



que les réactions consécutives sur le 3-hydroxypropionaldéhyde conduisent à la formation de formaldéhyde, d'acétaldéhyde et de composés cycliques qui ont été identifiés par un couplage d'analyse GC-MS (figure 1.15-a). D'importantes quantités de coke ont été observées par les auteurs, ce qui peut s'expliquer par une condensation secondaire des composés cycliques, tandis que les réactions consécutives de l'hydroxyacétone sur des catalyseurs acides à 280 °C, montrent une conversion faible allant de 17-38% selon le catalyseur (21 % pour  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PO}_4$ , 17% pour  $\text{TiO}_2\text{-PO}_4$  et 38% pour SAPO). Les produits formés sont : l'acétaldéhyde, l'acétone et l'acide acétique, qui peuvent être obtenus par clivage catalytique de la liaison C-C de l'acétol, l'acide propionique formé par un réarrangement de l'acétol. Les composés cycliques sont le résultat d'une cyclisation catalytique de l'acétol (figure 1.15-b). Les auteurs observent aussi la formation des dépôts de coke sur les sites acides des catalyseurs, ils expliquent cette formation par des condensations secondaires de C2-, C3-aldéhydes et/ou de composés cycliques.

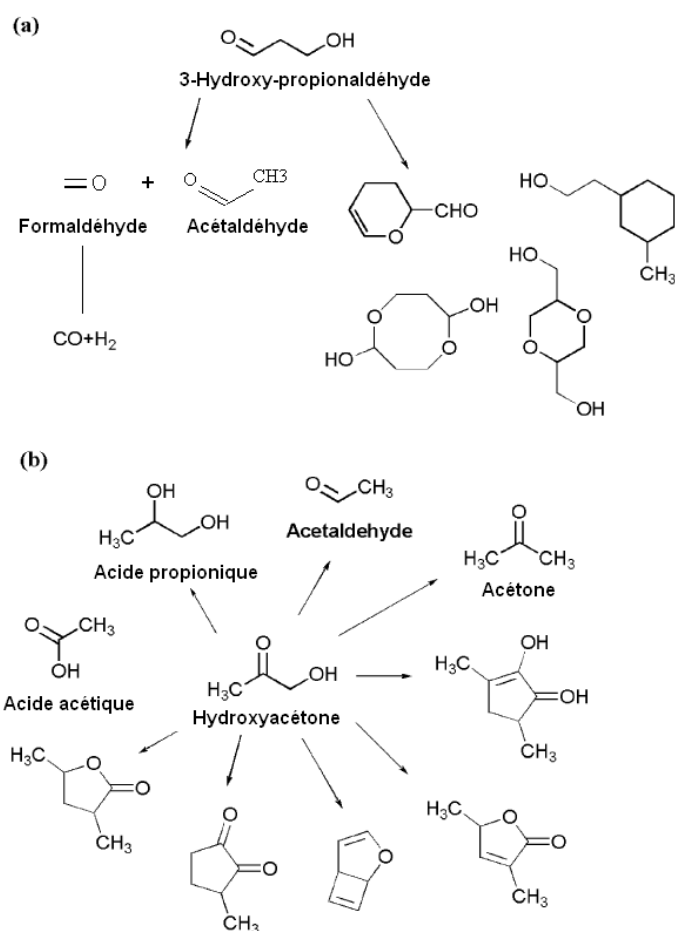


Figure 1.15 : Mécanismes de formation des produits secondaires dérivés de (a) 3-hydroxypropionaldéhyde et (b) hydroxyacétone proposés par Suprun et al [66].

La présence d'oxygène comme un co-réactif dans la réaction de déshydratation du glycérol modifie la distribution des produits secondaires et de nouveaux produits sont formés par oxydation à l'oxygène moléculaire. Des acides organiques sont ainsi observés et un nouveau schéma réactionnel a donc été récemment proposé par Deleplanque et al. [71] (figure 1.16). En plus de la déshydratation qui donne des produits déjà connus et confirmés par de nombreux auteurs comme l'acroléine et l'acétol ou leurs réductions en acétone ou en alcool allylique, les auteurs proposent de nouvelles réactions d'oxydations :

- A partir de formaldéhyde pour donner l'acide formique, qui est à son tour oxydé en CO et CO<sub>2</sub>,
- L'oxydation de l'acroléine en acide acrylique, ce dernier peut encore réagir pour donner l'acide acétique par décarbonylation,
- La formation d'acide propionique est expliquée par réduction de l'acroléine en propionaldéhyde dans un premier temps, suivi par une oxydation de ce dernier.

En plus de ces réactions d'oxydation, les auteurs décrivent également la formation des acétals cycliques par une condensation du glycérol avec du formaldéhyde. Ils ont donc conclu que la présence d'oxygène moléculaire comme co-réactif provoque un nombre plus élevé de sous-produits, ce qui explique la faible sélectivité en acroléine observée en présence d'oxygène.

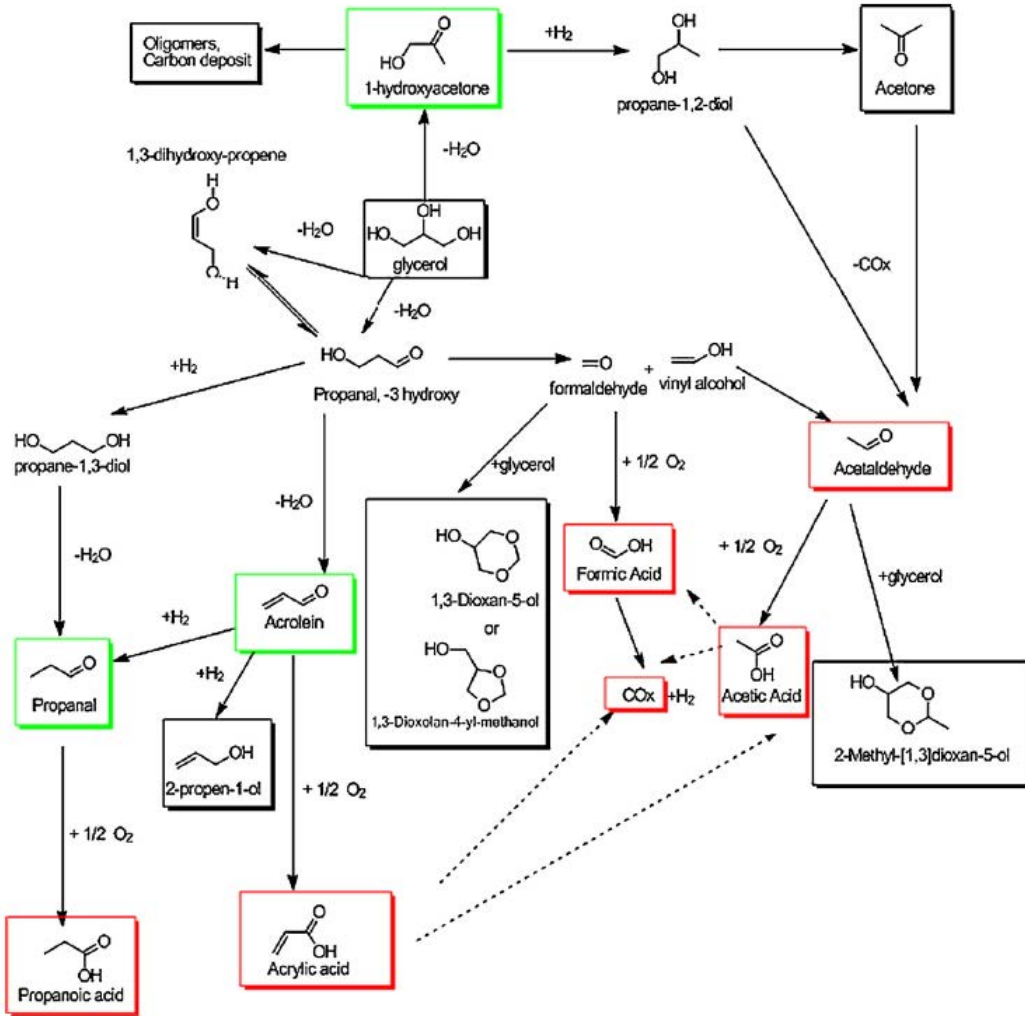


Figure 1.16 : Schéma réactionnel proposé par Deleplanque et al. [71] pour la déshydratation du glycérol en présence d'oxygène. En rouge les composés favorisés par l'oxygène, en vert les composés défavorisés par l'oxygène.

Tous ces mécanismes de déshydratation du glycérol sont basés sur l'observation et l'analyse ex-situ et n'expliquent pas les interactions réelles des molécules sur la surface du catalyseur. Par conséquent, Yoda et al. [75] ont élaboré un mécanisme pour la déshydratation du glycérol sur une zéolithe de type H-MFI (figure 1.17) par un suivi réactionnel en ligne par infrarouge in-situ. Le mécanisme ainsi élaboré, est similaire à ceux mentionnés avant, c'est-à-dire : lorsque le groupe hydroxyle secondaire du glycérol est protoné, une molécule d'eau est éliminée du glycérol conduisant à la formation du 3-hydroxypropanal. Ce dernier, subit une deuxième réaction de déshydratation pour former l'acroléine. En revanche, lorsqu'un des groupes hydroxyles primaires du glycérol est protoné, l'acétol ou l'hydroxyacétone est majoritairement formé.

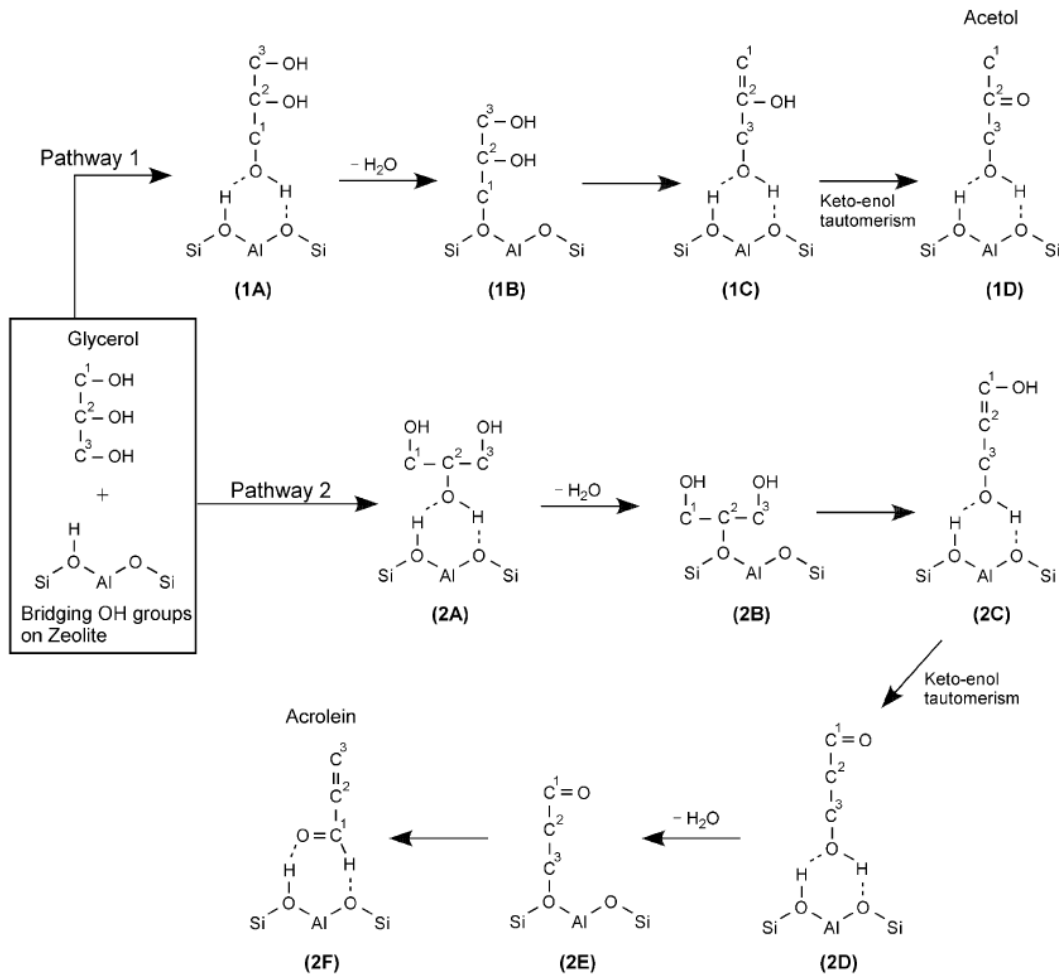


Figure 1.17 : Mécanisme de déshydratation du glycérol sur la zéolithe H-MFI proposé par Yoda et al. [75]

Les différents mécanismes décrits donnent des explications assez bonnes de la formation des produits observés dans la réaction de déshydratation du glycérol, tels que : l'acroléine, l'acétol, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, les différents acides et le dépôt carboné (coke).

## VI. Désactivation et régénération catalytique

Il existe de nombreux catalyseurs très efficaces pour la déshydratation du glycérol en acroléine. Malheureusement, leur activité décroît très rapidement lors de la réaction, très probablement en raison de la formation de dépôt carboné sur leurs surfaces.

A ce jour, peu d'études ont été consacrées à la caractérisation des dépôts de carbone. Erfle et al. [76] ont utilisé la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) pour caractériser les catalyseurs hétéropolyacides usagés (caractérisations des catalyseurs après les tests catalytiques), et ont observé l'existence des bandes C=O et C=C. Les auteurs ont attribué ces bandes aux espèces anhydrides cycliques, et affirment que les sites acides de Brønsted sont les centres de formation de coke. Suprun et al. [66] ont confirmé que les sites acides sont responsables de la formation des dépôts de carbone sur des catalyseurs au phosphate. La quantité de carbone déposée semble augmenter avec les températures de réaction, et aussi avec la diminution du diamètre des pores du catalyseur. Par exemple, la quantité de coke formée sur un catalyseur SAPO ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PO}_4$ ) a augmenté de 4,6% à 9,5% lorsque la température de réaction est passée de 280 à 320 °C.

Par ailleurs, d'après la même étude [66], le rapport hydrogène/carbone (H/C) pour les espèces de carbones déposées sur les catalyseurs a été déterminé par analyse élémentaire. Tous les catalyseurs ont montré une diminution du rapport H/C pour les réactions avec des températures élevées, ce qui signifie que le dépôt de carbone est devenu plus déficitaire en hydrogène. Par exemple, sur le catalyseur SAPO, le rapport H/C est passé de 0,62 à 0,47 lorsqu'on passe de 280 à 320 °C en température de réaction.

Par conséquent, il est nécessaire de trouver des solutions pour éviter ou limiter le dépôt de coke sur la surface du catalyseur ou optimiser la régénération des catalyseurs. Trois types de solution pour régénérer les catalyseurs ont été proposés dans la littérature :

1. La co-alimentation de l'oxygène dans le mélange réactionnel gazeux, pour une régénération in-situ [41],
2. La régénération par cycle (régénération périodique); c'est-à-dire par injection d'un débit/impulsion d'air ou d'oxygène [77],
3. Par circulation du catalyseur dans un réacteur à lit transporté comportant une zone de réaction et une zone de régénération (comme pour le procédé FCC : Fluid Catalytic Cracking) [74].

Chaque méthode de régénération présente ses inconvénients. Pour la première, l'inconvénient est de générer des conditions explosives et/ou l'oxydation des différents produits de la réaction. La seconde méthode entraîne une perte de productivité. Pour la troisième méthode la

construction et l'exploitation d'un réacteur à lit transporté présente des grandes difficultés techniques, ainsi que la nécessité d'un contrôle parfait des procédés.

L'idée d'ajouter de l'oxygène dans le mélange réactionnel a d'abord été proposée par Dubois et al. [40]. Afin de rester en dehors de la plage d'explosivité, les auteurs ont souligné que le taux d'oxygène ne doit jamais dépasser 7% en volume. Par conséquent, la composition a été ajustée à 6% d'oxygène, 4,5% de glycérol et 89,5% de vapeur d'eau. Ainsi, Dubois et al. [40] ont conclu que dans ces conditions, la désactivation du catalyseur diminue et empêche la formation de certains sous-produits tels que l'hydroxyacétone. Arita et al. [77] ont étudié la déshydratation du glycérol sur une zéolithe protonée de type MFI avec la présence d'oxygène dans le mélange réactionnel (7% pour l'oxygène, 27% pour le glycérol et 66% restants pour la vapeur d'eau et l'azote). Le résultat obtenu montre que la sélectivité est plutôt faible, et ne dépasse pas 45% après 24 h de réaction. Afin d'optimiser la régénération, Kasuga et al. [78] ont proposé de modifier la zéolithe H-MFI avec une petite quantité de métal (Pt, Pd, Ru, Cu, Ir, ou Au). Ce dopage de la zéolithe par un métal permettrait l'accélération de l'adsorption/dissociation de l'oxygène utilisé pour la régénération. Les meilleurs résultats en rendement d'acroléine ont été obtenus avec 0,1% en masse de Pt et 1% en masse de Au (80,7 et 79,7% respectivement) pour une conversion totale du glycérol après 150 minutes de réaction.

La régénération périodique a été étudiée par Arita et al. [77] sur un catalyseur de type H-ZSM5 sous flux d'air, et le résultat montre la possibilité de récupérer les performances initiales du catalyseur avant sa désactivation. Cependant, la température de point chaud pendant la régénération dépasse la température de réaction de plus 100 °C. Dans un autre article, Atia et al. [56] ont réalisé une étude sur le vieillissement des catalyseurs hétéropolyacides dans la réaction de déshydratation du glycérol. Les auteurs ont observé qu'au bout de 300 h de réaction, la sélectivité en acroléine est restée stable alors que la conversion du glycérol a diminué de façon quasi linéaire. Cette diminution de l'activité peut être expliquée par le dépôt de carbone sur la surface du catalyseur, qui provoque une diminution du nombre de sites actifs accessibles pour les réactifs. Cette hypothèse a été vérifiée en régénérant les catalyseurs désactivés sous un flux d'1% d'oxygène et de 99% d'azote à 325 °C pendant 24 h. Après ce traitement, les catalyseurs retrouvent leurs activités initiales. Pour quantifier ce dépôt de carbone, les auteurs ont analysé les catalyseurs par thermogravimétrie (ATG), ce qui a confirmé l'hypothèse du dépôt de carbone.

Corma et al. [74, 79] ont adopté l'idée d'une régénération par circulation du catalyseur dans un réacteur à lit transporté. Pour cela, ils ont utilisé les installations existantes de procédé FCC (Fluid Catalytic Cracking). Il faut souligner que cette idée a été proposée aussi par Dubois et al. [69]. Dans les installations de FCC, la chaleur récupérée par la combustion de dépôt de carbone pourrait être utilisée pour fournir l'énergie nécessaire à l'évaporation du glycérol. Corma et al. [74, 79] ont conclu qu'un processus auto-thermique est possible dans ce cas.

## **VII. Conclusion**

De nombreuses propositions pour valoriser le glycérol ont été publiées récemment, en particulier celle sur sa déshydratation catalytique en acroléine. La réaction est privilégiée en phase gazeuse et à l'aide d'un catalyseur solide acide. Les systèmes catalytiques qui permettent une bonne sélectivité en acroléine (70 à 90%) peuvent se diviser en trois catégories : les acides inorganiques supportés, les zéolithes et les catalyseurs de types oxydes mixtes.

Des résultats publiés sur les différentes catégories de catalyseurs ont permis de comprendre comment préparer un système catalytique efficace : contrôler l'acidité de la phase active et les propriétés texturales (principalement les porosités) du catalyseur. Grâce à ces résultats, il est possible de comprendre les interactions entre certaines molécules et le catalyseur. Ces résultats sont importants pour établir les mécanismes réactionnels car ils permettent de comprendre l'influence des sites catalytiques sur le système réactionnel. Les mécanismes réactionnels de la déshydratation du glycérol sont décrits dans la littérature en fonction des systèmes catalytiques et des conditions opératoires utilisés. Ces mécanismes sont basés sur l'observation et l'analyse (ex-situ ou in-situ) des produits réactionnels et montrent l'existence de deux groupes de produits. Le premier regroupe les produits principaux, à savoir l'acroléine et l'acétol ou leurs réductions en acétone, en propionaldéhyde ou en d'autres produits comme l'alcool allylique. Le deuxième regroupe les sous-produits issus de réactions secondaires comme l'oxydation dans le cas où l'oxygène moléculaire est utilisé comme un co-réactif dans la réaction. En effet, des acides organiques comme : l'acide formique, l'acide propionique et l'acide acrylique sont formés à partir des réactions d'oxydation de formaldéhyde, de propionaldéhyde et d'acroléine respectivement. Dans notre cas, la composition et la structure du catalyseur sont confidentielles, nous nous appuyerons partiellement sur cette analyse

bibliographique pour établir un mécanisme réactionnel mais sans pouvoir donner dans ce manuscrit les éléments qui auront été utilisés.

Le principal problème de la déshydratation du glycérol en acroléine reste la désactivation en quelques jours du catalyseur due au dépôt de carbone (coke) formé sur les sites actifs du catalyseur. Il est donc nécessaire de comprendre quel type de dépôt carboné est formé et comment. De cette compréhension du phénomène, il sera peut-être possible de diminuer sa formation et d'allonger ainsi la durée de vie du catalyseur.

Pour retrouver l'activité catalytique initiale, il est nécessaire de régénérer le catalyseur. Pour cela, trois méthodes différentes de régénération du catalyseur ont été proposées : la co-alimentation de l'oxygène dans le mélange réactionnel, la régénération périodique et la régénération par circulation du catalyseur dans un réacteur à lit catalytique mobile entre le flux réactionnel et le flux de régénération. Pour Arkema, les deux premières méthodes sont utilisées et seront aussi utilisées dans nos expériences.



# **Chapitre 2 : Détermination des cinétiques**



## **I. Introduction**

Nous avons vu dans le chapitre I de ce mémoire de thèse que la déshydratation du glycérol en acroléine est très étudiée dans la littérature : la conversion en glycérol et les sélectivités des différents produits formés ont été déterminées pour de nombreux catalyseurs, quelques mécanismes réactionnels ont été proposés, la désactivation catalytique a été constatée et des méthodes de régénération ont été proposées.

Dans le cadre de notre travail, nous cherchons à déterminer le mécanisme réactionnel de la déshydratation du glycérol en acroléine en phase gazeuse sur un catalyseur industriel et les lois cinétiques associées. Pour comprendre comment déterminer une cinétique chimique dans le cas d'un mécanisme réactionnel complexe, une étude bibliographique a été réalisée. Une première partie sera donc consacrée à la détermination de cinétiques chimiques de réactions.

Par ailleurs, la désactivation rapide du catalyseur dans le cas de notre réaction, nous incite à étudier de manière approfondie ce phénomène par la détermination de sa cinétique. Cependant, dans la littérature, peu de travaux ont été réalisés pour comprendre le mécanisme de formation de dépôt carboné sur un catalyseur solide. Notre objectif est d'expliquer dans une deuxième partie, comment déterminer une cinétique de désactivation d'un catalyseur.

Dans le milieu industriel, le catalyseur solide a plusieurs cycles de vie. En effet, après chaque désactivation, une régénération est nécessaire pour que le catalyseur retrouve son activité initiale. Ce cycle est répété un certain nombre de fois. Le processus de régénération est une étape qui doit être bien maîtrisée par l'industriel car elle doit être choisie pour retrouver l'activité catalytique initiale, limiter la différence de température entre la réaction et la régénération et éviter l'emballement thermique lors de la régénération qui est en fait une réaction de combustion du dépôt carboné. Dans le cas de la déshydratation du glycérol, la régénération est l'étape la plus déterminante pour le dimensionnement du réacteur car elle est exigeante d'un point de vue thermique. Une troisième partie sera donc consacrée à la détermination d'une cinétique de régénération.

## **II. Détermination de cinétiques chimiques de réactions**

Considérons une réaction chimique dont l'équation bilan s'écrit :

## Chapitre 2 : Détermination des cinétiques



Où : a, b et c sont les coefficients stœchiométriques de la réaction, A et B les réactifs, C le produit.

Lorsque la réaction progresse, les réactifs de départ disparaissent alors que les produits se forment en respectant la stœchiométrie de la réaction. L'étude de la cinétique chimique permet de déterminer à quelles vitesses disparaissent les réactifs et apparaissent les produits de la réaction.

La détermination de la cinétique chimique a aussi pour but :

- La recherche de facteurs qui influencent les vitesses de réaction (température du milieu, pression, ...). Cette étude systématique conduit à l'écriture de lois de vitesse, qui servent à confirmer ou infirmer des hypothèses sur les mécanismes réactionnels de réactions chimiques,
- L'élaboration des mécanismes réactionnels représentant la façon dont les molécules se réarrangent lors d'une réaction chimique globale. Lorsque celle-ci se révèle trop complexe, un mécanisme simplifié, nommé schéma réactionnel, est établi.

En général, il existe deux grandes catégories de réactions :

- Les réactions homogènes où la transformation a lieu au sein d'une seule phase,
- Les réactions hétérogènes où la transformation a lieu à l'interface entre deux phases. Parmi elles, existent les réactions catalytiques hétérogènes (comme dans le cas de notre étude) où les réactifs en phase fluide interagissent avec un catalyseur solide.

Pour déterminer les cinétiques chimiques, les expériences sont en général répétées plusieurs fois (entre 3 et 5 fois) [80-84] pour être sûr de leur reproductibilité. De plus, une étude cinétique s'effectue toujours à température constante.

La méthode de détermination des cinétiques varie en fonction de la rapidité de la réaction [85]. En règle générale, l'étude des cinétiques des réactions se fait en réacteur fermé, où l'évolution des concentrations des réactifs et des produits au cours du temps est étudiée. Mais, lorsque la réaction est plus rapide (de l'ordre de la seconde), l'évolution de la concentration au cours du temps ne peut plus être suivie. Dans ce cas, un réacteur ouvert est généralement utilisé pour étudier les concentrations en sortie de réacteur en fonction du temps de passage. La variation du temps de passage peut se faire de deux manières : (i) soit les débits des

réactifs en entrée sont gardés constants et le volume du réacteur varie, (ii) soit les débits des réactifs en entrée varient et le volume du réacteur est gardé constant. Dans le cas de la catalyse hétérogène, la réaction ne se produit que sur le lit catalytique, ce n'est donc pas le volume du réacteur qui est le paramètre clé mais la surface de catalyseur.

Al-Sabawi et al. [80, 83] ont utilisé un réacteur fermé spécialement conçu pour étudier des cinétiques catalytiques rapides. Ce réacteur s'appelle « CREC Riser Simulator » (Chemical Reactor Engineering Center Riser Simulator) où les réactifs entrent instantanément dans le réacteur, réagissent en un temps bien déterminé, puis sont expulsés instantanément. La réaction est stoppée net. Le temps de séjour (même de l'ordre de la seconde) au sein du réacteur est ainsi parfaitement maîtrisé. A l'intérieur du réacteur l'agitation est parfaite.

Après cette brève introduction sur la cinétique chimique de manière générale, nous allons nous intéresser dans la section suivante du chapitre à la détermination d'une cinétique lente et d'une cinétique rapide. Nous avons choisi de séparer en deux parties bien distinctes la détermination des cinétiques dites lentes et les cinétiques dites rapides car si la méthodologie est la même sur le fond et sur le principe, les moyens expérimentaux et analytiques mis en œuvre sont différents. Par exemple, le type de réacteur choisi est différent, ouvert ou fermé et il est plus aisé de comparer les différentes études cinétiques en fonction du réacteur utilisé. Nous nous attacherons cependant à détailler plus en profondeur les cas de déterminations de cinétiques en réacteur ouvert, plus adaptées à notre étude.

## **II.1. Détermination de réactions à cinétiques catalytiques lentes**

Dans la littérature, nous trouvons deux approches réalisées par les auteurs pour étudier les cinétiques chimiques. Tout dépend de la nature des informations recherchées sur la réaction :

- Soit on cherche à connaître les cinétiques apparentes de réaction [86, 87, 88],
- Soit on cherche à déterminer les cinétiques en régime chimique, c'est-à-dire en supprimant les phénomènes de diffusion [81, 89].

L'intérêt de la première méthode est assez limité, puisque toute extrapolation pour d'autres conditions opératoires (telles que le changement de la taille des grains de catalyseurs, de la vitesse d'agitation du mélange...) est difficile à réaliser. En revanche, la deuxième étude, plus poussée, permet ensuite de prendre en compte les paramètres de diffusion externe et interne et

donc, d'établir un modèle de simulation du réacteur valable dans une large gamme de conditions opératoires.

Il est quand même important de s'intéresser aux méthodes utilisées pour trouver les cinétiques apparentes car certaines étapes sont similaires à l'étude des cinétiques en régime chimique.

Il existe en effet, quatre grandes étapes à réaliser pour déterminer une cinétique chimique :

- Réaliser un test à blanc,
- Etablir un mécanisme réactionnel probable,
- S'affranchir des contraintes diffusionnelles,
- Modéliser les cinétiques.

Nous allons détailler ces différentes étapes en nous appuyant sur des travaux (répertoriés dans le tableau ci-dessous) réalisés par différents groupes de recherche, pour déterminer des cinétiques lentes :

Tableau 2.1 : Quelques études cinétiques réalisées dans le cas des cinétiques lentes.

Réaction	Catalyseur	Température en °C	Réf
Transestérification de l'huile de soja	MgO, CaO, BaO, PbO, MnO <sub>2</sub>	215	Singh et al. [86]
Transestérification de l'huile de soja	Oxydes métalliques mixtes basés sur Na	100 et 215	Singh et al. [87]
Hydrogénation du 2,4-dinitrotoluène	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	323 - 363	Rajashekharam et al. [81]
Hydroformylation du 1,4-diacetoxy-2-butène	HRh(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	338 ; 348 et 358	Chansarkar et al. [89]
Oxydation du phénol	CuCeO <sub>x</sub> et MnCeO <sub>x</sub>	150	Arena et al. [88]

### II.1.1. Première étape : faire un test à blanc

Dans ces études cinétiques, la première étape consiste à faire un test à blanc, c'est-à-dire sans catalyseur, pour voir s'il y a une réaction homogène qui se produit [81, 88]. Cette étape est importante car s'il existe une réaction thermique, il est nécessaire de la prendre en compte dans l'établissement du modèle cinétique.

### II.1.2. Deuxième étape : établir un mécanisme réactionnel

Une deuxième étape consiste à réaliser des expériences avec le catalyseur et à observer quels sont les produits de réaction. Ensuite, il est possible, de déterminer un mécanisme réactionnel probable.

Dans le cas des réactions lentes, il est souvent d'usage de calculer la vitesse initiale [81, 89] pour différentes conditions opératoires afin de voir quels paramètres influent sur celle-ci. Par exemple, Rajashekharam et al. [81] calculent la vitesse initiale de l'hydrogénation du 2,4 dinitrotoluène sur un catalyseur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Chansarkar et al. [89] calculent la vitesse initiale de l'hydroformylation du 1,4-diacetoxy-2-butène sur un catalyseur HRh(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Cependant, cela ne donne pas d'information sur tout le mécanisme mais seulement sur les réactions primaires [89]. La vitesse initiale permet néanmoins de voir si la réaction est soumise à des contraintes diffusionnelles.

### II.1.3. Troisième étape : s'affranchir des contraintes diffusionnelles

Une étude est ensuite réalisée pour savoir si la réaction est soumise à des contraintes diffusionnelles :

- Diffusion externe entre les différentes phases : gaz-liquide, liquide-solide, gaz-solide,
- Diffusion interne (à l'intérieur des pores du catalyseur).

Rajashekharam et al. [81] et Chansarkar et al. [89], ont utilisé la même méthode pour s'affranchir des limitations diffusionnelles externes de leur réaction qui consiste à augmenter l'agitation du mélange jusqu'à ce que l'agitation n'ait plus aucun effet sur les vitesses initiales.

Par ailleurs, il existe des critères (exemples détaillés ci-dessous) qui permettent de vérifier que la réaction n'est pas soumise à des limitations diffusionnelles. Le principe est toujours le même quel que soit le phénomène de diffusion (externe et interne). La vitesse de réaction apparente est comparée avec la vitesse maximale théorique du phénomène de diffusion. Si ce critère ne dépasse pas un certain seuil, le phénomène de diffusion est considéré comme négligeable devant la vitesse de réaction. Rajashekharam et al. [81] ainsi que Chansarkar et al. [89] utilisent les critères quantitatifs proposés par Ramachandran et Chaudhari [90].

Exemples :

➤ Critère pour la diffusion gaz-liquide

$$\alpha_{gl} = \frac{R_A}{k_l a_b C_i^*} < 0,1 \quad (2.1)$$

Où :

$R_A$  est la vitesse de réaction globale ( $\text{kmol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ),

$k_l a_b$  est le coefficient de transfert gaz-liquide ( $\text{s}^{-1}$ ),

$C_i^*$  est la concentration de saturation de solubilité du gaz i ( $\text{kmol.m}^{-3}$ ).

Si  $\alpha_{gl}$  est inférieure à 0,1, la limitation de transfert gaz-liquide est considérée comme négligeable.

➤ Critère pour la diffusion gaz-solide

$$\alpha_{gs} = \frac{R_A L}{k_t C_m} < 0,05 \quad (2.2)$$

Où :

$R_A$  est la vitesse de réaction globale ( $\text{kmol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ),

$L$  est la longueur caractéristique du catalyseur (m),

$k_t$  est le coefficient de transfert de matière ( $\text{m.s}^{-1}$ ), (il se calcule grâce au nombre de Sherwood, qui lui-même est calculé à l'aide du nombre de Reynolds et du nombre de Schmidt),

$C_m$  est la concentration en gaz du milieu réactionnel ( $\text{kmol.m}^{-3}$ ).

Si  $\alpha_{gs}$  est inférieure à 0,05, la limitation de transfert gaz-solide est considérée comme négligeable.

Lorsqu'il n'y a plus de limitation diffusionnelle externe (par augmentation de l'agitation), il faut s'affranchir de la diffusion interne. Pour cela, le module de Thiele (qui compare la cinétique chimique par rapport à la cinétique de diffusion interne) est calculé.

Module de Thiele :

$$\Phi = L \sqrt{\frac{k}{D_E}} \quad (2.3)$$

Où :



L est la longueur caractéristique du catalyseur,  
k est la constante de vitesse de la réaction à température T,  
 $D_E$  est la diffusivité effective dans les pores en  $m^2 \cdot s^{-1}$ .

Lorsque la valeur du module de Thiele est supérieure à 0,2, la diffusion interne n'est pas négligeable. Dans ce cas, le diamètre des particules de catalyseur est réduit jusqu'à obtenir une valeur inférieure à 0,2, afin de s'affranchir de la diffusion interne. De manière générale, le phénomène de diffusion interne dépend directement de la réaction étudiée et du catalyseur utilisé. Par exemple, dans le cas de l'hydrogénation du 2,4-dinitrotoluène sur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [81], les auteurs ont réussi à s'affranchir de la diffusion interne pour une taille de particules de catalyseur de 10  $\mu m$ . Dans les travaux de Chansarkar et al. [89], sur l'hydroformylation du 1,4-diacetoxy-2-butène, la taille des particules prise pour s'affranchir de la diffusion interne est de 12  $\mu m$ .

Une fois que l'on s'est affranchi des phénomènes de diffusion (externe et interne), les expériences concernant la détermination de cinétiques chimiques peuvent être réalisées.

#### II.1.4. Quatrième étape : modéliser les cinétiques

A partir du mécanisme réactionnel envisagé, il est possible de modéliser les cinétiques. En général, plusieurs modèles sont étudiés [81, 86, 89]. Un programme informatique est souvent mis en place pour résoudre les équations issues des modèles cinétiques. Rajashekharam et al. [81] ainsi que Chansarkar et al. [89] utilisent un algorithme de Marquardt combiné à la méthode de Runge-Kutta. Ensuite, un modèle de discrimination qui utilise un critère d'optimisation est utilisé pour déterminer le modèle cinétique qui correspond le mieux aux données expérimentales.

Par exemple, Singh et al. [86] ont utilisé le coefficient de détermination  $R^2$  \* pour déterminer quel est le meilleur modèle (plus cette valeur est proche de 1 plus le modèle est fiable). Arena et al. [88] ont utilisé le même critère  $R^2$  \* et en plus, ils ont utilisé la somme absolue des carrés (s.a.c) \*\* comme deuxième critère (plus cette valeur est proche de 0 plus le modèle est fiable).

---

$$* R^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_{i\text{expérimentale}} - y_{i\text{modélisé}})^2}{\sum_i (y_{i\text{expérimentale}} - y_{\text{moyen}})^2}$$

$$** s.a.c = \sum_i (y_{i\text{expérimentale}} - y_{i\text{modélisé}})^2$$

Rajashekharam et al. [81] ont utilisé la somme absolue des carrés ainsi que la moyenne des résidus relatifs \*\*\* (%RR) pour déterminer le meilleur modèle.

Les modèles envisagés par les auteurs (cités ci-dessus) pour décrire les cinétiques peuvent être très différents en fonction des processus physico-chimiques mis en jeu : Arena et al. [88] ont utilisé un modèle d'adsorption de type Langmuir-Hinshelwood, tandis que Rajashekharam et al. [81] ont utilisé un mécanisme réactionnel qui décrit les interactions stœchiométriques entre réactifs et catalyseur.

Le modèle envisagé donne les constantes de vitesse pour une valeur de température de réaction donnée. Dans la littérature, il est d'usage de faire les expériences à deux ou trois températures de réaction (pour une meilleure validation du modèle) [81, 87, 89]. Ainsi, il devient possible de déterminer les énergies d'activation et donc d'avoir des constantes de vitesse en fonction de la température données par la loi d'Arrhenius :

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.4)$$

Où :

T est la température (K),

k est la constante de vitesse à T,

$k_0$  est le facteur pré-exponentiel,

R est la constante des gaz parfaits ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),

$E_a$  est l'énergie d'activation ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Certaines valeurs d'énergies d'activation sont connues et sont rapportées dans la littérature. Pouvoir comparer ses résultats avec les valeurs existantes (comme l'ont fait Rajashekharam et al. [81]) permet de vérifier la pertinence de ses résultats.

Une fois le modèle en régime chimique déterminé, il est possible de prendre en compte les paramètres de diffusion interne. En effet, les industriels travaillent rarement avec des catalyseurs sous forme de poudre, et leur intérêt est de comprendre comment sont modifiées les cinétiques dans le cas d'un catalyseur mis en forme. Rajashekharam et al. [81] ont fait cette étude. Ils ont pris différentes tailles de particules, vérifié que la diffusion externe était négligeable et démontré qu'il existait une limitation diffusionnelle interne dans certains cas. Ils ont donc calculé un paramètre  $\eta$  compris entre 0 et 1 qui prend en compte cette résistance

---

$$*** \quad \%RR = \frac{(y_{i\text{ expérimentale}} - y_{i\text{ modélisé}})}{y_{i\text{ expérimentale}}} \times 100$$

interne. Ce paramètre est appelé facteur d'efficacité et représente la vitesse moyenne dans le pore sur la vitesse en surface de catalyseur [85]. Lorsque celui-ci est égal à 1, la diffusion interne est négligeable. La vitesse de réaction globale peut alors s'écrire :

$$R_A = \eta R_{\text{Arégime\_chimique}} \quad (2.5)$$

Pour une application industrielle où l'isothermicité de la réaction n'est pas observée, Rajashekharan et al. [81] ont proposé une modélisation cinétique en prenant en compte les effets thermiques ; leur réaction d'hydrogénation du 2,4-dinitrotoluène étant fortement exothermique (La température de réaction est de 90 °C, le point exothermique maximum est à 140 °C).

Maintenant que nous avons présenté la méthodologie pour déterminer une cinétique lente, nous allons présenter de façon plus détaillée comment réaliser une étude cinétique dans le cas d'une réaction rapide, du type de celle de la déshydratation du glycérol.

## II.2. Détermination de réactions à cinétiques rapides

Comme nous l'avons vu précédemment, en règle générale quand les cinétiques sont rapides, l'utilisation d'un réacteur ouvert à lit fixe est appropriée. Il est néanmoins possible d'utiliser un réacteur fermé comme le CREC Riser simulator [80, 83].

La méthodologie pour déterminer les cinétiques rapides ressemble au cas des cinétiques lentes. Par contre, les variables opératoires ne sont plus les mêmes. Pour illustrer comment réaliser l'étude d'une cinétique rapide, les conditions expérimentales de quelques travaux réalisés dans la littérature ont été répertoriées dans le tableau 2.2 :

Tableau 2.2 : Conditions opératoires dans le cas de détermination de cinétiques rapides.

Réaction	Température en °C	Pression absolue en bar	Temps caractéristique	Débit entrant / Réactif en entrée	Conversion	Ref
Craquage catalytique du Methylcyclohexane	450 ; 475 ; 500 ; 525 et 550	Au départ : 1	Temps de réaction : 3 ; 5 et 7s	0,162 g de réactif pour 0,81 g de catalyseur	4-16%	Al-Sabawi et al. [80]
Craquage catalytique du gasoil	510 ; 530 ; 550 et 570	Inconnue	Temps de réaction : 3 ; 5 et 7s	0,162 g de réactif pour 0,81 g de catalyseur	Jusqu'à 80%	Al-Sabawi et al. [83]
Craquage catalytique du n-hexane	400	Inconnue	Temps de contact : $1,87.10^{-2}$ – $4,68.10^{-2}$ ghg <sup>-1</sup> *	5 - 50 mL NTP min <sup>-1</sup>	0,2 – 8%	Solly et al. [82]
Décomposition thermocatalytique du méthane	775 - 850	1	Temps de séjour : 2 à 12,2 s	0,24 – 1,4 L.min <sup>-1</sup> de méthane	24 – 69%	Abbas et al. [91]
Transformation du bioéthanol en oléfines	400 - 500	1	Temps de contact jusqu'à 1,52 ghg <sup>-1</sup>	- 0,16 mL.min <sup>-1</sup> (éthanol + eau) où : 5 ; 50 ; 75 % en poids en eau - 30 mL.min <sup>-1</sup> de N <sub>2</sub>	Jusqu'à presque 100%	Gayubo et al. [84]
Oxydation du propène en acroléine	330 - 430	Inconnue	Inconnu	$x_{\text{propène}} = 0,05 - 0,15$ , $x_{\text{O}_2} = 0,07 - 0,33$ , $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0 - 0,30$ où x : fraction molaire	Inconnue	Redlingshöfer et al. [92]

\* ghg<sup>-1</sup> : (gramme de catalyseur).heure.(gramme de réactif)

Les étapes pour mesurer une cinétique rapide sont proches de celles utilisées pour déterminer une cinétique lente.

### II.2.1. Première étape : faire un test à blanc

Cette étape est similaire à l'étude d'une cinétique lente. Une première expérience consiste à faire un test sans catalyseur dans un volume de réacteur donné pour voir s'il existe une réaction thermique. Par exemple, dans le cas du craquage du méthylcyclohexane sur une zéolite de type USY [80], la réaction thermique est non négligeable par rapport à la réaction catalytique, il est alors nécessaire de la prendre en compte dans la modélisation cinétique.

### II.2.2. Deuxième étape : s'affranchir des limitations diffusionnelles

En règle générale, pour étudier les cinétiques en régime chimique, il est nécessaire de s'affranchir des phénomènes de diffusion. Dans la littérature, beaucoup d'études sont réalisées pour supprimer ou bien prendre en compte la limitation diffusionnelle interne, mais peu étudient la limitation diffusionnelle externe [92]. Al-Sabawi et al. [80, 83] dans leur réacteur fermé (CREC Riser simulator) ont considéré l'agitation comme parfaite. Jolly et al. [82], Abbas et al. [91], Gayubo et al. [84] qui ont utilisé des réacteurs ouverts à lits fixes, n'ont pas étudié la limitation externe. Mais, comme les cinétiques sont fréquemment déterminées à taux de conversion faible (inférieur à 15%), la diffusion externe est souvent négligeable puisque la concentration du milieu réactionnel est proche de celle en surface du catalyseur et que l'équation de diffusion est définie de la manière suivante :

$$\frac{dN}{dt} = -k_t(C_m - C_s)S \quad (2.6)$$

Où :

$\frac{dN}{dt}$  est le flux de matière en mol/s,

S est la surface d'interface en m<sup>2</sup>,

$k_t$  est le coefficient de transfert de matière en m/s,

$C_m$  est la concentration du milieu en mol/m<sup>3</sup>,

$C_s$  est la concentration à l'interface du catalyseur en mol/ m<sup>3</sup>.

Par ailleurs, il est possible de calculer le critère de Mears pour savoir s'il y a une limitation externe ou pas [91].

Critère de Mears :

$$f_e = \frac{C_s - C_m}{C_m} = \frac{r_{\text{exp}} L}{k_t C_m} \quad (2.7)$$

Où :

$f_e$  est le critère de Mears,

$r_{\text{exp}}$  est la vitesse expérimentale apparente,

L est la longueur caractéristique du catalyseur.

Le phénomène de diffusion interne, qui est souvent considéré dans les travaux de modélisation de cinétiques, n'est cependant pas toujours traité de la même manière. Pour Al-Sabawi et al. [80, 83], il est considéré en premier lieu en prenant deux tailles de cristallites différentes (0,4  $\mu\text{m}$  et 0,9  $\mu\text{m}$ ), puis ils étudient la conversion obtenue dans les deux cas. Si les conversions sont identiques pour les deux tailles de cristallites, il n'y a pas de limitation diffusionnelle [80]. En revanche, si la conversion est plus faible dans le cas des cristallites de grandes tailles, il y a limitation diffusionnelle interne [83]. Il est alors nécessaire de prendre en compte cette limitation dans le calcul des cinétiques. L'efficacité  $\eta$  est un paramètre qui permet de prendre en compte la diffusion interne. Pour cette étude, seul le réactif est soumis à la limitation diffusionnelle, les produits étant de plus petites molécules circulant aisément à l'intérieur du pore. Pour Abbas et al. [91], un calcul de cinétique apparente a été effectué. Comme les paramètres cinétiques correspondant au régime chimique ne sont pas connus, ils utilisent le module de Weisz pour estimer l'effet de la diffusion interne. Le module de Weisz donne le rapport entre la vitesse de réaction et la vitesse de diffusion interne :

Module de Weisz :

$$\Phi'_w = \frac{r_{\text{exp}} L^2}{D_E C_s} \quad (2.8)$$

Où :  $D_E$  est la diffusivité effective dans les pores en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Plus ce module a une grande valeur, plus le régime est diffusionnel. Dans cette étude [91], il est visible que le module de Weisz augmente quand la quantité de catalyseur augmente, il diminue quand le débit de réactif augmente et quand le dépôt carboné augmente. Cette publication permet de mettre en évidence l'influence de la variation de certains paramètres sur le régime de la réaction (chimique ou diffusionnel).

En conclusion, comme nous cherchons les cinétiques vraies, il est nécessaire de s'affranchir de la diffusion interne en testant différentes tailles de particules de catalyseur. Le calcul du module de Weisz permet de voir comment varie la limitation diffusionnelle en fonction des paramètres mais ne permet pas d'accéder aux cinétiques vraies.

Dans les exemples pris de la littérature, pour étudier les cinétiques rapides, les auteurs ont utilisé des catalyseurs dont les tailles de particules sont répertoriées dans le tableau 2.3 suivant :

Tableau 2.3: Tailles des particules de catalyseur pour l'étude des cinétiques rapides.

Catalyseur	Taille des particules en $\mu\text{m}$	Référence
Zéolite USY	0,4 et 0,9 (tailles des cristallites)	Al-Sabawi et al. [80]
Zéolite H-USY	0,4 et 0,9 (tailles des cristallites)	Al-Sabawi et al. [83]
Zéolite MFI	Inconnue	Solly et al. [82]
Charbon actif	287	Abbas et al. [91]
Zéolite Ni 1%-HZSM-5	300 à 630	Gayubo et al. [84]
Molybdate de bismuth	Inconnue	Redlingshöfer et al. [92]

### II.2.3. Troisième étape : établir un mécanisme réactionnel

Une fois le régime chimique bien établi, une étude est effectuée pour déterminer quels sont les produits de la réaction. En étudiant le rendement des produits en fonction de la conversion, il est possible de déterminer quels sont les produits primaires, secondaires et finaux. Un mécanisme réactionnel peut alors être envisagé [80].

Les conversions étudiées sont en général présent entre 0,2 et 16%. [80, 82] mais certaines études vont jusqu'à 100% [83, 84].

Certaines réactions impliquent une multitude de produits secondaires. Par exemple, Al-Sabawi et al. [80] ont détecté plus de 60 produits et des milliers de molécules sont impliquées

dans le craquage catalytique du gasoil [83]. Dans ce cas, le modèle cinétique est complexe. Plusieurs méthodes sont réalisées pour avoir un schéma réactionnel bien représentatif de la réaction. Trois exemples sont décrits ci-dessous :

- Dans le cas du méthylcyclohexane [80], un schéma réactionnel a été envisagé en regroupant les produits en fonction du type de réaction (isomérisation, déalkylation, déshydrogénation...). Voir la figure 2.1 ci-dessous :

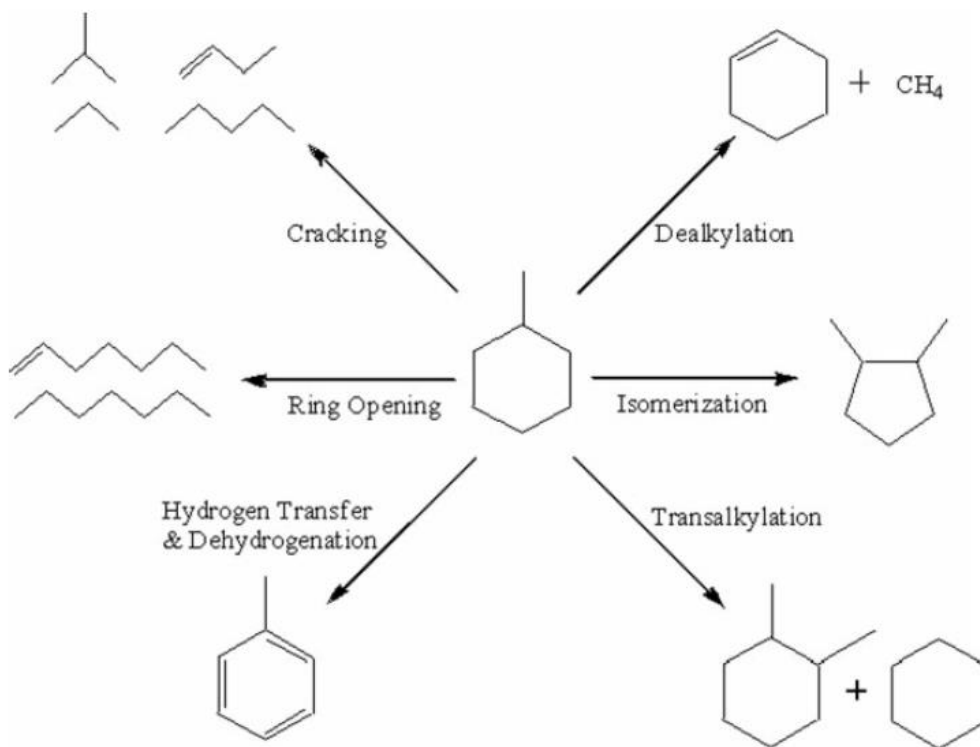


Figure 2.1 : Schéma réactionnel proposé par Al-Sabawi et al. pour le craquage du méthylcyclohexane [80]

- Dans le cas du craquage catalytique du gasoil [83], les différents produits sont regroupés en fonction de leur point d'ébullition (tableau 2.4). La figure 2.2 présente le schéma réactionnel établi en fonction des classes de composés définies à partir des intervalles de point d'ébullition.



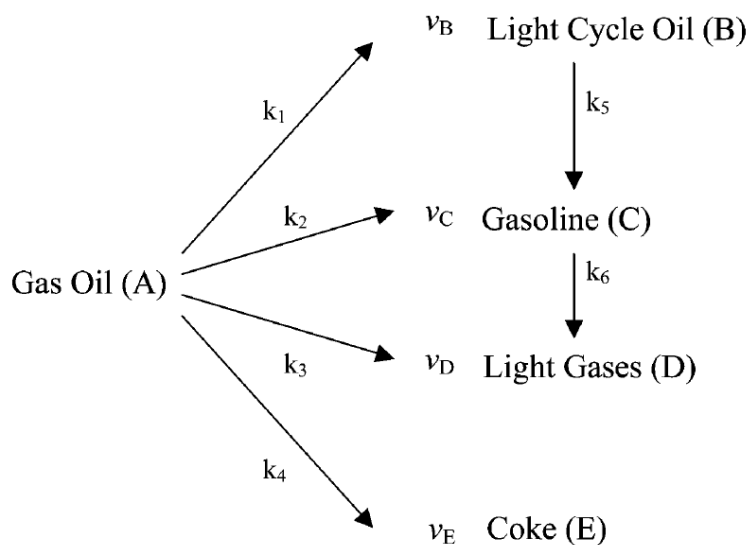


Figure 2.2 : Schéma réactionnel proposé pour le craquage catalytique du gasoil [83].

Tableau 2.4 : Rang des hydrocarbures et leur point d'ébullition pour les groupes proposés [83].

Groupe	Rang des hydrocarbures	Point d'ébullition (C°) à 1 atm
Light gases	< C <sub>5</sub>	< 36,1
Gasoline	C <sub>5</sub> – C <sub>12</sub>	36,1 – 216,3
Light cycle oil	C <sub>12</sub> – C <sub>20</sub>	216,3 – 342,7
Gas oil	> C <sub>20</sub>	> 342,7

Une méthode similaire de regroupement des produits de la réaction de transformation du bioéthanol en oléfines a été utilisée par Gayubo et al. [84] pour proposer un schéma réactionnel fiable.

- Une troisième solution est envisagée par Redlingshöfer et al. [92]. Elle consiste à réduire le nombre de paramètres à déterminer en ne prenant en compte que les principaux produits de la réaction. Il s'agit de proposer le nombre minimum de produits qui permettent une modélisation fiable du modèle. La modélisation par groupe est ainsi évitée. Dans le cas de l'oxydation du propylène en acroléine, les dix réactions principales (mettant en jeu les 7 produits principaux, le propylène, l'eau et l'oxygène) suffisent à obtenir un modèle cinétique fiable.

## II.2.4. Quatrième étape : modéliser les cinétiques

Une fois le schéma réactionnel établi, la modélisation des cinétiques peut être réalisée. Il ne faut pas oublier de prendre en compte la réaction thermique si elle est non négligeable. La formation de dépôt carboné doit intervenir dans l'établissement des cinétiques si elle est rapide.

Plusieurs modèles cinétiques sont parfois crédibles et doivent être testés [84, 91, 92]. Dans les travaux de Redlingshöfer et al. [92], un modèle basé sur des lois de puissance est utilisé pour les réactions, en prenant en compte l'influence de l'eau sur certaines vitesses de réaction. Selon la température, l'étape cinétiquement déterminante change (cela est dû à l'eau qui, à faible température, augmente l'activité du catalyseur soit en facilitant l'incorporation de l'oxygène sur le catalyseur soit en créant des sites supplémentaires). Finalement, la réaction principale peut-être modélisée par deux lois cinétiques de puissance en fonction de la température. Un modèle de Langmuir-Hinshelwood a aussi été proposé pour modéliser la réaction principale ainsi qu'un modèle de Mars-van Krevelen. Le modèle qui correspond le mieux aux valeurs expérimentales est celui basé sur les deux lois de puissance.

Les modèles cinétiques sont ensuite résolus à l'aide de programmes informatiques mettant en jeu des régressions non-linéaires appliquées aux données expérimentales. Par exemple, Gayubo et al. [84] utilisent une régression non-linéaire multi-variables qui suit deux routines successives basées sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt (qui donne rapidement une valeur approximative des paramètres cherchés) et sur la fonction « fminsearch » de Matlab (méthode non-dérivative qui demande en valeurs initiales une bonne approximation des paramètres pour obtenir une approximation proche de l'optimum). Al-Sabawi et al. [80] appliquent une régression non-linéaire des données expérimentales (rendements de chaque produit et conversions du méthylcyclohexane (réactif)). La fonction des résidus est minimisée en utilisant un algorithme basé sur la méthode de Newton (algorithme pour trouver une approximation précise d'un zéro) pour approcher au mieux les valeurs expérimentales. En revanche, Redlingshöfer et al. [92] utilisent le logiciel gPROMS pour résoudre leurs équations à l'aide du principe de log-vraisemblance. Le modèle a été résolu sur la base de 160 mesures en état stable.

Quand les paramètres cinétiques sont calculés, il est possible de faire une matrice de corrélation [80, 83, 92] pour vérifier s'il y a peu d'interactions entre les différents paramètres.

## *Chapitre 2 : Détermination des cinétiques*

Afin de voir si les modèles cinétiques déterminés sont cohérents avec les valeurs expérimentales, des fonctions mathématiques sont utilisées. Par exemple, il est utile de regarder la distribution des résidus entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. Plus les résidus sont faibles et plus la distribution est régulière, plus le modèle est bon [80]. Le calcul d'un intervalle de confiance (par exemple à 95% [80]) peut aussi permettre de connaître la précision des résultats. Redlingshöfer et al. [92] calculent l'écart-type pour chaque paramètre et s'il est inférieur à la moitié de la valeur du paramètre pour chacun, alors le modèle est considéré comme fiable. Un intervalle de confiance étroit vérifie la détermination précise des paramètres et la fiabilité des valeurs expérimentales. Des courbes de parité ont aussi été tracées entre la fraction molaire expérimentale et la fraction molaire calculée des différents produits et du propylène. Si les déviations de presque tous les points sont inférieures à 10% pour le propylène et l'acroléine (produit principal) et inférieures à 20% pour les sous-produits, alors le modèle est considéré comme fiable pour cette étude.

Par ailleurs, dans le cas où plusieurs modèles sont testés, une méthode de discrimination est utilisée pour choisir quel est le meilleur modèle : Gayubo et al. [84] utilisent trois fonctions statistiques pour voir si le modèle est correct. Ces fonctions servent à vérifier que les valeurs calculées sont proches des valeurs expérimentales. Si deux modèles semblent convenir, alors il est possible d'utiliser la fonction de Fischer pour déterminer quel est le meilleur modèle. Redlingshöfer et al. [92] qui ont testé trois modèles, calculent une fonction objectif (fonction qui sert de critère pour déterminer la meilleure solution à un problème d'optimisation). Plus la valeur de cette fonction est faible, plus le modèle est fiable mathématiquement parlant.

De plus, il existe parfois des données existantes dans la littérature (par exemple : des énergies d'activation ou des valeurs de diffusivité [83]) qui permettent de vérifier si les résultats trouvés sont cohérents.

Une fois la cinétique en régime chimique déterminée, la question de la désactivation du catalyseur se pose. Comme nous l'avons déjà montré dans la première partie de l'étude bibliographique, dans le cas de la déshydratation du glycérol en acroléine, cette désactivation est rapide. Une étude doit donc être réalisée pour comprendre ce phénomène, étudier la cinétique de désactivation et voir quels paramètres influent sur celle-ci.

### III. Détermination de cinétique de désactivation du catalyseur

La désactivation d'un catalyseur est due à différents phénomènes réversibles ou irréversibles [94]. Les trois causes principales de la désactivation catalytique sont les suivantes :

- La formation de dépôt carboné. Les sous-produits de la réaction se déposent progressivement sur la surface du catalyseur en obstruant les sites actifs.
- L'empoisonnement du catalyseur. Le catalyseur est empoisonné par des substances contenues dans les réactifs (parfois en trace infime) qui s'adsorbent sur les sites actifs et diminuent, à long terme, l'activité catalytique.
- La transformation structurelle du catalyseur entraînant une diminution de la phase active.

Les deux premières causes sont potentiellement réversibles, la dernière ne l'est pas.

Dans le cas de la déshydratation du glycérol, il semble que la désactivation soit majoritairement due à un dépôt de coke. La caractérisation du dépôt carboné a été parfois étudiée [66, 76] (par diffractométrie de rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), spectroscopie RAMAN, spectroscopie de photoélectrons X (XPS), oxydation à température programmée (TPO)) mais aucune étude sur la cinétique de formation du dépôt carboné n'a été réalisée. C'est pourquoi il est aussi nécessaire d'étudier la détermination de cinétique de désactivation d'autres catalyseurs. Peu d'études ont été réalisées sur ce phénomène complexe. Pour déterminer la cinétique de désactivation, il faut déjà avoir déterminé et modélisé les cinétiques de réaction. Cependant, il existe dans la littérature deux méthodes de détermination de cinétiques de désactivation selon que le réacteur soit fermé ou ouvert. Dans un réacteur fermé, la masse de dépôt carboné formé en un temps de séjour donné est mesurée. Dans un réacteur ouvert, la chute de la vitesse de réaction des composés au cours du temps est étudiée. Dans la section suivante, nous allons détailler les deux méthodes.

#### III.1. Dans le cas d'un réacteur fermé :

Pour Al-Sabawi et al. [80, 83], la désactivation du catalyseur est représentée par la fonction

$\varphi_{int}$  :

$$\varphi_{int} = \exp(-\lambda X'_{coke}) \quad (2.9)$$

Où :

$\lambda$  est le paramètre de désactivation,

$X'_{\text{coke}}$  est la masse de dépôt carboné produit par masse de réactif introduit dans le réacteur.

La vitesse de formation des produits (et de consommation des réactifs) est ainsi calculée en prenant en compte ce paramètre de désactivation. Plus il y a de dépôt carboné, moins les réactions sont rapides. La vitesse de formation des produits s'écrit sous la forme suivante :

$$r_i = \frac{dn_i}{dt} = \eta \varphi_{\text{int}} f(T, \Sigma C_j) \quad (2.10)$$

Où :

$r_i$  est la vitesse de formation du produit  $i$ ,

$n_i$  est la quantité de matière en mole du composé  $i$ ,

$\eta$  est le paramètre de diffusion interne,

$f$  est une fonction qui dépend de la température et des concentrations des différents composés chimiques.

Les conditions opératoires pour déterminer la fonction  $\varphi_{\text{int}}$  sont les mêmes que pour la détermination des cinétiques de formation des produits (voir tableau 2.2).

Dans le cas du craquage catalytique du méthylcyclohexane [80], le modèle cinétique ne prend pas en compte l'effet du dépôt carboné sur le processus d'adsorption. Atias et al. [95] ont trouvé que les constantes d'adsorption et la surface disponible restent constantes à faibles niveaux de dépôt carboné (les paramètres d'adsorption ne dépendent donc pas de la quantité de dépôt carboné produit). Par ailleurs, d'après une analyse de carbone organique total (TOC),  $\varphi_{\text{int}}$  est considérée comme négligeable pour cette étude car la formation de carbone est très faible (dans les pires conditions, le dépôt carboné est de l'ordre de 0,29 % en masse).

Dans le cas du craquage du gasoil [83], la formation de dépôt carboné est considérée comme une réaction parallèle aux autres (voir figure 2.2).

Ce modèle ne considère pas que les produits secondaires puissent former du dépôt carboné car les constantes cinétiques pour ces étapes sont beaucoup plus faibles que les constantes cinétiques des produits primaires. La résolution de la fonction  $\varphi_{\text{int}}$  s'effectue en même temps que la détermination des cinétiques de formation des produits.

### III.2. Dans le cas d'un réacteur ouvert :

L'activité  $a$  est définie par [84, 91, 96] :

$$a(t) = \frac{r_i(t)}{(r_i)_0} \quad (2.11)$$

où :  $r_i$  est la vitesse de formation du composé  $i$  à un instant  $t$ ,

$(r_i)_0$  est la vitesse de formation du composé  $i$  à  $t=0$ .

La désactivation dépend du vieillissement du catalyseur qui lui-même dépend de sa place au sein du réacteur. En effet, la désactivation dépend de la concentration du milieu. Dans un réacteur à lit fixe, on peut considérer que la composition du milieu varie seulement selon l'axe longitudinal [84].

Parmi les travaux rapportés dans la littérature pour l'étude de la cinétique de désactivation en réacteur ouvert, il existe les travaux de Gayubo et al. [84] sur la transformation du bioéthanol en oléfines, les travaux de Abbas et al. [91] sur la décomposition du méthane, ceux de Sapre [97] sur la conversion du méthanol et du diméthyle éther et ceux de Meyer et al. [96] sur l'hydrogénation de l'anhydride maléique. Les conditions opératoires des quatre exemples de détermination d'une cinétique de désactivation dans le cas d'un réacteur ouvert sont répertoriées dans le tableau 2.5.

Tableau 2.5 : Conditions opératoires pour la détermination de cinétiques de désactivation en réacteur ouvert.

Réaction	Catalyseur	Tailles des particules de catalyseur ( $\mu\text{m}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temps caractéristique	Conversion	Réf
Transformation du bioéthanol en oléfines	1% Ni/ HZSM - 5	300 à 630	400 - 500	Temps de contact jusqu'à $1,52 \text{ ghg}^{-1}$	Jusqu'à 100%	[84]
Décomposition thermocatalytique du méthane	Charbon actif	287	775 - 850	Temps de séjour de 2 à 12,2s	24 - 69%	[91]
Conversion du méthanol et du diméthyle éther en hydrocarbures	ZSM - 5	Inconnue	293 - 371	Temps de séjour de 120s à 1h20	10 - 75%	[97]
Hydrogénation de l'anhydride maléique	Cu/SiO <sub>2</sub>	350 à 420	170 - 220	Deux temps de contact : 11,9 et 23,8 $\text{ghmol}^{-1}$	10 - 100%	[96]



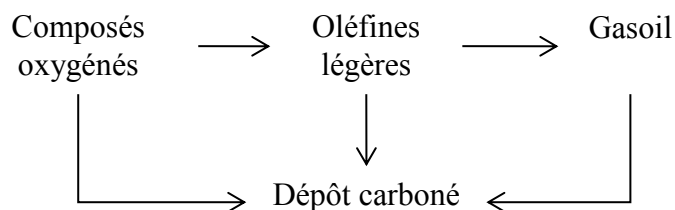


Figure 2.4 : Mécanisme réactionnel envisagé [97].

Dans ce cas, la formation de dépôt carboné est prise comme un mécanisme réactionnel parallèle : le dépôt carboné vient des réactifs et des produits. Nous verrons plus loin que Al-Sabawi et al. [83] ont modélisé la formation de dépôt carboné de la même manière.

Pour Meyer et al. [96] qui étudient l'hydrogénation de l'acide maléique sur Cu/SiO<sub>2</sub>, la désactivation dépend de la conversion des réactifs (acide maléique et hydrogène). La formulation de la vitesse de désactivation est très intéressante car elle prend en compte la réversibilité de la désactivation au cours de la réaction. En effet, une analyse TPO (Oxydation à Température Programmée) a révélé que la régénération sous hydrogène enlève une partie du dépôt carboné. Les auteurs ont donc conclu que l'hydrogène, réactif en excès, régénère le catalyseur en enlevant une partie du dépôt carboné lors de la réaction. Il y a donc une régénération du catalyseur en même temps que sa désactivation au cours de la réaction. La désactivation peut donc être considérée comme en partie réversible. Meyer et al. [96] ont donc modélisé la cinétique de désactivation en prenant en compte la régénération partielle du catalyseur.

Les différentes équations de désactivation utilisées par les auteurs sont répertoriées dans le tableau 2.6 ci-dessous :



Tableau 2.6 : Expressions de la désactivation.

Réaction	Equation de désactivation	Références
Transformation du bioéthanol en oléfines	$-\frac{da}{dt} = f(T, x_i) a^{n_d} = \left( \sum k_{di} x_i \right) \theta_d(x_{eau}) a^{n_d} \quad (2.12)$	Gayubo et al. [84]
Décomposition thermocatalytique du méthane	$-\frac{da}{dt} = k_d t_s^m a^{n_d} = k_{d0} e^{-E_d/RT} t_s^m a^{n_d} \quad (2.13)$	Abbas et al. [91]
Conversion du méthanol et du diméthyle éther en hydrocarbures	$-\frac{da}{dt} = k_d f(X_i) a^{n_d} = k_{d0} e^{-E_d/RT} f(X_i) a^{n_d} = k_d' a^{n_d} \quad (2.14)$	Sapre [97]
Hydrogénation de l'anhydride maléique	$\frac{da}{dt} = \Psi_r \cdot a - \Psi_r \cdot a^{d_m} - \Psi_d \cdot a^{n_d} \quad (2.15)$	Meyer et al. [96]

### III.2.2. Résolution des équations de désactivation

Selon les auteurs, la méthode pour résoudre leur équation de désactivation n'est pas la même : Pour Gayubo et al. [84], une fois les paramètres cinétiques déterminés, il est possible de calculer les paramètres de désactivation. Pour cela :

- Ils proposent plusieurs modèles de cinétiques de désactivation avec différents termes au niveau des concentrations,
- Ils résolvent chacun des modèles et calculent les différents paramètres cinétiques,
- Ils choisissent le modèle qui correspond au mieux aux données expérimentales (ici 405 points expérimentaux sont pris pour résoudre les modèles).

Dans le cas présent, le modèle qui correspond le mieux pour la désactivation dépend de la concentration en eau et de la concentration en éthylène. Les produits n'interviennent pas dans la cinétique. La température et le temps de séjour influent aussi sur la désactivation. L'ordre d'influence est : eau >> température > temps de séjour.

Abbas et al. [91], s'intéressent préalablement à la cinétique apparente de la décomposition thermo-catalytique du méthane.

L'activité est alors calculée de deux manières différentes :

- Par l'équation (2.11) où :

$$r_{CH_4} = kC_{CH_4}^2 = 25650000e^{-19600/T}C_{CH_4}^2$$

- En résolvant l'équation (2.13) du tableau précédent :

La méthode pour résoudre cette équation est la même que pour résoudre une équation de cinétique de réaction. Différentes formes d'équations sont testées avec des ordres différents puis celle qui correspond le mieux aux données expérimentales est gardée.

Le temps de séjour  $t_s$  et la température  $T$  restent tout d'abord constants afin de déterminer  $n_d$ .

Pour déterminer  $m$  et  $k_d$ , on trace  $a^{n_d}$  en fonction du temps pour plusieurs valeurs de  $t_s$ , de débit de réactif et de masse de catalyseur. Différentes formes d'équations sont alors testées pour déterminer  $t_s$  et  $k_d$ , pour correspondre au mieux aux données expérimentales.

Pour mesurer la cinétique de désactivation, Sapre [97] cherche à avoir un environnement réactionnel uniforme et constant au cours du temps. La conversion des réactifs est maintenue constante ainsi que la concentration des produits, la vitesse de formation des produits et la vitesse de désactivation. Pour cela, au cours du temps de l'expérience, il faut augmenter le temps de séjour (ou diminuer le débit en entrée) afin de compenser la désactivation du catalyseur. (Méthode utilisée par Levenspiel en 1979 ou encore Peterson et Pacheco en 1984.)

La vitesse de désactivation est ainsi directement reliée à la variation du temps de séjour.

En revanche, si plus d'une équation stœchiométrique est impliquée dans le système réactionnel, la diminution du débit n'implique pas nécessairement une composition constante du milieu réactionnel. Cette expérience n'est alors pas réalisable. Dans ce travail [97], les variations spatiales sont négligées pour l'étude de désactivation.

Comme la vitesse de désactivation est liée directement au temps de séjour, il existe une relation entre ces deux grandeurs :

$$\left\{ \frac{1}{t_s} = \left| \frac{k}{I} \right| \exp(-k_d \cdot t) \right. \quad \text{si } n_d = 1 \quad (2.16)$$

$$\left. \frac{1}{t_s} = \left| \frac{k}{I} \right| \cdot |1 + (n_d - 1)k_d \cdot t|^{1/n_d} \quad \text{si } n_d \neq 1 \quad (2.17)$$

$$\text{Où } I = \int_0^{X_d^f} \frac{dX_i}{h(X_i)} \quad (2.18)$$

Ces relations dépendent du paramètre  $k$ , constante de vitesse de la réaction apparente.

Grâce à ces équations, il est possible de déterminer l'ordre de désactivation en testant différents ordres possibles et en comparant les résultats obtenus avec les valeurs expérimentales (prises à trois températures différentes et à conversion constante : dans le cas présent, la conversion est à 50%). Une fois l'ordre de désactivation déterminé, grâce aux données expérimentales à température constante, il est possible de déterminer la constante apparente  $k$  de la réaction et la forme de  $h(X_i)$  ainsi que la constante de désactivation  $k_d'$  à l'aide des relations (2.17) et (2.18). La constante de réaction  $k$  et la constante de désactivation  $k_d'$  sont ensuite déterminées à différentes températures. Grâce à la loi d'Arrhenius, il est alors possible d'obtenir une relation entre  $k$  et la température. Une loi similaire permet d'avoir une relation entre  $k_d'$  et la température.

Pour Meyer et al. [97], la désactivation et la régénération du catalyseur Cu/SiO<sub>2</sub> sont étudiées dans le cas de l'hydrogénation de l'anhydride maléique. L'équation (2.15) qui décrit la désactivation prend en compte le fait qu'une partie de cette désactivation est réversible. Pour résoudre cette équation, différents ordres ont été testés. Pour déterminer quels sont les meilleurs ordres, la somme des résidus au carré a été calculée. Plus elle est faible, plus l'ordre déterminé est correct.

En conclusion, pour déterminer la cinétique de désactivation dans le cas d'un réacteur ouvert, la méthodologie à suivre est la suivante :

- Déterminer quels paramètres influent sur la désactivation (exemple : température, débit, concentrations),
- Etablir un ou plusieurs modèles cinétiques de désactivation,
- Résoudre chacun des modèles et déterminer les paramètres cinétiques associés,
- Choisir le modèle qui vérifie le mieux les résultats expérimentaux.

Une fois le catalyseur désactivé, il est nécessaire de le régénérer pour qu'il retrouve son activité initiale. En effet, la rentabilité économique d'un procédé chimique utilisant un

catalyseur est basée essentiellement sur la durée de vie de ce dernier. Pour comprendre l'étape de régénération, il est possible de déterminer une cinétique de régénération. La section suivante montrera comment déterminer une telle cinétique de régénération.

## **IV. Détermination des cinétiques de régénération**

La régénération de catalyseurs usagés est un processus qui permet de retrouver au moins partiellement voir totalement, l'activité catalytique initiale ; c'est-à-dire quand le catalyseur est neuf. Cette étape se réalise en général par traitement du dépôt carboné (coke) avec un gaz tel que l'oxygène, l'air, l'hydrogène, la vapeur d'eau, le monoxyde de carbone... La régénération par oxydation est la méthode la plus communément utilisée, impliquant la combustion du dépôt carboné par un agent oxydant.

Avant d'effectuer une étape de régénération de catalyseur, il est nécessaire d'effectuer un balayage sous gaz inerte à la température de régénération pour enlever le dépôt carboné volatile dont la combustion est incontrôlable lors de la régénération. Il s'agit de désorber les produits qui sont restés physisorbés sur le catalyseur [98, 99, 100].

La régénération de catalyseur est très peu étudiée dans la littérature car c'est un processus difficilement reproductible. Sont en cause, la distribution hétérogène du dépôt carboné sur le catalyseur, sa non-uniformité le long du lit catalytique et sa grande sensibilité par rapport au temps de réaction et aux conditions expérimentales [99, 100]. Cette sensibilité est due au ratio H/C du dépôt carboné qui dépend des conditions réactionnelles. Plus ce ratio est élevé, plus il est instable. Cette instabilité affecte la reproductibilité des cinétiques. Pour remédier à cela, un prétraitement est nécessaire avant d'effectuer l'étape de régénération [98-100]. Ce prétraitement sert à faire réagir le dépôt carboné fortement hydrogéné (instable). L'effet obtenu est un ratio H/C plus faible du dépôt carboné et une meilleure stabilité. Par ailleurs, il permet de réduire l'exothermicité de la réaction de combustion (régénération) et par conséquent le frittage du catalyseur qui est un processus physique conduisant à la réduction de l'aire active du catalyseur et donc à sa désactivation.

Cette étape est extrêmement importante d'un point de vue industriel car elle permet un meilleur contrôle de la régénération, une température maximale plus basse (limitant le frittage

du catalyseur) et un processus de régénération (prétraitement + régénération) plus rapide. Le catalyseur subit ainsi un vieillissement thermique moins important.

Dans la littérature, quelques études de cinétiques de régénération ont été effectuées, dont quelques exemples sont présentés dans le tableau 2.7 suivant :

Tableau 2.7 : Etudes de cinétique de régénération.

Réaction	Catalyseur	Références
Déshydrogénation du butène	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Royo et al. [99]
Transformation du méthanol en hydrocarbures	HZSM - 5	Ortega et al. [100]
Piégeage des NO <sub>x</sub>	Catalyseur contenant Pt, Rh, Ba et O	Olsson et al. [101]
Synthèse du diméthyle éther	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sierra et al. [98]
Hydrogénation de l'anhydride maléique	Cu/SiO <sub>2</sub>	Meyer et al. [96]

Dans ces exemples, le réacteur à lit fixe est privilégié pour étudier les cinétiques de régénération [96, 98, 99, 100]. Pourtant, le dépôt carboné est ainsi non-uniforme au sein du lit catalytique [99, 100] et varie selon l'axe longitudinal du lit catalytique. C'est pourquoi Royo et al. [99] étudient la cinétique de régénération sur un catalyseur en s'assurant que la concentration en dépôt carboné est identique tout au long du lit.

La détermination des cinétiques de régénération est abordée de différentes manières : Olsson et al. [101] effectuent la réaction toujours dans les mêmes conditions et seules les conditions opératoires de la régénération sont modifiées. La température, les débits de gaz en entrée ainsi que leurs concentrations sont modifiés. Sierra et al. [98] et Meyer et al. [96] varient les conditions expérimentales de la réaction pour avoir différentes quantités de dépôt carboné et calculent les cinétiques de régénération en fonction de la quantité de celui-ci. Dans ce cas-là, les conditions opératoires de la régénération sont invariables. Les paramètres cinétiques de régénération déterminés varient en fonction des conditions expérimentales de réaction. Ortega et al. [100] et Royo et al. [99] étudient la cinétique de régénération dans le cas de différents prétraitements et différentes conditions opératoires de régénération. La température, la durée du traitement, les débits de gaz en entrée ainsi que leurs concentrations sont modifiés. Les

paramètres cinétiques déterminés varient en fonction des conditions expérimentales de régénération.

Les cinétiques de régénération sont toujours établies en fonction des concentrations des gaz de réactions [96, 98, 100, 101] et souvent en fonction de la quantité de carbone [98, 100]. La cinétique est souvent considérée d'ordre un par rapport au gaz de régénération [98, 100, 101] et d'ordre un par rapport à la concentration en dépôt carboné. C'est un modèle fréquemment utilisé dans le cas d'un dépôt carboné homogène [100] (et donc prétraité).

Par exemple :

$$-\frac{dC_1}{dt} = k_1 P_{O_2} C_1 \quad (2.19)$$

Où  $O_2$  est le gaz de régénération et  $C_1$  la concentration en dépôt carboné.

Pour certains types de catalyseur, il n'y a pas une seule cinétique de régénération mais plusieurs. Par exemple, dans le cas d'un catalyseur métallique supporté [98], il est fréquent qu'une partie du dépôt carboné se forme sur les sites métalliques et l'autre sur le support (sites acides dans le cas de la synthèse du diméthyle éther [98]). Le dépôt carboné situé sur les sites métalliques s'enlève à plus basse température que celui déposé sur le support [100]. Il est donc nécessaire d'avoir deux équations cinétiques de régénération pour décrire la régénération des deux fractions de dépôt carboné.

Outre la détermination des cinétiques, ce qui importe est de trouver une régénération efficace et qui n'abîme pas le catalyseur par frittage. Pour cela, il existe une technique utilisée par Sierra et al. [98] qui consiste à effectuer dix cycles de réaction-régénération et voir si le catalyseur perd en activité à chacun de ces cycles. Les variables opératoires sont la température de réaction (plus elle est élevée, plus il y a risque de frittage du catalyseur), la température de régénération et le gaz de régénération utilisé. Selon le gaz employé (dioxygène, air, dioxyde de carbone, protoxyde d'azote...), les résultats peuvent être très différents. Lorsque la régénération est précédée d'un prétraitement, il est possible d'utiliser une technique permettant de trouver le meilleur prétraitement. Cette technique (employée par Royo et al. [99]) consiste à utiliser un outil (une fonction) permettant de calculer le vieillissement thermique du catalyseur pour chaque traitement testé (prétraitement et régénération). Il est nommé l'index de vieillissement thermique et prend en compte la

température du lit catalytique et le temps qui sont deux paramètres influant le vieillissement thermique du catalyseur. Cet index est calculé pour une régénération sans prétraitement (qui sert de référence) puis pour différents prétraitements. Les paramètres variables sont le gaz de prétraitement utilisé ainsi que sa concentration, la température, le débit d'entrée total, et la durée de prétraitement. Dans le cas de la déshydrogénation du butène [99], il a pu être remarqué que certains prétraitements permettent de moins endommager le catalyseur que dans le cas où il n'y en a pas.

En conclusion, pour déterminer une cinétique de régénération :

- Il faut connaître les caractéristiques du catalyseur (s'il est supporté, il se peut qu'il y ait deux cinétiques de régénération),
- Déterminer quels paramètres influent sur la cinétique,
- Etablir un modèle cinétique et vérifier sa validité grâce aux données expérimentales.

## **V. Conclusion**

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer les cinétiques de réactions chimiques selon la rapidité de celles-ci. Si les réactions sont lentes, il est nécessaire d'utiliser un réacteur fermé et étudier l'évolution des concentrations au cours du temps ; si elles sont rapides, l'emploi d'un réacteur ouvert est recommandé pour étudier la conversion en fonction du temps de passage. La première étape consiste à déterminer le mécanisme réactionnel de cette réaction ainsi que les cinétiques associées. Un test à blanc (réaction sans catalyseur) doit en premier lieu être effectué pour voir s'il existe une réaction thermique. Ensuite, il faut trouver la plage des conditions opératoires où il n'y a pas de limitation diffusionnelle. A partir des données connues, un mécanisme réactionnel doit être établi en ne prenant en compte que les produits principaux et le modèle cinétique associé doit être résolu en utilisant un programme informatique.

En ce qui concerne la détermination des cinétiques de désactivation, la méthode utilisée n'est pas la même si le réacteur utilisé est fermé ou bien ouvert : lorsque le réacteur est fermé, la masse de dépôt carboné formé en un temps de séjour donné est mesurée ; lorsque le réacteur est ouvert, la chute de la vitesse de réaction des composés au cours du temps est étudiée. Des analyses d'oxydation à température programmée (TPO) ou de spectroscopie infrarouge à

transformée de Fourier (IRTF) sont souvent réalisées afin de caractériser la nature du dépôt carboné. La détermination des paramètres qui influent sur la vitesse de désactivation est ensuite réalisée (température, temps de séjour, conversion, eau, concentration des espèces dans le milieu...). Si la réaction se déroule sous oxygène, il faut vérifier s'il y a une régénération partielle du catalyseur en même temps que sa désactivation. Si ce phénomène existe, il faut le prendre en compte dans l'établissement de la cinétique de désactivation. Ensuite, des modèles cinétiques de désactivation peuvent être testés afin de déterminer le plus fiable à l'aide d'un critère d'optimisation.

Pour l'étude de la cinétique de régénération, elle est souvent réalisée en réacteur ouvert à lit fixe. La cinétique est toujours établie en fonction des concentrations des gaz de régénération et de la quantité de dépôt de carbone. Les analyses TPO effectuées pour la désactivation peuvent être utilisées afin de voir s'il existe une ou plusieurs cinétiques de régénération. Il est en général, préférable d'étudier la cinétique de régénération sur un lit homogène en dépôt de carbone, ce qui implique de bien connaître la formation du dépôt de carbone. Le catalyseur usagé doit subir un prétraitement pour enlever les produits physisorbés sur le catalyseur et réduire ainsi l'exothermicité lors de la réaction de régénération. A partir du changement des conditions opératoires (gaz, température, débit...) de la régénération et du mécanisme proposé de désactivation, il est possible de déterminer une cinétique de régénération.

A partir de la synthèse présentée dans ce chapitre, nous avons choisi un montage et une méthodologie appropriée pour réaliser notre étude sur la réaction de déshydratation du glycérol en acroléine en phase gazeuse sur un catalyseur solide. Les prochains chapitres montreront que nous avons dû développer une méthodologie particulière pour déterminer les cinétiques à cause des caractéristiques propres de notre catalyseur. En effet, comme nous l'expliquerons en détail, la rapide désactivation du catalyseur implique que les lois cinétiques de réaction évoluent continuellement et qu'il est nécessaire de déterminer simultanément l'évolution de la cinétique de réaction et de désactivation.



# **Chapitre 3 : Montage expérimental et méthodes analytiques**



## **I. Choix du dispositif expérimental**

Afin de déterminer un mécanisme réactionnel pour la réaction de déshydratation du glycérol, de modéliser les cinétiques de réaction et de désactivation du catalyseur, un pilote expérimental a été conçu, réalisé et mis au point pour cette étude au laboratoire.

Le montage a été réalisé en utilisant l'expérience d'Arkema au CRRA de Lyon qui utilise actuellement un montage à l'échelle laboratoire pour tester différents catalyseurs pour la réaction de déshydratation du glycérol. Au LRGP, les membres de l'atelier, les membres du service électronique et les membres de l'Equipe de Coordination des Compétences et des Moyens Analytiques (ECCMA), ont participé activement à sa réalisation. Outre l'aspect habituel du choix des matériaux du montage et du dimensionnement des différents équipements qui le composent, la principale difficulté a résidé dans la détermination de la méthode d'analyses. Il fallait trouver les appareils capables de détecter et de quantifier la majorité des produits de la réaction, ceux-ci allant des gaz permanents ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ) aux gaz condensables  $C_1$ - $C_6$ . Pour réaliser ce choix, plusieurs critères ont été pris en compte : praticité, sécurité, innovation, nombre de points de mesures par unité de temps et précision de l'information sur la mesure.

Tous les choix effectués pour le montage et sa mise au point sont détaillés en annexe 1.

## **II. Dispositif expérimental**

La figure 3.1 est une représentation du dispositif expérimental final.

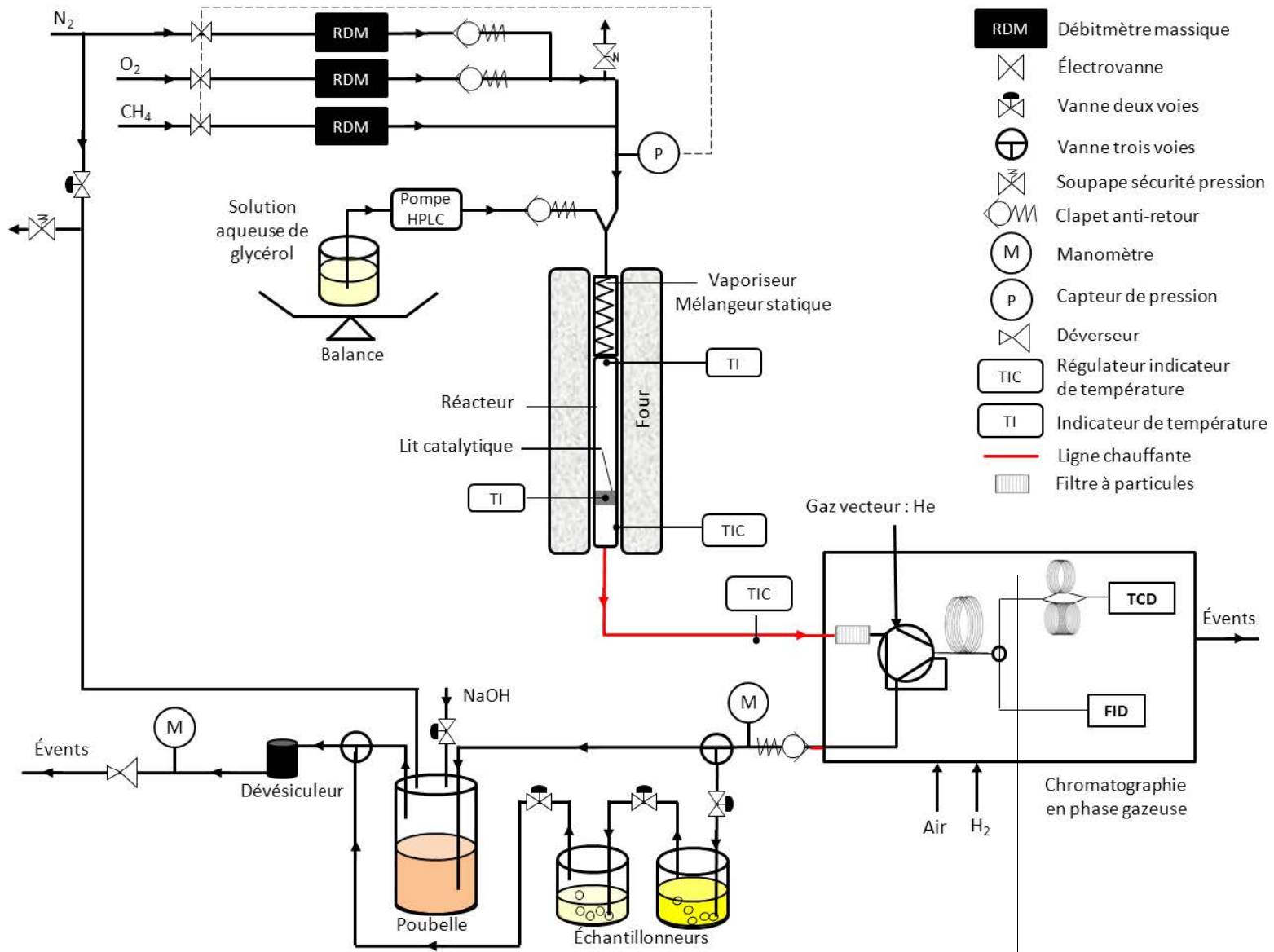


Figure 3.1 : Schéma du montage expérimental.

Le montage est principalement conçu en acier inoxydable afin de résister aux conditions de pression (3 bar abs.) et aux conditions de température (380 °C) tout en étant inerte aux produits de la réaction. Seules quelques tubulures au niveau des échantillonneurs sont en téflon pour une meilleure maniabilité et flexibilité des pièges.

Les débits d'azote, d'oxygène et de méthane sont fixés et contrôlés à l'aide de débitmètres massiques (Bronkhorst). La solution aqueuse de glycérol est amenée à l'aide d'une pompe HPLC (Jasco PU – 2 080) en entrée de vaporiseur (L = 10 cm,  $\varnothing$  = 1 cm). Celui-ci sert à gazéifier la solution aqueuse de glycérol, à préchauffer et à mélanger les réactifs avant leur entrée dans le réacteur. Deux résistances chauffantes servent à chauffer indépendamment le vaporiseur et le réacteur.

Les gaz préchauffés entrent ensuite dans le réacteur (L = 12 cm,  $\varnothing$  = 1 cm) où ils réagissent sur des particules de catalyseur solide placées sur un fritté inox de porosité 95  $\mu\text{m}$ . Trois thermocouples sont placés à 1 cm d'intervalle pour mesurer précisément la température interne du réacteur et notamment celle du lit catalytique (voir annexe 1). Le premier thermocouple est placé à 3 mm du fritté. Un autre thermocouple est placé en sortie de vaporiseur pour connaître la température des gaz en entrée de réacteur. Les produits sont ensuite envoyés via une ligne chauffante vers une chromatographie gazeuse Agilent GC 7890A (détaillée au paragraphe suivant) en ligne chargée de les analyser. En sortie de chromatographie gazeuse, une vanne trois voies oriente les gaz issus de la réaction soit vers le mode prélèvement, c'est-à-dire vers les pièges, soit vers le récipient poubelle. La poubelle est à pH = 14 afin de polymériser l'acroléine et de supprimer sa volatilité et sa toxicité. Les deux pièges servent à obtenir des échantillons pour analyser par chromatographie liquide (Shimadzu) et par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (Shimadzu), les produits de la réaction. Ils sont montés en série et sont refroidis à l'aide d'un bac à glace. Ils contiennent de l'eau et quelques milligrammes d'hydroquinone, stabilisateur de l'acroléine. Un seul piège ne suffit pas à condenser tous les condensables, en particulier l'acroléine : les traces de produits dans le second piège sont de l'ordre de 1 % par rapport au premier piège. En sortie du système, un déverseur précédé d'un dévésiculeur contrôle la pression de réaction. Le dévésiculeur a pour rôle de protéger le déverseur des éventuels condensables restants.

La figure 3.2, représente la photo du montage :

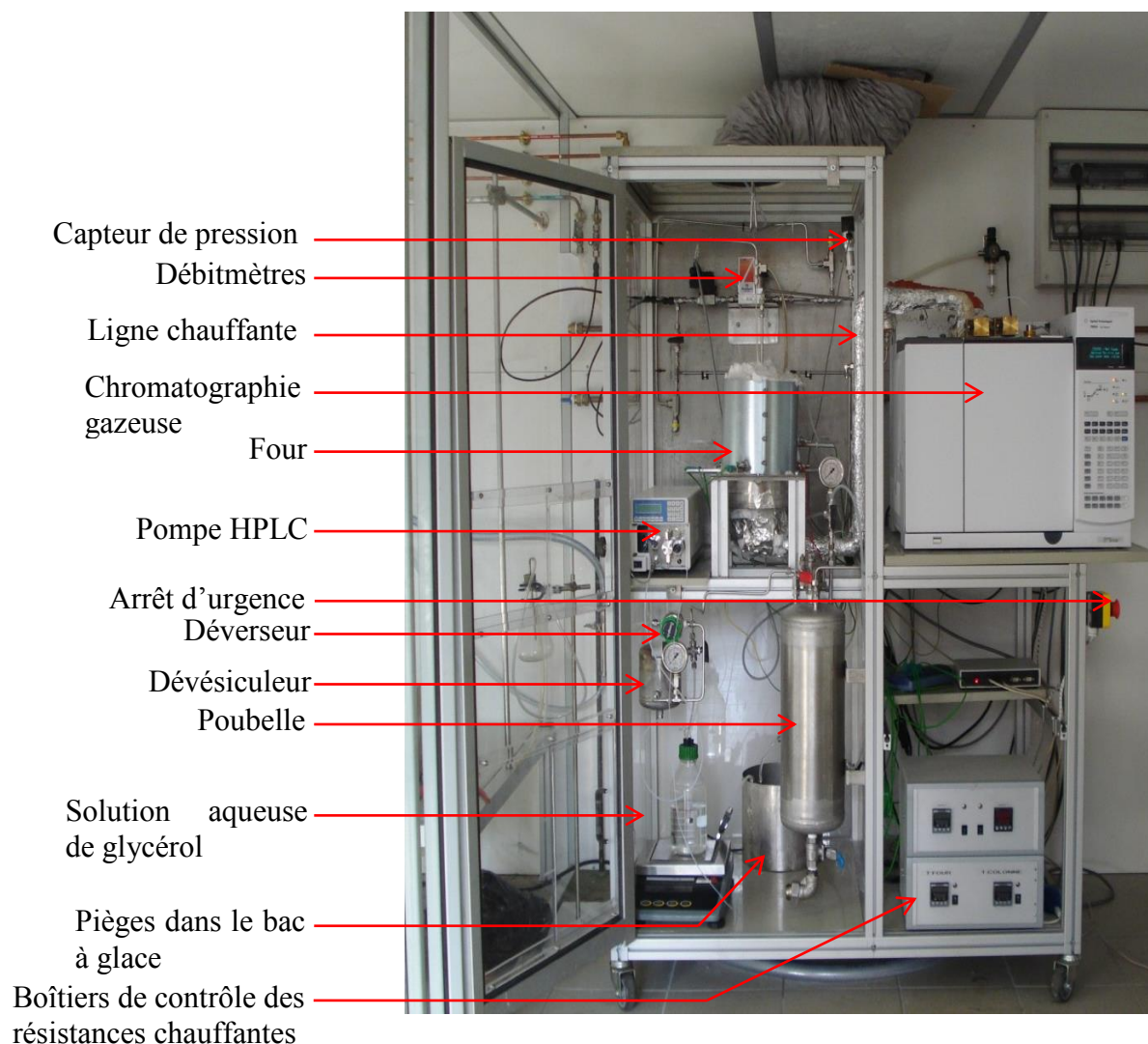


Figure 3.2 : Photo du montage.

La dangerosité du montage liée à la manipulation de produits dangereux (toxiques comme l'acroléine et explosifs comme le méthane ou l'hydrogène utilisés pour la chromatographie), nous a amenés à prendre les mesures de sécurité nécessaires afin d'éviter tout danger. Par ailleurs, dans le cadre de nos expériences, l'installation doit pouvoir fonctionner de nuit, sans présence humaine, soit dans le cas d'une manipulation longue (supérieure à 24 h) soit dans le cas d'une régénération du catalyseur. Afin de sécuriser l'installation, nous avons monté un dossier sécurité disponible en annexe 2, comprenant les arbres de défaillances du système ainsi que les diagrammes de fonctionnement de l'installation générale et des différents

équipements. Une demande d'autorisation de manipulation de nuit sans présence humaine a été validée par le Directeur du Laboratoire et le Directeur de l'ENSIC. Ce dossier sécurité nous a permis de mettre en place les dispositifs de sécurité nécessaires à l'installation de départ afin d'éviter le plus de risques possibles.

Les trois risques possibles identifiés sur notre installation sont :

- Le risque d'incendie,
- Le risque de dépassement de la valeur limite d'exposition de l'acroléine dans la pièce,
- Le risque de rupture des canalisations du montage due à une surpression du montage.

Pour limiter au mieux ces risques, nous avons ajouté des capteurs de CO et d'O<sub>2</sub> au niveau de l'installation, et une sécurité au niveau des résistances chauffantes en cas de surchauffe. Dès lors que le capteur de CO ou d'O<sub>2</sub> dépasse le seuil choisi ou bien qu'une résistance chauffante est en surchauffe, l'installation entière se coupe automatiquement. Pour éviter une surpression du montage, un capteur de pression permet de couper les électrovannes en amont des débitmètres si la pression absolue dépasse 4 bar. La pompe possède aussi un arrêt d'urgence en cas de dépassement de la pression maximum de consigne. Deux soupapes de sécurité tarées à 4,2 bar de pression absolue sont placées en plus sur le montage, en aval des débitmètres et sur la poubelle, pour éviter toute surpression du système en cas de défaillance du capteur.

Par ailleurs, une fiche de sécurité pilote est présente au niveau du pilote pour que chacun puisse couper l'installation en cours, en cas de problème, grâce à un coup de poing d'arrêt d'urgence placé au niveau du montage et facile d'accès.

### **III. Méthodes analytiques**

L'annexe 1 explique comment a été effectué le choix des méthodes et des appareils d'analyse en se basant sur les produits chimiques qu'Arkema souhaitait analyser. Ces produits sont détaillés plus précisément dans le chapitre 4.

#### **III.1.1. Chromatographie gazeuse en ligne**

La chromatographie gazeuse (GC) a été conçue de façon spécifique pour analyser en ligne sur un seul et même échantillon les produits condensables de la réaction et les gaz permanents (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO).

Pour répondre à ce critère, elle comporte deux détecteurs : un détecteur à conductivité thermique (TCD) pour les gaz permanents et un détecteur à ionisation de flammes (FID) pour les gaz condensables. Elle contient également trois colonnes de séparation (figure 3.3) : une HP-innowax (1  $\mu\text{m}$  de film, 30 m de longueur et 0,53 mm de diamètre) pour séparer les gaz permanents des produits condensables ainsi que les produits condensables entre eux, une GS-Q (30 m de longueur et 0,53 mm de diamètre) pour séparer le  $\text{CO}_2$  des autres gaz permanents et une MS5A (50  $\mu\text{m}$  de film, 30 m de longueur et 0,53 mm de diamètre) pour séparer les autres gaz permanents. Ce système complexe comporte aussi trois vannes six voies pneumatiques. La première est utilisée comme une vanne d'injection en envoyant les échantillons dans la GC (en position « on »). La deuxième vanne est utilisée pour orienter au départ les gaz permanents vers les colonnes reliées au détecteur TCD (position « off »), puis une fois ceux-ci passés, la vanne oriente les gaz condensables vers le FID (position « on »). La troisième vanne est utilisée pour séparer les gaz permanents entre eux : la GS-Q retient bien le  $\text{CO}_2$  mais pas les autres gaz :  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , qui sont envoyés sur la MS5A où ils sont séparés. Le  $\text{CO}_2$  ne doit pas passer par la MS5A car il y serait piégé aux températures de colonnes choisies. La vanne passe donc en position « on » quand le  $\text{CO}_2$  est encore dans la GS-Q et les autres gaz permanents sont déjà dans la MS5A. Le  $\text{CO}_2$  est alors envoyé directement au TCD tandis que les autres gaz repassent par la MS5A avant d'y être envoyés.

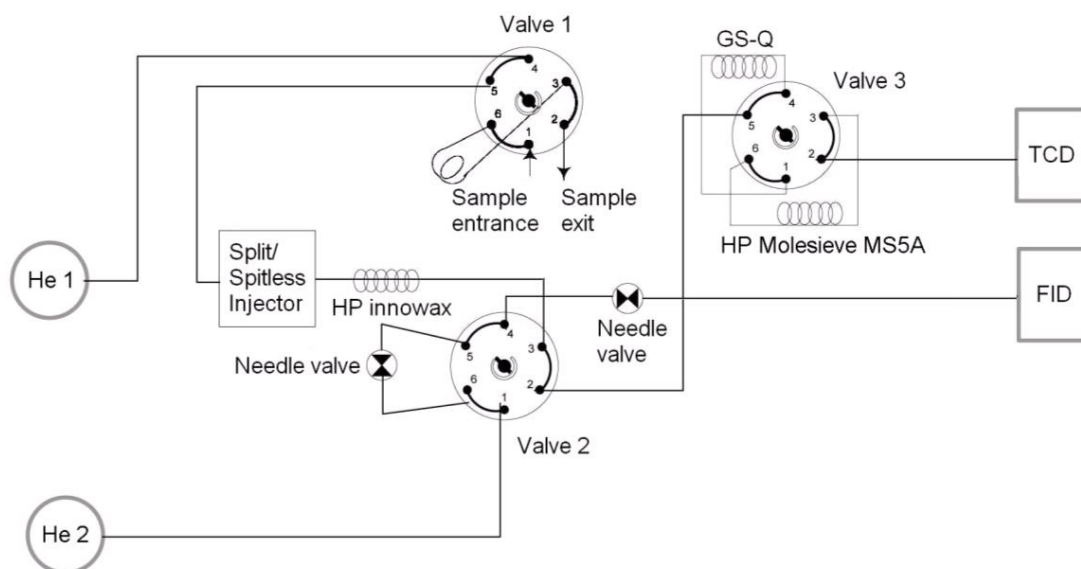


Figure 3.3 : Principe de la chromatographie gazeuse en ligne. Les vannes sont toutes en position « off ».



La quantification de la plupart des produits a été réalisée par trois méthodes différentes : l'étalonnage externe, l'étalonnage interne à l'azote et l'étalonnage interne au méthane. Le dosage par étalonnage interne repose sur l'ajout en quantité parfaitement connue et unique, dans toutes les solutions étalon et tous les échantillons, d'une molécule qui sert de référence durant les phases de l'analyse (ici l'azote ou le méthane). Le dosage, plutôt que d'être fait de façon absolue à partir d'une droite d'étalonnage de l'analyse cible (étalonnage externe), se fait de façon relative par rapport à cette molécule de référence, appelée étalon interne. Ces trois étalonnages présentent leurs avantages et leurs inconvénients qui sont détaillés en annexe 1.

Pour l'hydroxypropanal, composé non disponible dans le commerce, l'étalonnage ne peut être réalisé que par la méthode du nombre de carbones effectifs (ECN) : pour chaque composé  $i$ , il est possible de déterminer un coefficient de réponse  $C_{r,i}$  qui est calculé en attribuant une valeur numérique  $ECN_i$  à chaque atome de la molécule ; cette valeur dépend de l'environnement chimique immédiat et de la fonction de l'atome. Cette méthode consiste à utiliser un composé déjà étalonné dont la structure chimique est proche du composé à étalonner. Le coefficient de réponse du composé  $i$  est alors déterminé par l'équation suivante :

$$C_{r,i} = \frac{ECN_i}{ECN_{ref}} \cdot C_{r,ref} \quad (3.1)$$

L'hydroxyacétone a été prise comme composé de référence pour étalonner l'hydroxypropanal. Cette méthode a aussi été utilisée pour la 2,3-butanedione où l'acétone servait de référence.

La méthode d'analyse chromatographique est définie ci-dessous :

Le gaz vecteur utilisé est l'hélium. Le débit de l'hélium 1 est choisi à 13,5 mL/min et le débit de l'hélium 2 est choisi à 11 mL/min. L'injecteur est en mode split égale à 24. Les températures des détecteurs et de l'injecteur sont de 280 °C, les vannes sont chauffées à 310 °C. Le tableau 3.1 ci-dessous décrit le gradient de température du four et les positions des vannes six voies au cours du temps d'une analyse.

Tableau 3.1 : Méthode d'analyse chromatographique pour la chromatographie gazeuse.

<b>Temps (min)</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>3,9</b>	<b>5,07</b>	<b>6</b>	<b>16</b>	<b>23,33</b>	<b>35,33</b>
T (°C) du four	40	40	40	40	40	40	120	230	230
Position vanne 1	off	on	off	off	off	off	off	off	off
Position vanne 2	off	off	off	on	on	on	on	on	on
Position vanne 3	off	off	off	off	on	on	on	on	on

Un exemple de chromatogramme du TCD (figure 3.4) est présenté ci-dessous avec les temps de rétention des gaz permanents ainsi qu'un exemple de chromatogramme du FID (figure 3.5) avec les temps de rétention des principaux produits condensables identifiés.

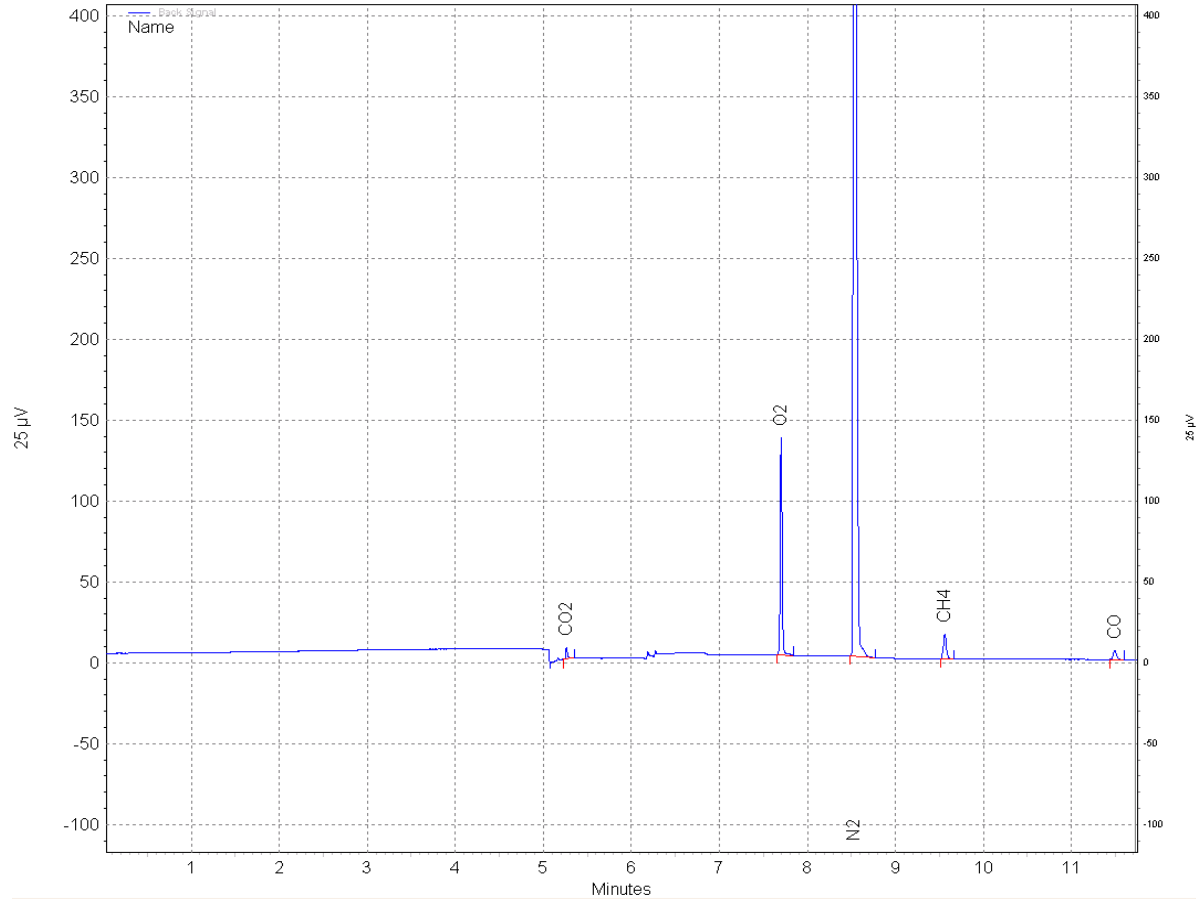


Figure 3.4 : Chromatogramme TCD.

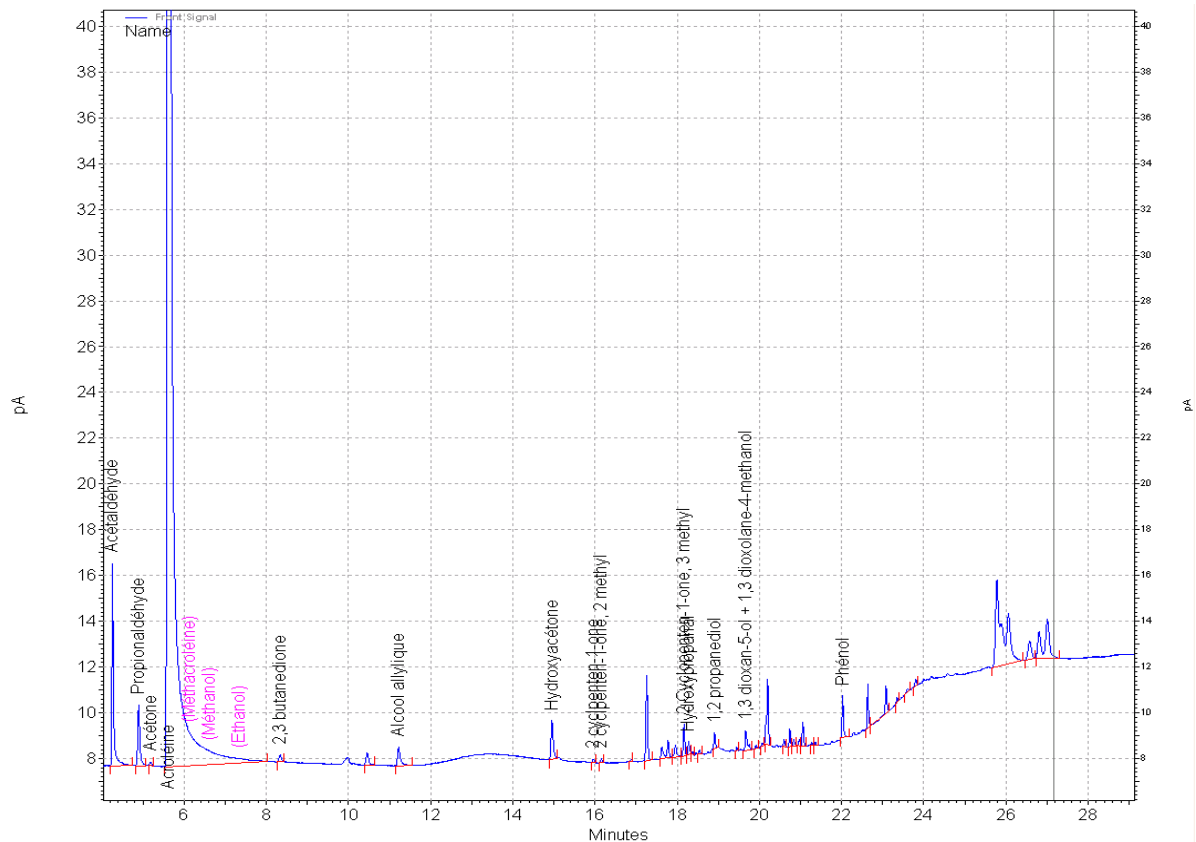


Figure 3.5 : Chromatogramme FID.

### III.1.2. Chromatographie liquide

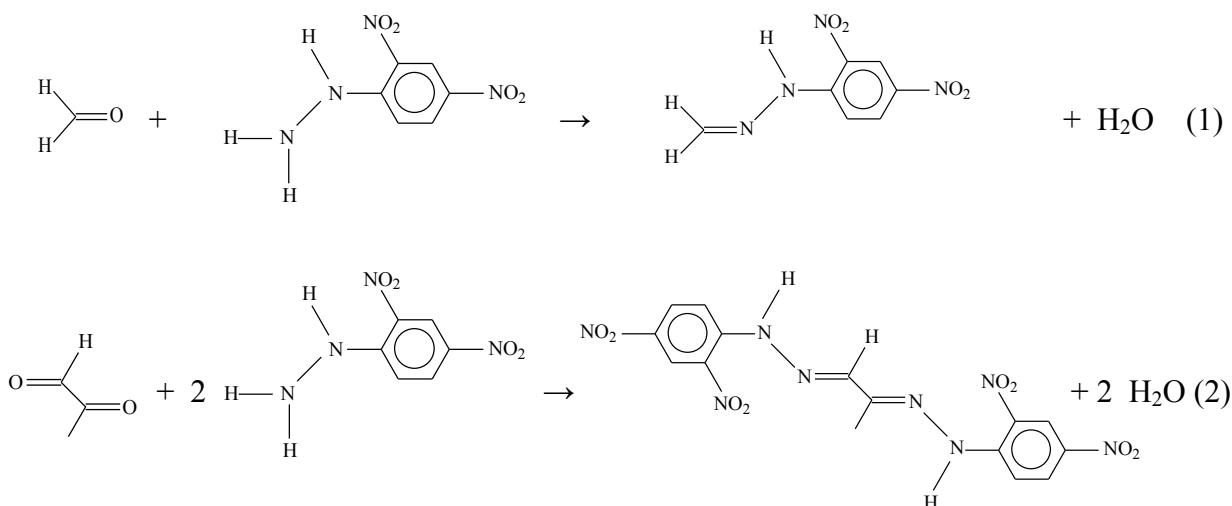
Quelques produits de la réaction ne peuvent être quantifiés voire même identifiés par la GC décrite ci-dessus. Il s'agit de l'acide formique, du 2-oxopropanal et du formaldéhyde. Afin d'identifier ces produits, nous avons utilisé une chromatographie liquide haute performance (HPLC) munie d'un détecteur UV PDA et d'une colonne (Merck) LiChrospher® 60 RP-select B (25 m\*4 mm).

Les pièges placés en aval de la GC sur le montage ont permis d'obtenir des échantillons toutes les deux heures (pièges d'1 h à 1 h 30).

La méthode d'analyse choisie permet de bien quantifier le 2-oxopropanal et le formaldéhyde grâce à des pics bien distincts. En revanche, l'acide formique ne peut être séparé des autres acides et du glycérol avec cette colonne de séparation. En raison de sa quantité à l'état de trace dans les produits de la réaction, nous avons finalement décidé de ne pas l'analyser. Les deux autres produits sont quantifiés par étalonnage externe.

La méthode analytique choisie est une méthode de dosage par dérivatisation. La dérivatisation utilisée ici est la 2,4 dinitrophénylhydrazine (2,4 DNPH), un chromophore qui permet d'augmenter le pouvoir absorbant des composés carbonylés.

Les réactions entre le formaldéhyde et la 2,4 DNPH (1) et entre le 2-oxopropanal et la 2,4 DNPH (2) sont les suivantes :



La 2,4 DNPH doit toujours être en excès dans l'échantillon afin de faire totalement réagir les produits que l'on cherche à observer.

Les éluants utilisés pour la séparation des produits sont l'eau et l'acétonitrile à un débit total constant de 1 mL/min. La méthode de séparation choisie est un gradient d'élution (tableau 3.2), ce qui signifie que l'on fait varier la concentration de l'eau et de l'acétonitrile au cours du temps de l'analyse :

Tableau 3.2 : Gradient d'élution.

Temps (min)	% Eau	% Acétonitrile
0	43	57
14	43	57
35	100	0
40	100	0
42	43	57
53	43	57

Le four de la colonne est à 20 °C, la lampe UV à 40 °C. Le formaldéhyde est quantifié à une longueur d'onde de 360 nm et le 2-oxopropanal à 408 nm ; les longueurs d'onde où ils absorbent le plus.

La préparation d'un échantillon est expliquée en annexe 3.

Un chromatogramme de la HPLC avec les temps de rétention des produits est représenté sur la figure 3.6 ci-après.

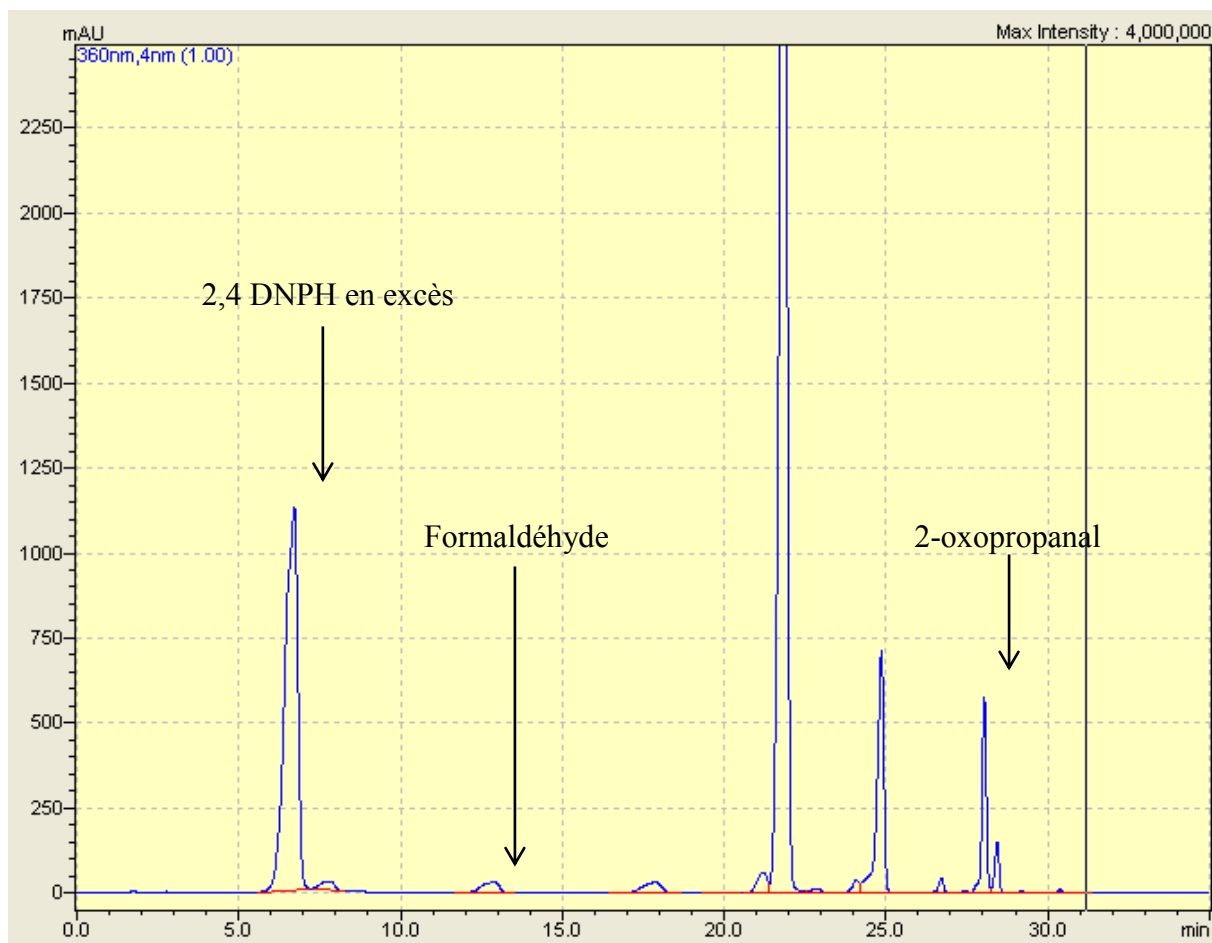


Figure 3.6 Chromatogramme obtenu à 360 nm sur la HPLC.

### III.1.3. Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

Pour identifier de nouveaux composés, nous avons utilisé une chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS). Comme dans le cas de la HPLC, l'analyse s'est faite hors ligne sur des échantillons prélevés grâce aux pièges.

La colonne utilisée est une HP-innowax (0,5  $\mu\text{m}$  de film, 30 m de longueur et 0,25 mm de diamètre) dans le but d'avoir le même ordre d'éluion des produits entre la GC et la GC-MS.

Afin de valider la détermination des produits identifiés par la GC-MS, ceux-ci ont été achetés et analysés sur la GC et la GC-MS pour vérifier la concordance des temps de rétention et donc confirmer la détermination supposée.

La méthode analytique est décrite ci-dessous :

La température d'injection et de la source ionique est de 250 °C. Le débit de l'hélium est 9,6 mL/min. La température du four colonne est à 40 °C pendant les 5 premières minutes puis augmente à 220 °C à raison de 8 °C/min. La température du four reste à 220 °C pendant 28 min.

La source ionique est éteinte entre 10,5 min et 13 min pour ne pas saturer le détecteur avec l'eau qui sort à ce temps de rétention.

Le chromatogramme de la GC-MS représenté figure 3.7 ci-dessous, permet de vérifier que l'ordre d'élution est le même que sur la GC.

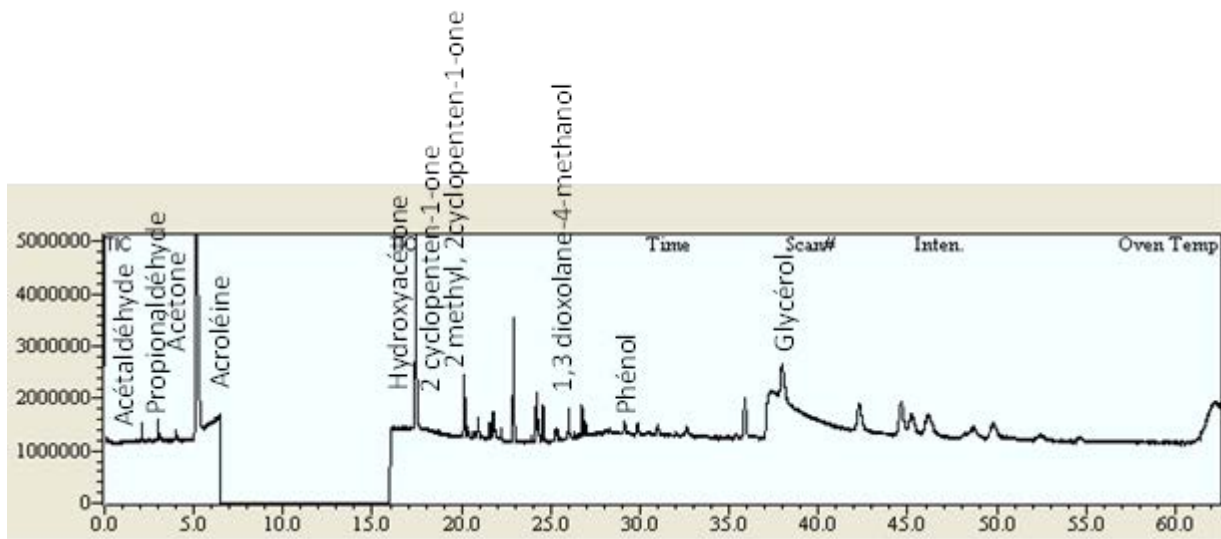


Figure 3.7 : Chromatogramme GC-MS.

## IV. Conclusion

Ce chapitre montre que le choix du dispositif expérimental s'est porté sur deux critères importants pour l'étude des cinétiques : une bonne maîtrise et une bonne connaissance de la température du réacteur, et une méthode d'analyse précise, pratique, et sans risque. Cela s'est révélé, d'une part, dans l'originalité du type de réacteur et, d'autre part, dans l'originalité de la chromatographie gazeuse. En effet, trois thermocouples placés au sein du réacteur mesurent précisément la température du réacteur et vérifient l'isothermicité du réacteur. Ce choix possède néanmoins l'inconvénient de démonter difficilement le réacteur et d'assurer

difficilement une bonne étanchéité au niveau du joint entre le vaporiseur et le réacteur (voir annexe 1).

Le choix de la méthode d'analyse en ligne sur un seul et même appareil d'analyse est avantageux à plusieurs points de vue :

- Il y a moins de manipulation des produits dangereux que dans le mode avec prélèvement d'échantillons.
- Les points de mesures sont réalisés toutes les quarante minutes contrairement au mode hors-ligne où nous avons des points toutes les heures et demi au minimum.
- L'information sur les produits est à un instant  $t$  donné contrairement au mode hors ligne où les pièges ne permettent que d'avoir une composition moyenne sur un laps de temps donné.
- La précision de la mesure est plus importante que dans le mode hors ligne car il n'y a pas d'erreur de manipulation dans la préparation de l'échantillon.

En revanche, l'analyse en ligne possède aussi quelques inconvénients :

- Il est nécessaire d'avoir une ligne chauffante pour éviter la condensation des produits entre la sortie du réacteur et la chromatographie.
- L'étalonnage de l'appareil est beaucoup plus long que dans le cas du mode hors ligne.
- Il existe un risque de bouchage au niveau de la réduction de la tuyauterie 1/4 en 1/16.
- Les pertes de charge sont importantes au niveau de la boucle d'injection chromatographique.

Après avoir décrit le montage expérimental et les méthodes d'analyses, d'avoir identifié les avantages et les inconvénients du dispositif et de l'analyse, nous énoncerons les résultats obtenus grâce à l'installation dans les deux prochains chapitres.



# **Chapitre 4 : Détermination d'un mécanisme réactionnel**



## I. Introduction

Avant de proposer des cinétiques de réaction, il faut d'abord déterminer les produits de la réaction ainsi que le mécanisme réactionnel associé. L'identification des produits sera réalisée par chromatographie gazeuse en ligne mais aussi grâce à des analyses en chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse sur la réaction de déshydratation du glycérol. Dans le but de déterminer le mécanisme réactionnel de la conversion du glycérol, nous allons étudier la conversion de plusieurs produits de la déshydratation du glycérol sur le catalyseur.\* Plus précisément, nous observerons quels sont les sous-produits formés par ces composés et comment ils ont été formés. Pour se faire, des essais ont été réalisés avec et sans oxygène dans le milieu réactionnel afin d'en déterminer son influence sur les différents composés. L'oxygène permet aussi d'éviter une désactivation rapide du catalyseur et donc la formation de dépôt carboné et de diminuer la quantité de sous-produits hydrogénés de la réaction [67]. Une fois le mécanisme réactionnel déterminé, nous le comparerons à ceux déjà décrits dans la littérature.

---

\* Afin de clarifier la compréhension de ce chapitre, nous avons défini un vocabulaire spécifique :

- Un « produit » est l'un des produits formés par la conversion du glycérol sur le catalyseur.
- Un « sous-produit » est l'un des produits formés par la conversion d'un « produit » du glycérol passé seul sur le catalyseur.
- Les produits ou sous-produits dits « majoritaires » sont définis de telle sorte que leur sélectivité est supérieure à 5%.
- A l'inverse, les produits ou sous-produits dits « minoritaires » ont une sélectivité inférieure à 5%.

## II. Catalyseur

### II.1. Préambule

Le catalyseur utilisé est connu sous le nom de ZR24 et sa composition ainsi que sa structure sont confidentielles. Il a été choisi sur ses performances en termes de rendement de réaction, de sélectivité en acroléine et sa capacité de régénération parmi un échantillon de plus de 500 catalyseurs testés.

Au vu des résultats expérimentaux fournis par Arkema sur leur pilote semi-industriel en début de thèse, le catalyseur ZR24 était supposé fonctionner en trois phases : une phase de démarrage, une phase plateau où le catalyseur est dans son régime « normal » et optimal et une phase de désactivation du catalyseur (voir figure 4.1 ci-dessous).

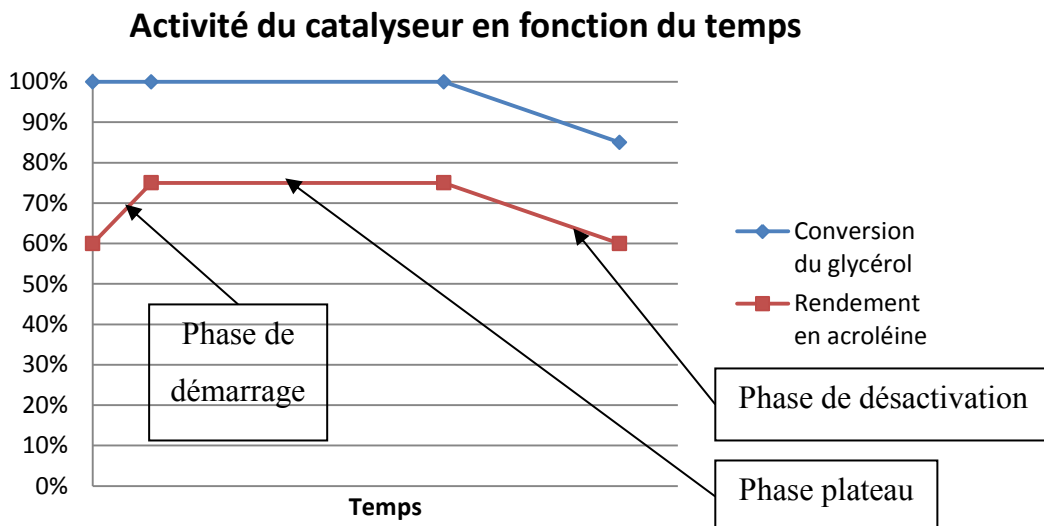


Figure 4.1 : Durée de vie du catalyseur.

Dans l'objectif de déterminer les cinétiques de la réaction de déshydratation du glycérol, les premiers essais à un temps de passage beaucoup plus faible que celui d'Arkema ont révélé que nous n'avions pas de phase de démarrage du catalyseur, qu'au départ nous avions toujours une conversion de 100% et que la désactivation du catalyseur commençait dès les premières heures de tests. La phase plateau n'existe pas et était en fait un artéfact dû à la quantité de catalyseur largement en excès par rapport à la nécessité de la réaction. Nous devons donc finalement étudier ensemble la cinétique de la réaction couplée à celle de la désactivation.

## II.2. Caractéristiques du catalyseur

Le catalyseur ZR24 est acide et de forme extrudée 3\*5 mm. Son acidité de Hammett est comprise entre -8,2 et -5,6.

Des analyses de désorption à température programmée (analyses TPD) ont été réalisées à l'IRCELYON par Yassine Azizi afin de connaître la nature des sites sur le catalyseur. La TPD-NH<sub>3</sub> permet d'identifier la présence des sites acides et la TPD-CO<sub>2</sub> permet d'identifier la présence de sites basiques. Les résultats sont présentés sur la figure 4.2.

Les analyses TPD ont été réalisées dans un réacteur en quartz en forme de U pour 200 mg de catalyseur broyé entre 400-500 µm. Les mesures ont été réalisées avec un spectromètre de masse (VG quadrupôles Gaslab 300). Le catalyseur a été chauffé à 100 °C sous un débit d'hélium à 30 mL/min pendant 30 minutes. L'adsorption de NH<sub>3</sub> (CO<sub>2</sub>) a été réalisée pendant 30 minutes avec 0,8% NH<sub>3</sub>/He (2% CO<sub>2</sub>/He). Le NH<sub>3</sub> (CO<sub>2</sub>) physisorbé a été retiré en purgeant le catalyseur sous hélium à 100 °C pendant 30 minutes. La TPD-NH<sub>3</sub> (TPD-CO<sub>2</sub>) de l'échantillon a été réalisée en augmentant la température linéairement de 100 °C à 850 °C avec une rampe de chauffe de 20 °C/min et un débit d'hélium de 30 mL/min tout en analysant l'évolution de la concentration de NH<sub>3</sub> (CO<sub>2</sub>) par les détecteurs du spectromètre de masse.

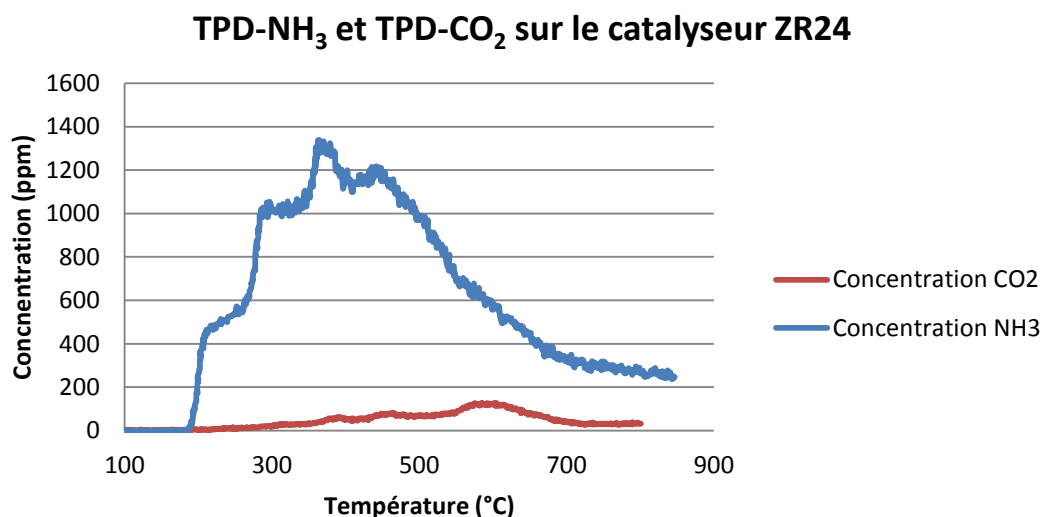


Figure 4.2 : Analyses de TPD-NH<sub>3</sub> et TPD-CO<sub>2</sub> sur le catalyseur ZR24.

Les résultats des analyses TPD-NH<sub>3</sub> et TPD-CO<sub>2</sub>, révèlent que la quantité de sites acides est beaucoup plus importante que la quantité de sites basiques sur le catalyseur. La courbe de la concentration de CO<sub>2</sub> en fonction de la température présente un pic aux alentours de 600 °C, ce qui signifie que les sites basiques présents sur le catalyseur sont forts. La courbe de la

concentration de  $\text{NH}_3$  en fonction de la température révèle la présence d'un pic à 215 °C, à 290 °C à 370 °C et à 440 °C. Entre 200 °C et 350 °C, nous avons affaire à des acides faibles et entre 350 °C et 850°C, nous avons affaire à des acides forts. Le pic à 370 °C est traînant ce qui implique que le catalyseur possède beaucoup d'acides forts.

En conclusion, ces analyses permettent de vérifier que ce catalyseur est bien acide avec plus de sites acides forts que de sites acides faibles et quelques sites basiques forts.

Ce catalyseur a été broyé à une granulométrie de l'ordre de la centaine de  $\mu\text{m}$  dans nos expériences pour s'affranchir des limitations diffusionnelles.

### III. Identification des produits de la réaction de déshydratation du glycérol

#### III.1. Définitions

Afin de quantifier la fraction de réactif qui a réagi et les produits formés, nous définissons les grandeurs suivantes :

- Le taux de conversion (ou la conversion) d'un réactif  $i$  est donné par :

$$X_i = \frac{N_i \text{ input} - N_i \text{ output}}{N_i \text{ input}} \times 100 \quad (4.1)$$

Où  $N_i \text{ input}$  et  $N_i \text{ output}$  sont les débits molaires du réactif en entrée et en sortie de réacteur.

Le taux de conversion définit la fraction de réactif qui a réagi.

- La sélectivité en carbone d'un produit  $j$  est donnée par :

$$S_{Cj} = \frac{N_j \text{ output}}{N_i \text{ input} - N_i \text{ output}} \times \frac{c_j}{c_i} \times 100 \quad (4.2)$$

Où  $N_j \text{ output}$  est le débit molaire ( $\text{mol.s}^{-1}$ ) du produit  $j$  en sortie de réacteur,  $c_j$  et  $c_i$  représentent le nombre d'atomes de carbone dans la molécule du produit  $j$  et du réactif  $i$ .

La sélectivité en carbone d'un produit  $j$  permet de spécifier la quantité du produit  $j$  formé par rapport à la quantité consommée du réactif  $i$ .

#### Chapitre 4 : Détermination d'un mécanisme réactionnel

- Le rendement chimique d'un produit j est donc logiquement donné par :

$$\eta_j = X_i \times S_{Cj} \quad (4.3)$$

Le rendement chimique rend compte de l'efficacité de la réaction chimique à produire le composé j.

- Le bilan en carbone de la réaction s'écrit :

$$BC = \left( \frac{N_i \text{ output}}{N_i \text{ input}} + \sum_j \frac{N_j \text{ output}}{N_i \text{ input}} \times \frac{c_j}{c_i} \right) \times 100 \quad (4.4)$$

Il est théoriquement égal à 100%, en raison de la loi de conservation de la matière. Dans la pratique, les valeurs calculées sur la base des résultats expérimentaux sont rarement proches de 100% pour de multiples raisons. Son calcul permet d'appréhender plusieurs informations relatives aux expériences :

- Si tous les composés ont été détectés et correctement quantifiés,
- S'il y a formation de dépôt carboné sur le catalyseur (à vérifier par d'autres mesures),
- S'il y a des erreurs significatives sur les mesures,
- S'il y a des fuites sur le pilote.

- Le bilan en carbone de la réaction sur les sélectivités s'écrit :

$$BC_s = \sum_j S_{Cj} \quad (4.5)$$

Nous verrons dans la suite de ce chapitre que cette méthode de calcul de bilan carbone est très utile en cas de conversion faible d'un produit. A conversion totale :  $CB = CB_s$ .

- La sélectivité en oxygène d'un produit j peut aussi être estimée par :

$$S_{Oj} = \frac{o_j \times N_j \text{ output}}{o_i \times (N_i \text{ input} - N_i \text{ output}) + 2 \times (N_{O_2} \text{ input} - N_{O_2} \text{ output})} \quad (4.6)$$

Où  $o_j$  et  $o_i$  représentent le nombre d'atomes d'oxygène dans la molécule du produit j et du réactif i.

- Le bilan en oxygène de la réaction s'écrit alors :

$$BO = \sum_j S_{Oj} \quad (4.7)$$

Le bilan en oxygène est rarement calculé dans la littérature en raison de la grande difficulté d'avoir des valeurs raisonnables et/ou d'interpréter les écarts comme on peut le faire avec le bilan carbone. Nous avons tout de même essayé de faire ces calculs.

- La vitesse spatiale du gaz, nommée dans tout le manuscrit sous l'appellation anglo-saxonne "Gas Hourly Space Velocity" (GHSV), est définie par :

$$GHSV = \frac{Q_V}{V_{cata}} \quad (4.8)$$

Où  $Q_V$  représente le débit volumique total (en NL/h) et  $V_{cata}$  représente le volume apparent du lit catalytique (en L). Il permet de rapporter le flux réactionnel au volume, et donc à la masse, si le lit de catalyseur est homogène.

### III.2. Réaction du glycérol

Dans le brevet WO11033689 publié par Arkema en 2011 [102], l'exemple 1 utilisant un catalyseur de type CsPW/TiO<sub>2</sub> donne une idée sur les produits attendus et leur sélectivité pour la réaction de déshydratation du glycérol en acroléine (voir tableau 4.1). Les conditions opératoires sont une GHSV de 4 530 h<sup>-1</sup>, une température de réaction de 275 °C et une composition volumique en entrée de réacteur de glycérol/ eau/ inerte/ O<sub>2</sub> de 5,7/ 76,1/ 14,1/ 3,9%.

La conversion du glycérol obtenue est de 93% après 3 h de réaction.



Tableau 4.1 : Sélectivités des produits de la réaction de déshydratation du glycérol en acroléine dans l'exemple 1 de la demande de brevet WO11033689.

Acroléine	Hydroxyacétone	Acide acrylique	Acétaldéhyde	Propionaldéhyde
81	1,1	0,8	0,9	0,9
CO	CO <sub>2</sub>			
1,3	0,9			

Grâce à la littérature, certains produits comme l'alcool allylique, le 2-oxopropanal, le formaldéhyde, l'acide acétique, l'acide propionique, l'hydroxypropanal, l'acétone, le phénol ou encore des composés lourds peuvent être détectés.

Dans un premier temps, nos appareils d'analyse ont donc été étalonnés dans une gamme du même ordre de grandeur que les concentrations d'Arkema pour les produits définis dans le tableau ci-dessus.

Les essais préliminaires réalisés au laboratoire sur la déshydratation du glycérol en acroléine ont permis d'identifier l'acroléine, le CO et CO<sub>2</sub>, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, l'hydroxyacétone, l'alcool allylique, l'acétone et le phénol par la GC en ligne et le 2-oxopropanal et le formaldéhyde par la HPLC. Les acides n'ont pas été détectés. En revanche, un grand nombre de pics non identifiés ont été observés sur une chromatographie en phase gazeuse en ligne, à des temps de rétention majoritairement compris entre 16 et 25 minutes (Voir figure 4.3 ci-dessous), dont certains sont en quantités non-négligeables.

Afin d'identifier ces composés, nous les avons piégés dans les échantillonneurs et analysés grâce à un spectromètre de masse couplé à une chromatographie en phase gazeuse (GS-MS).

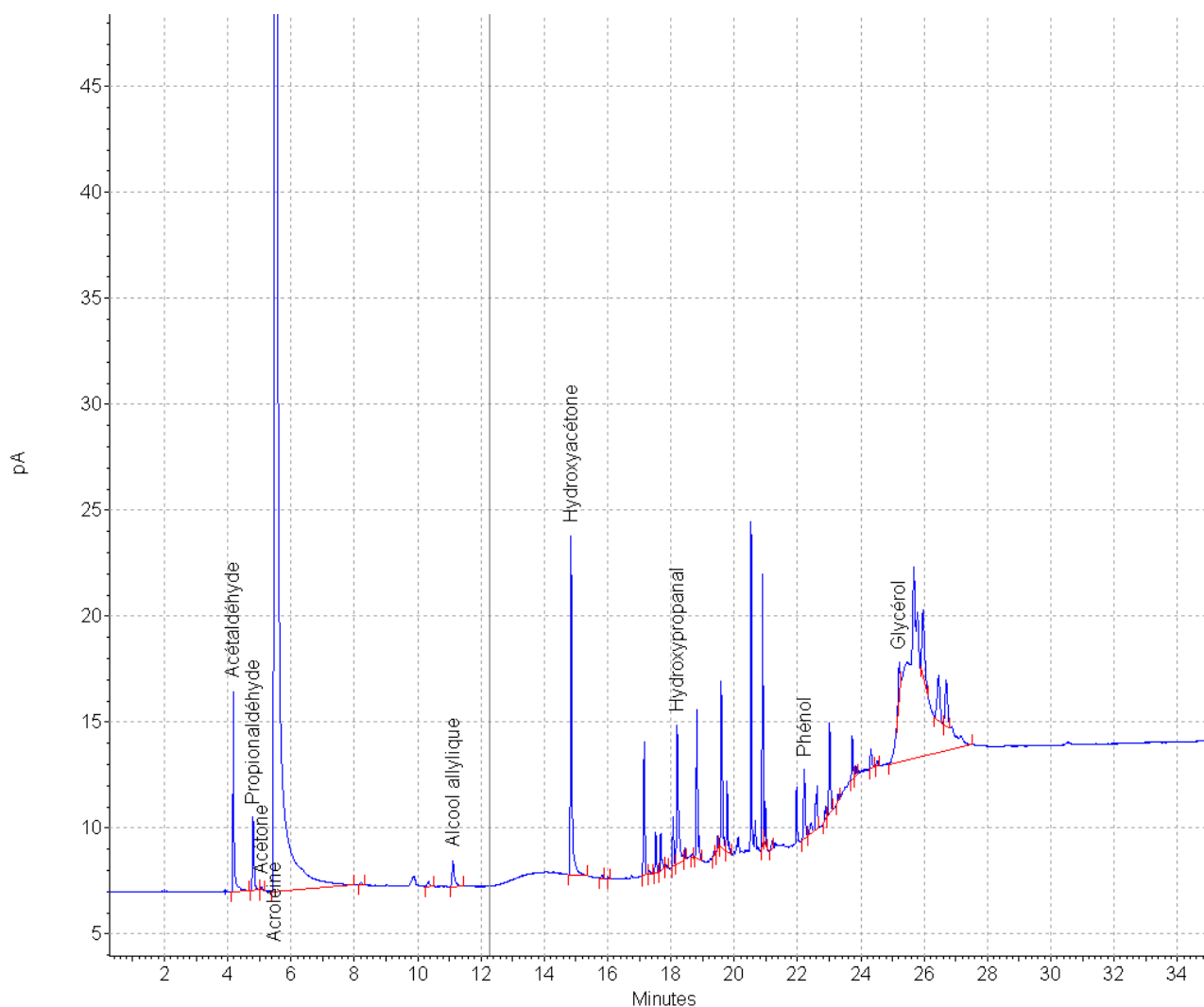


Figure 4.3 : Spectre GC dans le cas d'une réaction de déshydratation du glycérol : 3%vol glycérol, 6%vol O<sub>2</sub>, 50%vol H<sub>2</sub>O, 1%vol CH<sub>4</sub>, 40%vol N<sub>2</sub>, 270 °C, 2,7 bar abs., GHSV 18 000 h<sup>-1</sup> à 232 min.

### III.3. Analyses par GC-MS et produits détectés

Dans le tableau 4.2 suivant sont rassemblés les produits identifiés par la GC-MS. Leur temps de rétention ainsi que leur indice de confiance sur l'identification du composé sont donnés. Les temps de rétention sur la GC-MS ne sont pas identiques à ceux obtenus sur la GC car il est long et difficile de faire correspondre tous les paramètres pour y parvenir. Seul l'ordre d'éluion des composés est comparable (i.e. l'ordre dans lequel sortent les composés).

Tableau 4.2 : Produits identifiés par la GC-MS.

Temps de rétention (min)	Produits identifiés	Indice de confiance
3	Acétaldéhyde	95%
4	Propionaldéhyde	96%
4,2	Acétone	92%
5,2	Acroléine	95%
6	Méthacroléine	90%
6,5	Méthanol	97%
7,5	Ethanol	85%
8,8	2,3 butanedione Ou 2-propanone-1 acetyloxy	91% 91%
17	3 hydroxy-2-butanone	91%
17,5	Hydroxyacétone	95%
17,6	2 butanone 3-hydroxy	89%
18,6	2 cyclopenten-1-one	96%
18,7	2 cyclopenten-1-one, 2 methyl	94%
19,1	Furan-2-ethyl	80%
19,7	Furaldéhyde	76%
20	1-hydroxy-2-butanone	82%
20,1	Glycidol Ou oxianmethanol	91% 90%
20,1	Acetic acid, 2 propenyl ester Ou p-dioxin, 2,3 dihydro-5-methyl Ou methyl isobutyl ketone Ou 2 hexanone, 4 hydroxy-5- methyl-3-propyl	87% 86% 86% 86%
20,3	2- furancarboxaldehyde-5-methyl 2,3 pentanedione	78% 78%
20,7	Acetic acid, 2 propenyl ester Ou p-dioxin, 2,3 dihydro-5-methyl Ou 2 hexanone, 4 hydroxy-5- methyl-3-propyl	82% 82% 82%
20,95	Ethyl-1-propenyl ether Ou 2,2 dimethylproionic acid, 4 methylpentyl ester	84% 83%
21,2	2,5 Furanedione, dihydro-3-méthylène Ou 3-(2H)-furanone 2-(1-hydroxy-1-méthyl-2-oxopropyl)- 2,5 diméthyl	85% 85%
21,6	3- butane-1,2-diol Ou Ethyl-1-propenyl ether Ou 3 furanol, tetrahydro	85% 85% 84%
21,7	2 Cyclopenten-1-one, 3 methyl	77%
21,8	Acid formic, ethyl ester Ou 1,4 dioxan-2-ol Ou 1,3 propanediol	81% 81% 79%
22,2	2-hydroxy-gamma-butyrolactone Ou Ethyl-1-propenyl ether Ou propanoic acid, 2,2 diméthyl hexyl ester Ou 2,2 diméthyl propanoic acid, 4 methyl pentyl ester	84% 82% 82% 82%

22,5	2 Furancarboxaldéhyde, 5 methyl	76%
23,1	Benzaldéhyde, 4 methyl	89%
	Ou benzaldéhyde, 3 methyl	89%
	Ou benzaldéhyde, 2 methyl	89%
25	Acide acétique	97%
25,5	Acide propionique	85%
22,9	Beta-D-glucopyranoside, methyl 3,6-anhydro	79%
	Ou Hydroperoxide, 1-methylhexyl	79%
	Ou cis-2,3-epoxyheptane	79%
	Ou 1-sec-butyl diaziridine	79%
24,1	1,3 dioxan-5-ol	94%
24,2	1,3 dioxolane-4-methanol	89%
24,6	6-oxa-bicyclo (3ol.o) hexan-3-ol	86%
26	1,3-dioxolan-4-methanol, 2 ethenyl	91%
26,35	p-dioxan-2,5-dimethanol	76%
26,6	3 methyl, 1,2 cyclopentanedione	83%
26,8	1,3-dioxolane-4-methanol, 2 ethenyl	92%
26,9	1- propionylethyl acetate	84%
	Ou 1,3 dioxolane-4-methanol, 2,2 dimethyl	83%
	Ou 2- Butanone,1 (acetyloxy)	81%
29,1	Phénol	90%
31	2,4 pentanedione	88%
	Ou p-dioxin, 2,3-dihydro-5-methyl	85%
	Ou acetic acid, 2 propenyl ester	85%
32	p- dioxin 2,3 dihydro-5-methyl	88%
	Ou 2,4 pentanedione	88%
32,6	1,3-dioxolane-4-methanol, 2 ethyl	81%
38	Glycérol	90%
42,3	1,3-dioxolane-4-methanol, 2 ethyl	86%
44,6	1,4 dioxolane-2,6 dimethanol	93%
	Ou p-dioxane-2,6-dimethanol	93%
46,1	p-dioxane-2,5-dimethanol	89%

Les produits présentés dans ce tableau ont parfois un indice de confiance assez faible (76%) qui ne permet pas d'affirmer leur présence dans les produits de la réaction. Par ailleurs, pour un même temps de rétention donné, plusieurs produits ont des indices de confiances élevés et similaires. Par exemple, à 8,8 min, la 2,3-butanedione ou la 2 propanone-1- acetyloxy ont un indice de confiance de 91%. Il faut déterminer lequel de ces composés est réellement un produit de la réaction ou si les deux sortent à des temps de rétention identiques.

### III.4. Produits secondaires identifiés

Les composés identifiés qui sont commercialisés ont été testés sur la GC-MS afin de vérifier leur temps de rétention. Si les temps de rétention sur la GC-MS sont validés, alors ils sont

testés sur la chromatographie en ligne de notre pilote pour confirmer leur présence par leur temps de rétention.

Nous avons pu identifier les produits suivants :

- Méthacroléine,
- Méthanol,
- Ethanol,
- 2,3 butanedione,
- 2 cyclopenten-1-one,
- 2 methyl, 2 cyclopenten-1-one,
- Hydroxypropanal,
- 3 methyl, 2 cyclopenten-1-one.

Les composés identifiés sont des produits minoritaires de la réaction dans des concentrations de l'ordre du ppm (2,3 butanedione, les cyclopenten-1-one...) sauf en ce qui concerne l'hydroxypropanal qui est plutôt de l'ordre du %.

## **IV. Influence des cycles de désactivation-régénération du catalyseur sur la réaction**

La demande de brevet WO13156706 [103], effectuée par Arkema, mentionne des cycles de réaction/régénération pour le catalyseur. Ce procédé est intéressant car les rendements et les sélectivités obtenus sur ce type de catalyseur sont très élevés, compensant ainsi la perte liée à une désactivation rapide. Ce procédé à cycles de régénération fréquents nécessite que le catalyseur conserve ses propriétés physico-chimiques et ses capacités catalytiques même après de nombreux cycles de régénération.

Nous avons choisi d'inclure dans nos cycles de test une étape de régénération qui est un gain de temps pour la réalisation de notre étude si l'activité est conservée puisqu'elle évite le changement régulier de catalyseur.

Nous avons donc étudié le comportement du catalyseur sur plusieurs cycles de désactivation-régénération (D-R). La régénération du catalyseur a été effectuée à une GHSV de 18 000 h<sup>-1</sup>, une pression absolue de 2,7 bar, une température de réaction de 345 °C. Le débit en oxygène est de 0,6 NL/h et le débit en azote de 19,4 NL/h, ce qui fait une concentration volumique de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de 3/97 %vol. Lorsque nous n'observons plus de CO ou de CO<sub>2</sub> en sortie de réacteur, nous augmentons la concentration en oxygène en passant à un débit de 2 NL/h en oxygène et

de 18 NL/h en azote pendant une demi-heure ( $O_2/N_2 = 10/90$  %vol). Si de nouveau nous ne détectons plus de CO ou de  $CO_2$ , nous considérons que le dépôt carboné a été oxydé et que le catalyseur est régénéré. Les mesures des rendements et des sélectivités lors de l'expérience suivante permettent de confirmer l'efficacité du cycle de régénération.

Cette étude a été réalisée dans les conditions expérimentales rapportées dans le tableau 4.3 :

Tableau 4.3 : Conditions opératoires de la réaction.

Conditions	Unité	Valeurs
Température	°C	270
Pression	Bar absolu	2,7
Masse du catalyseur	g	0,973
Diamètre des particules de catalyseur	$\mu\text{m}$	300-350
Débit total	NL/h	20
Concentration en glycérol	% molaire	3
Concentration en eau	% molaire	40
Concentration en oxygène	% molaire	6
Concentration en méthane	% molaire	1
Concentration en azote	% molaire	50
Durée de l'expérience	h	8h27

Deux cycles successifs de désactivation-régénération ont été réalisés, soit trois essais de réactions (réaction-régénération-réaction-régénération-réaction). Le but de ces expériences est d'observer si le catalyseur frais a des propriétés différentes du catalyseur régénéré et si après une ou deux régénérations, le catalyseur ne se détériore pas dans le cas de nos expériences. C'est pourquoi seulement trois essais de réaction ont été réalisés alors que dans le procédé industriel des centaines de réactions seront effectuées sur le même catalyseur.

Les conversions et sélectivités ont été estimées par un étalonnage interne au méthane. Les conversions du glycérol et les rendements en acroléine au cours du temps sont représentés figure 4.4. Les bilans en carbone sur les sélectivités (équation 4.5) sont représentés figure 4.5. Les sélectivités des produits au cours du temps sont représentées figures 4.6 et 4.7.

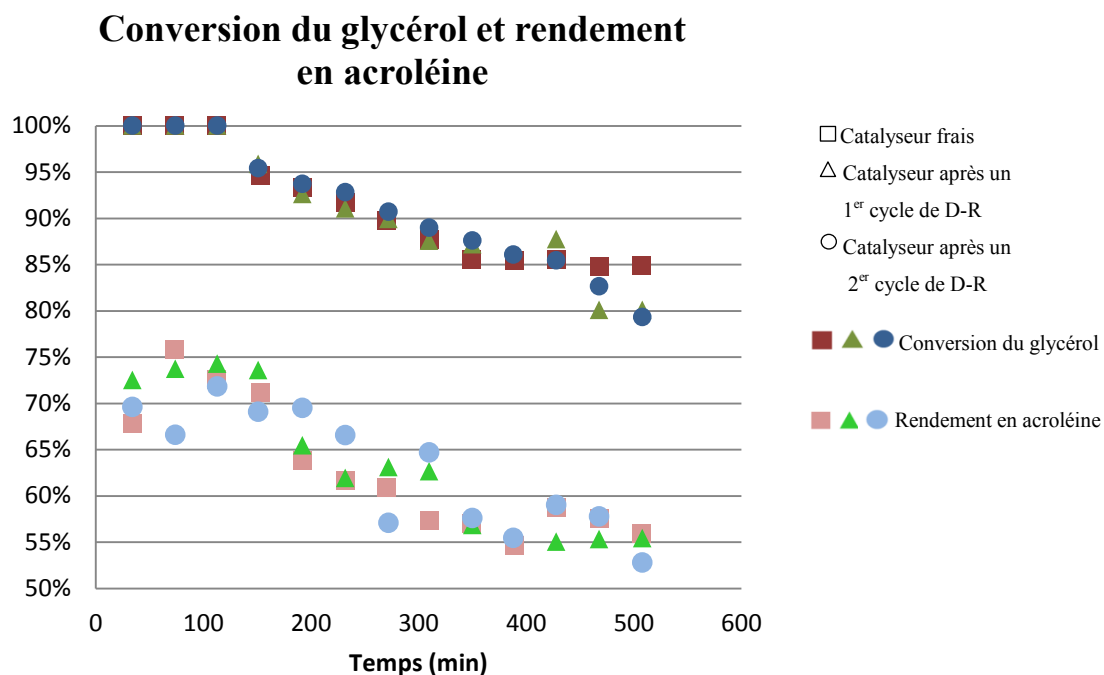


Figure 4.4 : Conversions du glycérol et rendements en acroléine au cours du temps.

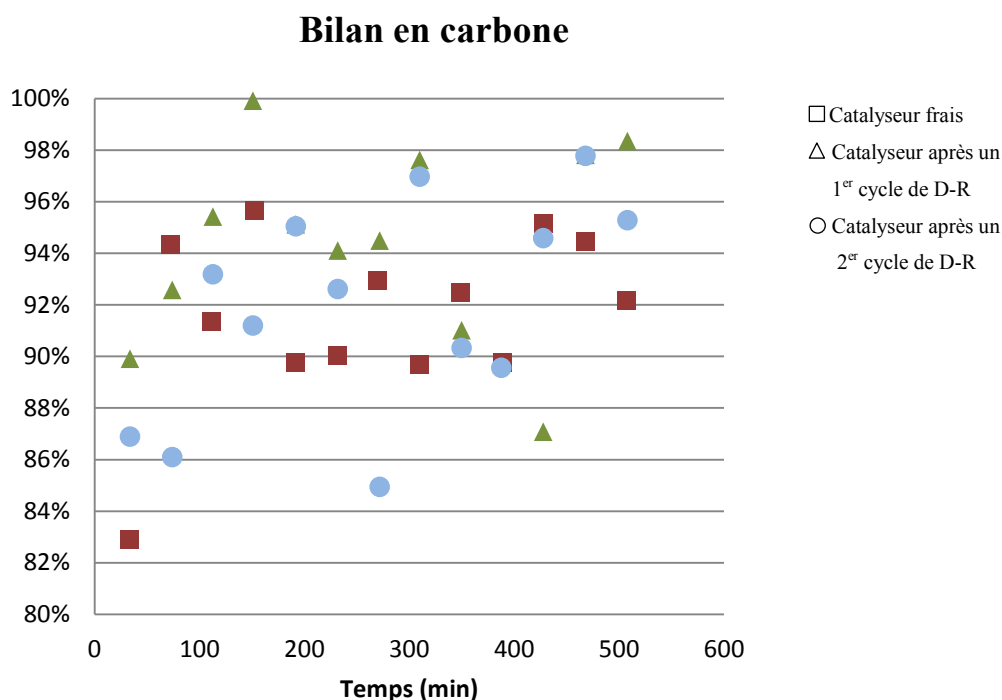


Figure 4.5 : Bilans en carbone sur les sélectivités des réactions au cours du temps.

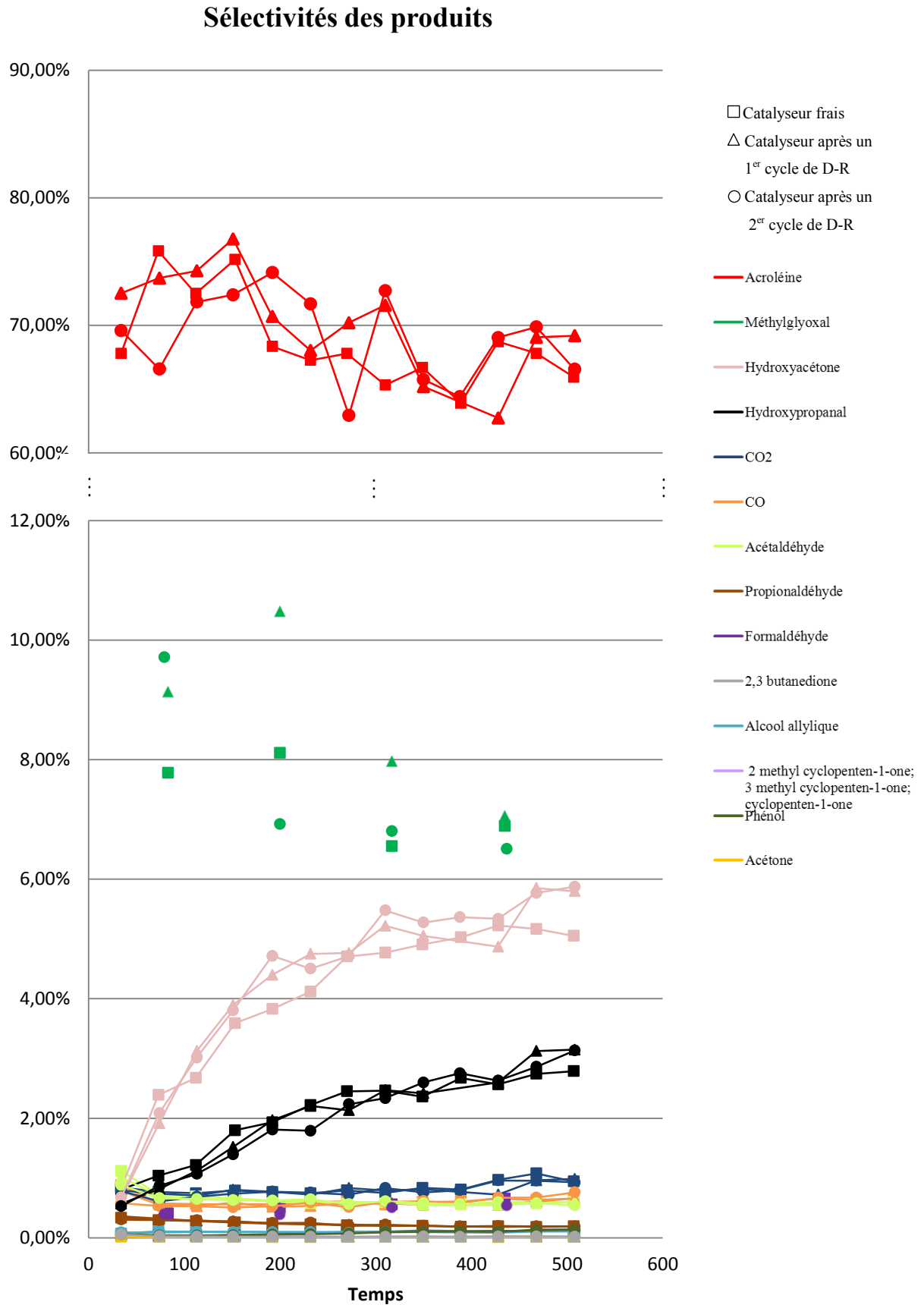


Figure 4.6 : Sélectivités des produits de la réaction au cours du temps.



### Sélectivités des produits minoritaires

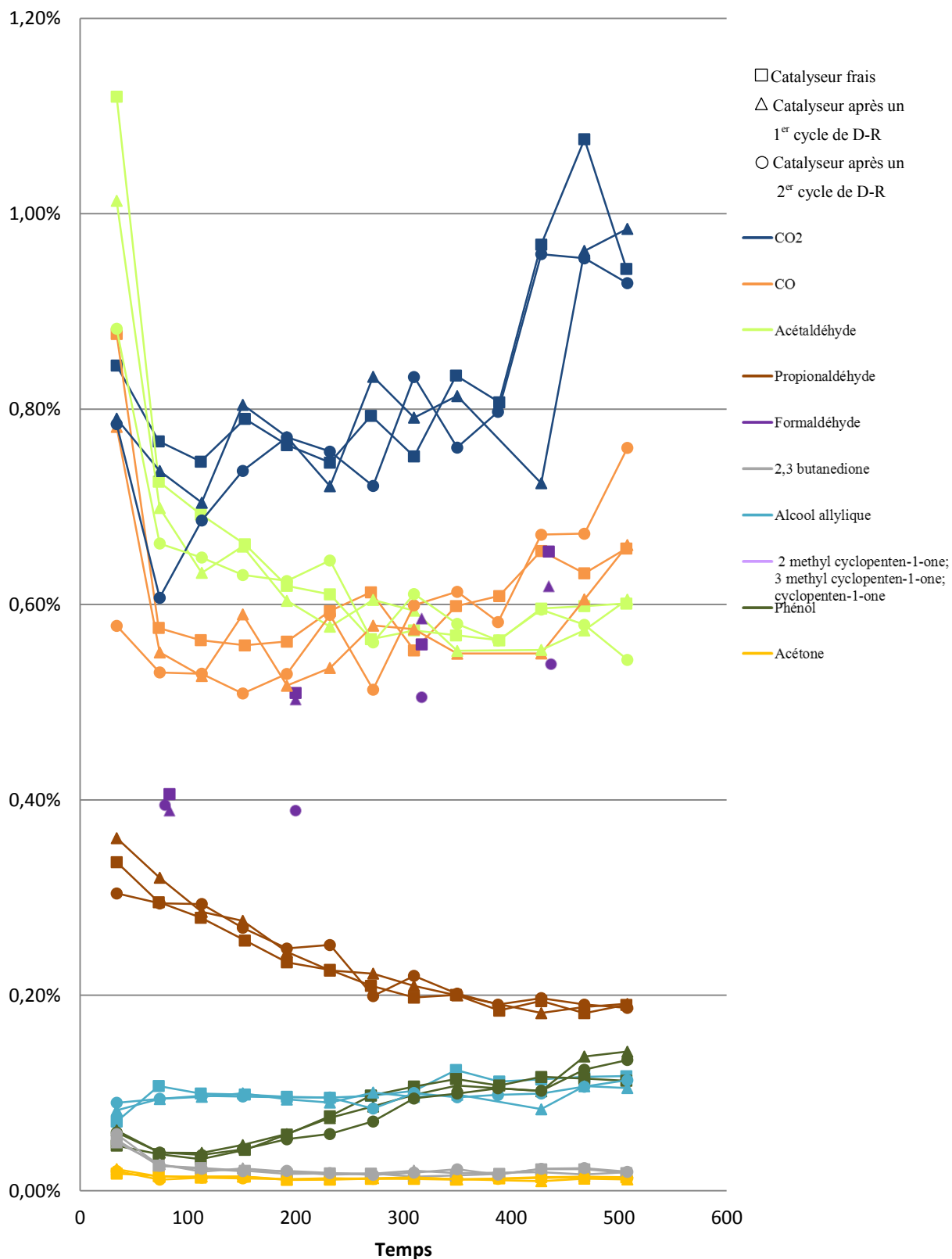


Figure 4.7 : Sélectivités des produits minoritaires de la réaction au cours du temps

La figure 4.4 montre que l'évolution de la conversion du glycérol et du rendement en acroléine au cours du temps sont similaires pour les trois cycles successifs de réactions. Les valeurs en fin de cycle réactionnel (de 400 à 500 minutes) divergent légèrement de 80 à 85% de conversion. Il faut savoir qu'il est difficile de quantifier le glycérol précisément en raison de sa forme sur le chromatogramme qui n'est pas un pic fin mais une sorte de gaussienne aplatie (voir chapitre 3). Le bilan en carbone sur les sélectivités représenté figure 4.5 est tout à fait satisfaisant avec des valeurs comprises entre 83 et 100%. La figure 4.6 montre que les sélectivités en acroléine au cours du temps sont identiques dans le cas des trois expériences aux erreurs de mesures près. Il en va de même pour les sélectivités en hydroxyacétone et en hydroxypropanal. En revanche, des écarts sur la sélectivité en méthylglyoxal de l'ordre de 2% sont observés pour les trois expériences sauf pour le dernier point de mesures où les valeurs sont quasiment identiques. Sur la figure 4.7, nous pouvons observer que tous les composés minoritaires ont des sélectivités très proches dans le cas des 3 expériences du début à la fin. Les écarts observés correspondent seulement aux imprécisions de mesures.

Ces résultats semblent donc montrer que le catalyseur conserve bien ses propriétés physico-chimiques et ses capacités catalytiques après plusieurs régénérations. Afin de confirmer ces résultats, lors de nos expériences réalisées sur l'influence des paramètres opératoires sur la réaction de déshydratation du glycérol (cf. chapitre 5), nous avons répété nos expériences sur le même catalyseur pour différentes valeurs de cycles de régénération. Cela permettait aussi de vérifier si nos expériences étaient bien reproductibles.

Par exemple, nous avons réalisé la même expérience dont les conditions expérimentales sont décrites dans le tableau 4.4 ci-dessous, après quatre et après quatorze régénérations du catalyseur. Les conversions du glycérol et les rendements en acroléine au cours du temps sont représentés figure 4.8. Les bilans en carbone sur les sélectivités (équation 4.5) sont représentés figure 4.9. Les sélectivités des produits au cours du temps sont représentées figures 4.10 et 4.11.

*Chapitre 4 : Détermination d'un mécanisme réactionnel*

Tableau 4.4 : Conditions opératoires de la réaction.

<b>Conditions</b>	<b>Unité</b>	<b>Valeurs</b>
Température	°C	271/270
Pression	Bar absolu	2,7
Masse du catalyseur	g	0,966
Diamètre des particules de catalyseur	µm	300-350
Débit total	NL/h	20
Concentration en glycérol	% molaire	3
Concentration en eau	% molaire	40
Concentration en oxygène	% molaire	3
Concentration en méthane	% molaire	1
Concentration en azote	% molaire	53
Durée de l'expérience	h	7h45

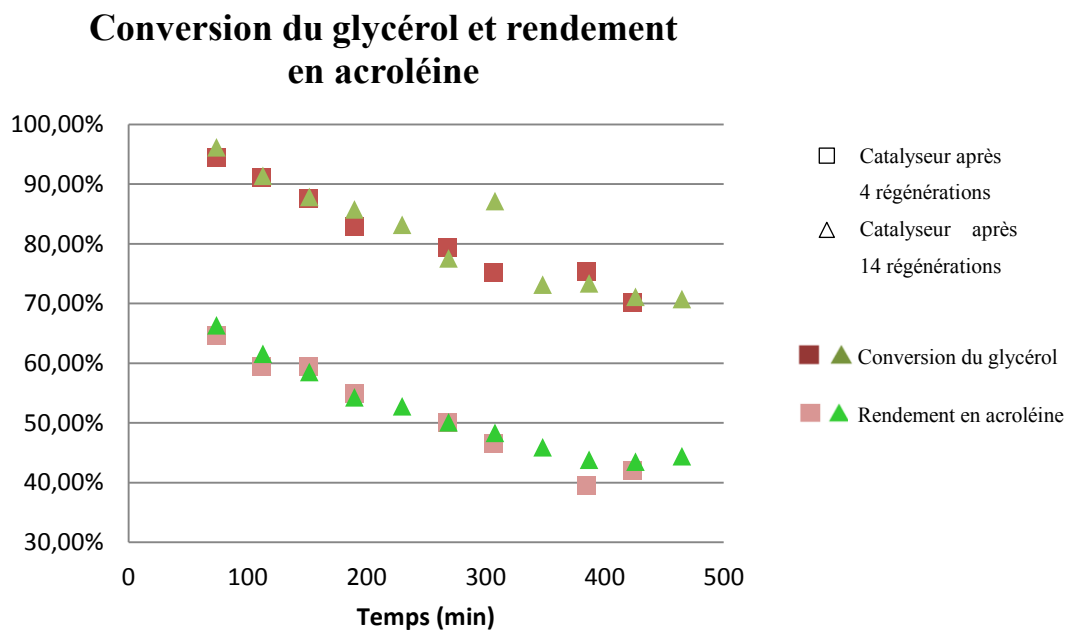


Figure 4.8 : Conversions du glycérol et rendements en acroléine au cours du temps.

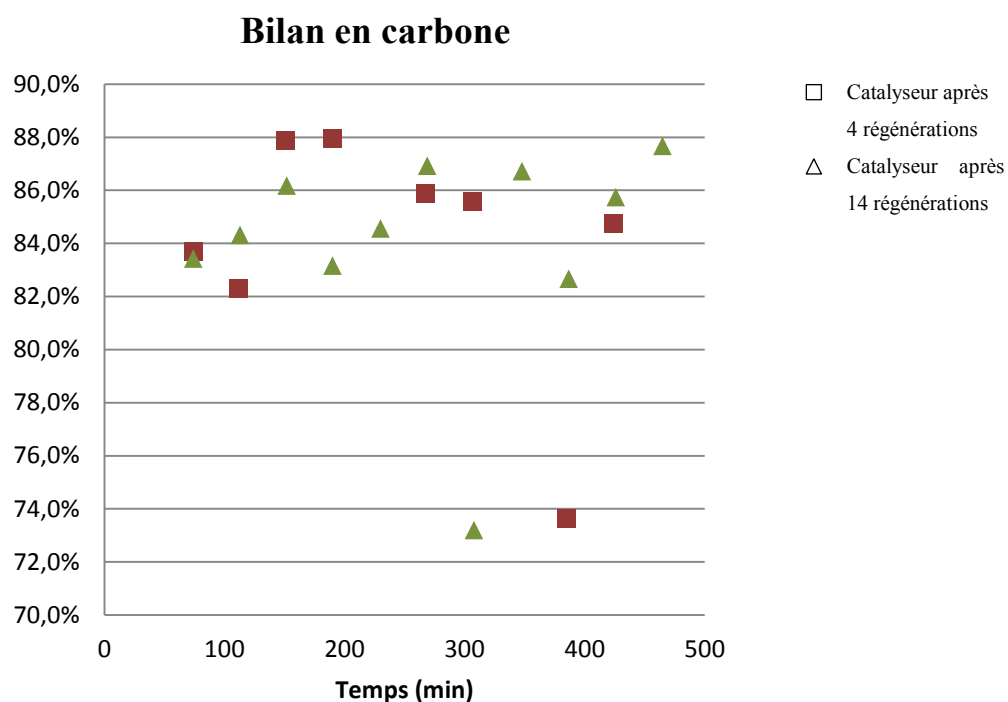


Figure 4.9 : Bilans en carbone sur les sélectivités des réactions au cours du temps.

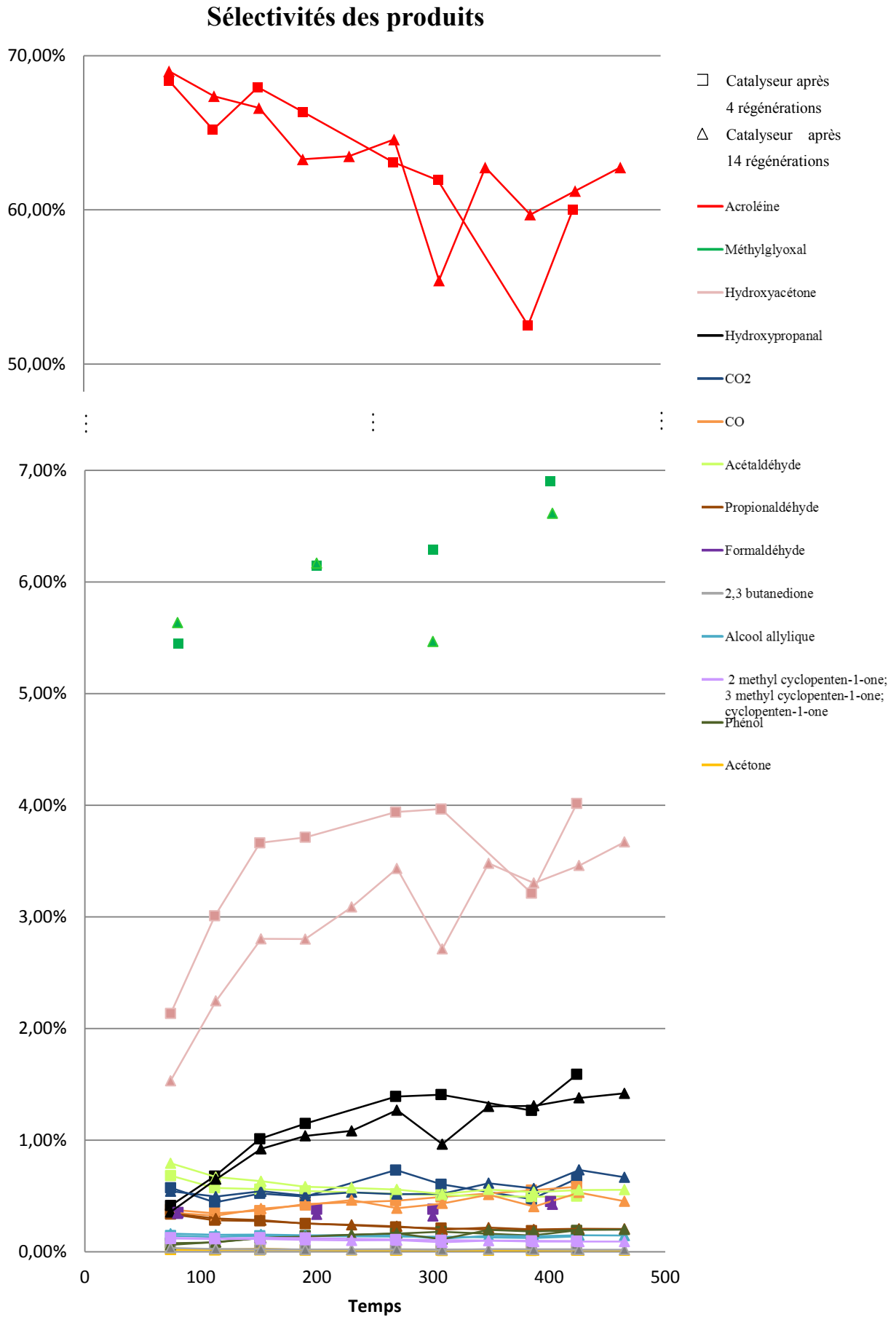


Figure 4.10 : Sélectivités des produits de la réaction au cours du temps.

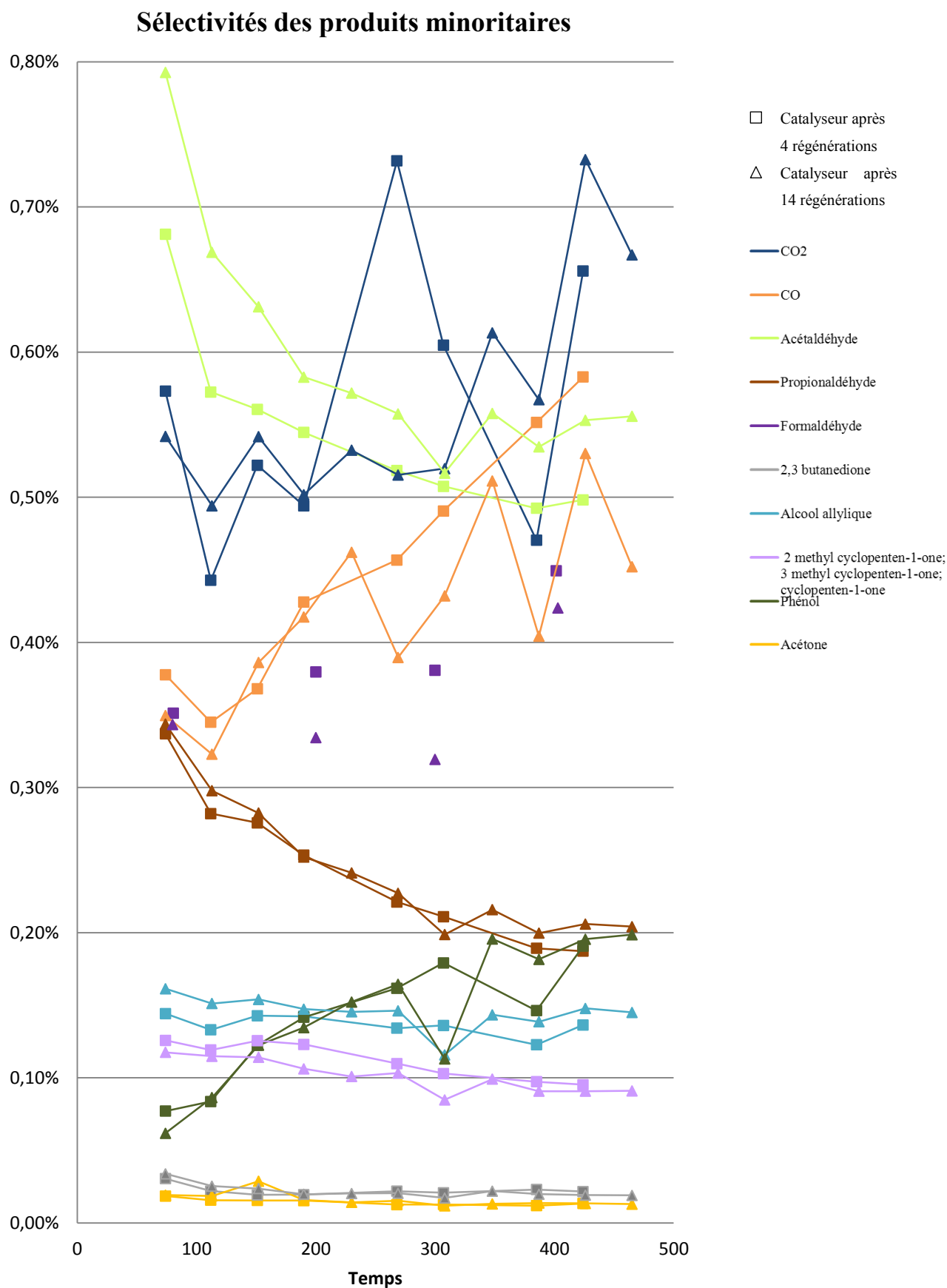


Figure 4.11 : Sélectivités des produits minoritaires de la réaction au cours du temps.

Sur la figure 4.8, nous pouvons remarquer que l'évolution de la conversion du glycérol au cours du temps est similaire dans le cas de l'expérience après 4 et après 14 régénérations du catalyseur. Seules les valeurs à 308 minutes pour l'expérience après 14 régénérations et à 380 minutes pour l'expérience après 4 régénérations ne sont pas situées sur les courbes.

La figure 4.10 montre que mis à part ces deux écartés, dus certainement à des erreurs de mesures, les sélectivités en acroléine sont très proches dans les deux expériences. Les sélectivités en méthylglyoxal et hydroxypropanal sont aussi très proches. En revanche celles de l'hydroxyacétone sont légèrement inférieures d'environ 0,5% en moyenne dans le cas de la réaction après 14 régénérations par rapport à la réaction après 4 régénérations. Nous savons par l'intermédiaire d'Arkema que l'hydroxyacétone est un composé très instable et que seulement quelques degrés peuvent changer drastiquement la valeur de sa sélectivité. Ici, la première expérience a été réalisée à 271 °C et la seconde à 270 °C, cela pourrait suffire à expliquer cet écart. Par ailleurs, pour les autres expériences répétées dans le cadre de l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur la réaction du glycérol (chapitre 5), les valeurs de l'hydroxyacétone sont cohérentes entre elles (0,2% d'écart pour une sélectivité de 2,5%). Sur la figure 4.11, nous pouvons remarquer que les sélectivités des produits sont très proches pour les deux réactions aux erreurs de mesures près.

Les résultats présentés ci-avant montrent que dans le cas d'une expérience répétée trois fois de suite sur un catalyseur frais, puis successivement après 4 et 14 régénérations, le catalyseur se comporte, aux imprécisions de mesures près, de la même façon lorsqu'il est frais ou après plusieurs cycles de désactivation-régénération.

## **V. Comparaisons détaillées des mécanismes existants dans la littérature**

Pour déterminer un mécanisme réactionnel de la déshydratation du glycérol en acroléine, nous nous sommes tout d'abord intéressés aux propositions de mécanismes déjà existants dans la littérature. Les différents mécanismes réactionnels sur la déshydratation du glycérol en acroléine identifiés dans la littérature et énoncés dans le chapitre 1 de ce manuscrit sont synthétisés sur la figure 4.12. Les conditions opératoires qui ont servi à les déterminer, sont données dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5 : Conditions opératoires pour les propositions de mécanismes présentes dans la littérature.

Auteurs	Catalyseur	P	T (°C)	GHSV (h <sup>-1</sup> )	Conversion des composés étudiés	Réacteurs
Tsukuda et al. [55]	Hétéropolyacides silica supportés	1	275-325	12 000	Glycérol	Lit fixe
Chai et al. [43]	Hétéropolyacides silica supportés	N C	315	3 700	Glycérol	Lit fixe
Corma et al. [74]	Zéolite ZSM 5	N C	290-720		Glycérol, Acétol, Acide propionique, Acétone, Alcool allylique, 1,2 propanediol	Lit fixe et lit fluidisé
Suprun et al. [66]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PO <sub>4</sub>	1	280	43 et 90	Glycérol, Acétol, Hydroxypropanal	Lit fixe
Wang et al. [67]	Oxyde Vanadium-phosphate	1	250-350	40 000	Glycérol, Acétaldéhyde, Acétol, Acétone, Acroléine, Acide acétique, Acide acrylique	Lit fixe
Deleplanque et al. [71]	Oxydes mixtes	1	280-300	600-2 800	Glycérol	Lit fixe

La comparaison des mécanismes réactionnels n'est pas toujours facile et/ou possible car les conditions expérimentales sont parfois très différentes. Corma et al. [74] réalisent beaucoup d'expérimentations entre 500 et 720 °C alors que les autres auteurs ont travaillé aux alentours de 300 °C. Les GHSV, par ailleurs, varient beaucoup d'un auteur à l'autre. Mais, le point le plus délicat provient de l'utilisation de catalyseurs différents : zéolite, oxydes mixtes, hétéropolyacides, même si leurs « propriétés réactives » sont proches. En effet, elles visent dans tous les cas à obtenir la meilleure conversion du glycérol avec la plus grande sélectivité en acroléine. Il est important de noter ici, et nous y reviendrons plus tard, que les auteurs ne s'appuient que très rarement sur la structure et la composition du catalyseur pour justifier de l'existence d'une réaction ou d'un mécanisme réactionnel [43, 55, 67, 74]. Cela vient du fait que les possibilités mécanistiques sont finalement assez limitées et que les sites acides ou basiques ne diffèrent d'un catalyseur à un autre principalement que par leurs proportions.



Enfin, les additifs spécifiques augmentant les performances en termes de rendement ou de sélectivité sont souvent gardés confidentiels et lorsqu'ils ne le sont pas, leur influence positive est déterminée de façon purement empirique [47, 71].

La figure 4.12 permet facilement d'identifier les réactions qui sont le plus citées dans la littérature, les différentes voies possibles envisagées et les produits qui sont les plus ou moins fréquemment observés. Les réactions formant le CO et le CO<sub>2</sub> ainsi que le dépôt carboné ne sont pas représentées pour une raison de clarté. En effet, la plupart des produits de réaction aboutissent in fine à du CO et du CO<sub>2</sub>. Le dépôt carboné n'est pas étudié par tous les auteurs et les études le concernant sont rarement détaillées. Dans ce chapitre, nous spécifierons tout de même quels sont les produits qui se sont révélés responsables du dépôt carboné lors de nos expériences.

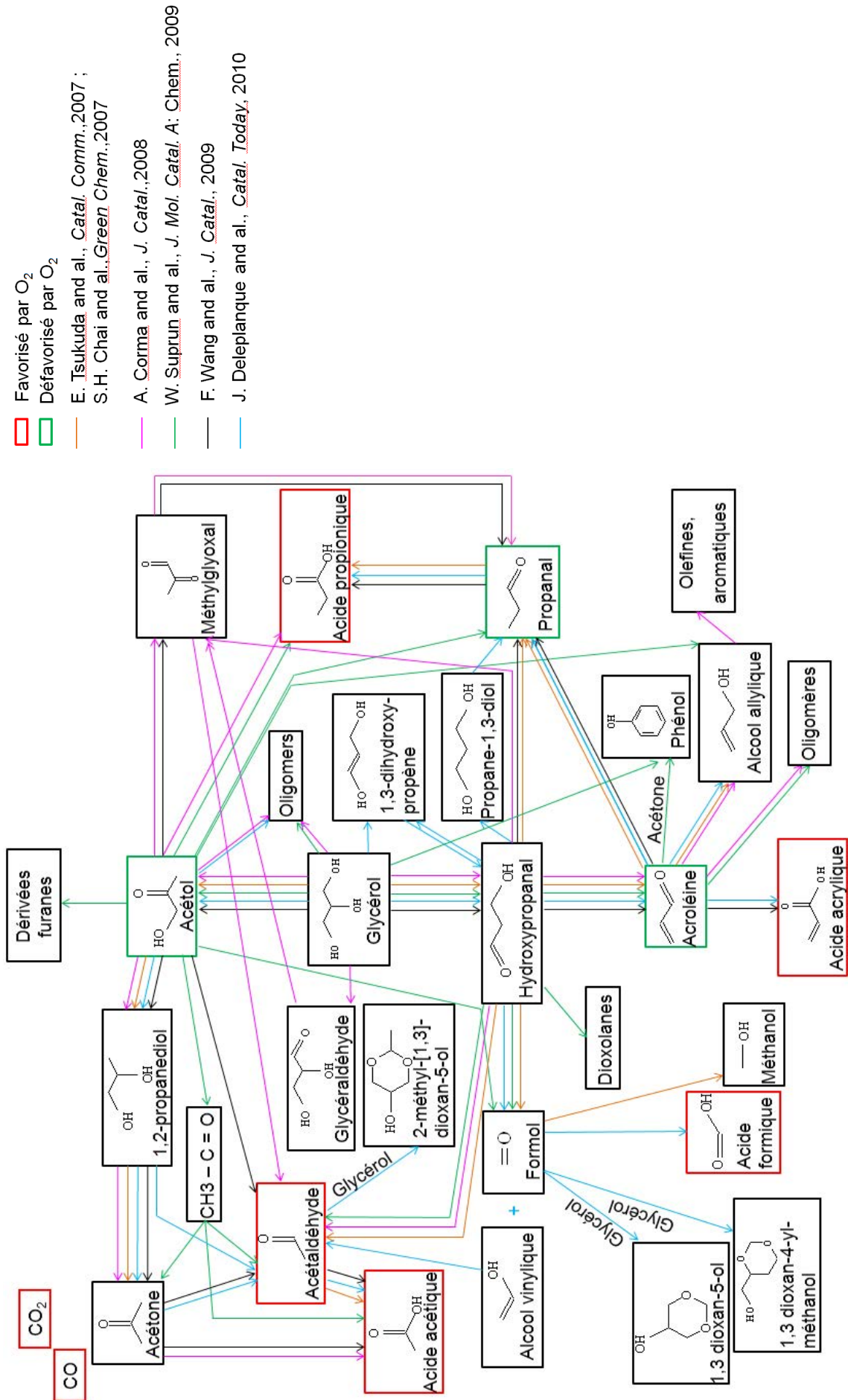


Figure 4.12 : Comparaison des mécanismes réactionnels présents dans la littérature.

A partir de ce schéma, nous pouvons distinguer des réactions qui sont validées par tous les auteurs indépendamment du catalyseur utilisé :

- Le glycérol se déshydrate pour former soit l'hydroxyacétone (acétol), soit l'hydroxypropanal qui subit lui-même une déshydratation pour former l'acroléine.
- Tous les auteurs sauf Suprun et al. [66] considèrent l'hydrogénation de l'acétol en 1,2 propanediol, intermédiaire réactionnel, qui se déshydrate ensuite pour donner l'acétone.
- Tous les auteurs sauf Wang et al. [67] affirment que l'hydroxypropanal subit une retro-aldol condensation pour former le formaldéhyde (formol) et l'acétaldéhyde.

Certaines voies réactionnelles sont aussi fréquemment indiquées comme :

- La déshydrogénation de l'acroléine en alcool allylique.
- L'hydrogénation de l'acroléine en propionaldéhyde (propanal) qui s'oxyde ensuite pour donner l'acide propionique.
- L'acétaldéhyde qui s'oxyde pour donner l'acide acétique.

Les autres voies réactionnelles ne sont souvent proposées qu'une seule fois, soit parce que le composé a été détecté expérimentalement dans une seule étude, soit parce que les chemins réactionnels proposés sont différents d'un auteur à l'autre. Par exemple, Suprun et al. [66] proposent une voie totalement différente des autres auteurs pour la formation de l'acétone, l'acétaldéhyde et l'acide acétique ; tous les autres auteurs proposant la formation de l'acétone par l'acétol via l'intermédiaire réactionnel nommé 1,2-propanediol.

Cette comparaison préliminaire ne permet cependant pas d'affirmer la validité des voies réactionnelles car les plus citées sont souvent une reprise de travaux antérieurs (de Tsukuda et al. [55] et Chai et al. [43] par exemple) avec pas ou peu d'éléments supplémentaires confirmant l'hypothèse de la réaction. Ainsi, nous avons donc approfondi l'analyse des justifications de l'existence d'une réaction. Le résumé de ce travail est représenté figure 4.13.

#### *Chapitre 4 : Détermination d'un mécanisme réactionnel*

Pour distinguer les réactions dont nous considérerons l'existence comme quasi-certaine de celles plus hypothétiques, nous choisissons de nous démarquer par une approche que nous qualifions « d'approche par produit ». Pour chaque produit de la réaction de déshydratation du glycérol identifié dans la littérature, nous regardons quels sont les sous-produits qu'il est supposé former et quels chemins réactionnels ont été envisagés par les différents auteurs. A partir de l'analyse des arguments théoriques et expérimentaux fournis dans les publications, nous différencions trois catégories de chemin réactionnel : « très probable », « probable » ou « peu justifié » en fonction de la quantité et de la pertinence des éléments donnés. Nous utiliserons aussi cette « approche par produits » lors de nos essais pour déterminer le mécanisme réactionnel.

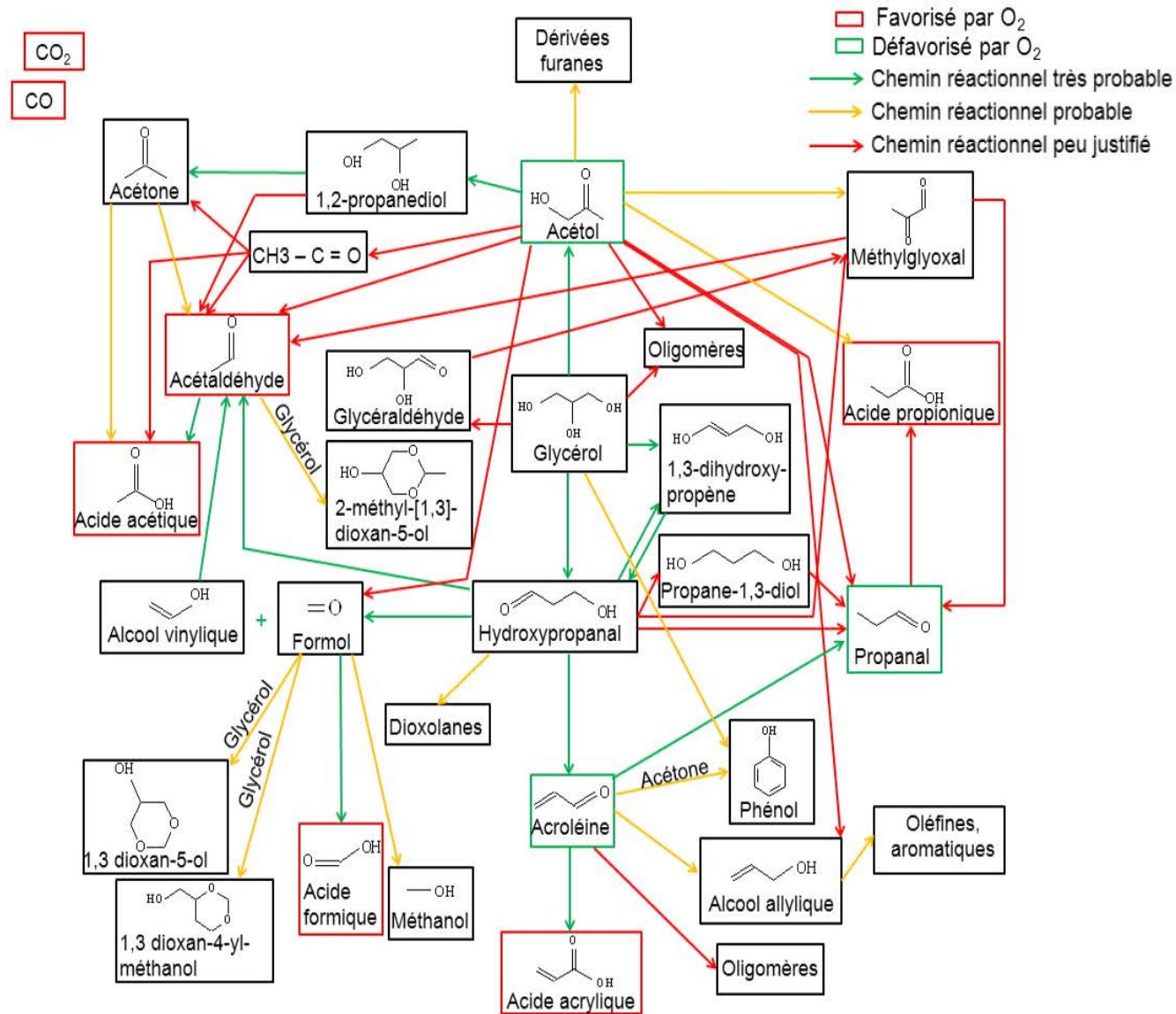


Figure 4.13 : Mécanisme réactionnel représenté en fonction des voies réactionnelles détaillées dans la littérature selon qu'elles sont plus ou moins probables.

Glycérol : Le glycérol se déshydrate pour former l'acétol : une protonation se fait sur un groupe hydroxyl terminal, l'hydroxyacétone est formé par déshydratation et déprotonation accompagnées de tautomérisme [43, 55, 104]. Le glycérol se déshydrate pour former le 1,3-dihydroxypropène qui se réarrange rapidement en hydroxypropanal [55, 71, 104] : lors d'une protonation sur le deuxième groupe hydroxyl, une molécule d'eau et un proton sont retirés du glycérol protoné et l'on forme alors l'hydroxypropanal par tautomérisme [43, 55, 104]. Ces deux réactions sont justifiées par des calculs de mécanique quantique par Nimlos et al. [104]. Selon Corma et al. [74], le glycérol se déshydrogènerait en glycéraldéhyde qui lui-même se déshydraterait pour donner le méthylglyoxal. Cette réaction n'est ni argumentée théoriquement, ni justifiée expérimentalement et le glycéraldéhyde n'a pas été observé lors des expériences réalisées [74]. Selon Suprun et al. [66], le glycérol formerait des oligomères mais aucune explication ni référence n'est donnée pour argumenter cette hypothèse. L'observation du phénol dans la réaction de déshydratation du glycérol laisse penser aux auteurs qu'il est probable que le phénol soit formé par une dimérisation-cyclisation du glycérol suivie d'une déshydratation. Deleplanque et al. [71] ont mis en évidence expérimentalement des composés qui n'avaient pas encore été répertoriés par d'autres auteurs lors de la déshydratation du glycérol. Il s'agit de dérivés dioxanes qui seraient probablement formés par cyclisation du glycérol avec le formaldéhyde (1,3-dioxan-5-ol et 1,3-dioxan-4-yl-méthanol) et l'acétaldéhyde (2-méthyl-[1,3]-dioxan-5-ol). Une discussion avec l'un des co-auteurs de la publication, nous a fourni les réponses suffisantes pour considérer ces réactions comme très fortement probables.

Acétol : Wang et al. [67], Suprun et al. [66], Corma et al. [74] ont étudié la conversion de l'acétol sur le catalyseur. Dans les trois cas, l'acroléine est inexistante dans les sous-produits de la réaction. Il est très probable que l'acétol s'hydrogène en 1,2-propanediol qui lui-même se déshydraterait pour former l'acétone. [43, 67, 74]. En effet, Chai et al. [43], ont observé le 1,2-propanediol en tant que produit de la réaction de déshydratation du glycérol en présence de catalyseurs solides basiques et Corma et al. [74] ont obtenu 61% de sélectivité en acétone lors de la conversion du 1,2-propanediol sur leur catalyseur. Suprun et al. [66] proposent une autre voie réactionnelle pour la formation de l'acétone qui est peu justifiée. Pour eux, l'acétaldéhyde, l'acétone et l'acide acétique observés pourraient être créés par rupture des liaisons C-C de l'acétol. Corma et al. [74] émettent aussi l'idée que l'acétone pourrait être créée par une réaction combinée de l'acétol avec H<sub>2</sub> ou un donneur d'hydrogène de la même façon que dans un craquage catalytique. H<sub>2</sub> pourrait provenir d'une réaction de

déshydrogénation, non présente dans le mécanisme réactionnel donné. Cependant, l'origine de cette possible réaction n'est pas claire d'après Corma et al. [74]. L'acide propionique est l'un des sous-produits de la conversion de l'acétol sur le catalyseur dans les travaux de Suprun et al. [66]. Il est probable qu'il soit créé par isomérisation de l'acétol [66, 74]. Le méthylglyoxal est observé expérimentalement dans les études de Corma et al. [74] et Wang et al. [67] où ils supposent qu'il serait probablement formé par déshydrogénation ou oxydation de l'acétol. Suprun et al. [66] révèlent aussi la présence de dérivés furanes dans la conversion de l'acétol. Il est probable que ce soit le résultat de la cyclisation de l'acétol. Selon Suprun et al. [66], l'acétol formerait aussi l'alcool allylique, le propionaldéhyde et le formol mais ces réactions ne sont pas ou peu justifiées : la conversion de l'acétol révèle la présence de propionaldéhyde à 4% de sélectivité mais aucunement la présence de l'alcool allylique et du formol.

Acétaldéhyde : Tsukuda et al. [55] supposent que l'acide acétique est produit par oxydation de l'acétaldéhyde. Cette hypothèse est confirmée expérimentalement par les travaux de Wang et al. [67] qui ont observé une conversion totale de l'acétaldéhyde en acide acétique.

Acide acétique : Des essais de conversion de l'acide acétique sur un catalyseur ont été étudiés par Wang et al. [67] sans qu'aucune réaction soit observée. Il est donc très probable que l'acide acétique soit un produit final de la réaction de déshydratation du glycérol.

Acide propionique : Corma et al. [74] ont étudié la conversion de l'acide propionique sur le catalyseur. Il réagit peu (39% de conversion) et donne essentiellement du dépôt carboné (84% de sélectivité) ; il est considéré comme un produit final.

Acide acrylique : Selon l'étude de Wang et al. [67], l'acide acrylique ne réagit pas non plus sur le catalyseur et peut donc être considéré comme un produit final de la réaction de déshydratation du glycérol.

Acétone : Dans les travaux de Corma et al. [74], la conversion de l'acétone aboutit à la formation d'acide acétique, de butène et de CO<sub>2</sub>. L'acide acétique et le butène pourraient être formés par un mécanisme de type bimoléculaire. Pour Wang et al. [67] en revanche, la conversion de l'acétone aboutit à 80% de sélectivité en acide acétique et 15% d'acétaldéhyde. L'oxydation de l'acétone demande une rupture des liaisons C-C ou d'une liaison C-H mais ils n'observent pas de sous-produits issus d'une rupture C-H. Il est donc probable que l'acétone

forme l'acide acétique et l'acétaldéhyde par rupture des liaisons C-C. Il est important de préciser que seuls Corma et al. [74] observent des alcènes dans leur produits de réaction, peut-être parce qu'ils travaillent à très hautes températures (350 °C et 500 °C) ou par effet de la zéolite utilisée comme catalyseur.

Acroléine : Tsukuda et al. [55] supposent que le propanal et l'alcool allylique observés lors de la réaction de déshydratation du glycérol sont produits par hydrogénation de l'acroléine. Wang et al. [67] ont étudié la conversion de l'acroléine sur le catalyseur en présence d'oxygène afin de connaître les sous-produits issus de l'acroléine. La conversion de l'acroléine obtenue est de 4% avec 45% d'acétaldéhyde, 36% d'acide acrylique, 11% d'acide acétique et 4% de propanal. Il est donc très probable que l'acroléine forme l'acide acrylique par oxydation et le propanal par hydrogénation. Peu de justifications sont données pour expliquer la formation d'oligomères [66, 74] et d'oléfines [74] via l'acroléine. Suprun et al. [66] supposent que le phénol observé dans la déshydratation du glycérol serait probablement formé par une réaction de Diels-Alder entre l'acétone et l'acroléine.

Propanal : Selon Tsukuda et al. [55], l'acide propionique est probablement formé par oxydation du propanal mais aucune justification n'est donnée.

Formol : Les travaux de Chai et al. [43] révèlent la présence de méthanol dans les produits de la réaction de déshydratation du glycérol. Selon eux, il est probable que le formaldéhyde forme le méthanol par hydrogénation ou/et forme CO et H<sub>2</sub>. Deleplanque et al. [71] observent de l'acide formique dans la réaction de déshydratation du glycérol très probablement formé par oxydation du formol.

Méthylglyoxal : Le méthylglyoxal formerait le propanal [67, 74] mais aucune explication n'est fournie. Il formerait aussi l'acétaldéhyde [67, 74] par rupture d'une liaison C-C. Cette dernière réaction est peu justifiée.

Alcool allylique : La conversion de l'alcool allylique à 500 °C forme du propène (22%), de l'acétone (11%), de l'éthylène (7%), des oléfines et des aromatiques [74].

1,2 propanediol : Pour Tsukuda et al. [55] et Chai et al. [43], l'acétone peut être un sous-produit de la déshydrogénation du 1,2-propanediol en acétol [43, 55]. Deleplanque et al. [71]



et Wang et al. [67] considèrent que le 1,2-propanediol est un intermédiaire réactionnel dans la conversion de l'acétol en acétone. L'étude de la conversion du 1,2 propanediol sur le catalyseur par Corma et al. [74] montre une forte réactivité et 61% de sélectivité en acétone, il est donc fortement probable que le 1,2-propanediol est à l'origine de la formation de l'acétone dans la réaction de déshydratation du glycérol.

Hydroxypropanal : Suprun et al. [66] ont étudié la conversion de l'hydroxypropanal sur le catalyseur pour connaître ses sous-produits de réaction. Cette étude révèle que l'hydroxypropanal est très réactif et qu'il forme de l'acroléine avec une forte sélectivité (67% - 87%). Le CO, l'acétaldéhyde et le formol sont aussi présents. L'hydroxypropanal est un composé instable qui se déshydrate facilement pour donner l'acroléine [43, 55]. Il peut aussi former par retro-aldol condensation de l'acétaldéhyde et du formol. Cette réaction est fortement détaillée et appuyée par les travaux de Nimlos et al. [104] réalisés sur les mécanismes de la déshydratation du glycérol en effectuant des calculs de mécanique quantiques. L'hydroxypropanal se décomposerait en formol et alcool vinylique par retro-aldol condensation et celui-ci se réarrangerait en acétaldéhyde. Par ailleurs, cette réaction est comparable à la décomposition du 4-hydroxy-2-butanone en acétone et formol sur des catalyseurs solides acides [55]. La présence de CO révèle que le formol doit se décomposer en CO et H<sub>2</sub>. Des composés cycliques tels que des dioxolanes ont aussi été observés lors de la conversion de l'hydroxypropanal [66]. Il est probable que ces dioxolanes soient formés de deux façons différentes : soit par l'oligomérisation catalytique acide-base du glycérol (car observés aussi dans la réaction de déshydratation du glycérol), soit par la dimérisation de l'hydroxypropanal. Deleplanque et al. [71] suggèrent que l'hydroxypropanal s'hydrogénerait en propane-1,3-diol mais l'existence de cette réaction n'est pas justifiée.

Propane-1,3-diol : Deleplanque et al. [71] sont les seuls à suggérer que le propane-1,3-diol formerait le propanal par déshydratation mais aucune justification n'est donnée et il n'est pas dit qu'il a été observé dans les produits de la réaction de déshydratation du glycérol. Ce sont les seuls à faire intervenir ce composé dans le mécanisme de la déshydratation du glycérol.

L'ensemble des analyses de résultats de la littérature est résumé sur la figure 4.13 par des traits de couleur en fonction de la pertinence et/ou de la probabilité d'existence d'un chemin réactionnel. Nous constatons que seul un nombre limité de réactions sont suffisamment justifiées, détaillées et comprises dans la littérature. Il reste donc encore beaucoup

d'incertitudes sur le mécanisme réactionnel. Nous allons donc essayer de déterminer un mécanisme réactionnel plus détaillé et d'approfondir les connaissances générales des mécanismes. Comme nous l'avons déjà signalé, les effets du catalyseur sur le mécanisme sont finalement assez peu sensibles mais gardons à l'esprit que certaines des réactions que nous mettrons en évidence seront certainement spécifiques de notre catalyseur. Nous nous baserons sur les résultats de nos expériences présentés dans le paragraphe VI et sur l'analyse personnelle des résultats énoncés dans la littérature et exposés plus haut.

## **VI. Expériences : détermination des sous-produits issus de certains produits de la réaction de déshydratation du glycérol**

Dans le but de mieux comprendre la formation des produits de la réaction de déshydratation du glycérol et de déterminer les voies réactionnelles, plusieurs produits de la réaction ont été passés seuls sur le catalyseur afin d'étudier les sous-produits formés et d'affiner le mécanisme. Il s'agit des molécules suivantes : hydroxyacétone ; acétaldéhyde ; acide acétique ; acétone ; propionaldéhyde ; formaldéhyde ; méthylglyoxal ; alcool allylique ; 3 méthyl, 2 cyclopenten-1-one ; phénol ; 1,2-propanediol ; méthanol et hydroxypropanal.

Les conditions expérimentales sont une GHSV proche de  $18\,000\text{ h}^{-1}$ , un débit total de  $20\text{ NL/h}$ , une température réactionnelle comprise entre  $276\text{ °C}$  et  $290\text{ °C}$ , une pression absolue de  $2,7\text{ bar}$ , une masse de catalyseur de  $0,966\text{ g}$  et un diamètre de particules compris entre  $300$  et  $350\text{ }\mu\text{m}$ . La pression utilisée est différente de celles données dans la littérature car la chromatographie en ligne crée une perte de charge importante sur le montage qui nous empêche d'être à pression atmosphérique dans le réacteur. Les expériences ont été réalisées avec et sans oxygène. Pour chaque produit, la concentration initiale choisie est du même ordre de grandeur que sa concentration en sortie de réacteur dans le cas de la déshydratation du glycérol. Cela dans le but d'être dans des conditions proches de la réaction du glycérol mais aussi afin de rester dans la gamme d'étalonnage des produits. En effet, la méthode choisie d'étalonnage de la chromatographie gazeuse en ligne est longue et fastidieuse (voir annexe 1). Les expériences réalisées sont définies dans le tableau 4.6. Le bilan en carbone a été calculé pour chacune des expériences par deux méthodes avec les équations 4.4 et 4.5. Nous avons donné à titre indicatif les bilans en carbone (équation 4.4) dans les tableaux 4.7 et 4.8 mais nous baserons tous nos commentaires sur les bilans en carbone sur les sélectivités (équation

4.5). En effet, l'équation 4.5, contrairement à l'équation 4.4, permet d'estimer les incertitudes de mesures en cas de conversion faible du réactif. En effet, dans le cas de la première méthode de calcul (équation 4.4), à conversion faible, par exemple 5%, le bilan en carbone est déjà de 95% sans prendre en compte les produits formés. La deuxième méthode de calcul entraîne un bilan carbone parfois mauvais, dans le cas de conversion faible mais garantissant une vraie fiabilité des résultats. Par exemple, une conversion du réactif de 5% estimée à plus ou moins 1%, entraîne une erreur de plus de 50% sur la sélectivité d'un produit. Peu d'auteurs vérifient le bilan carbone la plupart du temps, ils supposent la somme des sélectivités égale à 100% [43, 55, 66, 74] s'affranchissant ainsi des erreurs ou du manque d'informations sur les composés non détectés. Seuls Deleplanque et al. [71] et Wang et al. [67] ont calculé le bilan en carbone réel pour la déshydratation du glycérol via la première méthode de calcul. Ils obtiennent des valeurs variant de 66 à 97% suivant les expériences, ce qui montre la difficulté de l'exercice mais aussi son intérêt dans l'analyse finale du mécanisme.

L'étude de ces réactions, va permettre dans un premier temps de voir la réactivité de chaque composé sur le catalyseur (conversion) et de déterminer quels sont les sous-produits majoritaires qui vont être formés par ces composés. Dans un second temps, cela va nous permettre d'émettre des hypothèses sur les chemins réactionnels probables permettant ainsi l'élaboration d'un mécanisme réactionnel sur la déshydratation du glycérol.

Tableau 4.6 : Conditions expérimentales pour les produits de la réaction de déshydratation du glycérol passés seuls sur le catalyseur.

Manip	Tps	Q <sub>v</sub>	GHSV	Produits P	% volumique					T°
					P	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
1	4h	19,5	17 551	Propanal	0,92	30,7	62,2	5,2	1,0	289
2	4h	19,3	17 754	Propanal	0,94	31,4	66,6	0,0	1,0	289
3	3h43	19,8	18 015	Methylglyoxal	0,31	32,8	60,6	5,0	1,0	290
4	3h47	20,1	18 309	Methylglyoxal	0,32	33,8	64,5	0,0	1,0	290
5	3h44	20,7	18 791	Formol	0,74	35,2	58,1	4,8	1,0	281
6	3h25	20,7	18 778	Formol	0,74	35,1	62,9	0,0	1,0	281
7	2h55	20,0	18 146	Alcool allylique	0,52	33,3	60,1	5,0	1,0	280
8	2h51	20,2	18 350	Alcool allylique	0,53	34,1	64,4	0,0	1,0	280
9	2h40	19,7	17 929	Méthanol	1,57	31,5	60,8	5,1	1,0	280
10	1h39	19,7	17 897	Méthanol	1,56	31,4	66,0	0,0	1,0	280
11	2h43			Hydroxypropanal+ACO						280
12	2h44			Hydroxypropanal+ACO						280
13	2h38	20,2	18 348	Phénol	0,017	34,6	59,5	5,0	1,0	284

## Chapitre 4 : Détermination d'un mécanisme réactionnel

14	2h41	19,7	17 944	Phénol	0,016	33,1	65,9	0,0	1,0	281
15	2h43	20,1	18 251	Acide acétique	0,106	34,1	59,8	5,0	1,0	281
16	2h32	20,9	18 957	Acide acétique	0,114	36,6	62,3	0,0	1,0	281
17	2h20	20,3	18 445	Acétaldéhyde	0,677	34,3	59,1	4,9	1,0	286
18	2h22	20,5	18 662	Acétaldéhyde	0,692	35,0	63,3	0,0	1,0	283
19	3h37	22,4	20 385	3 methyl , 2 cyclopenten-1-one	0,011	41,1	53,5	4,5	0,9	283
20	2h23	22,7	20 598	3 methyl , 2 cyclopenten-1-one	0,012	41,7	57,4	0,0	0,9	282
21	2h51	21,9	19 929	Acétone	0,010	39,8	54,7	4,6	0,9	285
22	2h20	21,4	19 439	Acétone	0,009	38,3	60,8	0,0	0,9	284
23	2h22	22,3	20 240	Acétol	0,069	40,6	53,9	4,5	0,9	283
24	2h03	22,6	20 581	Acétol	0,071	41,6	57,4	0,0	0,9	283
25	2h35	21,4	19 432	Acroleine	0,528	37,7	56,1	4,7	0,9	283
26	2h16	21,5	19 587	Acroleine	0,535	38,2	55,7	4,6	0,9	283
27	2h12	21,7	19 758	1,2 propanediol	0,011	39,3	55,2	4,6	0,9	283
28	2h19	22,1	20 131	1,2 propanediol	0,012	40,4	58,7	0,0	0,9	283
29	2h40	19,5	17 764	Acétaldéhyde	0,064	31,6	61,4	5,1	1,0	277
30	2h30	20,6	18 742	Acétaldéhyde	0,073	35,9	63,1	0,0	1,0	276
31	2h55	21,0	19 098	Propanal	0,060	37,1	57,1	4,8	1,0	276
32	2h30	21,5	19 572	Propanal	0,063	38,6	60,4	0,0	0,9	276
33	2h39	20,2	18 359	Acétone	0,001	34,6	59,4	5,0	1,0	280
34	2h38	20,0	18 225	Acétone	0,004	34,2	64,8	0,0	1,0	280
35	2h29	19,9	18 050	Phénol	0,016	33,5	60,4	5,0	1,0	280
36	3h02	21,0	19 091	Phénol	0,018	37,1	61,9	0,0	1,0	281
37	2h56	18,3	16 662	Méthanol	0,024	28,0	65,5	5,5	1,1	281
38	2h49	19,5	17 730	Méthanol	0,028	32,3	66,7	0,0	1,0	281
39	2h33	19,6	17 797	Acétone	0,004	34,5	59,6	5,0	1,0	280
40	2h15	21,0	19 073	Acroléine	0,742	42,0	51,1	5,1	1,0	289
41	2h06	21,7	19 683	Acroléine	0,808	45,8	52,4	0,0	1,0	289
42	3h41	20,9	18 987	Methylglyoxal	0,999	3,8	57,5	4,8	1,0	280
43	2h47	19,0	17 256	Methylglyoxal	0,827	29,6	68,5	0,0	1,1	280

### VI.1. Réactions en présence d'oxygène














La conversion des composés sur le catalyseur a été étudiée en présence d'oxygène dans le milieu réactionnel à hauteur de 5%. L'intérêt de l'oxygène est d'observer son influence sur la formation des sous-produits. Il permet aussi d'éviter une désactivation rapide du catalyseur et donc la formation de dépôt carboné et de diminuer la quantité de sous-produits hydrogénés de la réaction [67].

#### *Chapitre 4 : Détermination d'un mécanisme réactionnel*

Le tableau 4.7 contient les différents composés passés sur le catalyseur, la conversion obtenue, les sélectivités en carbone des sous-produits, le bilan en carbone sur les sélectivités et le bilan en carbone. Les cases grisées représentent les composés ayant une sélectivité supérieure à 5% pour repérer plus facilement les sous-produits majoritaires.

Nous notons que la plupart des composés sauf l'acide acétique, l'alcool allylique et le méthanol, ont une forte sélectivité en CO (15-35%) et CO<sub>2</sub> (20-85%) due à la forte concentration en oxygène.

Tableau 4.7 : Résultats catalytiques des différents composés passés sur le catalyseur en présence de 5% d'oxygène.

	Conversion (%)														CO	CO <sub>2</sub>	Autres	BCs (%)	BC (%)
		Acétaldéhyde	Acroléine	Acétone	Acétol	Méthylglyoxal	Propanal	Formol	Méthanol	Acide propionique	Acide acétique	Phénol	Méthacroléine	2,3 butanedione	Monoxyde de carbone	Dioxyde de carbone	Autres		
Acétol	100	15	0,5	0,8		1	0,4	4	0,5		30				25	20	1	98	98
Acétaldéhyde	55		0,3	0,7			1	5			13	0,3			20	49		89	94
Acide acétique	0																		
Acétone	60	17														85		102	101
Acroléine	20	21		2,9			3,2	8,7				0,2	0,3		18	34	4,5	93	99
Propanal	99	24	0,4	0,9				2		0,3	11		0,2		29	29	0,5	97	97
Formol	30								35						20	45		100	100
Méthylglyoxal	100	20	1	0,5			0,2	2	0,5		20			5	35	15	0,1	99	99
Alcool allylique	100	2	4	0,5		0,3	70	1							3	3	0,6	85	85
2cyclopentèn-1-one, 3méthyl	100	5		3											20	45		73	73
Phénol	99	5		3							2,5				19	54		84	84
1,2 –propanediol	100	30	0,8	1,5			0,2								15	35		83	83
Méthanol	25							30										30	83

Les cases grisées représentent les sous-produits majoritaires, i.e. leur sélectivité est supérieure à 5%.

Acétol : X=100%. La forte sélectivité en acétaldéhyde (15%) suppose une rupture des liaisons C-C de l'acétol. L'oxydation de l'acétaldéhyde grâce à la présence d'oxygène pourrait permettre de produire l'acide acétique (30%) comme Deleplanque et al. [71] l'ont déjà proposé.

Acétaldéhyde : X=55%. L'acide acétique est moins présent que dans le cas de l'acétol (13%). Il ne proviendrait donc pas uniquement de l'acétaldéhyde, mais aussi d'autres composés comme l'acétone (proposé par Corma et al. [74] ou Wang et al. [67]) ou le méthylglyoxal (voir tableau).

Acide acétique : L'acide acétique ne réagit pas sur le catalyseur. C'est donc bien un produit final de réaction, comme le suggèrent les résultats de Wang et al. [67].

Acétone : X=60%. La forte sélectivité en acétaldéhyde (17%) laisse supposer qu'il est formé directement par une rupture d'une liaison C-C de l'acétone. En revanche, nous n'avons pas mesuré d'acide acétique dont la teneur serait de toutes les façons en dessous du seuil de détection en raison de la faible quantité d'acétone injectée. Il est donc difficile de confirmer ou d'infirmer les résultats de Corma et al. [74] et Wang et al. [67] suggérant la formation de l'acide acétique par l'acétone. Cependant, comme le bilan carbone sur les sélectivités est de 102%, si l'acide acétique est formé, sa sélectivité doit être très faible (<1%), et donc ce chemin réactionnel ne permet pas d'expliquer la forte quantité d'acide acétique formé dans le cas de la conversion de l'acétol.

Acroléine : X=20%. L'acroléine est un composé peu réactif sur le catalyseur. Le propanal (3,2%) est l'un des sous-produits de la réaction formé par hydrogénation de l'acroléine et dont la présence est confirmée par plusieurs auteurs (Wang et al. [67], Deleplanque et al. [71], Tsukuda et al. [55]). Le phénol (1,4%) peut être formé par une réaction de Diels-Alder entre l'acroléine et l'acétone (2,9%) [66]. La forte sélectivité en acétaldéhyde (21%) laisse supposer que celui-ci est formé directement par l'acroléine. Cependant, la réaction la plus souvent décrite dans la littérature est une condensation retro-aldol de l'hydroxypropanal en acétaldéhyde et formol [104-107]. Puisque 8,7% de formol ont été détectés dans notre cas, nous pouvons supposer que l'acroléine s'hydrate de façon réversible pour donner l'hydroxypropanal qui subit ensuite une condensation retro-aldol.

Propanal : X=99%. Une forte sélectivité en acétaldéhyde est observée (24%) impliquant une rupture d'une liaison C-C du propanal.

Formol : X=30%. Le formol est peu réactif et il est très probablement hydrogéné en méthanol (35%) comme proposé par Chai et al. [43].

Méthylglyoxal : X=100%. Malgré sa forte réactivité, sa sélectivité peut atteindre les 9% dans la réaction de déshydratation du glycérol. C'est donc certainement un composé produit en grande quantité dans la conversion du glycérol. L'acétaldéhyde (20%) est probablement formé par rupture de liaison C-C du méthylglyoxal, comme l'ont proposé Corma et al. [74]. Il en va certainement de même pour la formation de l'acide acétique (20%) qui ne peut pas seulement provenir de l'oxydation de l'acétaldéhyde au vu de sa forte sélectivité, supérieure à celle obtenue dans le cas de la conversion de l'acétaldéhyde.

Alcool allylique : X=100%. L'alcool allylique est toujours observé en petite quantité dans la réaction de déshydratation du glycérol et semble ici très réactif comme observé par Corma et al. [74]. Grâce aux résultats de cette réaction, nous pouvons envisager de nouvelles voies réactionnelles pour l'alcool allylique. Il peut être transformé en propanal (70%) par un réarrangement et il peut être hydrogéné pour former l'acroléine (4%). Pour cette dernière réaction, seule la réaction inverse est proposée par les auteurs Chai, Tsukuda, Deleplanque et Corma [43, 55, 71, 74]. Cependant, l'alcool allylique n'a pas été observé comme sous-produit de la réaction dans le cas de la conversion de l'acroléine ni dans nos expériences ni dans celles de Wang et al. [67].

3 méthyl, 2-cyclopenten-1-one : X=100%. Le 3 méthyl, 2-cyclopenten-1-one, est un composé cyclique facilement décomposé en CO (20%) et CO<sub>2</sub> (45%) en présence d'oxygène dans le milieu réactionnel. Comme il forme de l'acétaldéhyde (5%) et de l'acétone (3%), nous pouvons supposer que l'acétone et l'acétaldéhyde sont peut-être impliqués dans sa formation. En effet, il est connu que les dérivés du 2-cyclopenten-1-one peuvent être formés par une condensation retro-aldol de cétones et/ou d'aldéhydes [108].

Phénol : X=99%. Selon Suprun et al. [66], le phénol peut être formé par une réaction de Diels-Alder entre l'acroléine et l'acétone. Or, la réaction de Diels-Alder est réversible



reformant le diène et l'alkène. L'acroléine est un composé stable sur ce catalyseur, nous devrions donc potentiellement le détecter dans les sous-produits de la réaction, ce qui n'est pas le cas. En revanche, nous avons mis en évidence de l'acétone (5%) et de l'acétaldéhyde (3%) qui doivent donc probablement être impliqués dans la formation du phénol.

1,2 propanediol : X=100%. La forte sélectivité en acétaldéhyde (30%) et en acétone (1,5%) confirme l'hypothèse de Deleplanque et al. [71] que le 1,2 propanediol doit être un intermédiaire réactionnel dans la transformation de l'acétol en acétaldéhyde et en acétone.

Méthanol : X=25%. La forte sélectivité en formol (30%) implique que le méthanol subit une déshydrogénation pour le former. D'après la conversion du formol donnant principalement du méthanol (voir ci-avant), cette réaction est donc réversible. Il est à noter ici que le bilan carbone sur les sélectivités est de 30% car nous n'observons que le formol.

Hydroxypropanal + acroléine : L'hydroxypropanal n'étant pas commercialisé, nous avons dû le synthétiser en laissant réagir l'eau et l'acroléine à température ambiante pendant plusieurs jours. La difficulté de purifier l'hydroxypropanal nous a obligé à faire réagir un mélange eau, acroléine, hydroxypropanal sur notre catalyseur sans pouvoir doser le mélange. L'hydroxypropanal disparaît totalement en présence et en absence d'oxygène. C'est donc un composé très réactif. En sortie de GC nous observons majoritairement l'acroléine et l'acétaldéhyde que ce soit en présence ou en absence d'oxygène. Le formol est aussi présent dans les sous-produits de réaction. Ces résultats ne permettent pas d'affirmer que l'acroléine a été produite par déshydratation de l'hydroxypropanal car elle était déjà présente dans le mélange réactionnel mais nous pouvons supposer que l'acétaldéhyde et le formol sont formés par une condensation retro-aldol de l'hydroxypropanal, comme proposé par de nombreux auteurs [43, 55, 66, 71, 104].

## VI.2. Réactions en absence d'oxygène
















La conversion des produits sur le catalyseur a été étudiée en absence d'oxygène dans le milieu réactionnel afin de vérifier son influence sur la formation des sous-produits et de confirmer ou infirmer certaines des hypothèses mécanistiques.

#### *Chapitre 4 : Détermination d'un mécanisme réactionnel*

Le tableau 4.8 rassemble la liste des différents composés passés sur le catalyseur avec les conversions obtenues, les sélectivités en carbone des sous-produits, les bilans en carbone sur les sélectivités et les bilans en carbone. Les cases grisées représentent les composés ayant une sélectivité supérieure à 5% pour repérer plus facilement les sous-produits majoritaires.

Nous notons que les sélectivités en CO et CO<sub>2</sub> sont beaucoup plus faibles que celles obtenues en présence d'oxygène. L'absence d'oxygène entraîne une désactivation rapide du catalyseur pour les réactions de l'acétaldéhyde, l'acétone, le propanal, l'acroléine, l'alcool allylique, le 3 méthyl-2-cyclopenten-1-one et le phénol. En revanche, la désactivation du catalyseur est faible voire inexistante pour les réactions de l'acétol, l'acide acétique, le formol, le méthylglyoxal, le 1,2 propanediol et le méthanol. Une quantité importante de dépôt carboné est formée sur le catalyseur dans le cas où il se désactive, empêchant d'obtenir directement un bilan carbone sur les sélectivités satisfaisant. La mesure des quantités de CO et CO<sub>2</sub> pendant le processus de régénération du catalyseur permet d'estimer le dépôt carboné moyen formé sur le catalyseur désactivé et cette fois d'obtenir un bilan carbone sur les sélectivités satisfaisant. La régénération du catalyseur s'est effectuée à 350 °C, 2,7 bar abs., 0,6 NL/h de O<sub>2</sub> et 19,4 NL/h de N<sub>2</sub> jusqu'à la complète disparition de CO et CO<sub>2</sub>.

Tableau 4.8 : Résultats catalytiques des différents composés passés sur le catalyseur en absence d'oxygène.

	Conversion (%)	Sélectivités (%)																	BCs après régénération	BC (%)	
																	CO	CO <sub>2</sub>			Autres
Acétol	100	20		25		0,6	2	0,8		3					3	15	2	4	75	85	75
Acétaldéhyde	38		0,8	0,6			0,2	1			0,3								3	79	63
Acide acétique	0																				
Acétone	30	10																	10	24	73
Acroléine	30	2,6		0,7			2	0,9							0,2		1,1	1,5	9	20	73
Propanal	70	2		1,5				0,7	0,3				0,1		0,5			4	9	70	36
Formol	30		0,3						59				0,3			15	5	0,5	80	82	94
Méthylglyoxal	100	30	0,03	3	10		2,5	1	1		0,5			5	0,8	20	5	2,2	81	92	81
Alcool allylique	100	0,1	6	0,1			80	0,1										1	87	93	87
2cyclopenten-1-one, 3méthyl	100	2		2											3		5	10	22	81	22
Phénol	45			2															2	75	56
1,2-propanediol	100	10	0,4	3			21										15	3	52	58	52
Méthanol	15							20											20	20	88

Les cases grisées représentent les sous-produits majoritaires, i.e. leur sélectivité est supérieure à 5%.

Acétol : X=100%. Quelques dérivés furanes ont été observés en faibles concentrations et sont répertoriés dans la colonne des composés "autres" du tableau. Comparé à la réaction en présence d'oxygène, la sélectivité en acétone est très élevée (25%), celle de l'acétaldéhyde passe de 15% à 20% et l'acide acétique n'est pas détecté. L'acide acétique est produit par oxydation de l'acétaldéhyde en présence d'oxygène, en absence d'oxygène celui-ci réagit moins, d'où sa plus forte sélectivité. De la même façon, l'acétone pouvant donner l'acétaldéhyde en présence d'oxygène réagit peu en absence d'oxygène. La présence d'acide propionique (3%) implique que l'acétol subit un réarrangement pour le former.

Acétaldéhyde : X=38%. Le bilan en carbone est de l'ordre de 79% presque exclusivement dû à la prise en compte du dépôt carboné, ce qui suggère que ce composé produit une importante quantité de dépôt carboné sur le catalyseur (expériences 18 et 30 tableau 4.1).

Acétone : X=30%. Seul l'acétaldéhyde (10%) est détecté sur les appareils de mesure. Le bilan en carbone avant régénération est de 10% et 20% après régénération. La quantité d'acétone injectée est faible et proche du seuil de quantification du composé, donc la précision de la mesure est faible. De plus, la conversion de l'acétone est relativement faible ce qui fait qu'une petite erreur de mesure entraîne une erreur rédhibitoire pour pouvoir estimer les sélectivités des sous-produits. Cependant, la connaissance de ces sous-produits formés permet d'envisager des chemins réactionnels, même si leur teneur n'est pas quantifiée. L'acétone est un composé minoritaire de la réaction de déshydratation du glycérol (entre 0,01% et 0,02% de sélectivité) et a donc peu d'influence sur le mécanisme de la réaction globale.

Acroléine : X=30%. Les sous-produits principaux sont l'acétaldéhyde (2,6%), le propanal, (2%) et le formol (0,9%) comme observé en présence d'oxygène. Le bilan en carbone avant régénération est de 9% et de 20% après régénération. L'acroléine forme du dépôt carboné. Là encore, la faible conversion du produit, en l'occurrence l'acroléine, fait qu'une petite erreur de mesure entraîne une erreur importante sur les sélectivités et donc sur le bilan en carbone.

Propanal : X=70%. Les sous-produits principaux sont l'acétaldéhyde (2%), l'acétone (1,5%), le formol (0,7%), et environ 4% de sous-produits inconnus (mesure basée sur un coefficient de réponse de l'appareil pris identique à celui de l'acroléine). Le bilan carbone est de 9% avant régénération et 70% après régénération indiquant la formation d'un dépôt carboné important.

Formol : X=30%. Les sous-produits majoritaires sont les mêmes que dans le cas de la réaction en présence d'oxygène. La seule différence est l'apparition d'une petite quantité d'acroléine et de méthacroléine. La formation de la méthacroléine est difficile à expliquer car elle ne correspond pas à une réaction connue du catalyseur (déshydratation, hydrogénation, déshydrogénation, oxydation).

Méthylglyoxal : X=100%. Ce composé donne 5% de 2,3-butanedione comme un des sous-produits majoritaires. C'est la seule réaction, avec celle de la déshydratation du glycérol, où l'on observe ce composé, ce qui laisse supposer qu'il est directement issu du méthylglyoxal. Le mécanisme de cette réaction n'est à ce jour pas compris. La forte sélectivité de l'acétol (10%) indique que le méthylglyoxal doit s'hydrogéner pour former l'acétol. Cette réaction est donc réversible au vu de la conversion de l'acétol.

Alcool allylique : X=100%. Le propanal (80%) et l'acroléine (6%) sont les sous-produits majoritaires. L'acétaldéhyde (0,1%) et le formol (0,1%) sont présents en très faibles quantités comme dans le cas de la réaction en présence d'oxygène. Par contre, l'acétone (0,1%) et l'éthanol (0,5%) sont seulement présents dans le cas de la réaction en absence d'oxygène. L'acétone doit former rapidement l'acétaldéhyde en présence d'oxygène.

3 méthyl, 2 cyclopenten-1-one : X= 100%. Le bilan en carbone est de 22% avant régénération et 81% après régénération prouve d'un important dépôt carboné à la surface du catalyseur. Les sous-produits de la réaction sont les mêmes qu'en présence d'oxygène avec en plus la 2 cyclopenten-1-one, en quantité significative (3%). Comme dans le cas de la réaction en présence d'oxygène, nous pouvons supposer que l'acétaldéhyde (2%) et l'acétone (2%) sont responsables de la formation de la 3 méthyl, 2 cyclopenten-1-one dans le cas de la réaction de déshydratation du glycérol.

Phénol : X=45%. Le bilan en carbone est de 2% avant régénération avec comme unique composé l'acétone à 2% de sélectivité. Dans le cas de la réaction en présence d'oxygène, nous avons supposé que le phénol pouvait être formé par l'acétone et l'acétaldéhyde. L'acétaldéhyde est formé par l'acétone en présence d'oxygène. Il est donc probable que le phénol forme l'acétone qui forme l'acétaldéhyde en présence d'oxygène. Ainsi, le phénol serait issu uniquement de l'acétone par réversibilité de la réaction. Le bilan en carbone après

régénération du catalyseur est 75%. Donc le phénol est aussi un composé qui forme beaucoup de dépôt carboné.

1,2 propanediol : X=100%. La sélectivité du propanal (21%) est beaucoup plus importante que dans la réaction en présence d'oxygène tandis que la sélectivité en acétaldéhyde (10%) est beaucoup plus faible. Cela confirme la possibilité d'une rupture des liaisons C-C du propanal pour former l'acétaldéhyde en présence d'oxygène. Nous pouvons aussi supposer fortement qu'une déshydratation du 1,2- propanediol pourrait former le propanal vu sa forte sélectivité.

Méthanol : X=15%. Seul le formol est observé (20%). Le CO et le CO<sub>2</sub> n'ont pas été détectés lors de la régénération du catalyseur, ce qui implique que le formol ne forme pas ou peu de dépôt carboné. La mesure est donc peu précise : la quantité de méthanol injecté, proche du seuil de quantification de ce composé, ajouté à une conversion faible entraîne une erreur importante dans le calcul de la sélectivité.

## VII. Proposition de mécanisme réactionnel

### VII.1. Proposition

Le mécanisme réactionnel que nous proposons est représenté figure 4.14. Sur ce schéma sont représentés tous les chemins réactionnels qui ont été déterminés dans le paragraphe VI, grâce aux expériences réalisées avec et sans oxygène dans le milieu réactionnel.

Là encore, nous avons choisi de ne pas représenter les réactions menant au CO et CO<sub>2</sub> car ils sont formés en quantité plus ou moins importantes par la quasi-totalité des produits de la réaction. Le 1,2-propanediol et le glycéraldéhyde indiqués entre parenthèses sont des intermédiaires réactionnels supposés, qui n'ont jamais été détectés au cours des expériences réalisées. Nous avons trié les réactions par classes car certaines se détachent plus spécifiquement sur notre catalyseur : déshydratation, déshydrogénation, hydrogénation, oxydation (représentées par différentes couleurs sur la figure 4.14). Ainsi, à partir des résultats de nos expériences, une première approche a été de déterminer si les produits obtenus pouvaient être formés par l'une de ces réactions. Cela a déjà permis de dégager plusieurs chemins réactionnels probables sur la base des quatre types principaux de réactions. Nos résultats expérimentaux ainsi que les travaux de la littérature nous ont permis de supposer d'autres chemins réactionnels probables pour les autres produits de réaction. Pour certains des composés identifiés (la 2,3-butanedione ou bien encore la méthacroléine), il a parfois été

difficile de dégager un chemin réactionnel simple et nous basons nos propositions de formation de ces produits sur des hypothèses probables au vu des résultats expérimentaux obtenus. Il se peut que des intermédiaires réactionnels puissent permettre de mieux comprendre la formation de ces composés mais ces intermédiaires, s'ils existent, n'ont pas été mis en évidence dans cette étude.

Le méthylglyoxal est un produit présent en grande quantité dans la réaction de déshydratation du glycérol. Bien que l'acétol forme du méthylglyoxal, ce chemin réactionnel ne peut suffire à expliquer l'ensemble de la quantité de méthylglyoxal produite. Un autre composé est donc forcément responsable de sa formation. Corma et al. [74] proposent le glycéraldéhyde comme intermédiaire réactionnel pour former le méthylglyoxal à partir du glycérol. Nous n'avons pas observé ce composé dans la déshydratation du glycérol, mais cette réaction semble néanmoins possible car le glycérol subirait une déshydrogénation suivie d'une déshydratation pour aboutir au méthylglyoxal ; deux réactions possibles sur ce catalyseur. Finalement, le méthylglyoxal serait alors formé soit par déshydratation puis déshydrogénation du glycérol (chemin réactionnel passant par l'acétol), soit par déshydrogénation puis déshydratation du glycérol (chemin réactionnel passant par le glycéraldéhyde).

Nous n'observons jamais l'alcool allylique dans les expériences réalisées produit par produit, c'est un composé très réactif sur le catalyseur qui se transforme majoritairement en acroléine et qui n'est visible que dans le cas de la déshydratation du glycérol. Nous supposons donc qu'il est créé à partir du glycérol directement par un chemin réactionnel qui n'est pas clairement défini. La présence du 1,3-dioxan-5-ol seulement observé dans le cas de la conversion du glycérol indique que sa création est une cyclo-addition du glycérol avec le formol comme le proposent Deleplanque et al. [71].





## **VII.2. Comparaison avec la littérature**

Le mécanisme réactionnel proposé possède heureusement une base commune avec ceux de la littérature. La figure 4.15 permet de comparer notre mécanisme à ceux de la littérature et de mieux illustrer notre apport. Pour cela nous avons subdivisé les chemins réactionnels en trois catégories :

- Les chemins réactionnels qui ont déjà été décrits dans la littérature et qui ont aussi été déterminés par nos expériences.
- Les chemins réactionnels qui ont été déterminés par nos expériences mais qui n'ont jamais été décrits dans la littérature.
- Les chemins réactionnels qui ont été décrits dans la littérature mais qui n'ont pas été déterminés par nos expériences.

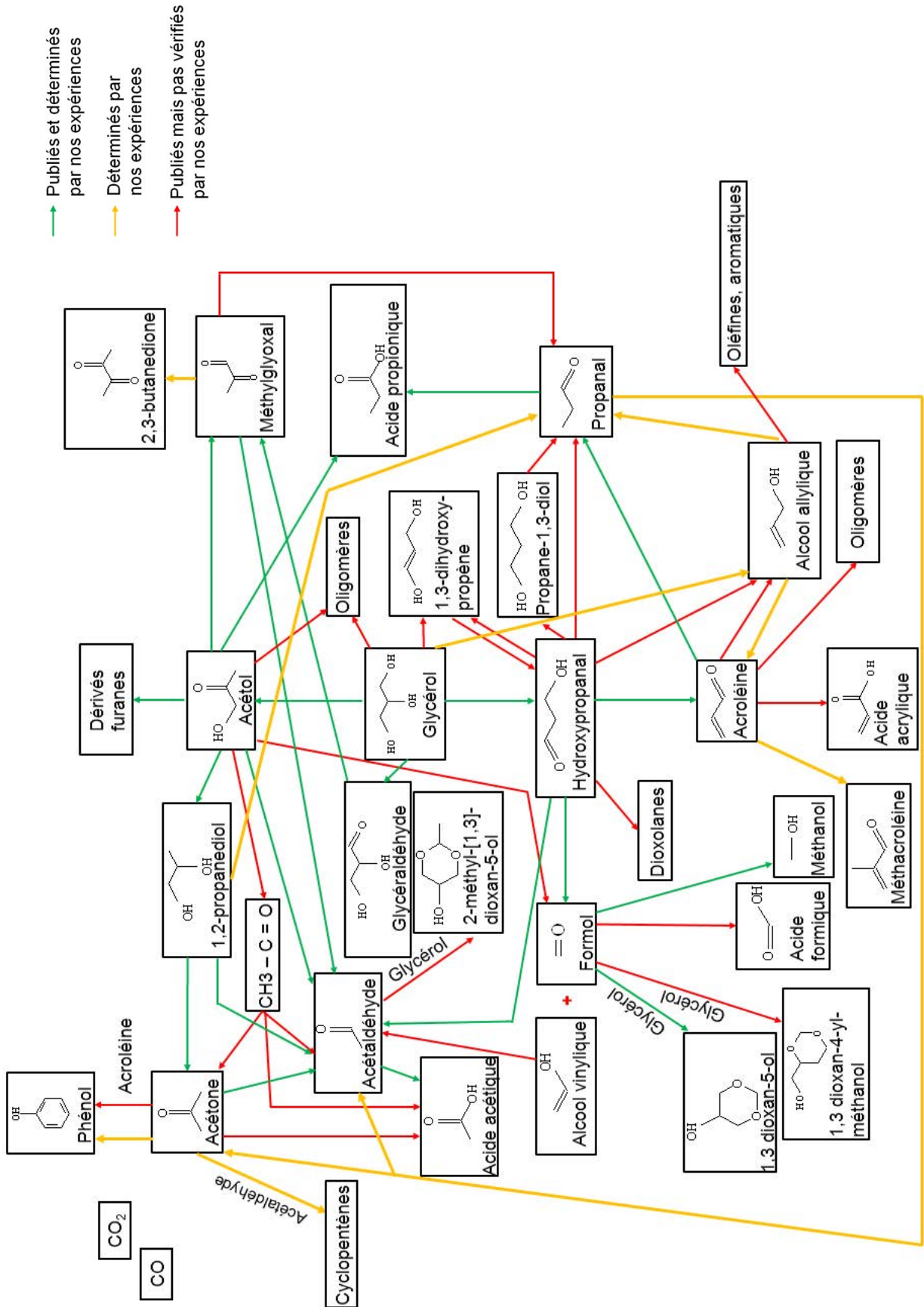


Figure 4.15 : Comparaison du mécanisme proposé avec ceux de la littérature.

Sur la figure 4.15, les chemins réactionnels proposés dans la littérature et qui ont été validés et/ou confirmés par nos expériences sont représentés en vert :

- La déshydratation du glycérol soit en acétol soit en hydroxypropanal lui-même déshydraté en acroléine.
- La retro-aldol condensation de l'hydroxypropanal en acétaldéhyde et formol.
- La cyclisation du formol et glycérol en 1,3 dioxan-5-ol.
- L'hydrogénation du formol en méthanol.
- L'hydrogénation de l'acroléine en propanal.
- L'oxydation du propanal en acide propionique.
- La cyclisation de l'acétol en dérivés furanes.
- L'hydrogénation de l'acétol en 1,2-propanediol.
- La déshydratation du 1,2-propanediol en acétone.
- La rupture des liaisons C-C de l'acétone, du 1,2-propanediol, de l'acétol et du méthylglyoxal en acétaldéhyde.
- L'oxydation de l'acétaldéhyde en acide acétique.
- La déshydrogénation de l'acétol en méthylglyoxal.
- Le réarrangement de l'acétol en acide propionique.
- La formation du méthylglyoxal à partir du glycérol par l'intermédiaire du glycéraldéhyde.

De nouvelles suggestions de chemins réactionnels (en jaune sur la figure 4.15) ont été proposées par rapport à l'existant. Certaines illustrent des réactions qui n'ont pas encore été envisagées dans la littérature et qui expliquent les quantités de certains composés. D'autres contredisent des voies réactionnelles suggérées par la littérature.

- Pour les composés déjà bien connus dans la littérature nous proposons :
  - o La déshydratation du 1,2-propanediol en propanal.
  - o L'isomérisation de l'alcool allylique en propanal.
  - o La rupture d'une liaison C-C pour le propanal amenant à l'acétaldéhyde et à l'acétone.

Ces trois réactions n'ont jamais été envisagées, pourtant leur impact est notable par rapport aux autres réactions au vu des conversions de ces composés sur le catalyseur et des sélectivités des sous-produits engendrés.

En revanche, nous proposons en contradiction avec la littérature :

- La déshydrogénation de l'alcool allylique en acroléine et non la réaction inverse proposée dans la littérature (la conversion de l'acroléine ne révèle pas d'alcool allylique formé)
  - Le phénol est uniquement créé par l'acétone et non par une réaction de Diels-Alder entre l'acroléine et l'acétone comme proposée par Suprun et al. [66]. En effet, nous n'avons pas observé d'acroléine lors de la conversion du phénol sur le catalyseur alors qu'une réaction de Diels-Alder est toujours réversible et que l'acroléine réagit très peu sur le catalyseur. En revanche, l'acétone a été observée.
  - Dans la littérature, il est souvent proposé que l'acroléine s'hydrogène pour former l'alcool allylique [43, 55, 71, 74]. Cependant, ni dans nos expériences sur la conversion de l'acroléine, ni dans celle de Wang et al. [67], l'alcool allylique n'a été observé dans les sous-produits de la réaction malgré la désactivation rapide du catalyseur. Nous l'avons seulement observé dans le cas de la déshydratation du glycérol, ce qui nous amène à penser qu'il est formé directement à partir du glycérol.
- Pour les composés que nous avons expérimentalement mis en évidence et qui sont non cités dans la littérature, nous émettons aussi des hypothèses sur les mécanismes de formation :
- L'acétaldéhyde s'hydrogénerait pour former l'éthanol de la même façon que le formol s'hydrogène pour former le méthanol.
  - La méthacroléine serait formée via l'acroléine.
  - La 2,3-butanedione serait formée par le méthylglyoxal.
  - Les dérivés de 2 cyclopenten-1-one seraient créés par condensation aldol de l'acétone et de l'acétaldéhyde.

Sur la figure 4.15, nous observons aussi un certain nombre de chemins réactionnels qui ont été proposés dans la littérature mais qui n'ont pas été déterminés par nos expériences (en rouge).

La principale raison est que les produits concernés par ces chemins réactionnels n'ont pas été détectés ou identifiés dans nos expériences : l'acide acrylique, l'acide formique, le 1,3 dioxan-4-yl-méthanol, le 1,3 dihydroxy-propène, le propane-1,3-diol, le 2 méthyl-[1,3]-dioxan-5-ol, l'alcool vinylique et les oligomères.

La deuxième raison, est que nous avons observé d'autres voies réactionnelles qui nous semblaient plus probables que celles qui ont été proposées :

- La formation du phénol par cyclisation de l'acétone seulement et non par une réaction de Diels-Alder entre l'acétone et l'acroléine.
- La formation de l'acétaldéhyde, de l'acétone et de l'acide acétique à partir de l'acétol par l'intermédiaire du 1,2 propanediol.

La dernière réaction non validée par nos expériences est la formation du propanal par le méthylglyoxal. Seulement 2,5% de sélectivité en propanal en absence d'oxygène ont été observés lors de la conversion du méthylglyoxal confirmant que ce chemin réactionnel, s'il existe, est peu conséquent par rapport aux autres, sachant que le méthylglyoxal forme aussi de l'acétol qui lui-même forme du propanal via le 1,2-propanediol.

### **VII.3. Simplification du mécanisme réactionnel en vue d'une application industrielle**

Dans le but de déterminer des lois cinétiques représentatives de la déshydratation du glycérol, il est nécessaire de simplifier le mécanisme réactionnel proposé en ne prenant en compte que les réactions prépondérantes ou importantes d'un point de vue industriel. La simplification d'un mécanisme peut se faire de bien des façons, c'est pourquoi il est important de préciser quelles sont les hypothèses et les choix qui ont été réalisés. Nous établirons un mécanisme simplifié en présence d'oxygène dans le milieu réactionnel et un mécanisme simplifié en absence d'oxygène dans le milieu réactionnel.

La simplification du mécanisme a été basée sur les hypothèses suivantes :

- Tout composé non détecté est supposé ne pas exister et n'est donc pas pris en compte dans le mécanisme. Le 1,2-propanediol ainsi que le glycéraldéhyde n'ayant jamais été détectés dans les expériences, ils ne sont plus considérés dans le mécanisme simplifié. En effet, même si leur existence avait été prouvée, ils réagissent plus vite que les autres composés et leur cinétique n'est pas limitante.
- Pour déterminer la prépondérance ou non d'un chemin réactionnel par rapport à un autre, nous utiliserons les résultats des expériences réalisées sur les produits de la réaction du glycérol. Par exemple, le glycérol est converti à 100% dont 70% de sélectivité en acroléine (voir chapitre 5). L'acroléine se convertit à hauteur de 20% en présence d'oxygène pour donner 3,2% de propanal (tableau 4.7). Ainsi, dans la réaction globale de déshydratation du glycérol, l'occurrence du chemin réactionnel de

la formation du propanal par l'acroléine est de  $100\% * 70\% * 20\% * 3,2\%$  soit 0,17%. Ce calcul est approximatif car nous considérons que les sous-produits de la réaction envisagée ne réagissent pas sur le catalyseur mais ce calcul permet néanmoins d'avoir un ordre de grandeur de l'occurrence du chemin réactionnel pour les conditions opératoires prises.

- Tout chemin réactionnel dont l'occurrence est inférieure à 1% dans la réaction globale de déshydratation du glycérol est considéré comme négligeable. Cette hypothèse supprime l'existence des chemins réactionnels mineurs mais permet une estimation correcte de la teneur des produits puisque la quantité formée est imputée aux seuls chemins conservés dans le mécanisme simplifié. Cette hypothèse atteint ses limites lorsque de nombreux chemins réactionnels conduisent à une même molécule. Ainsi, le mécanisme simplifié possède entre 6 et 8 réactions, ce qui est en général suffisant pour obtenir un modèle cinétique proche de la réalité en ayant des temps de calcul acceptables.
- Dans la littérature [4], le glycérol se décompose en deux voies principales distinctes menant à environ 2/3 d'acroléine et 1/3 d'hydroxyacétone. Dans la plupart de nos essais sur la conversion du glycérol (voir chapitre 5), nous obtenons environ 70% de sélectivité en acroléine qui est stable. Ainsi, 2/3 du glycérol donne effectivement l'acroléine. Les autres chemins réactionnels restants provenant du glycérol dans le cas de notre mécanisme sont :
  - o Le glycérol se convertit en méthylglyoxal (sélectivité finale de l'ordre de 6% en présence d'oxygène et 1,2% en absence d'oxygène). D'après nos essais sur l'acétol, celui-ci se convertit à hauteur de 1% en méthylglyoxal en présence d'oxygène et 0,6% en absence d'oxygène. Nous supposons donc que le reste de la sélectivité en méthylglyoxal provient du glycérol.
  - o Le glycérol se convertit en alcool allylique (sélectivité finale de 0,2% en présence d'oxygène et 0,7% en absence d'oxygène).
  - o Le glycérol se convertit en acétol  $((100-70-6-0,2)\%=24\%$  en présence d'oxygène et  $(100-70-1-0,7)\%=28\%$  en absence d'oxygène).

Ainsi, nous proposons un mécanisme réactionnel simplifié en présence d'oxygène (figure 4.16) et un mécanisme réactionnel simplifié en absence d'oxygène (figure 4.17) qui sont, somme toute, très similaires. Les chemins réactionnels prépondérants sont la déshydratation du glycérol en hydroxypropanal lui-même déshydraté en acroléine, la

#### *Chapitre 4 : Détermination d'un mécanisme réactionnel*

déshydratation du glycérol en acétol et la formation du méthylglyoxal via le glycérol. L'oxygène joue un rôle prépondérant sur la formation de l'acétaldéhyde. Le chemin réactionnel menant au formaldéhyde par l'hydroxypropanal semble prépondérant seulement en présence d'oxygène et le chemin réactionnel menant à l'acétone via l'acétol semble prépondérant seulement en absence d'oxygène.

A partir de ces schémas réactionnels, il est possible de déterminer des cinétiques de réactions apparentes permettant à l'industriel de calculer la sélectivité des produits clés. Ce mécanisme simplifié omet volontairement la formation des légers (CO et CO<sub>2</sub>) qui ne sont pas problématiques pour l'industriel et la formation du dépôt carboné.

## Chapitre 4 : Détermination d'un mécanisme réactionnel

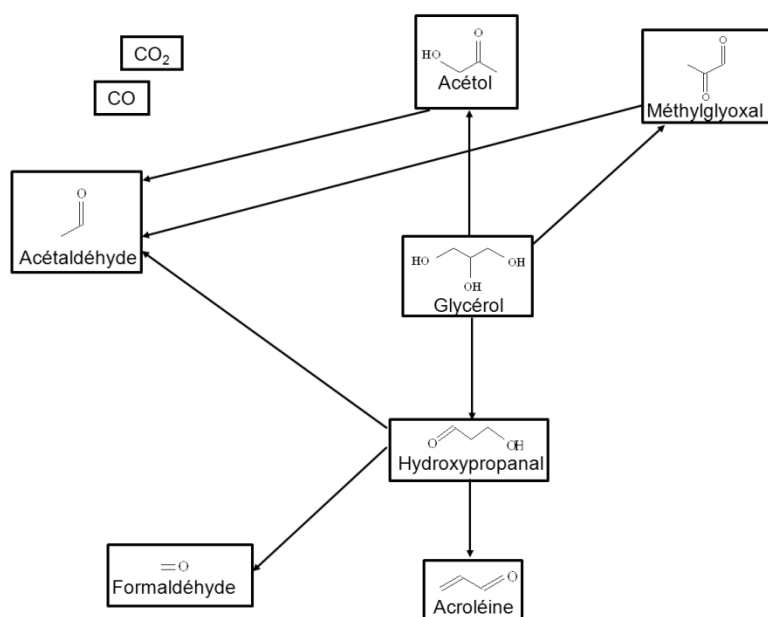
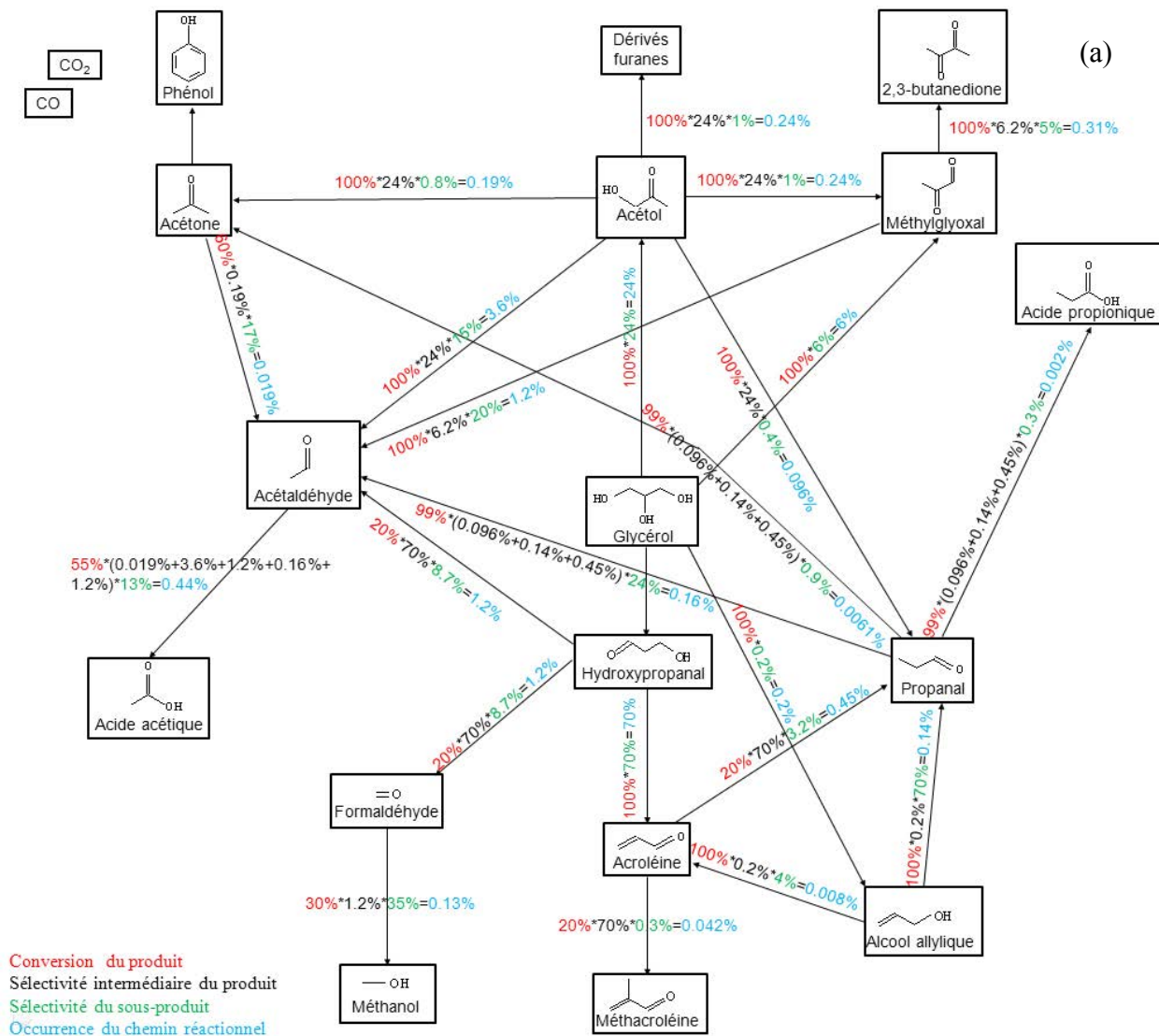


Figure 4.16 : Simplification du mécanisme réactionnel en présence d'oxygène (a) détail de la simplification, (b) résultat de la simplification.



Chapitre 4 : Détermination d'un mécanisme réactionnel

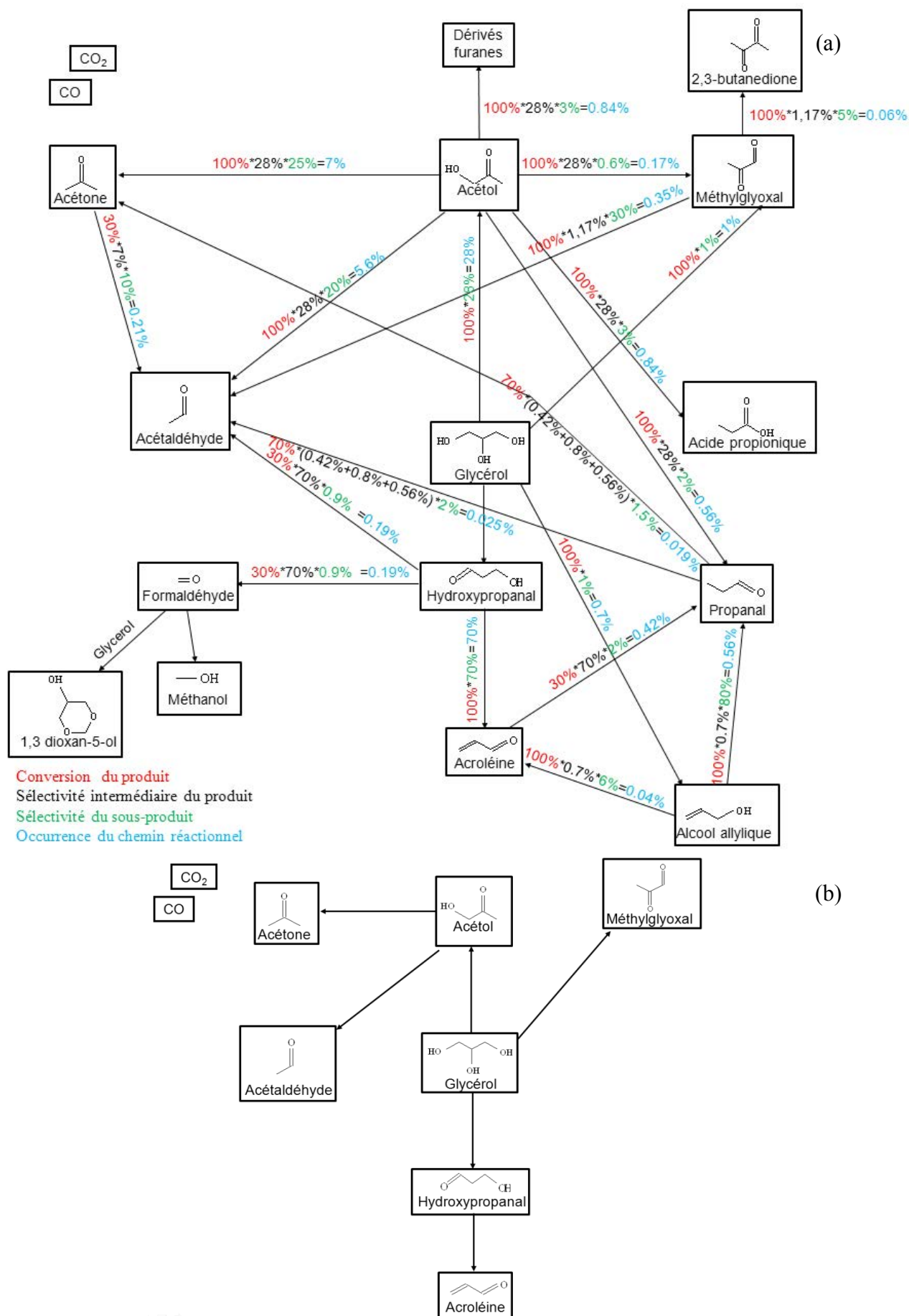


Figure 4.17 : Simplification du mécanisme réactionnel en absence d'oxygène (a) détail de la simplification, (b) résultat de la simplification.

## VIII. Conclusion

L'identification des produits de la réaction de déshydratation du glycérol grâce à la chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse a permis d'identifier de façon certaine des sous-produits de la réaction qui n'avaient jamais encore été déterminés : la 2,3-butanedione ; la 2 cyclopenten-1-one ; la 2 méthyl, 2 cyclopenten-1-one et la 3 méthyl, 2 cyclopenten-1-one.

Afin de déterminer un mécanisme réactionnel pour la déshydratation du glycérol en acroléine, nous avons étudié la conversion de plusieurs produits de la réaction principale sur le catalyseur en présence et en absence d'oxygène. Ces produits sont : l'acétol ; l'acétaldéhyde ; l'acide acétique ; l'acétone ; l'acroléine ; le propanal ; le formol ; le méthylglyoxal ; l'alcool allylique ; la 3 méthyl 2 cyclopenten-1-one ; le phénol; le 1,2 propanediol ; le méthanol et l'hydroxypropanal. La sélectivité des sous-produits formés nous a permis de déterminer des chemins réactionnels non évidents et de proposer un mécanisme réactionnel pour la déshydratation du glycérol. Pour les composés bien connus dans la littérature, de nouveaux chemins réactionnels ont été proposés : la déshydrogénation de l'alcool allylique en acroléine, l'isomérisation de l'alcool allylique en propanal, la déshydratation du 1,2 propanediol en propanal et la rupture d'une liaison C-C du propanal pour former l'acétaldéhyde et l'acétone. Contrairement à la littérature où une réaction de Diels-Alder entre l'acroléine et l'acétone est proposée pour expliquer la formation du phénol, nous proposons une cyclisation de l'acétone uniquement. Finalement, pour les composés identifiés dans nos expérimentations pour lesquels aucun chemin réactionnel n'a été publié dans la littérature, nous avons proposé des mécanismes. L'éthanol doit être formé par une hydrogénation de l'acétaldéhyde de la même manière que le méthanol est formé par hydrogénation du formol, les cyclopentènes doivent être formés par condensation aldol de l'acétone et de l'acétaldéhyde. Même si d'autres analyses sont nécessaires pour comprendre totalement les chemins réactionnels de la méthacroléine et de la 2,3-butanedione, nous supposons que la méthacroléine est formée via l'acroléine et la 2,3-butanedione via le méthylglyoxal. Un mécanisme simplifié a été proposé afin de permettre à Arkema de comprendre quels sont les chemins réactionnels prépondérants dans la réaction et de pouvoir modéliser les cinétiques apparentes de la réaction.

Il est aussi important de souligner que grâce à l'étude de la conversion des produits de la réaction de déshydratation du glycérol sur le catalyseur, nous avons obtenu des informations sur les produits formant du dépôt carboné. Ainsi, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le phénol, les cyclopentene-1-ones, l'acroléine et l'acétone forment du dépôt carboné. En

#### *Chapitre 4 : Détermination d'un mécanisme réactionnel*

revanche, l'acétol, le méthylglyoxal, le formol, l'alcool allylique, l'acide acétique et le méthanol forment peu de dépôt carboné.



**Chapitre 5 : Influence des paramètres  
opératoires sur la réaction et la  
désactivation du catalyseur**



## **I. Introduction**

Après avoir établi le mécanisme réactionnel de la réaction, nous avons fait varier les conditions opératoires afin de mieux le comprendre. L'influence des paramètres sur la conversion du glycérol, sur la sélectivité des produits et sur la désactivation du catalyseur sera détaillée dans ce chapitre. Nous examinerons aussi dans un deuxième temps l'influence de la désactivation du catalyseur sur la sélectivité des produits. Un modèle sera réalisé pour prévoir la chute de la conversion au cours du temps d'une expérimentation.

## **II. Influence des paramètres opératoires sur la réaction : Sélectivités des produits et désactivation du catalyseur**

L'influence des concentrations en glycérol, en oxygène, et en eau, de la température et de la GHSV sur la sélectivité des produits de déshydratation du glycérol et sur la désactivation du catalyseur a été étudiée. Les produits dont la sélectivité a été mesurée sont : l'acroléine, le méthylglyoxal, le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, l'acétone, l'alcool allylique, l'hydroxyacétone, l'hydroxypropanal, le phénol, le formaldéhyde, la 2,3 butanedione, l'acide acétique, la 2-méthyl-cyclopenten-1-one, la 3-méthyl-cyclopenten-1-one et la cyclopenten-1-one.

Dans la littérature, l'hydroxypropanal est un composé rarement identifié sauf dans quelques cas d'analyse hors ligne. L'hydroxypropanal est un composé instable qui se déshydrate rapidement en acroléine. L'avantage de l'analyse en ligne est d'approcher la quantification réelle de l'hydroxypropanal dans le milieu réactionnel.

Les essais réalisés sont répertoriés dans le tableau 5.1. Ils ont été pour la plupart répétés deux ou trois fois. Le volume du catalyseur est de 1,1 mL, soit 0,966 g, et les particules sont broyées entre 300 et 350  $\mu\text{m}$ . La pression absolue de réaction est 2,7 bar.

Les calculs de la conversion du glycérol, de la sélectivité des produits, du bilan en carbone et du bilan en oxygène sont basés sur les équations 4.1, 4.2, 4.5 et 4.7 respectivement, définies dans le chapitre 4.

*Chapitre 5 : Influence des paramètres opératoires sur la réaction et la désactivation du catalyseur*

Tableau 5.1 : Conditions opératoires réalisées dans l'étude de la réaction de déshydratation du glycérol.

<b>Manip</b>	<b>Durée</b>	<b>Q<sub>v</sub> NL/h</b>	<b>GHSV h<sup>-1</sup></b>	<b>%gly</b>	<b>%H<sub>2</sub>O</b>	<b>%N<sub>2</sub></b>	<b>%O<sub>2</sub></b>	<b>%CH<sub>4</sub></b>	<b>T°C</b>
<b>1</b>	7h51	20	1,8.10 <sup>4</sup>	2,1	40	51	6,0	0,99	270
<b>2</b>	7h46	20	1,8.10 <sup>4</sup>	3,0	40	50	5,9	0,99	271
<b>3</b>	8h00	21	1,9.10 <sup>4</sup>	4,1	41	48	5,9	0,98	270
<b>4</b>	7h47	30	2,8.10 <sup>4</sup>	3,0	40	50	6,0	1,0	270
<b>5</b>	7h50	41	3,7.10 <sup>4</sup>	3,0	41	49	5,9	0,99	270
<b>6</b>	7h51	21	1,9.10 <sup>4</sup>	3,0	40	50	5,9	1,0	291
<b>7</b>	7h49	20	1,8.10 <sup>4</sup>	3,0	40	50	6,0	1,0	310
<b>8</b>	7h50	20	1,8.10 <sup>4</sup>	3,0	50	40	6,0	1,0	270
<b>9</b>	7h57	20	1,8.10 <sup>4</sup>	3,0	30	60	6,0	1,0	270
<b>10</b>	7h46	20	1,8.10 <sup>4</sup>	3,0	40	53	3,0	0,99	270
<b>11</b>	7h52	20	1,8.10 <sup>4</sup>	3,0	40	56	0	0,99	270



## II.1. Influence de la concentration en glycérol

Les expériences 1, 2 et 3 du tableau précédent permettent de voir l'influence de la concentration en glycérol dans le milieu réactionnel, sur la conversion du glycérol et la sélectivité des produits de la réaction. Les résultats sont représentés sur les cinq figures suivantes :

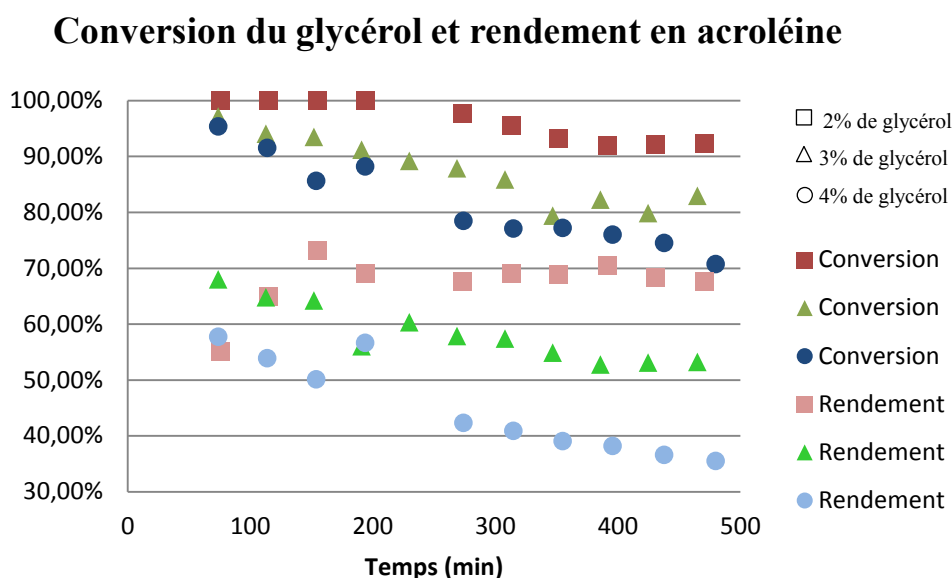


Figure 5.2 : Conversion du glycérol et rendement en acroléine au cours du temps pour différentes concentrations initiales en glycérol.

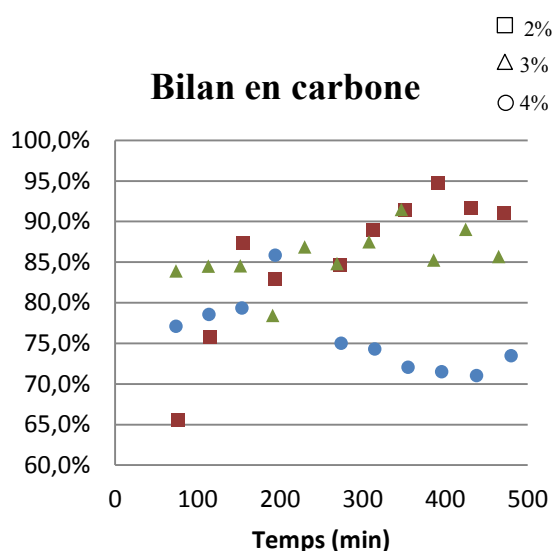


Figure 5.3 : Bilan en carbone au cours du temps pour différentes concentrations en glycérol.

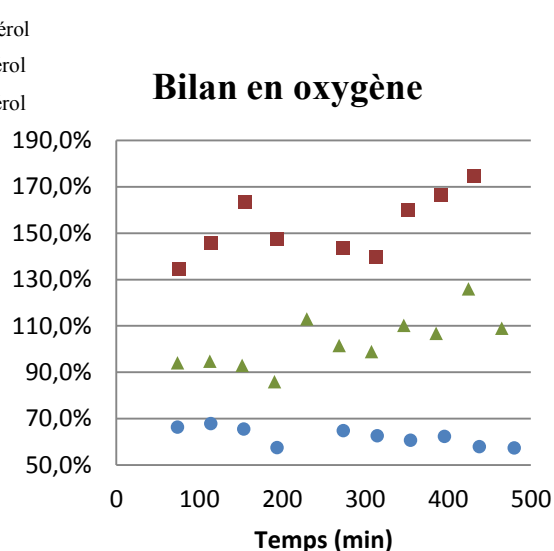


Figure 5.4 : Bilan en oxygène au cours du temps pour différentes concentrations en glycérol.

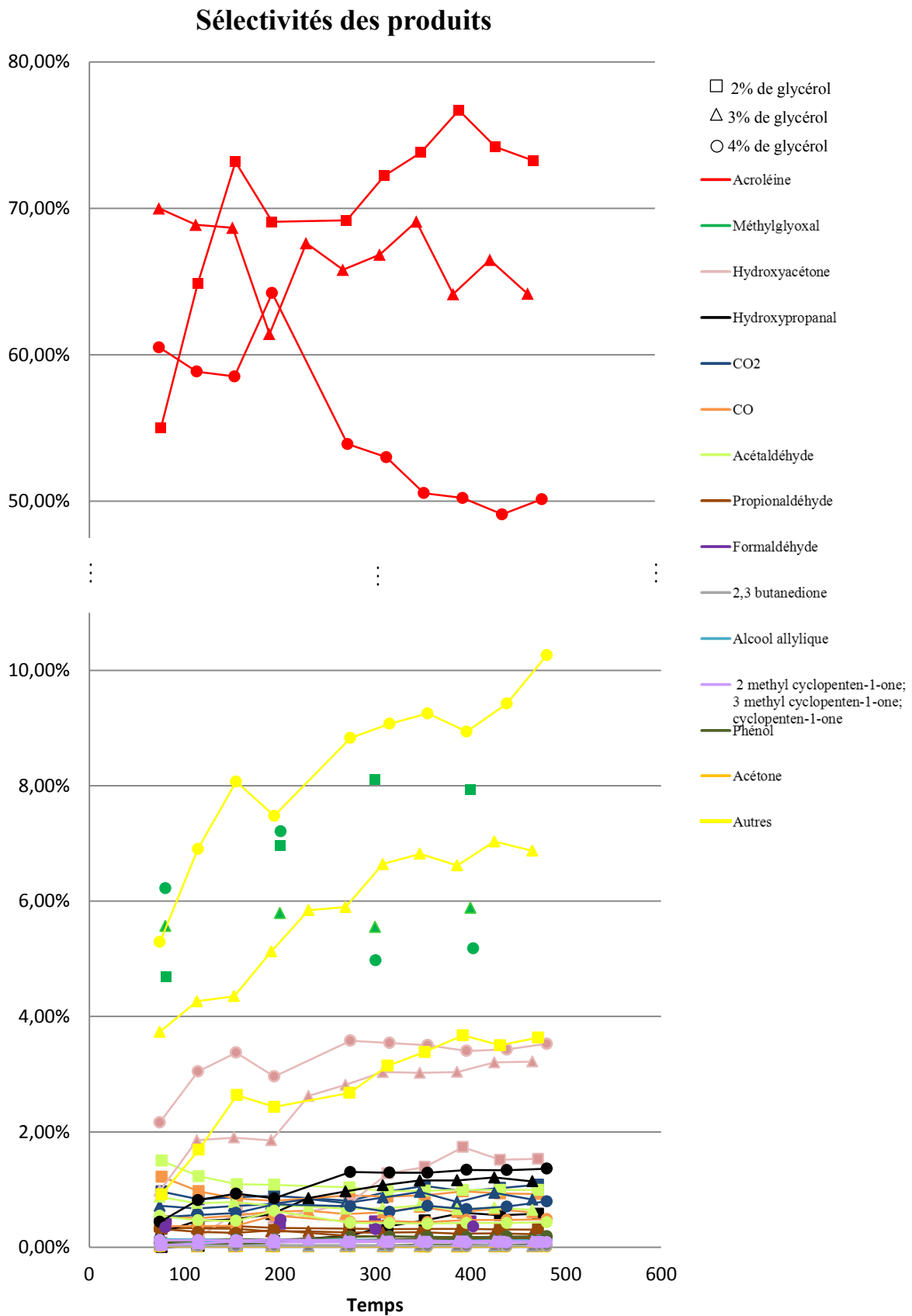


Figure 5.5 : Sélectivités des produits au cours du temps pour différentes concentrations en glycérol.

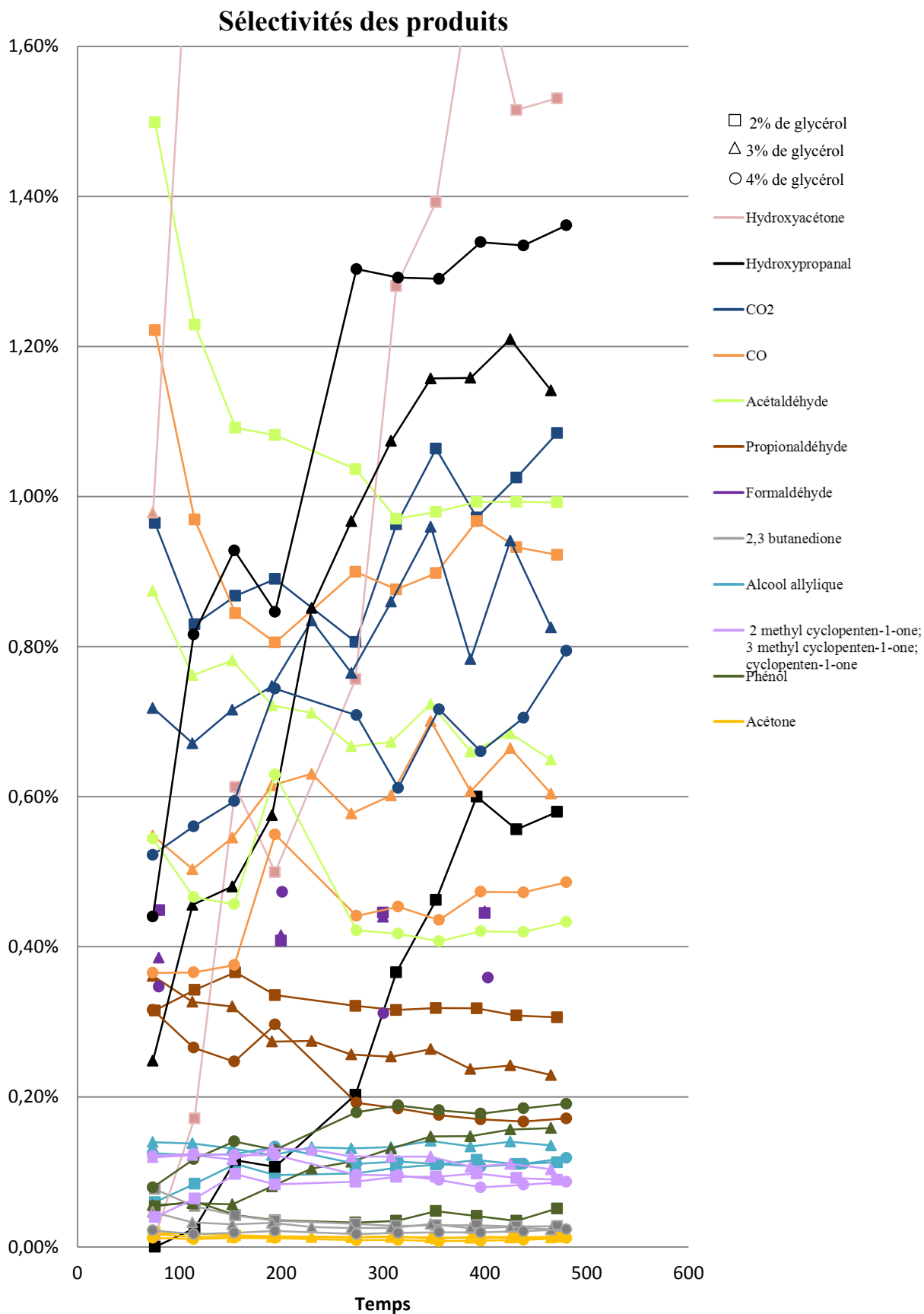


Figure 5.6 : Sélectivités des produits minoritaires au cours du temps pour différentes concentrations en glycérol.

## *Chapitre 5 : Influence des paramètres opératoires sur la réaction et la désactivation du catalyseur*

La figure 5.2 montre la conversion du glycérol et le rendement en acroléine au cours du temps pour différentes concentrations en glycérol dans le milieu réactionnel. Plus la concentration est importante, plus la désactivation est rapide et plus le rendement en acroléine est faible. Pour la concentration à 2% en glycérol, la désactivation n'intervient qu'après 200 minutes contrairement aux autres concentrations où elle débute vers 100 minutes. Pour l'expérience à 2% de glycérol, le rendement en acroléine augmente et se stabilise vers 200 minutes à une valeur de 70%. En revanche, pour les expériences à 3 et 4% de glycérol, le rendement en acroléine chute depuis le début de l'expérience pour passer de 68 à 52% et de 58 à 32% respectivement.

Pour les trois expériences, le bilan en carbone représenté figure 5.3 est satisfaisant car il est compris en général entre 71 et 95% avec un point de mesure moins bon à 65%. Le bilan en carbone est d'autant moins bon que la concentration en glycérol est élevée ; en particulier pour l'expérience à 4% de glycérol où il tombe à des valeurs plus faibles (souvent en-dessous de 75%). Sur la figure 5.4, nous observons que le bilan en oxygène est très différent entre les trois expériences. Pour l'expérience à 2% de glycérol, le bilan en oxygène est compris entre 134 et 174%, pour l'expérience à 3%, il est compris entre 86% et 126% et pour l'expérience à 4%, il est compris entre 57 et 68%. Dans toutes les expériences, l'oxygène est très peu consommé par la réaction (entre 1 et 10%) et donc une petite erreur de mesure sur la concentration en oxygène entraîne une erreur importante sur le calcul des sélectivités en oxygène. Il est donc très difficile d'estimer le bilan en oxygène.

Les figures 5.5 et 5.6 permettent de voir l'influence de la concentration en glycérol sur les sélectivités des produits. Lorsque la concentration en glycérol augmente, les sélectivités en acroléine, CO<sub>2</sub>, CO, acétaldéhyde, propionaldéhyde, 2,3-butanedione et acétone diminuent, les sélectivités en formaldéhyde, alcool allylique et des dérivés cyclopentene-1-ones restent constantes et les sélectivités en hydroxyacétone, hydroxypropanal, phénol et « autres » augmentent. La sélectivité du méthylglyoxal n'a pas de tendance.

Ces résultats montrent qu'à pourcentage faible en glycérol, la voie qui conduit à l'acroléine est privilégiée par rapport à la voie conduisant à l'hydroxyacétone. Par ailleurs, l'hydroxypropanal, intermédiaire réactionnel dans la formation de l'acroléine par le glycérol, augmente lorsque le pourcentage de glycérol en entrée augmente. Le nombre de sites actifs par rapport à la quantité d'hydroxypropanal n'est peut-être plus suffisant pour que tout l'hydroxypropanal se transforme en acroléine, ce qui peut expliquer en partie la perte de

*Chapitre 5 : Influence des paramètres opératoires sur la réaction et la désactivation du catalyseur*

sélectivité en acroléine. Il en est certainement de même pour l'hydroxyacétone qui est aussi un intermédiaire réactionnel et qui, à forte concentration en entrée de glycérol, ne peut se transformer entièrement en produits secondaires de la réaction faute de sites actifs suffisamment nombreux pour la quantité d'hydroxyacétone. C'est pourquoi sa sélectivité en sortie de réacteur augmente et celles de l'acétaldéhyde et de l'acétone, principalement produits par l'acétol, diminuent.

Ces résultats peuvent être comparés à ceux de Corma et al. [74] qui ont aussi étudié l'effet de la concentration du glycérol sur leur catalyseur (zéolithe). Pour eux, lorsque la concentration en glycérol diminue, la sélectivité en acroléine est peu affectée, celle de l'hydroxyacétone augmente et celle de l'acétaldéhyde diminue. Nos résultats sont donc cohérents avec ce travail, excepté pour l'acroléine où la sélectivité décroît avec la concentration en glycérol.

## II.2. Influence de la GHSV

Les expériences 2, 4 et 5 du tableau 5.1 permettent de voir l'influence de la GHSV sur la conversion du glycérol et la sélectivité des produits de la réaction. Les résultats sont représentés sur les cinq figures suivantes :

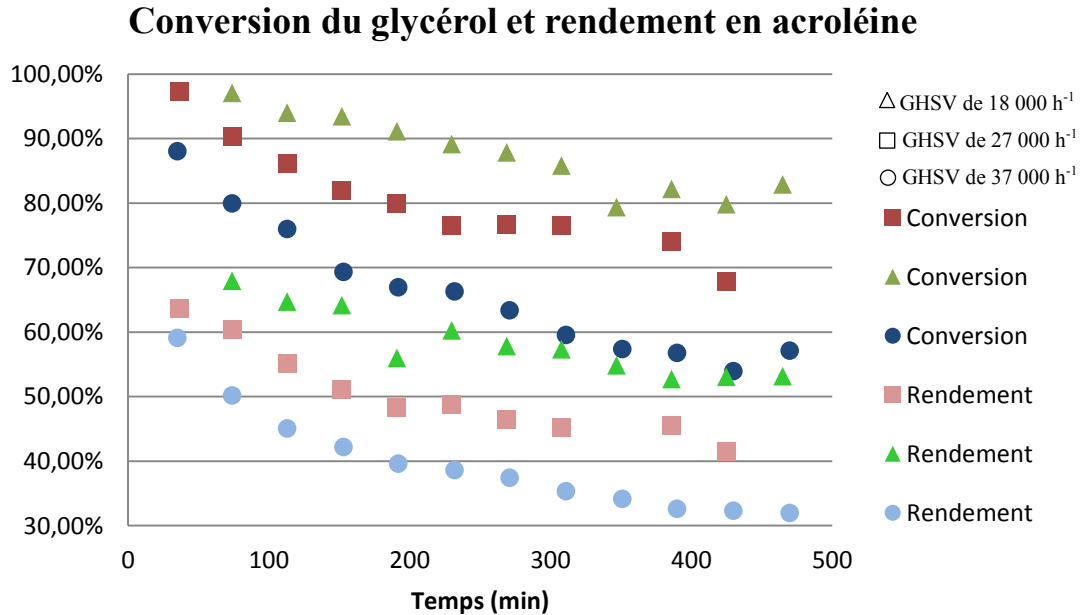


Figure 5.7 : Conversion du glycérol et rendement en acroléine au cours du temps pour différentes GHSV.

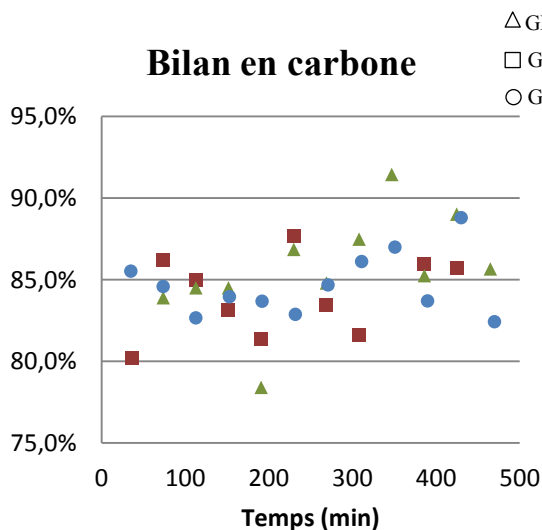


Figure 5.8 : Bilan en carbone au cours du temps pour différentes GHSV.

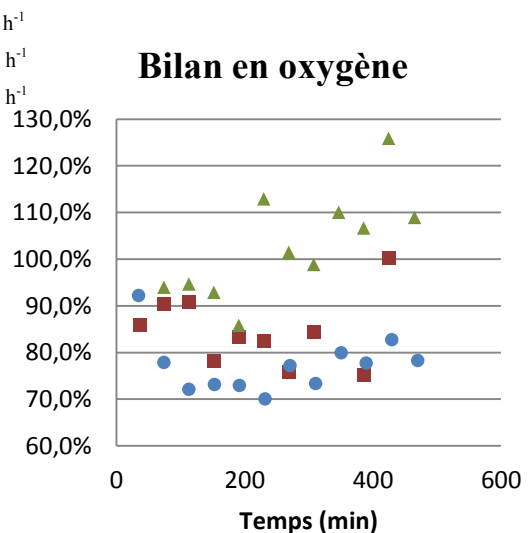


Figure 5.9 : Bilan en oxygène au cours du temps pour différentes GHSV.

### Sélectivités des produits

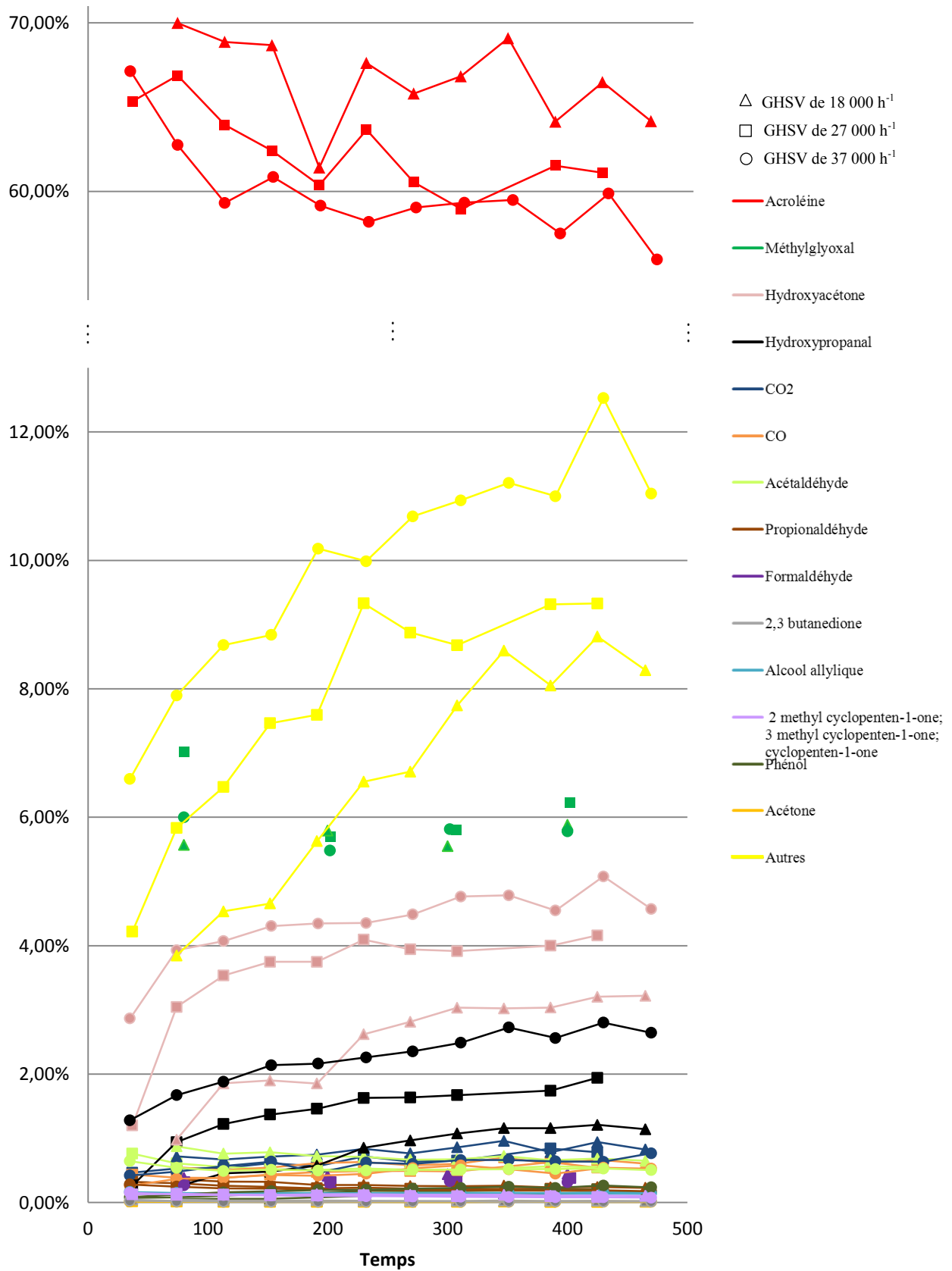


Figure 5.10 : Sélectivités des produits au cours du temps pour différentes GHSV.

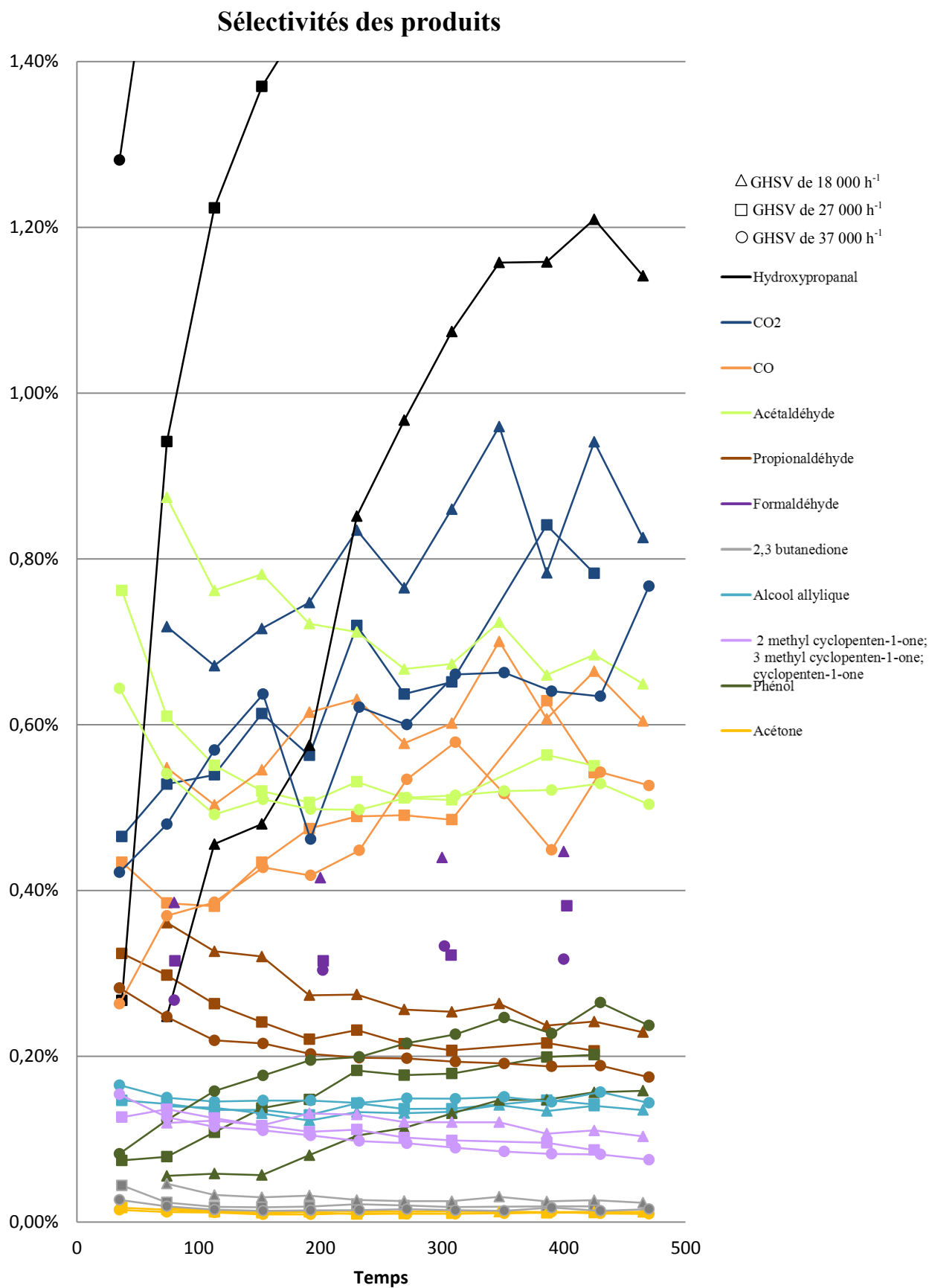


Figure 5.11 : Sélectivités des produits minoritaires au cours du temps pour différentes GHSV.



## *Chapitre 5 : Influence des paramètres opératoires sur la réaction et la désactivation du catalyseur*

La figure 5.7 montre la conversion du glycérol et le rendement en acroléine au cours du temps pour trois expériences où seule la GHSV change. Plus la GHSV est importante plus la conversion en glycérol et le rendement en acroléine décroissent rapidement au cours du temps. Pour une GHSV de 18 000 h<sup>-1</sup> la conversion en glycérol passe de 97% à 74 minutes à 83% à 465 minutes tandis que pour une GHSV de 27 000 h<sup>-1</sup>, elle passe de 97% à 37 minutes à 68% à 465 minutes et pour une GHSV de 37 000 h<sup>-1</sup>, elle passe de 88% à 35 minutes à 57% à 465 minutes. Le rendement en acroléine passe de 68% à 53% pour une GHSV de 18 000 h<sup>-1</sup>, de 63% à 41% pour une GHSV de 27 000 h<sup>-1</sup> et de 59% à 32% pour une GHSV de 37 000 h<sup>-1</sup>. La GHSV a donc une forte influence sur la désactivation du catalyseur.

Les bilans en carbone (figure 5.8) sont satisfaisants puisqu'ils sont compris entre 78% et 91% et sont du même ordre de grandeur pour les trois expériences. L'écart-type est cependant important et doit être dû aux erreurs de mesure de l'appareil. Les bilans en oxygène (figure 5.9) semblent être plus cohérents pour les GHSV de 27 000 h<sup>-1</sup> et 37 000 h<sup>-1</sup> que pour la GHSV de 18 000 h<sup>-1</sup> car les écarts-types y sont plus resserrés.

Les figures 5.10 et 5.11 permettent de voir l'influence de la GHSV sur les sélectivités des produits. Lorsque la GHSV augmente, les sélectivités en acroléine, CO<sub>2</sub>, CO, acétaldéhyde, propionaldéhyde, formaldéhyde, 2,3-butanedione et des dérivés cyclopentene-1-ones diminuent, les sélectivités en méthylglyoxal, alcool allylique et acétone restent constantes et les sélectivités en hydroxyacétone, hydroxypropanal, phénol et « autres » augmentent.

Wang et al. [67] et Corma et al. [74] ont comparé l'influence de la « Weight Hour Space Velocity » (débit de glycérol en g/h divisé par la masse du catalyseur en g) sur le catalyseur. Pour comparer avec nos résultats, nous avons calculé notre WHSV comprise entre 2,6 h<sup>-1</sup> et 5,3 h<sup>-1</sup>. Pour Wang et al. [67], la WHSV n'a pas d'influence ni sur la conversion du glycérol (toujours à 100%) ni sur la sélectivité des produits. Pourtant leur WHSV sont prises entre 2,6 h<sup>-1</sup> et 20,5 h<sup>-1</sup>, ce qui est très proche de nos expériences. En revanche, Corma et al. [74] ont étudié l'influence de la WHSV pour des valeurs comprises entre 300 et 1 200 h<sup>-1</sup>. Quand la WHSV augmente, la conversion en glycérol diminue, cela a peu d'impact sur la sélectivité en acroléine et en acétaldéhyde et la sélectivité en hydroxyacétone augmente. Ces résultats sont donc différents des nôtres mais les conditions expérimentales sont très différentes.

Cependant, nos résultats semblent cohérents avec notre mécanisme réactionnel puisque l'influence de la GHSV doit permettre d'identifier les produits finaux de réaction qui correspondent aux produits dont la sélectivité diminue quand la GHSV augmente. En effet,

*Chapitre 5 : Influence des paramètres opératoires sur la réaction et la désactivation du catalyseur*

plus la GHSV est importante plus le temps de passage est court dans le réacteur et moins les produits ont le temps de réagir pour former des sous-produits. L'acroléine, le CO<sub>2</sub>, le CO, la 2,3-butanedione et les dérivés cyclopentene-1-ones sont considérés comme des produits finaux dans notre mécanisme, leur sélectivité diminue effectivement avec la GHSV. Par ailleurs, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde réagissent peu (30% de conversion, et 50% de conversion respectivement dans le chapitre 4) et sont quasiment en fin de mécanisme réactionnel, ce qui peut expliquer pourquoi leur sélectivité diminue aussi avec la GHSV. Deux produits ont un comportement inverse de cette explication : premièrement, le propionaldéhyde n'est pas considéré comme un produit final dans notre mécanisme et voit sa sélectivité diminuer quand la GHSV augmente. Deuxièmement, le phénol est considéré comme un produit final de réaction alors que dans nos expériences sa sélectivité augmente avec la GHSV.

D'autre part, l'augmentation de l'hydroxyacétone et de l'hydroxypropanal avec la GHSV tend à confirmer que ce sont des intermédiaires réactionnels de la réaction, ayant moins de temps pour se transformer en produits secondaires lorsque la GHSV augmente.

### II.3. Influence de la température

Les expériences 2, 6 et 7 du tableau 5.1 permettent d'étudier l'influence de la température sur la conversion du glycérol et la sélectivité des produits de la réaction. L'ensemble des résultats est représenté sur les cinq figures suivantes :

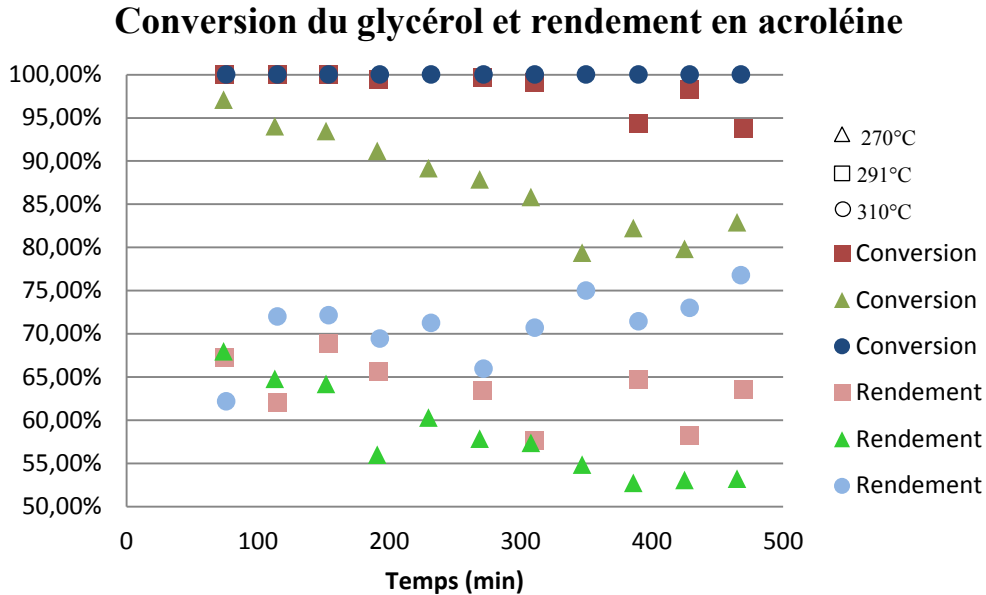


Figure 5.12 : Conversion du glycérol et rendement en acroléine au cours du temps pour différentes températures.

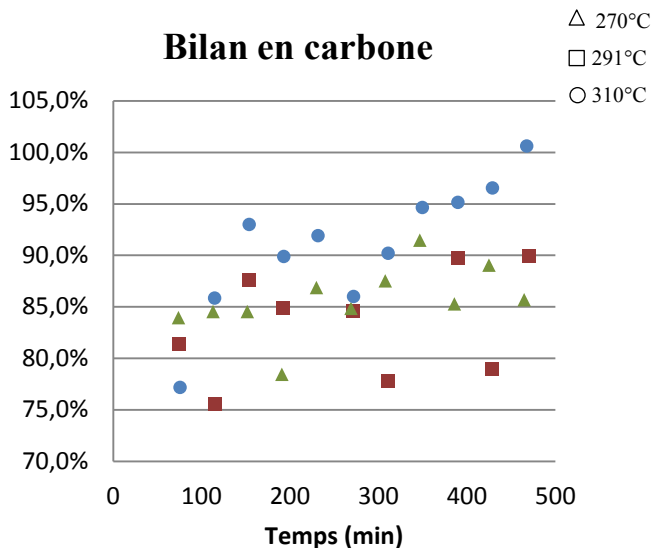


Figure 5.13 : Bilan en carbone au cours du temps pour différentes températures.

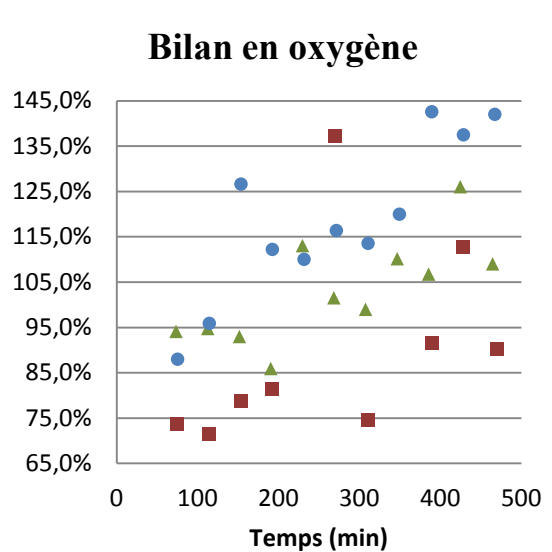


Figure 5.14 : Bilan en oxygène au cours du temps pour différentes températures.

### Sélectivités des produits

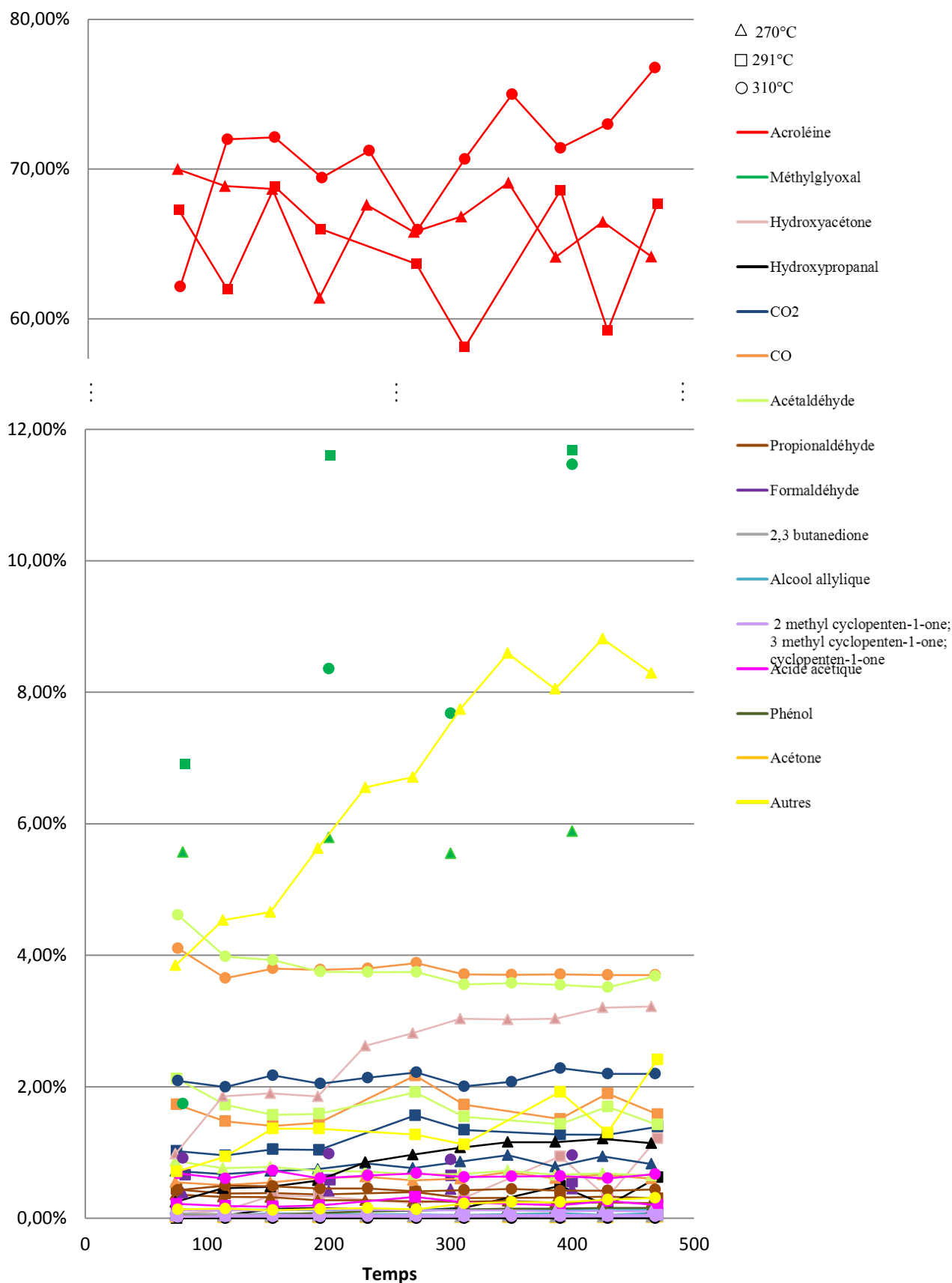


Figure 5.15 : Sélectivités des produits au cours du temps pour différentes températures.

### Sélectivités des produits

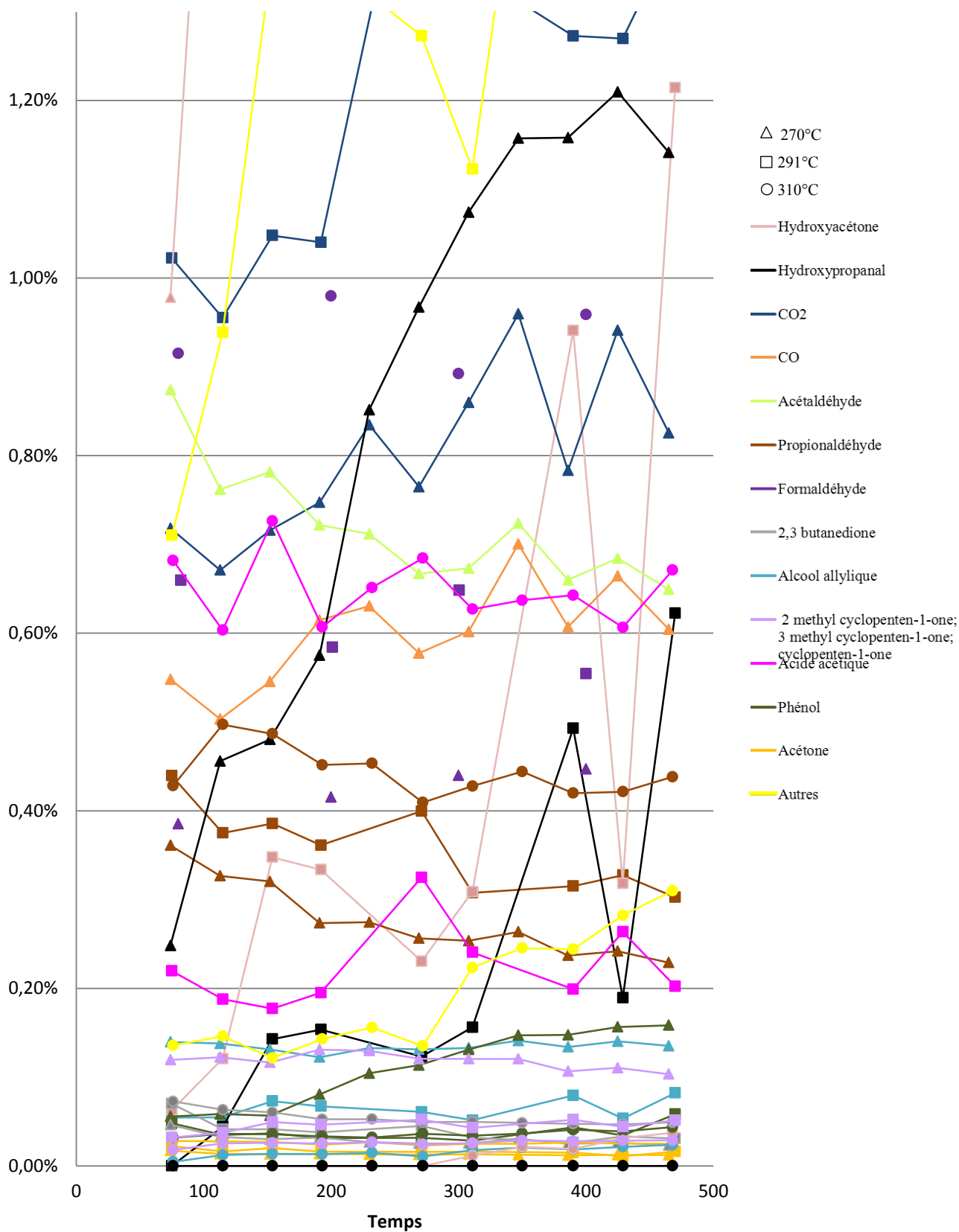


Figure 5.16 : Sélectivités des produits minoritaires au cours du temps pour différentes températures.

## *Chapitre 5 : Influence des paramètres opératoires sur la réaction et la désactivation du catalyseur*

La figure 5.12 montre la conversion du glycérol et le rendement en acroléine pour trois températures différentes. La température a une forte influence sur la conversion en glycérol : plus la température est élevée moins la désactivation est rapide. A 310 °C, la conversion reste égale à 100% tout au long de l'expérience, nous n'observons pas de désactivation du catalyseur. A 291 °C, la conversion diminue à partir d'environ 400 minutes. A 270 °C, la conversion diminue dès le début de l'expérience vers 74 minutes. Le rendement en acroléine, à 310 °C, reste constant aux alentours de 70% ; à 291 °C, le rendement tombe à environ 65% avec une légère baisse en fonction du temps et à 270 °C, le rendement chute de 68% à 53% en fin d'expérience.

Les bilans en carbone (figure 5.13) sont satisfaisants puisqu'ils sont compris entre 75% et 101%. L'écart-type est cependant important et doit être dû aux erreurs de mesure. Dans le cas de la réaction à 310 °C, le bilan en carbone s'améliore au fur et à mesure que la réaction avance dans le temps. De même que précédemment, le bilan en oxygène (figure 5.14) est peu exploitable puisqu'il est compris entre 72% et 143%, car de par la faible conversion en oxygène de l'ordre de 5%, une petite erreur de mesure sur la concentration entraîne une erreur importante sur le calcul du bilan en oxygène.

Les figures 5.15 et 5.16 permettent de voir l'influence de la température sur les sélectivités des produits. Lorsque la température de réaction augmente, les sélectivités en hydroxyacétone, hydroxypropanal, alcool allylique, dérivés cyclopentene-1-ones, phénol et « autres » diminuent, la sélectivité en acroléine est constante avec une très légère augmentation et les sélectivités en CO<sub>2</sub>, CO, acétaldéhyde, propionaldéhyde, 2,3-butanedione, acide acétique et acétone augmentent. Le méthylglyoxal n'a pas de tendance car sa sélectivité est la plus importante à 291 °C et la plus faible à 270 °C.

L'hydroxyacétone et l'hydroxypropanal disparaissent totalement à forte température. Nous pouvons émettre l'hypothèse que l'hydroxyacétone et l'hydroxypropanal se décomposent totalement en produits secondaires et qu'ils ont des cinétiques de décomposition plus rapides que celles de leur formation. Les sélectivités en CO et CO<sub>2</sub> augmentent très fortement avec la température, ceci est certainement dû au fait que les molécules deviennent plus facilement sécables quand la température augmente.

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence de la température sur la sélectivité des produits :

*Chapitre 5 : Influence des paramètres opératoires sur la réaction et la désactivation du catalyseur*

Deleplanque et al. [71] entre 280 °C à 300 °C, Tsukuda et al. [55] entre 275 °C à 325 °C, Corma et al. [74] entre 290 °C à 350 °C, Wang et al. [67] entre 250 °C et 350 °C et Kim et al. [47] entre 265 °C à 340 °C. L'ensemble des auteurs s'accordent pour dire que les sélectivités du CO, du CO<sub>2</sub>, de l'acétaldéhyde, de l'acide acétique et de l'acétone augmentent avec la température comme nous l'observons. En revanche, Kim et al. [47] n'observent pas de variation de la sélectivité en alcool allylique alors que nos essais et ceux de Corma et al. [74] montrent une décroissance. Les évolutions des sélectivités de l'hydroxyacétone et de l'acroléine sont différentes d'un auteur à l'autre. Pour Corma et al. [74], la sélectivité en acroléine reste constante avec la température, pour Deleplanque et al. [71] et Tsukuda et al. [55] elle diminue avec la température et pour Wang et al. [67] et Kim et al. [47] elle augmente. Tsukuda et al. [55] et Wang et al. [67] observent une décroissance de la sélectivité de l'hydroxyacétone avec l'augmentation de la température alors que Corma et al. [74] et Kim et al. [47] notent une augmentation dans le cas de leurs expériences.

## II.4. Influence de la concentration en eau

Les expériences 2, 8 et 9 du tableau 5.1 permettent de voir l'influence de la concentration en eau sur la conversion du glycérol et la sélectivité des produits de la réaction. Dans tous les cas de figure l'eau est très largement en excès.

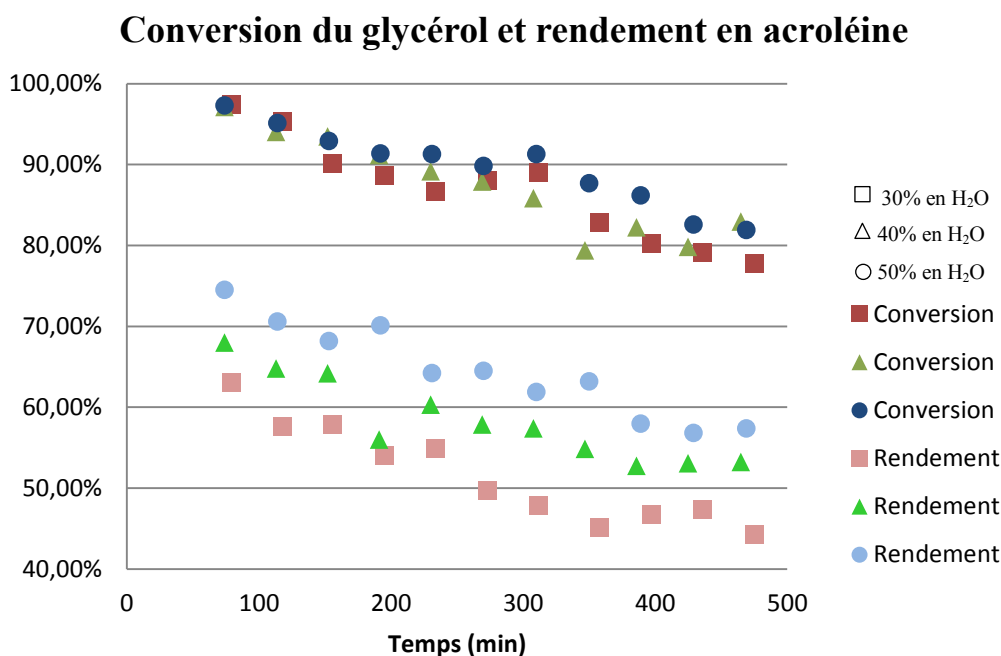


Figure 5.17 : Conversion du glycérol et rendement en acroléine au cours du temps pour différentes concentrations en eau.

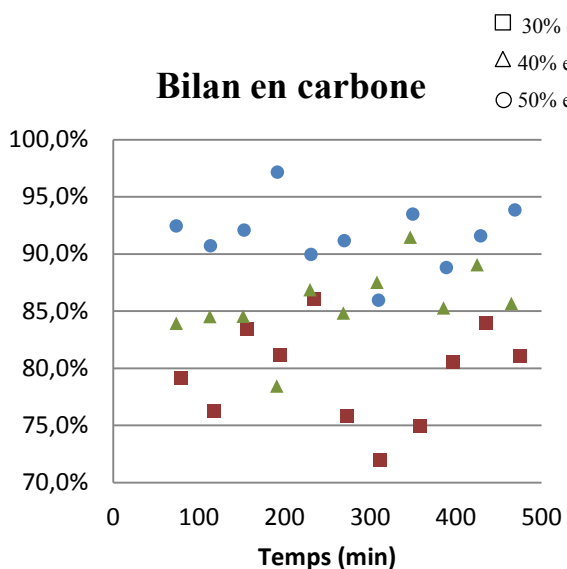


Figure 5.18 : Bilan en carbone au cours du temps pour différentes concentrations en eau.

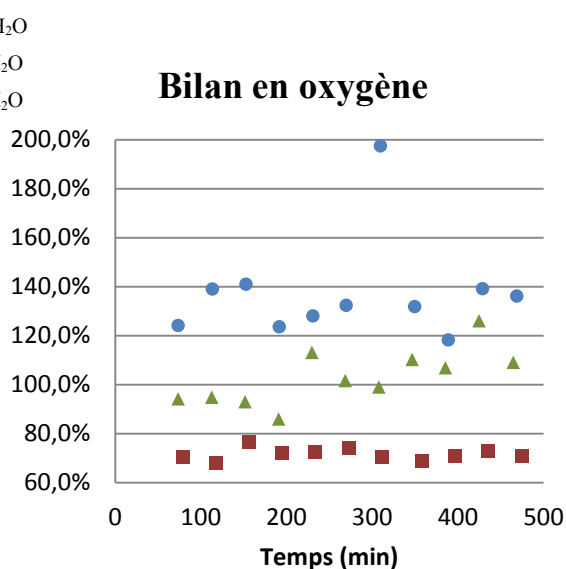


Figure 5.19 : Bilan en oxygène au cours du temps pour différentes concentrations en eau.



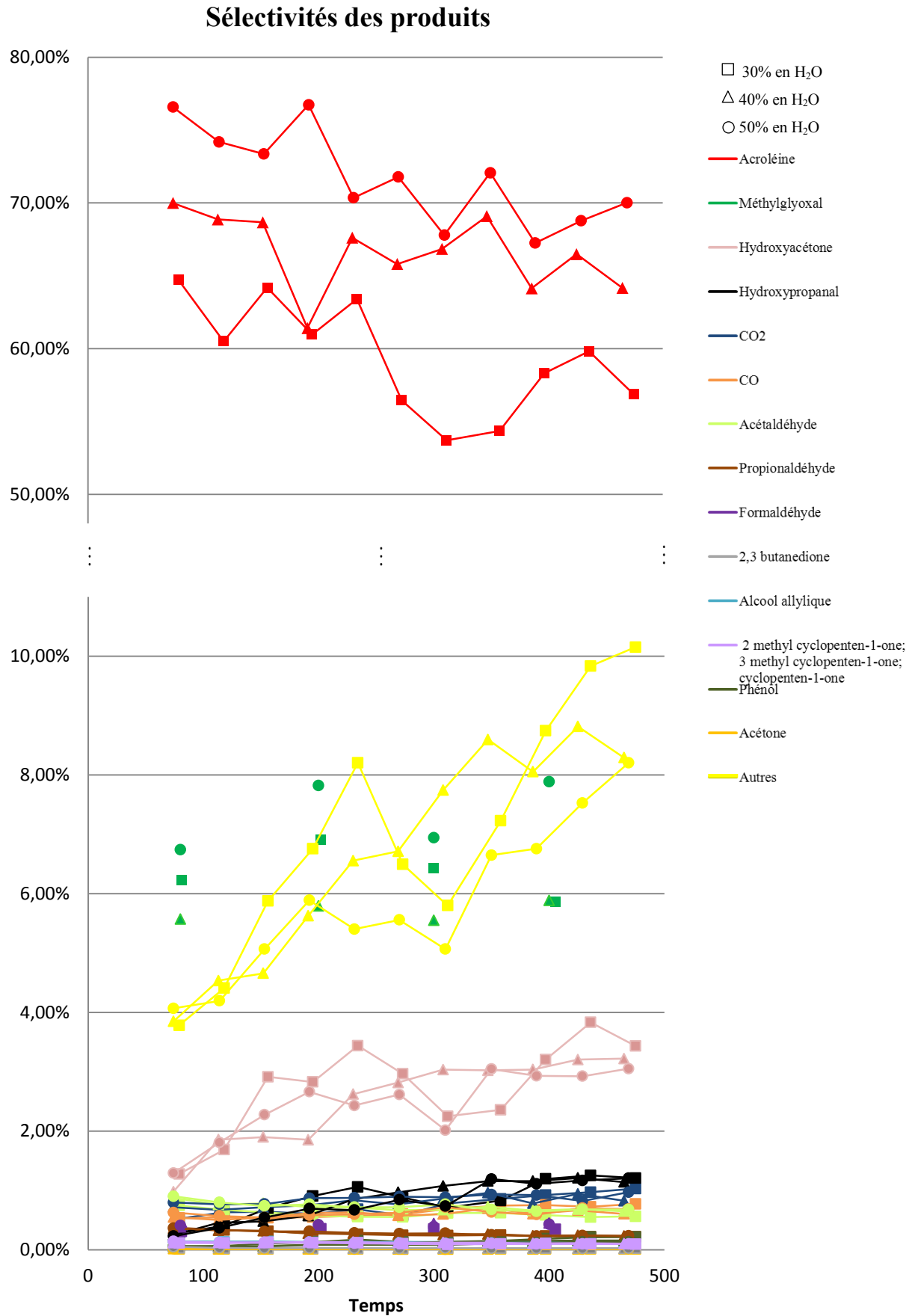


Figure 5.20 : Sélectivités des produits au cours du temps pour différentes concentrations en eau.

### Sélectivités des produits

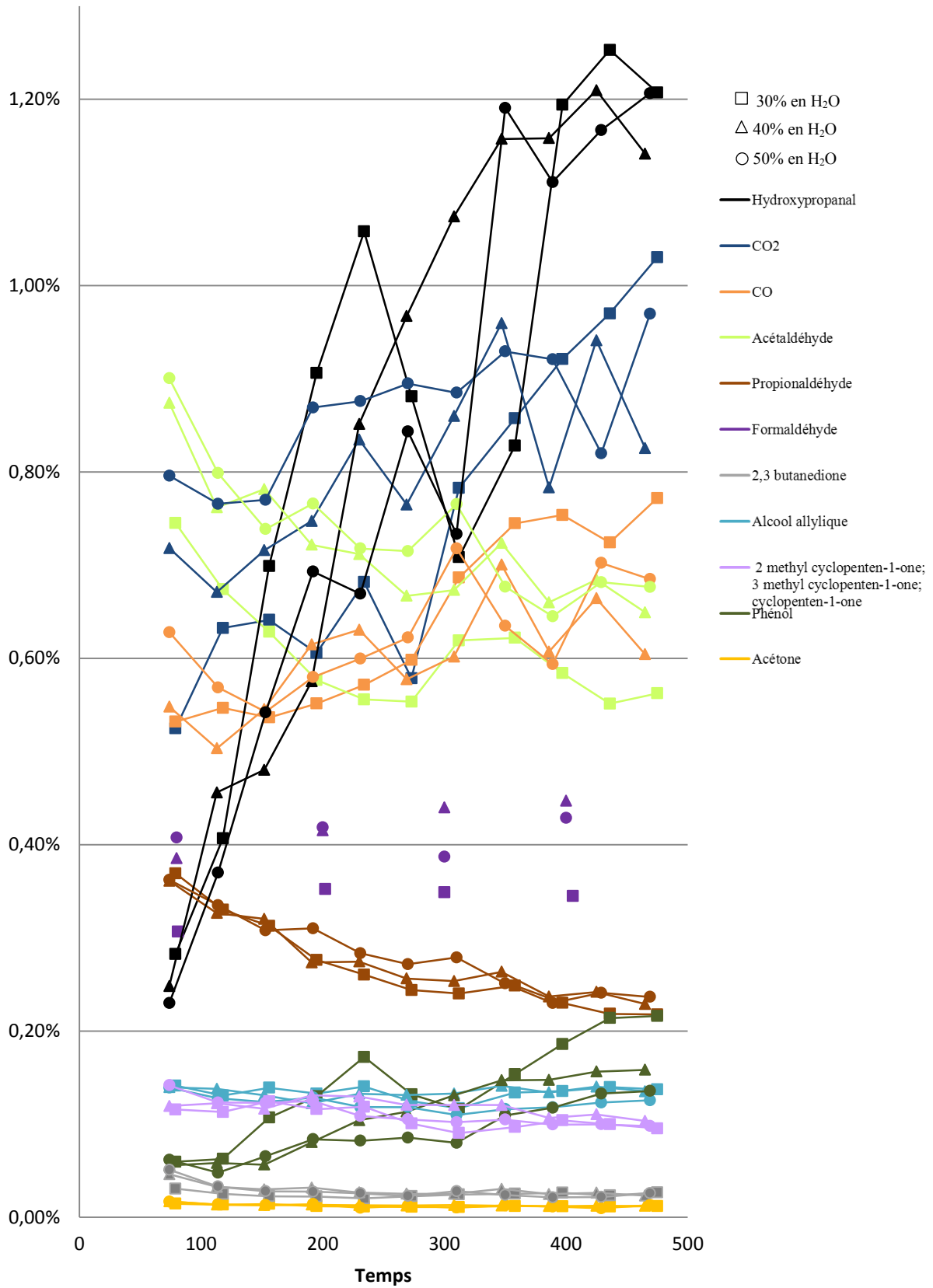


Figure 5.21 : Sélectivités des produits minoritaires au cours du temps pour différentes concentrations en eau.

## *Chapitre 5 : Influence des paramètres opératoires sur la réaction et la désactivation du catalyseur*

La figure 5.17 montre la conversion en glycérol et le rendement en acroléine au cours du temps pour différentes concentrations en eau dans le milieu réactionnel. La concentration en eau a seulement une légère influence sur la conversion en glycérol (et donc sur la désactivation du catalyseur) qui passe de 98% à 80% pour les trois expériences. En revanche, une forte concentration en eau améliore le rendement en acroléine de 5 à 6% par tranche de 10% supplémentaire en eau dans le milieu réactionnel. Il est donc intéressant de travailler avec un très grand excès d'eau dans le milieu réactionnel.

Le bilan en carbone (figure 5.18) est d'autant meilleur que la concentration en eau augmente. Il est de l'ordre de 80% lorsqu'il y a 30% en eau, 85% avec 40% en eau et 90% avec 50% en eau, ceci est probablement dû à la formation moins nombreuse de composés cycliques en présence d'eau, difficilement quantifiables et qui encrassent facilement la ligne chauffante menant à la chromatographie gazeuse.

Le bilan en oxygène (figure 5.19) est relativement stable au cours du temps mais très différent pour chaque concentration en eau. A 30% en eau, le bilan est de l'ordre de 140%, à 40% en eau, il est de l'ordre de 100% et à 50% en eau, il est de l'ordre de 70%. L'eau a une influence importante sur le bilan en oxygène (équations (4.6) et (4.7)). Comme seule la concentration en eau en sortie est seulement estimée (car elle ne peut être mesurée par nos appareils), il est impossible d'avoir un bilan en oxygène fiable.

Les figures 5.20 et 5.21 permettent de voir l'influence de la concentration en eau sur les sélectivités des produits. Quand la concentration en eau initiale augmente, les sélectivités en phénol et « autres » diminuent, les sélectivités en hydroxyacétone, hydroxypropanal, CO, propionaldéhyde, 2,3-butanedione, alcool allylique, dérivés cyclopenten-1-ones et acétone restent constantes et les sélectivités en acroléine, CO<sub>2</sub>, acétaldéhyde et formaldéhyde augmentent. Il n'y a pas de tendance pour la sélectivité en méthylglyoxal qui est plus élevée à 50% d'eau et plus faible à 40% d'eau.

L'acroléine est formée principalement par les sites acides de Brønsted mais aussi par les sites acides de Lewis lorsque ceux-ci sont sous forme de pseudo-Brønsted, i.e. une fois la molécule d'hydroxyacétone formée [46]. Ces sites acides pseudo-Brønsted peuvent soit catalyser la déshydratation du glycérol de la même manière qu'un catalyseur acide de Brønsted soit se régénérer en site acides de Lewis par la perte d'une molécule d'eau. Dans un milieu fortement aqueux, il est probable que la première voie soit privilégiée, ce qui pourrait expliquer que la sélectivité en acroléine augmente avec la concentration en eau dans le milieu réactionnel.

*Chapitre 5 : Influence des paramètres opératoires sur la réaction et la désactivation du catalyseur*

Kim et al. [47] ont étudié l'influence de la concentration en eau (16%, 52%, 92%) sur les sélectivités des produits. Lorsque la concentration en eau augmente, le rendement en acroléine augmente, la désactivation du catalyseur est plus lente, la sélectivité en hydroxyacétone et alcool allylique est constante et les sélectivités de l'acétaldéhyde et de l'acétone augmentent. Nos résultats sont donc identiques excepté pour la désactivation du catalyseur qui varie peu dans notre cas avec la concentration en eau, mais la gamme d'essais de Kim et al. [47] est beaucoup plus large que la nôtre.

## II.5. Influence de la concentration en oxygène

Les réactions 2, 10 et 11 du tableau 5.1 permettent de voir l'influence de la concentration en oxygène sur la conversion du glycérol et la sélectivité des produits de la réaction. Les résultats sont représentés sur les cinq figures suivantes :

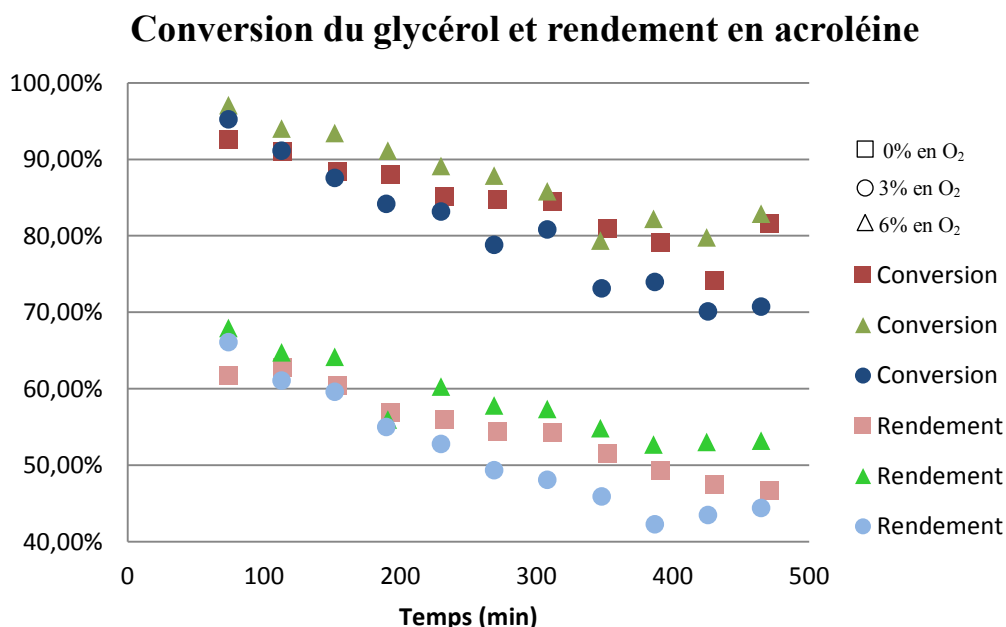


Figure 5.22 : Conversion du glycérol et rendement en acroléine au cours du temps pour différentes concentrations en oxygène.

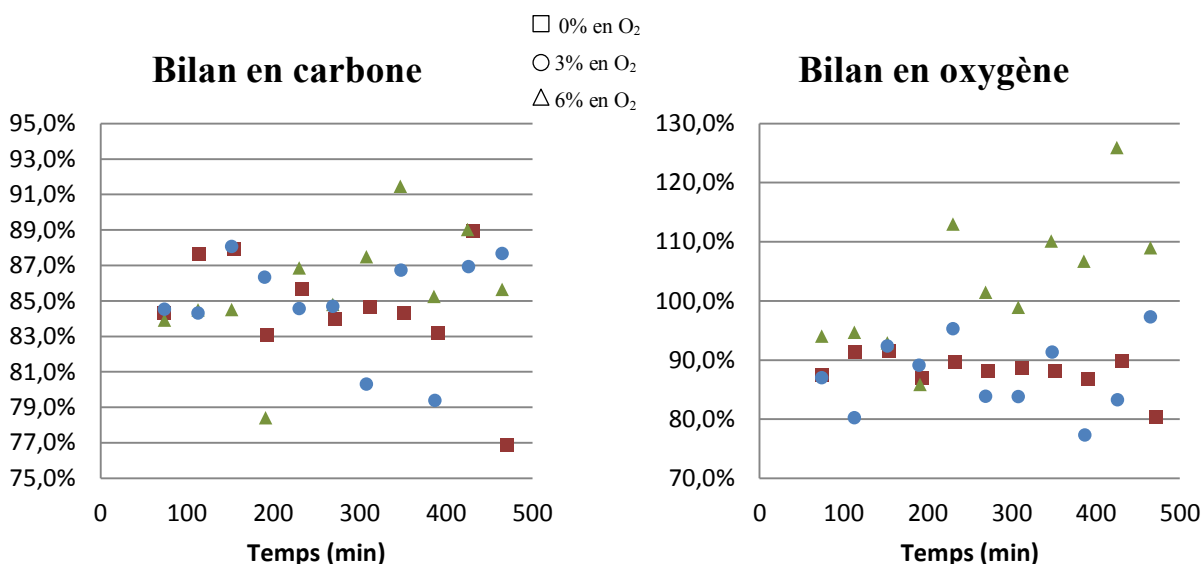


Figure 5.23 : Bilan en carbone au cours du temps pour différentes concentrations en oxygène.

Figure 5.24 : Bilan en oxygène au cours du temps pour différentes concentrations en oxygène.

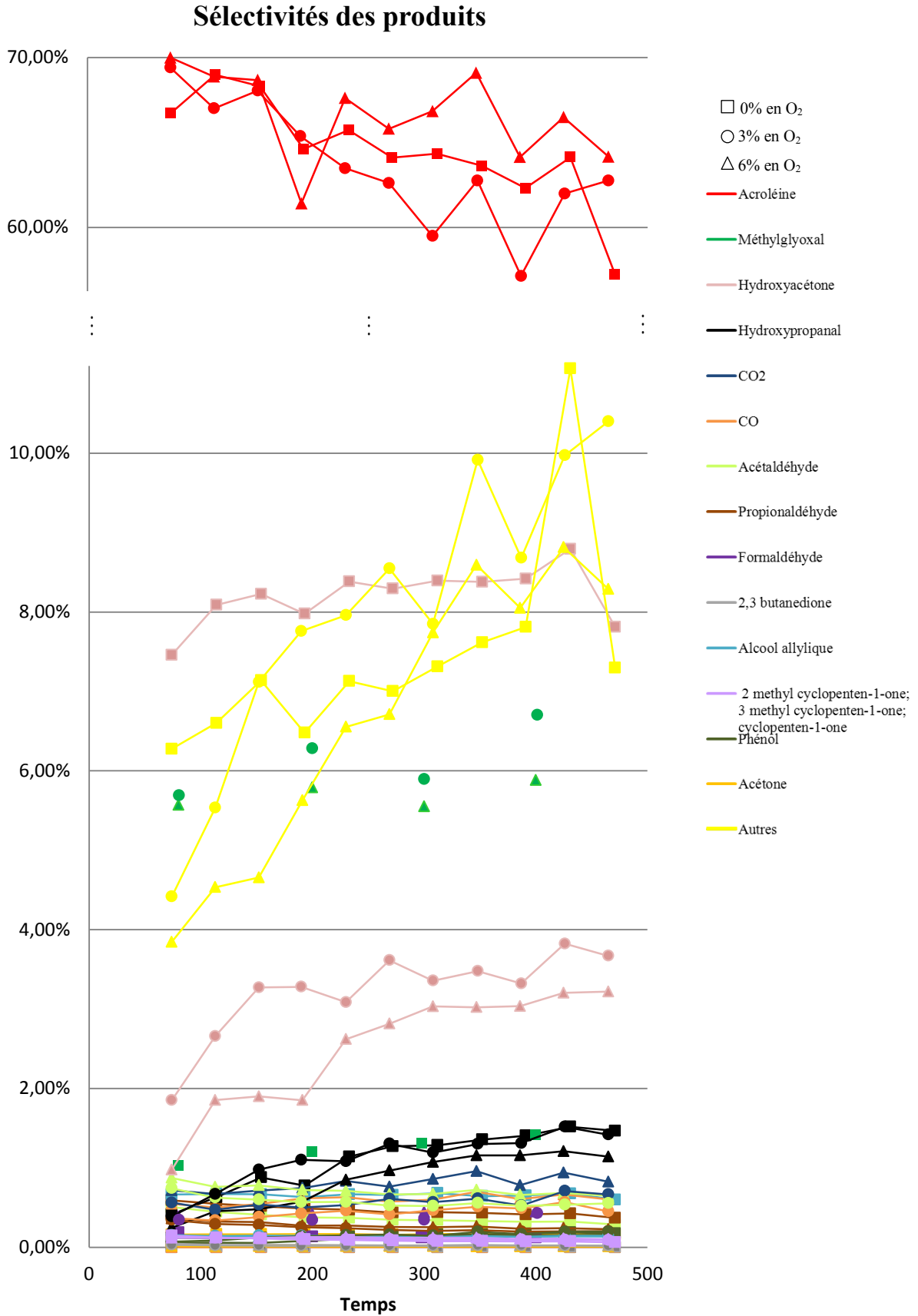


Figure 5.25 : Sélectivités des produits au cours du temps pour différentes concentrations en oxygène.

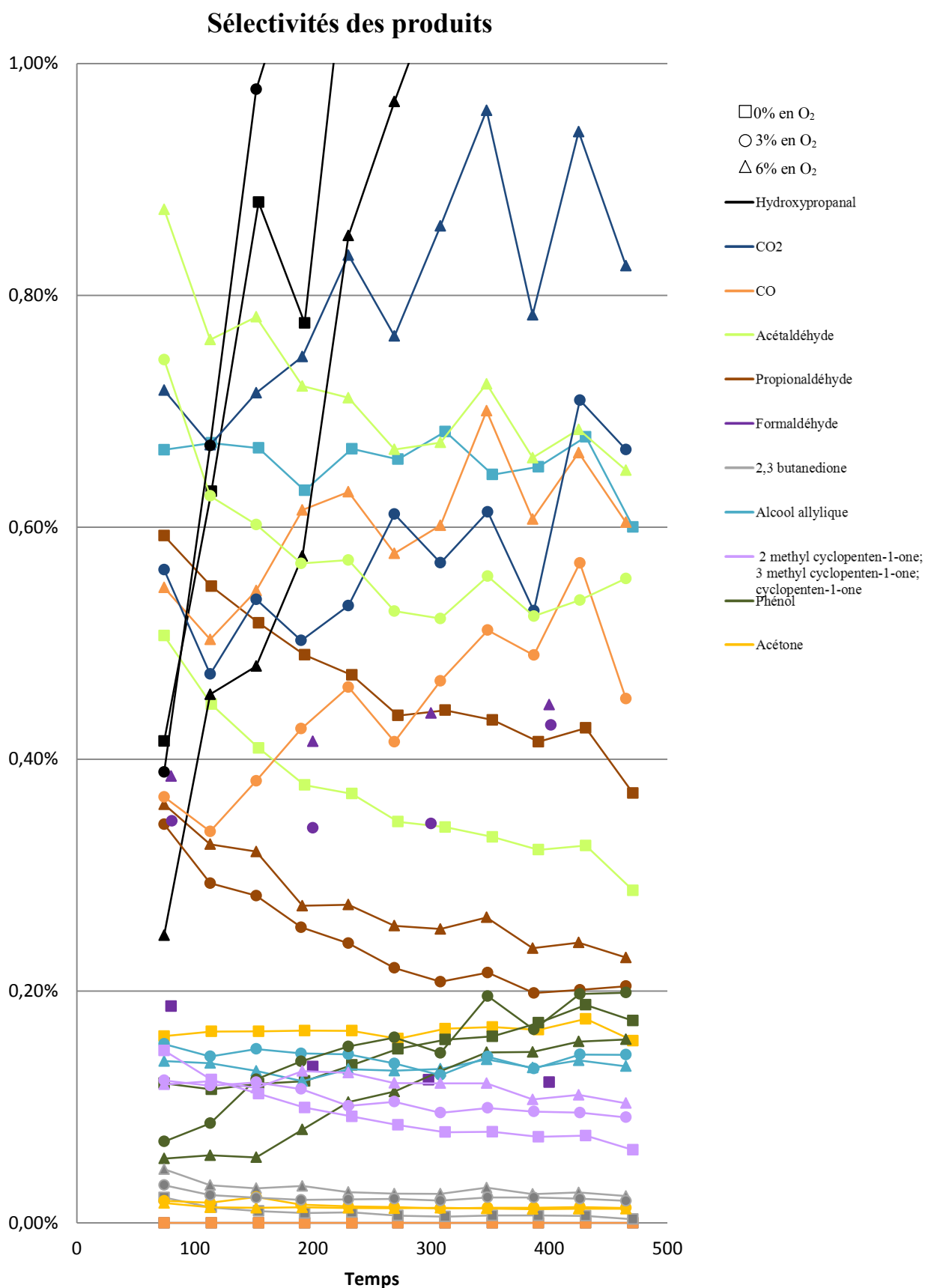


Figure 5.26 : Sélectivités des produits minoritaires au cours du temps pour différentes concentrations en oxygène.

## *Chapitre 5 : Influence des paramètres opératoires sur la réaction et la désactivation du catalyseur*

La figure 5.22 montre la conversion du glycérol et le rendement en acroléine au cours du temps pour différentes concentrations en oxygène dans le milieu réactionnel (0%, 3%, 6%). La concentration en oxygène influe peu sur la conversion du glycérol même si elle diminue plus rapidement dans le cas où il y a 3% d'oxygène dans le milieu réactionnel que dans le cas où il en a 0% et 6%. Le rendement en acroléine diminue de 65% à 52% en fin de réaction pour la réaction à 6% d'oxygène, de 65% à 47% pour la réaction à 0% d'oxygène et de 65% à 45% pour la réaction à 3% d'oxygène. Nous avons vu dans le chapitre 4 que l'ajout d'oxygène entraîne la formation de certains produits différents et modifie la sélectivité des produits formés. Certains produits favorisés par l'oxygène, comme l'acétaldéhyde, sont reconnus comme étant susceptibles de former du dépôt carboné. En parallèle, l'oxygène permet aussi de régénérer partiellement le catalyseur en cours de réaction. L'influence de l'oxygène n'est donc pas toujours la même suivant la concentration. Avec 3% d'oxygène, on désactive plus rapidement le catalyseur qu'en l'absence d'oxygène car la formation de produits susceptibles de former des dépôts est prépondérante. Avec 6% d'oxygène, la régénération est favorisée par rapport à la formation de produits favorisant les dépôts. Il existe donc un optimum de concentration en oxygène permettant de limiter la désactivation.

Les bilans en carbone (figure 5.23) sont satisfaisants et sont compris entre 77% et 91%. Les bilans en oxygène (figure 5.24) sont d'autant plus proches de 100% que la teneur en oxygène diminue, ce qui est cohérent avec les équations (4.6) et (4.7). En effet, l'écart-type des bilans en oxygène diminue avec la concentration en oxygène.

Les figures 5.25 et 5.26 permettent de voir l'influence de la concentration en oxygène sur les sélectivités des produits. Lorsque la concentration augmente dans le milieu réactionnel, les sélectivités en hydroxyacétone, hydroxypropanal, alcool allylique, phénol et acétone diminuent, la sélectivité en acroléine est constante, les sélectivités en méthylglyoxal, CO<sub>2</sub>, CO, acétaldéhyde, formaldéhyde, 2,3-butanedione et dérivés cyclopenten-1-ones augmentent. Il n'y a pas de tendance pour les sélectivités en propionaldéhyde et « autres ».

Ces résultats confirment les résultats du chapitre 4, à savoir que l'acétone est défavorisée en présence d'oxygène et le CO<sub>2</sub>, le CO, l'acétaldéhyde et le formaldéhyde sont favorisés en absence d'oxygène. En revanche, la quantité de dérivés cyclopenten-1-ones est légèrement plus importante en présence d'oxygène, ce qui est en contradiction avec les résultats du chapitre 4. Nous pouvons affirmer ici que l'hydroxyacétone est défavorisée par l'oxygène.



## *Chapitre 5 : Influence des paramètres opératoires sur la réaction et la désactivation du catalyseur*

Dans le cas de nos conditions expérimentales, la conversion de l'oxygène se révèle être de l'ordre de 2% tout au long de l'expérience à 6% d'oxygène et de 4% tout au long de l'expérience à 3% d'oxygène. Il est donc difficile de donner l'impact de l'oxygène sur la réaction car celui-ci réagit très peu sur le catalyseur. Sa faible conversion explique néanmoins pourquoi son ajout dans le milieu réactionnel n'a que très peu d'impacts sur la chute de la conversion du glycérol au cours du temps de l'expérience, i.e. sur la désactivation du catalyseur. Cependant, le peu d'oxygène qui s'est converti semble avoir influencé la sélectivité des produits et permis de régénérer très partiellement le catalyseur car nous observons du CO et du CO<sub>2</sub> en quantité plus importante.

Deleplanque et al. [71] ont étudié l'influence de la concentration en oxygène. Ils observent aussi que lorsque la concentration en oxygène augmente de 0% à 8%, les sélectivités de l'acétaldéhyde, de l'acide acétique, du CO et du CO<sub>2</sub> augmentent. Seule la tendance de la sélectivité en acroléine est différente car elle diminue dans leur cas. Pour Wang et al. [67], quand la concentration en oxygène augmente, les sélectivités en acroléine, en acétaldéhyde, en acide acétique, en acide acrylique et en CO<sub>2</sub> augmentent. En revanche, contrairement à nos observations, leur sélectivité en hydroxyacétone diminue.

## II.6. Récapitulatif - Conclusion

Le tableau 5.2 suivant reprend les tendances des sélectivités des produits en fonction des paramètres opératoires.

Tableau 5.2 : Tendances des sélectivités en fonction des paramètres opératoires.

Produits	%Gly ↗	GHSV ↗	T°C ↗	%H <sub>2</sub> O ↗	%O <sub>2</sub> ↗
Acroléine	↘	↘	→	↗	→
Méthylglyoxal	~	→	~	~	↗
Hydroxyacétone	↗	↗	↘	→	↗
Hydroxypropanal	↗	↗	↘	→	↗
CO <sub>2</sub>	↘	↘	↗	↗	↗
CO	↘	↘	↗	→	↗
Acétaldéhyde	↘	↘	↗	↗	↗
Propionaldéhyde	↘	↘	↗	→	~
Formaldéhyde	→	↘	↗	↗	↗
2,3 butanedione	↘	↘	↗	→	↗
Alcool allylique	→	→	↘	→	↘
Les cyclopenten-1-ones	→	↘	↘	→	↗
Acide acétique	-	-	↗	-	-
Phénol	↗	↗	↘	↘	↘
Acétone	↘	→	↗	→	↘
Autres	↗	↗	↘	↘	~
<b>Bilan carbone</b>	↘	→	~	↗	~

Sur ce tableau, nous pouvons remarquer que l'hydroxyacétone et l'hydroxypropanal réagissent de manière identique quelles que soient les variables opératoires étudiées. Il en va de même pour le CO et le CO<sub>2</sub>. L'augmentation de la concentration en glycérol et de la GHSV ainsi que la diminution de la température donnent globalement les mêmes tendances sur les sélectivités des produits.

### III. Influence de la désactivation sur la sélectivité des produits

Les résultats des réactions sur l'influence des paramètres opératoires sur la réaction de déshydratation du glycérol en acroléine permettent d'obtenir des informations importantes concernant l'évolution des sélectivités des produits en fonction de la désactivation du catalyseur. Le tableau 5.3 suivant relève pour chaque expérience, comment évoluent les sélectivités des produits au cours du temps et donc avec la désactivation du catalyseur.

Tableau 5.3 : Evolution de la sélectivité des produits en fonction de la désactivation.

Expériences	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Résumé
Acroléine	→	↘	↘	→	→	→	→	↘	↘	↘	↘	↘
Méthylglyoxal	↗	→	→	→	→	↗	↗	→	→	→	→	→
Hydroxyacétone	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗
Hydroxypropanal	↗	↗	↗	↗	↗	↗	-	↗	↗	↗	↗	↗
CO <sub>2</sub>	→	→	→	↗	↗	↗	→	→	→	→	-	→
CO	→	→	→	↗	↗	→	→	→	→	→	-	→
Acétaldéhyde	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘
Propionaldéhyde	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘	↘
Formaldéhyde	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
2,3-butanedione	↘	↘	→	↘	↘	↘	↘	↘	→	↘	↘	↘
Alcool allylique	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
Cyclopentenes	↗	↘	↘	↘	↘	→	→	↘	↘	↘	↘	↘
Acide acétique	-	-	-	-	-	→	→	-	-	-	-	→
Phénol	↗	↗	↗	↗	↗	→	→	↗	↗	↗	↗	↗
Acétone	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
Autres	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗
Bilan carbone	↗	→	→	→	→	→	→	↗	→	→	→	→

Ce tableau montre que l'effet de la désactivation sur un produit donné est le même quelles que soient les conditions opératoires. Les produits dont la sélectivité chute au fur et à mesure de la désactivation du catalyseur sont l'acroléine, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, la 2,3-

## *Chapitre 5 : Influence des paramètres opératoires sur la réaction et la désactivation du catalyseur*

butanedione et les dérivés cyclopentene-1-ones. Les produits dont la sélectivité reste constante face à la désactivation du catalyseur sont le méthylglyoxal, le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, le formol, l'alcool allylique, l'acide acétique et l'acétone. La sélectivité de l'acétone a une très légère tendance à diminuer avec la désactivation ; celles du méthylglyoxal, du dioxyde de carbone et du monoxyde de carbone ont une légère tendance à augmenter avec la désactivation. Les produits dont la sélectivité augmente avec la désactivation du catalyseur sont l'hydroxyacétone, l'hydroxypropanal, le phénol et les composés « autres ».

D'après les résultats du chapitre 4 sur la conversion des produits de la réaction de déshydratation du glycérol passés seuls sur le catalyseur, les composés qui produisent du dépôt carboné et dont la conversion chute au cours du temps sont l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, les dérivés cyclopentene-1-ones, le phénol, l'acétone et l'acroléine. Ceux qui produisent pas ou très peu de dépôt carboné sont l'hydroxyacétone, le formol, le méthylglyoxal, l'alcool allylique et l'hydroxypropanal. Sauf dans le cas du phénol, la sélectivité des produits formant du dépôt carboné chute avec la désactivation du catalyseur, et la sélectivité des produits formant peu de dépôt carboné augmente avec la désactivation du catalyseur. Une explication plausible de ce phénomène serait que les produits formant du dépôt carboné empoisonnent petit à petit le catalyseur sur les sites spécifiques à leur formation, limitant ainsi leur formation et donc leur sélectivité au cours du temps.

La forte augmentation de la sélectivité de l'hydroxyacétone et de l'hydroxypropanal avec la désactivation suppose que ces composés sont bien des intermédiaires réactionnels de la réaction de déshydratation du glycérol : plus la désactivation est avancée moins il y a de sites actifs disponibles et moins ces molécules peuvent réagir sur le catalyseur pour donner les produits finaux. L'augmentation de la sélectivité du phénol au cours du temps laisse présager que le phénol pourrait ne pas être un produit final de la réaction mais un produit intermédiaire, ce qui est en contradiction avec le mécanisme proposé dans le chapitre 4.

Pour une réaction donnée, lors de l'étude de la conversion d'un réactif en fonction du temps de passage dans le réacteur, les sélectivités des produits finaux augmentent avec la conversion du réactif [109]. En effet, plus le temps de passage est long dans le réacteur plus les produits finaux ont le temps de se former. Dans notre étude, la variation de la sélectivité des produits en fonction de la conversion du glycérol est due principalement à la désactivation du catalyseur et non à une variation du temps de passage. Dans notre cas, la règle proposée par Lintz [109] ne s'applique pas nécessairement car cela signifierait que le catalyseur se

désactive de façon uniforme quels que soient les sites actifs. Le mécanisme réactionnel envisagé dans le chapitre 4 indique que les produits finaux de la réaction sont le CO, le CO<sub>2</sub>, l'acroléine, l'acide acétique, la 2,3-butanedione, les dérivés cyclopenten-1-ones et le phénol. Dans nos expériences les sélectivités de l'acroléine, de la 2,3-butanedione et des dérivés cyclopenten-1-ones diminuent bien avec la conversion du glycérol mais les sélectivités du CO, du CO<sub>2</sub> et de l'acide acétique restent constantes et celles du phénol augmentent. Or, le CO, le CO<sub>2</sub> et l'acide acétique sont de façon certaine des produits finaux ; la règle des sélectivités des produits finaux en fonction de la conversion du glycérol ne s'applique donc pas dans le cas d'une désactivation d'un catalyseur. Il n'est donc pas possible de confirmer ou d'infirmer facilement les hypothèses de notre mécanisme à travers l'utilisation de ces résultats.

## **IV. Modélisation de la cinétique de désactivation du catalyseur**

Nous pouvons essayer d'obtenir une cinétique de désactivation approximative sachant que la désactivation du catalyseur est fonction de la conversion du glycérol au cours du temps :

$$-\frac{da}{dt} = f(X_{\text{glycérol}}) \quad (5.1)$$

Les résultats expérimentaux révèlent que la vitesse de chute de la conversion du glycérol dépend de la température, de la concentration en entrée du glycérol, de l'eau et de l'oxygène, du temps de séjour (inverse de la GHSV) et de l'état des particules de catalyseur (représenté par la conversion du glycérol).

Nous allons donc tenter de modéliser de façon simple la conversion du glycérol par :

$$-\frac{dX}{dt} = k_{do} \exp\left(\frac{-E_{app}}{RT}\right) t_p^b P_{\text{glycérol}}^g P_{\text{eau}}^e P_{O_2}^o X^d = k_d t_p^b P_{\text{glycérol}}^g P_{\text{eau}}^e P_{O_2}^o X^d \quad (5.2)$$

Où :

X représente la conversion du glycérol en %,

k<sub>do</sub> le facteur pré-exponentiel en s<sup>-(b+1)</sup>.Pa<sup>-(g+e+o)</sup>,

E<sub>app</sub> l'énergie d'activation apparente J.mol<sup>-1</sup>,

t<sub>p</sub> le temps de séjour en s,

P la pression partielle des gaz en entrée du réacteur en Pa,

T la température en K.

*Chapitre 5 : Influence des paramètres opératoires sur la réaction et la désactivation du catalyseur*

Nous avons d'abord intégré l'équation pour d égale à 0 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 et 3 en considérant que les autres valeurs de l'expression sont constantes au cours du temps. Pour nos expériences, le meilleur coefficient de corrélation est obtenu pour d = 2.

Ainsi l'équation (5.2) se réécrit :

$$-\frac{dX}{dt} = k_{d0} \exp\left(\frac{-E_{app}}{RT}\right) t_p^b P_{glycérol}^g P_{eau}^e P_{O_2}^o X^2 \quad (5.3)$$

L'intégration de cette équation donne :

$$\frac{1}{X} = k_d t_p^b P_{glycérol}^g P_{eau}^e P_{O_2}^o * t + 1 \quad (5.4)$$

Ou encore :

$$X = \frac{1}{1 + k_d t_p^b P_{glycérol}^g P_{eau}^e P_{O_2}^o * t} \quad (5.5)$$

Afin de déterminer les ordres des différents paramètres, nous avons tracé 1/X en fonction du temps pour nos différentes expériences. La pente de la droite s, est égale à :

$$s = k_d t_p^b P_{glycérol}^g P_{eau}^e P_{O_2}^o \quad (5.6)$$

Chapitre 5 : Influence des paramètres opératoires sur la réaction et la désactivation du catalyseur

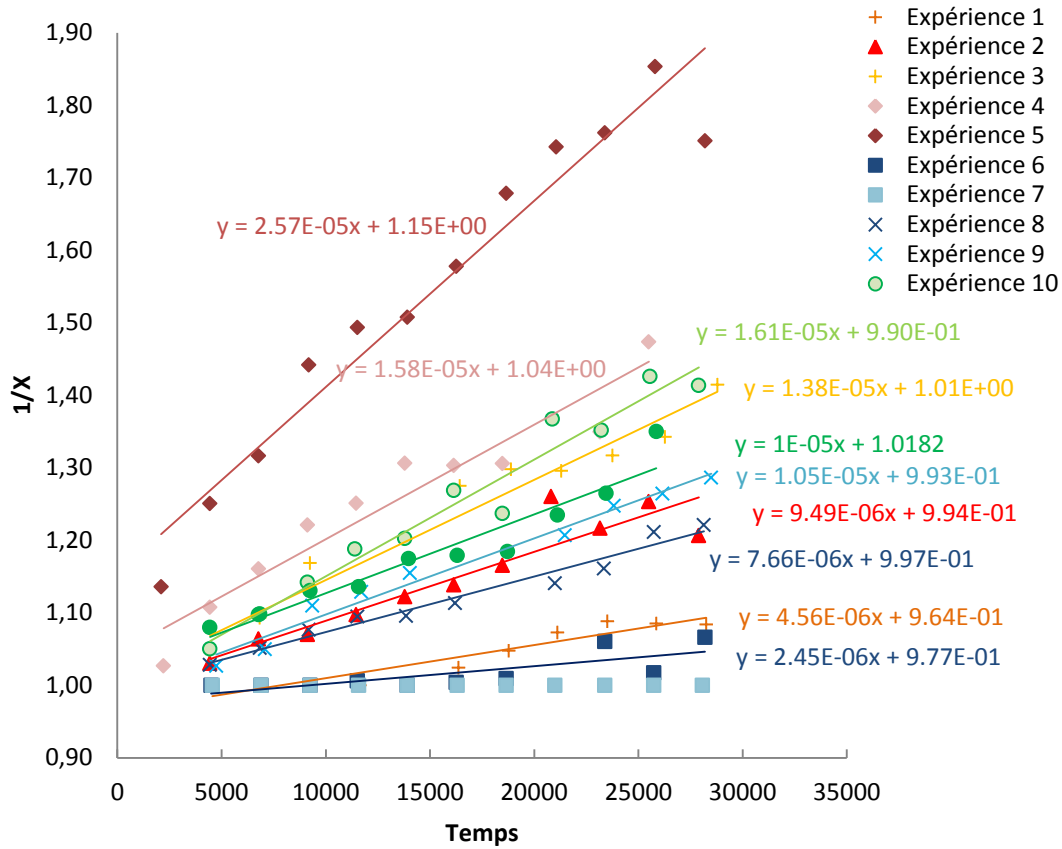


Figure 5.27 : Inverse de la conversion du glycérol en fonction du temps de la réaction pour les expériences réalisées.

Pour chaque ordre à déterminer, nous avons fait varier le paramètre associé dans le cas de trois expériences, les autres paramètres étant constants. Pour déterminer l'ordre  $b$  du temps de passage  $t_p$ , nous avons réalisé trois expériences à trois temps de séjour 0,20 s, 0,13 s et 0,098 s et à température identique, pressions partielles en entrée en glycérol, en oxygène et en eau identiques.

Ainsi l'équation (5.6) peut s'écrire :

$$\ln(s) = \ln(k_d P_{glycérol}^g P_{eau}^e P_{O_2}^o) + b \ln(t_p) = \ln(B) + b \ln(t_p) \quad (5.7)$$

Nous traçons  $\ln(s)$  en fonction de  $\ln(t_p)$ . La pente de la courbe est égale à  $b$  et l'abscisse à l'origine est égale à  $\ln(B)$ .

Chapitre 5 : Influence des paramètres opératoires sur la réaction et la désactivation du catalyseur

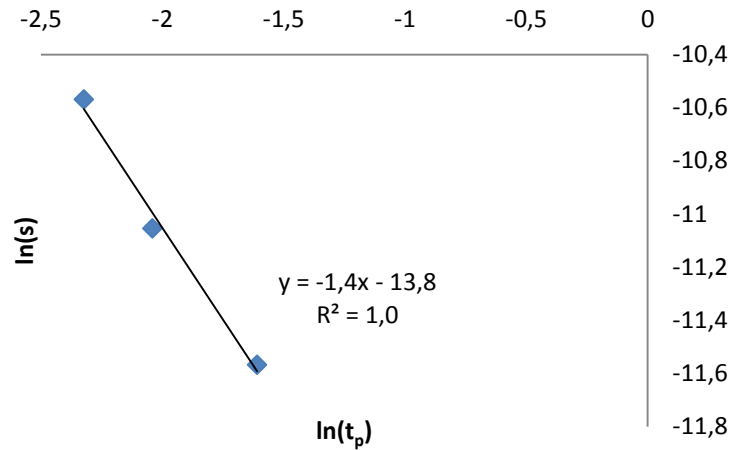


Figure 5.28 :  $\ln(s)$  en fonction de  $\ln(t_p)$ .

L'ordre du temps de séjour pour la conversion est donc  $b = -1,4$ .

De la même manière, nous avons déterminé l'ordre pour la pression partielle du glycérol grâce aux expériences 1, 2, 3, l'ordre pour la pression partielle de l'eau grâce aux expériences 2, 8, 9 et l'ordre pour la pression partielle de l'oxygène grâce aux expériences 2 et 10.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 5.4 :

Tableau 5.4 : Valeurs expérimentales pour les différents ordres partiels du modèle cinétique de la conversion.

Ordre	Valeur expérimentale
b	-1,4
g	1,7
e	-0,60
o	-0,77

Une fois ces paramètres déterminés, nous obtenons les valeurs de  $k_d$  pour les différentes expériences : Par exemple, sur la figure 5.28 :

$$\ln(B) = -13,8$$

En remplaçant cette valeur dans l'équation 5.7, nous en déduisons  $k_d$  :

$$k_d = 5,91 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-(b+1)} \cdot \text{Pa}^{-(g+e+o)} \quad \text{à } 270 \text{ } ^\circ\text{C}$$

En moyenne sur les différentes expériences à 270 °C, nous obtenons une valeur de  $k_d$  égale à :



*Chapitre 5 : Influence des paramètres opératoires sur la réaction et la désactivation du catalyseur*

$$k_d = 5,74 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-(b+1)} \cdot \text{Pa}^{-(g+e+o)} \quad \text{à } 270 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Les expériences 2 et 6 vont permettre de déterminer l'énergie d'activation apparente ainsi que le facteur pré-exponentiel  $k_0$  puisque seule la température du réacteur est modifiée entre les deux expériences. Le calcul de  $k_d$  pour l'expérience 6 grâce à l'équation (5.6) donne :

$$k_d = 1,58 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-(b+1)} \cdot \text{Pa}^{-(g+e+o)} \quad \text{à } 291 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Grâce à la loi d'Arrhenius :

$$k_d = k_{d0} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5.8)$$

Nous obtenons l'énergie apparente d'activation et le facteur pré-exponentiel  $k_0$  en résolvant l'équation du rapport de  $k_d$  à 270 °C sur  $k_d$  à 291 °C.

$$E_{\text{app}} = - 15,7 \cdot 10^4 \text{ J.mol}^{-1}.$$

$$k_{d0} = 4,96 \cdot 10^{-22} \text{ s}^{-(b+1)} \cdot \text{Pa}^{-(g+e+o)}.$$

L'énergie d'activation apparente est négative, car elle résulte d'une équation cinétique globalisée qui représente un ensemble de processus élémentaires. En effet, la cinétique de désactivation de la réaction de consommation du glycérol décroît avec la température, ce qui explique mathématiquement cette valeur négative.

L'utilisation d'une loi d'Arrhenius généralisée (équation 5.9 issu de la référence [110]) aurait peut-être permis d'intégrer l'effet de la température dans le coefficient pré-exponentiel mais cela n'aurait pas apporté un sens physique supplémentaire à la valeur des paramètres optimisés, sans compter que le nombre restreint de températures expérimentales testées rend le calcul difficile.

$$k_d = k_{d0} T^i \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5.9)$$

Les équations (5.2) et (5.5) peuvent donc se réécrire de la façon suivante :

$$-\frac{dX}{dt} = 4,96 \cdot 10^{-22} \exp\left(\frac{18,8 \cdot 10^4}{T}\right) t_p^{-1,4} P_{\text{glycérol}}^{1,7} P_{\text{eau}}^{-0,60} P_{\text{O}_2}^{0,77} X^2 \quad (5.10)$$

$$X = \frac{1}{1 + 4,96 \cdot 10^{-22} \exp\left(\frac{18,8 \cdot 10^4}{T}\right) t_p^{-1,4} P_{\text{glycérol}}^{1,7} P_{\text{eau}}^{-0,60} P_{\text{O}_2}^{0,77} * t} \quad (5.11)$$

Afin de vérifier si notre modèle permet de bien prédire la décroissance de la conversion au cours du temps, nous avons comparé notre modèle à nos expériences 1 à 10 (figure 5.29) sur deux graphiques distincts pour une meilleure lisibilité des résultats.

## Chapitre 5 : Influence des paramètres opératoires sur la réaction et la désactivation du catalyseur

Les courbes discontinues représentent les valeurs expérimentales et les courbes continues de la même couleur représentent le modèle associé.

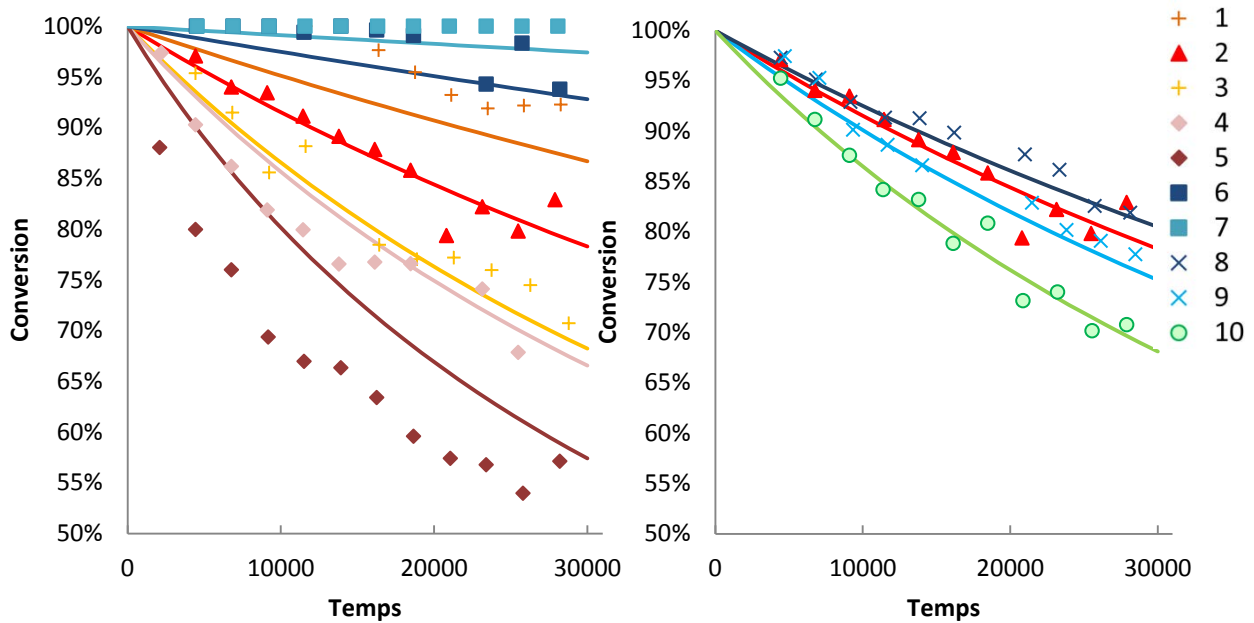


Figure 5.29 : Comparaison du modèle de la chute de la conversion au cours du temps avec les expériences réalisées.

Sur ces graphiques, nous pouvons remarquer que la modélisation de la chute de la conversion au cours du temps est très proche de l'expérience dans le cas des expériences 2, 3, 8, 9 et 10 qui correspondent aux variations de la concentration en eau, en oxygène et en glycérol. Pour les expériences 1, 4, 5, 6 et 7, le modèle est un peu plus éloigné de l'expérience et correspond aux variations de concentration en glycérol, de temps de séjour et de température. Pour affiner le modèle, il serait intéressant de réaliser des expériences à d'autres concentrations en glycérol, températures et temps de séjour.

Il aurait été intéressant de développer un modèle en considérant les produits de la réaction formant du dépôt carboné et en particulier l'acroléine qui est le produit majoritaire. Nous n'avons pas eu le temps pour réaliser ce travail. Par ailleurs, cela augmenterait aussi fortement le nombre de paramètres.

Pour vérifier si notre modèle est extrapolable dans d'autres conditions, nous l'avons testé sur des données expérimentales issues d'un pilote semi industriel développé par Arkema.

La comparaison entre le modèle et les expériences est représentée figure 5.30 :

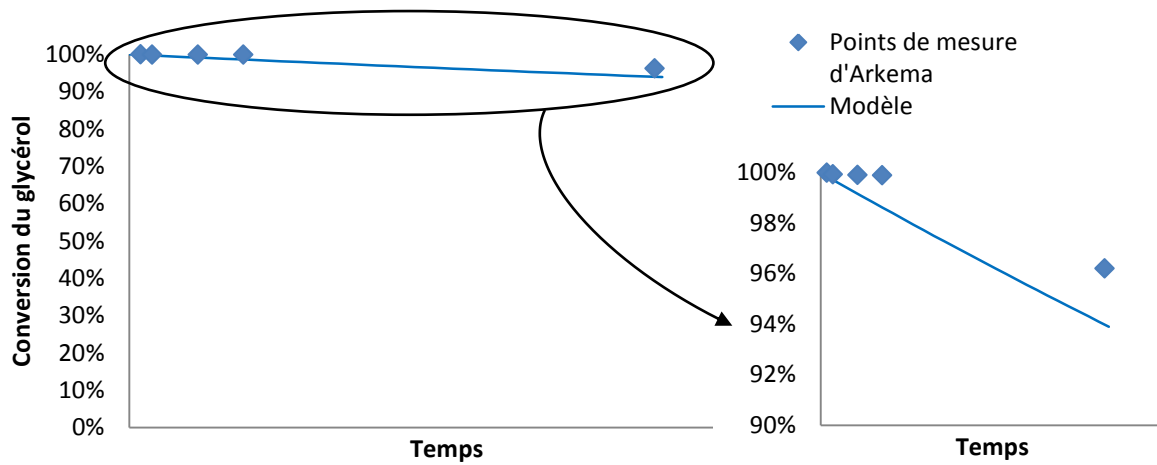


Figure 5.30 : Comparaison du modèle de la chute de la conversion au cours du temps avec une expérience sur pilote d'Arkema.

La comparaison du modèle avec l'expérience sur pilote d'Arkema montre que bien qu'imparfait, il permet d'estimer la tendance de la conversion au cours du temps, puisque à la fin de l'expérience, il n'y a que 2 points de différence sur la conversion réelle obtenue du glycérol.

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence des paramètres opératoires sur la réaction de déshydratation du glycérol en acroléine. L'impact de la température, de la GHSV, de la concentration en entrée du glycérol, de l'eau et de l'oxygène a été estimé sur les sélectivités des produits mais aussi sur la désactivation du catalyseur. Dans les gammes choisies, la concentration en eau n'a qu'une légère influence sur la désactivation du catalyseur et la sélectivité des produits. La concentration en oxygène a peu d'influence sur la désactivation du catalyseur mais une forte influence sur la sélectivité de certains produits. En revanche, la température, la GHSV ainsi que la concentration en glycérol ont un fort impact sur la sélectivité des produits et semblent déterminantes dans le processus de désactivation du catalyseur. Une loi cinétique semi-empirique de la chute de la conversion du glycérol au cours du temps, représentant la désactivation du catalyseur, a été déterminée et la valeur numérique

*Chapitre 5 : Influence des paramètres opératoires sur la réaction et la désactivation du catalyseur*

des ordres partiels pour les différents paramètres opératoires confirment ces suppositions. Le modèle cinétique mériterait d'être approfondi, notamment en prenant en compte la pression partielle de l'acroléine, composé majoritaire formant du dépôt carboné mais il est néanmoins précieux car il permet d'obtenir une tendance fiable sur la chute de la conversion du glycérol dans des cas assez éloignés de notre domaine d'expériences.

# **Conclusions générales et perspectives**



Ce dernier chapitre présente les conclusions de ce travail de thèse en récapitulant les principaux résultats obtenus mais aussi les perspectives particulières relatives à l'étude des cinétiques de la déshydratation du glycérol, celles plus générales relatives à l'exploitation du montage et l'approche mécanistique utilisée et, pour finir, l'utilisation des résultats à des fins d'industrialisation.

### **Conclusion**

Les objectifs de cette thèse étaient d'étudier la réaction de déshydratation du glycérol, de comprendre la formation des sous-produits et les processus conduisant à la désactivation du catalyseur. Les cinétiques de réactions, de désactivation et de régénération du catalyseur devaient être déterminées. Par ailleurs, cette thèse se situe dans une approche plus globale des financements de l'Agence pour la Mobilisation Economique de la Lorraine qui ont pour objectif de permettre le développement de nouvelles activités de recherche au sein des laboratoires à travers des innovations industrielles. Le montage expérimental devait donc être conçu pour répondre à la problématique industrielle mais aussi pour permettre le développement d'une activité pérenne au sein du laboratoire sur l'étude des réactions catalytiques, ce qui explique que nous avons fait le choix particulier de rédiger deux chapitres bibliographiques détaillés, l'un décrivant l'état de l'art de la réaction catalytique de la déshydratation du glycérol en acroléine, l'autre évaluant les différentes méthodologies de détermination des cinétiques en catalyse.

Pour réaliser ces objectifs, un montage expérimental a été dimensionné, conçu et mis au point. Il comprend une partie réactionnelle et une partie analytique. Pour la partie réactionnelle, nous avons choisi un réacteur à lit fixe car les cinétiques à étudier étaient extrêmement rapides (inférieures à la seconde). La spécificité technique du réacteur réside dans la mesure de la température interne du réacteur en plusieurs points y compris au niveau du lit catalytique, ce qui permet de vérifier l'isothermicité du lit et/ou d'estimer d'éventuels gradients de température même sur une petite quantité de catalyseur. Pour la partie analytique, nous avons mis au point une méthode d'analyse en ligne et en continu permettant d'analyser l'ensemble des composés de la réaction sur une seule chromatographie gazeuse couplée à un détecteur FID et un détecteur TCD. Les gaz condensables (molécules de grandes tailles) et les gaz permanents peuvent y être quantifiés. L'originalité de cette méthode analytique mérite d'être soulignée car bien que relativement complexe et malgré sa difficulté de mise en œuvre, elle comporte des avantages indéniables par rapport à l'analyse hors ligne. La possibilité d'avoir

## *Conclusions générales et perspectives*

des points de mesures toutes les 40 minutes sans manipuler les produits toxiques et sans erreurs de manipulation, sont des atouts très appréciables de l'analyse en ligne pour une quantification fréquente et précise des produits de la réaction. En outre, l'hydroxypropanal, composé très important dans le mécanisme réactionnel, ne peut être quantifié précisément que par l'analyse en ligne. Le développement de ce mode d'analyse présente aussi à plus long terme l'avantage d'être directement utilisable sur un site industriel. Nous avons aussi mis au point une méthode d'analyse par chromatographie liquide hors ligne pour quantifier le méthylglyoxal, sous-produit majoritaire de la réaction de déshydratation du glycérol, et le formaldéhyde qui sont deux produits malheureusement non quantifiables par chromatographie gazeuse. Parallèlement, une méthode d'analyse par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse a été mise au point dans le but d'identifier des sous-produits de la réaction. Ces résultats sont présentés dans le chapitre 3.

La méthode de détermination du mécanisme et des chemins réactionnels de la réaction de la déshydratation du glycérol en acroléine, a été présentée dans le chapitre 4. Nous avons d'abord déterminé de nouveaux sous-produits de la réaction comme la 2,3-butanedione, la cyclopenten-1-one, la 2-méthyl-cyclopenten-1-one et la 3-méthyl-cyclopenten-1-one grâce à la chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse. L'originalité dans la méthode de détermination du mécanisme réactionnel réside dans le fait que nous avons passé sur le catalyseur un grand nombre de produits de la réaction de déshydratation du glycérol en présence et en absence d'oxygène afin d'en déterminer les sous-produits formés et les chemins réactionnels probables. L'oxygène permet de limiter la formation de dépôt carboné lors de la réaction et d'augmenter la durée du cycle de réaction-régénération du catalyseur mais il crée aussi des produits différents et/ou des produits en proportion différente observés dans la réaction en absence d'oxygène. L'intérêt d'avoir réalisé les expériences en absence et en présence de l'oxygène est donc double : limiter la formation de dépôt carboné et étudier l'influence de l'oxygène sur la sélectivité des produits. Une comparaison minutieuse des mécanismes réactionnels existants dans la littérature a aussi été réalisée afin de comparer notre mécanisme à ceux déjà existants. Une simplification du mécanisme a été réalisée dans le cas d'une utilisation industrielle future dans le but d'avoir une idée des chemins réactionnels préférentiels.

Les résultats concernant la conversion des produits de la réaction du glycérol sur le catalyseur nous ont permis d'identifier les produits responsables du dépôt carboné. La conversion de



## *Conclusions générales et perspectives*

certaines produits peut diminuer drastiquement sur les 3 ou 4 heures d'essais sans oxygène, ce qui se traduit par des bilans en carbone sur les sélectivités très faibles. Par ailleurs, la régénération du catalyseur lors de ces essais révèle une importante quantité de CO et CO<sub>2</sub>, preuve supplémentaire que ces produits forment du dépôt carboné à la surface du catalyseur. Nous citerons principalement l'acroléine, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, l'acétone, le phénol et les dérivés du 2-cyclopenten-1-one. En revanche, les conversions de l'hydroxyacétone, du méthylglyoxal, du formaldéhyde, de l'alcool allylique, de l'acide acétique et du méthanol restent constantes sur le long terme avec des bilans en carbone satisfaisants même en absence d'oxygène, preuve qu'ils ne conduisent pas à la formation de dépôt carboné.

Une fois le mécanisme réactionnel déterminé, nous avons varié les paramètres opératoires de la réaction dans le but d'obtenir les lois cinétiques. Afin de diminuer la conversion du glycérol lors de la réaction, nous avons diminué entre 10 et 20 fois le temps de séjour par rapport aux conditions optimales industrielles, et varié la température de réaction. Pour limiter la désactivation et obtenir un régime stable de la réaction, nous avons mis une forte concentration en oxygène (6%) et augmenté la teneur en eau (jusqu'à 50%). Cette recherche des conditions opératoires dans le cas de la détermination des cinétiques a permis de soulever une particularité fondamentale du catalyseur étudié. Ce catalyseur se désactive extrêmement rapidement dès le début de la réaction à tel point qu'il est impossible d'obtenir un régime stable de la réaction. Des informations importantes sur l'influence des paramètres opératoires sur la sélectivité des produits et sur la désactivation du catalyseur ainsi que des résultats très intéressants concernant l'influence de la désactivation du catalyseur sur la sélectivité des produits ont été découverts. Une cinétique de désactivation du catalyseur a été déterminée en calculant la vitesse de la chute de la conversion du glycérol au cours du temps en fonction de la conversion du glycérol, du temps de séjour, de la température, des pressions partielles de l'eau, du glycérol et de l'oxygène en entrée. Cette modélisation empirique bien qu'elle ait été établie en dehors des conditions opératoires d'Arkema, a donné un résultat prometteur sur les essais pilotes semi-industriels. Elle permet de savoir quel paramètre est prépondérant dans la cinétique de désactivation. Néanmoins, le modèle est incomplet car il ne prend pas en compte la pression partielle des composés responsables du dépôt carboné, notamment l'acroléine. Il serait donc intéressant d'approfondir cette modélisation afin d'avoir un modèle plus proche de la réalité. Par ailleurs, nos résultats expérimentaux et les résultats sur le pilote semi-industriel

d'Arkema vont permettre de réaliser une modélisation cinétique de la réaction qui sera disponible dans les prochains mois.

### **Perspectives**

#### **a) Perspectives relatives à la réaction de déshydratation du glycérol**

Dans le cas d'une poursuite des travaux réalisés durant cette thèse, le mécanisme réactionnel mériterait une étude approfondie de certains chemins réactionnels et plus particulièrement la formation du phénol et du méthylglyoxal. En effet, le méthylglyoxal est l'impureté majoritaire de la réaction de déshydratation du glycérol et les réactions qui conduisent à sa formation restent encore à valider. Nous savons que la déshydrogénation de l'acétol ne suffit pas à expliquer la quantité de méthylglyoxal formée, c'est pourquoi nous supposons que le glycéraldéhyde pourrait intervenir dans sa formation. Pour savoir si notre hypothèse est envisageable ou non, une expérience simple peut être réalisée : étudier la conversion du glycéraldéhyde sur le catalyseur. S'il forme bien du méthylglyoxal et que sa conversion est égale à 100% alors il est probable qu'il soit impliqué dans sa formation. S'il ne forme pas de méthylglyoxal alors il faut chercher une autre voie réactionnelle.

Dans quelques mois, grâce à la modélisation de la cinétique de la réaction, il sera possible d'obtenir une cinétique de désactivation de catalyseur. Il aurait aussi été intéressant de calculer une cinétique de régénération du catalyseur mais pour cela il aurait fallu réaliser des analyses d'oxydation à température programmée (TPO) sur le catalyseur coké permettant ainsi de savoir s'il existait différents types de dépôt carboné. Ce type d'analyse n'était pas réalisable sur notre montage dans l'état actuel, car le four ne permet pas de faire une rampe de température contrôlée.

#### **b) Perspectives techniques : amélioration du montage**

Ce pilote expérimental peut être réutilisé pour d'autres expériences en catalyse hétérogène en phase gazeuse et donc participer au développement de l'activité catalytique au sein du laboratoire. Pour chaque réaction étudiée, la chromatographie gazeuse devra être réadaptée en changeant les colonnes de séparations.

Il peut aussi servir à réaliser des analyses TPO si le four est remplacé par un four adapté pour programmer des rampes de température. Il sera alors possible d'effectuer la réaction et l'analyse TPO sur le même pilote expérimental, l'avantage étant de conserver le catalyseur sur place et d'empêcher ainsi la perte de matière.

Ce montage peut certainement être amélioré notamment dans la conception d'un réacteur plus facilement démontable, et au niveau de l'analyse en ligne. Il existe des vannes d'injection six voies dont le diamètre interne est légèrement supérieur à celui utilisé, limitant ainsi le risque de bouchage de la vanne. Il existe aussi des systèmes de piquage permettant aux gaz à analyser de passer dans la boucle d'injection chromatographique seulement lorsque l'analyse est souhaitée. Ce système a l'avantage de ne pas créer de perte de charge dans la ligne principale du réacteur, de réduire la fréquence de bouchage de la boucle d'injection, et d'injecter à pression atmosphérique quel que soit le débit des gaz.

### **c) Perspectives générales**

La démarche entreprise durant cette thèse pour déterminer un schéma réactionnel pour la détermination des cinétiques pourra être réutilisée dans le cadre de projets similaires où le catalyseur n'est pas connu ou mal caractérisé. Par ailleurs, elle s'affranchit des schémas classiques liant les réactions supposées aux sites actifs des catalyseurs, permettant ainsi d'approfondir l'étude de certains mécanismes. En effet, elle est basée sur une approche purement expérimentale sans supposer la chimie réelle à la surface du catalyseur. Elle consiste dans un premier temps à déterminer les produits issus de la réaction principale et de passer ensuite un à un les produits de la réaction sur le catalyseur pour identifier quels sont les sous-produits formés. Il est alors en général possible d'identifier certaines réactions simples du type déshydratation, hydrogénation, ou autres ; caractéristiques de certains catalyseurs. Un schéma réactionnel de la réaction globale peut alors être déterminé.

Si pendant de nombreuses années les choix industriels des catalyseurs se portaient principalement sur leur faible vitesse de désactivation ; le développement de réacteurs multifonctions permettant aisément de mettre en œuvre des cycles réactions-régénérations, rend aujourd'hui possible l'utilisation de catalyseurs se désactivant rapidement mais permettant d'obtenir des rendements et des sélectivités plus élevés des produits désirés.

Dans le cas d'une désactivation rapide du catalyseur, les méthodes habituelles pour déterminer les cinétiques de réaction et la cinétique de désactivation ne peuvent pas être employées car il est impossible d'obtenir un régime stable de la réaction : les cinétiques de réaction et de désactivation sont couplées. Une méthodologie a été mise au point pour déterminer une cinétique de désactivation empirique dans le cas d'une désactivation rapide du catalyseur qui pourra être réutilisée dans des cas similaires. Cette méthodologie consiste à étudier la chute de la conversion du catalyseur au cours du temps en fonction de différents paramètres opératoires comme la température, le temps de séjour, la concentration en réactif à

l'entrée, la concentration en oxygène et la concentration en eau qui interviennent très souvent dans la désactivation de catalyseur.

#### **d) Perspectives industrielles**

L'industrialisation de la production d'acide acrylique écologique issu du glycérol est tout à fait possible. La désactivation rapide du catalyseur oblige à repenser la manière de produire de l'acide acrylique par rapport au procédé industriel issu du propylène où la désactivation du catalyseur prend plusieurs mois. La conception du réacteur est donc basée sur des cycles courts (de l'ordre de la journée) de réaction-régénération. Au vu des résultats trouvés durant cette thèse, grâce à l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur la sélectivité des produits, il est possible de prédire les conditions opératoires qui donneront le meilleur compromis entre une haute sélectivité en acroléine et un processus de désactivation catalytique le plus lent possible. La modélisation de la chute de la conversion du glycérol au cours du temps en fonction des paramètres opératoires va permettre d'optimiser ces paramètres à l'échelle industrielle en vue d'obtenir une désactivation faible du catalyseur au cours du temps. Il sera alors possible d'espacer les cycles de régénération du catalyseur qui sont une perte sèche pour l'industriel. Cette optimisation peut aussi être couplée au choix d'ajouter du catalyseur en surplus dans le réacteur pour diminuer la fréquence des cycles de régénération.

# **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

- [1] Arkema investor day ; <http://www.arkema.com/export/sites/global/.content/medias/downloads/investorrelations/en/finance/arkema-investor-day-2012-coating-solutions-va.pdf>.
- [2] European Biodiesel Board Website ; <http://www.ebb-eu.org/stats.php>.
- [3] OECD-FAO Agricultural outlook website ; <http://www.oecd.org/site/oecd-faoagriculturaloutlook>.
- [4] B. Katryniok, S. Paul, V. Bellière-Baca, P. Rey, F. Dumeignil. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol, *Green Chem.* 2010, 12, 2079.
- [5] United Nations Framework Convention on Climate Change, <http://unfccc.int>.
- [6] Directive 2003/30/EC of the European Parliament and of the council of 05/08/2003 on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport.
- [7] L. C. Meher, D. V. Sagar and S. N. Naik, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2006, 10, 248.
- [8] Eurostat European Commission, <http://epp.eurostat.ec.europa.eu>.
- [9] U.S. National Biodiesel Board, <http://www.biodiesel.org>.
- [10] Global Industry Analysts, [http://www.strategyr.com/Glycerin\\_Market\\_Report.asp](http://www.strategyr.com/Glycerin_Market_Report.asp).
- [11] J.-L. Dubois and G. S. Patience (Arkema). Reactive vaporization of glycerol to purify and manufacture acrolein and acrylic acid. WO 2009044051, 2009.
- [12] M. Pagliaro and M. Rossi, in *The Future of Glycerol*, 2nd edn (RSC Green Chemistry Book Series), 2010.
- [13] C. S. Callam, S. J. Singer, T. L. Lowary and C. M. Hadad. Computational Analysis of the Potential Energy Surfaces of Glycerol in the Gas and Aqueous Phases: Effects of Level of Theory, Basis Set, and Solvation on Strongly Intramolecularly Hydrogen-Bonded Systems. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 11743.
- [14] D. Siano, E. Santacesaria, V. Fiandra, R. Tesser, G. Di Nuzzi, M. Di Serio and M. Nastasi (ASER). Continuous regioselective process for the production of 1,3-dichloro-2-propanol from glycerin and hydrochloric acid in the presence of organic carboxylic acid catalysts WO 2006111810, 2006.
- [15] D. Schreck, W. Kruper, F. Varjian, M. Jones, R. Campbell, K. Kearns, B. Hook, J. Briggs and J. Hippler (DOW chemical's). Conversion of a multihydroxylated-aliphatic hydrocarbon or ester thereof to a chlorohydrins. WO 2006020234, 2006.
- [16] D. A. Simonetti, J. Rass-Hansen, E. L. Kunkes, R. R. Soares and J. A. Dumesic. Coupling of glycerol processing with Fischer-Tropsch synthesis for production of liquid fuels. *Green Chem.* 2007, 9, 1073.
- [17] R. R. Soares, D. A. Simonetti and J. A. Dumesic, *Angew. Chem.Int. Ed.* Glycerol as a source for fuels and chemicals by low-temperature catalytic processing. 2006, 45, 3982.

## Références bibliographiques

- [18] A. Jaecker-Voirol, I. Durand, G. Hillion, B. Delfort and X. Montagne. Glycerin for New Biodiesel Formulation. *Rev. IFP*, 63 (2008), 4, 395.
- [19] T. Toda, Y. Seki, M. Kubo, N. Shibasaki-Kitakawa, and T. Yonemoto. Catalytic Synthesis of Glycerol Monoacetate Using a Continuous Expanded Bed Column Reactor Packed with Cation-Exchange Resin. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 2009, 1816.
- [20] P. Ferreira, I. M. Fonseca, A. M. Ramos, J. Vital, J. E. Castanheiro. Glycerol acetylation over dodecatungstophosphoric acid immobilized into a silica matrix as catalyst. *Appl Catal B:Environmental*, 91, 2009, 416.
- [21] N. O. V. Sonntag. Piezoelectricity in the field-induced ferroelectric phase of lead zirconate-based antiferroelectrics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1992, 75, 795.
- [22] P. McMorn, G. Roberts, and G. J. Hutchings. Oxidation of glycerol with hydrogen peroxide using silicalite and aluminophosphate catalysts. *Catal Letters*, 63, 1999, 193.
- [23] W. S. Knowles. Asymmetric hydrogenations. *Adv. Synth. Catal.*, 345, 2003, 3.
- [24] Y. Zheng, X. Chen, and Y. Shen. Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock. *Chem. Rev.*, 108, 2008, 5253.
- [25] C-H. Zhou, J. N. Beltramini, YX. Fan and G. Q. Lu. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chem. Soc. Rev.*, 37, 2008, 527.
- [26] Schering-Kahlbaum. Acrolein. AG. FR 695931, 1930.
- [27] H. Groll, G. Hearne. Treating polyhydric alcohols to produce carbonylic derivatives. (Shell), US 2042224, 1936.
- [28] H. Hoyt and T. Manninen. Acrolein from glycerol. (US Ind. Chemicals. Inc.), US 2558520, 1951.
- [29] S. Ramayya, A. Brittain, C. DeAlmeida, W. Mok, M. J. Antal. Acid-catalyzed dehydration of alcohols in supercritical water. *Fuel* 1987, 66, 1364.
- [30] W. Bühler, E. Dinjus, H. J. Ederer, A. Kruse, C. Mas, J. Supercrit. Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water. *Fluids* 2002, 22, 37.
- [31] L. Ott, M. Bicker and H. Vogel. Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water: a new chemical process for acrolein production. *Green Chem.*, 2006, 8(2), 214.
- [32] N. Suzuki, M. Takahashi. Preparation of acrolein by dehydration of glycerin using acidic solid catalysts in solvents. (KAO Corp.), JP 2006290815, 2006.

## Références bibliographiques

- [33] A. Takanori and Y. Masayuki. Manufacture of acrolein and acrylic acid. (Showa Denko), JP 2009292773, 2009.
- [34] A. Takanori and Y. Masayuki. Manufacture of acrolein and acrylic acid from glycerin. (Showa Denko), JP 2009292774, 2009.
- [35] M. Watanabe, T. Iida, Y. Aizawa, T. M. Aida, H. Inomata. Acrolein synthesis from glycerol in hot-compressed water. *Bioresour. Technol.* 2007, 98, 1285.
- [36] V. Lehr, M. Sarlea, L. Ott, H. Vogel. Catalytic dehydration of biomass-derived polyols in sub- and supercritical water. *Catal. Today* 2007, 121, 121.
- [37] A. Neher, T. Haas, A. Dietrich, H. Klenk, W. Girke. Preparation of acrolein. (Degussa), DE 4238493, 1994.
- [38] A. Neher, T. Haas, A. Dietrich, H. Klenk, W. Girke. Preparation of acrolein. (Degussa), US 5387720, 1995.
- [39] A. Neher, T. Haas. Preparation of 1,2- and 1,3-propanediol. (Degussa), US 5426249, 1995.
- [40] J.-L. Dubois, C. Duquenne, W. Hoelderich and J. Kervennal. Preparation of acrolein by gas-phase dehydration of glycerol in the presence of solid acidic catalysts. (Arkema), WO 2006087084, 2006.
- [41] J.L. Dubois, C. Duquenne and W. Hoelderich. Preparation of acrolein by gas-phase dehydration of glycerol in the presence of solid acidic catalysts. (Arkema), WO 2006087083, 2006.
- [42] S. H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang and B.-Q. Xu. Sustainable production of acrolein: Gas-phase dehydration of glycerol over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst. *J. Catal.*, 2007, 250, 342.
- [43] S. H. Chai, H. P. Wang, Y. Liang and B.-Q. Xu. Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol. *Green Chem.*, 2007, 9, 1130.
- [44] Z. H. Chen, T. Lizuka and K. Tanabe. Niobic acid as an efficient catalyst for vapor phase esterification of ethyl alcohol with acetic acid. *Chem. Lett.*, 1984, 13, 1085.
- [45] T. Lizuka, K. Ogasawara and K. Tanabe. Acidic and catalytic properties of niobium pentoxide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1983, 56, 2927.
- [46] A. Alhanash, E. F. Kozhevnikova and I. V. Kozhevnikov. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt. *Appl. Catal., A*, 2010, 378, 11.
- [47] Y. T. Kim, K.D. Jung and E. D. Park. Gas-phase dehydration of glycerol over ZSM-5 catalysts. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, 131, 28.



- [48] A. K. Kinage, P. P. Upare, P. Kasinathan, Y. K. Hwang and J.-S. Chang. Selective conversion of glycerol to acetol over sodium-doped metal oxide catalysts. *Catal. Commun.*, 2010, 11, 620.
- [49] M. N. Timofeeva. Acid catalysis by heteropolyacids. *Appl.Catal. A*, 256, 2003, 19.
- [50] I. V. Kozhevnikov. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. *Chem. Rev.*, 98, 1998, 171.
- [51] J. Toufaily, M. Soulard, J-L. Guth. Synthesis and characterization of new catalysts formed by direct incorporation of heteropolyacids into organized mesoporous silica. *Chemistry*, 4, 2001, 675.
- [52] S. H. Chai, H.-P.Wang, Y. Liang and B.-Q. Xu. Sustainable production of acrolein: gas-phase dehydration of glycerol over 12-tungstophosphoric acid supported on ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>. *Green Chem.*, 2008, 10, 1087
- [53] S. H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang and B.-Q. Xu. Sustainable production of acrolein: Preparation and characterization of zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid catalyst for gas-phase dehydration of glycerol. *Appl. Catal. A*, 2009, 353, 213.
- [54] L. Ning, Y. Ding, W. Chen, L. Gong, R. Lin, Y. L'u and Q. Xin. A theoretical investigation into the thiophene-cracking mechanism over pure Bronsted acidic zeolites. *Chin. J. Catal.*, 2008, 29(3), 212.
- [55] E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi and T. Sodesawa. Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropolyacids. *Catal. Comm.*, 2007, 8, 1349.
- [56] H. Atia, U. Armbruster and A. Martin. Dehydration of glycerol in gas phase using heteropolyacid catalysts as active compounds. *J. Catal.*, 2008, 258, 71.
- [57] X. Z. Li. Process for preparing acrolein via dehydration of glycerol. (Shanghai Huayi Acrylic Acid Co), CN 101070276, 2007.
- [58] A. Zhuang, C. Zhang , S.Wen, X. Zhao and T.Wu. Preparation of acrylic acid from glycerol using solid acid as dehydration catalyst. (Shanghai Huayi Acrylic Acid Co), CN 101225039, 2008.
- [59] M. Okuno, E. Matsunami, T. Takahashi, H. Kasuga, M. Okada and M. Kirishik. Production method of acrolein by dehydration reaction of glycerin. (Nippon Catalytic Chem. Ind.), WO 2007132926, 2007.
- [60] M. Okuno, E. Matsunami, T. Takahashi and H. Kasuga. Production method of acrolein by dehydration reaction of glycerin. (Nippon Catalytic Chem. Ind.), JP 2007301505, 2007.
- [61] M. Okuno, E. Matsunami, T. Takahashi and H. Kasuga. Production method of acrolein by dehydration reaction of glycerin. (Nippon Catalytic Chem. Ind.), JP 2007301506, 2007.

## Références bibliographiques

- [62] C.-J. Jia, Y. Liu, W. Schmidt, A.-H. Lu and F. Schüth. Small-sized HZSM-5 zeolite as highly active catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acrolein. *J. Catal.*, 2010, 269, 71.
- [63] C.-J. Zhou, C.-J. Huang, W.-G. Zhang, H.-S. Zhai, H.-L. Wu and Z. S. Chao. Synthesis of micro- and mesoporous ZSM-5 composites and their catalytic application in glycerol dehydration to acrolein. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2007, 165, 527.
- [64] K. Pathak, K. M. Reddy, N. N. Bakhshi and A. K. Dalai. Catalytic conversion of glycerol to value added liquid products. *Appl. Catal. A*, 2010, 372, 224.
- [65] L. Z. Tao, S. H. Chai, Y. Zuo, W. T. Zheng, Y. Liang and B. Q. Xu. Sustainable production of acrolein: Acidic binary metal oxide catalysts for gas-phase dehydration of glycerol. *Catal. Today*, 2010, 158, 310.
- [66] W. Suprun, M. Lutecki, T. Haber and H. Papp. Acidic catalysts for the dehydration of glycerol: Activity and deactivation. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2009, 309, 71.
- [67] F. Wang, J. L. Dubois and W. Ueda. Catalytic dehydration of glycerol over vanadium phosphate oxides in the presence of molecular oxygen. *J. Catal.*, 2009, 268, 260.
- [68] F. Wang, J. L. Dubois and W. Ueda. Catalytic performance of vanadium pyrophosphate oxides (VPO) in the oxidative dehydration of glycerol. *Appl. Catal. A*, 2010, 276, 25.
- [69] J. L. Dubois. Process for manufacturing acrolein from glycerol. (Arkema), WO 2010046227, 2010.
- [70] Q. Liu, Z. Zhang, Y. Du, J. Li and X. Yang. Rare Earth Pyrophosphates: Effective Catalysts for the Production of Acrolein from Vapor-phase Dehydration of Glycerol. *Catal. Lett.*, 2008, 127(3-4), 419.
- [71] J. Deleplanque, J. L. Dubois, J. F. Devaux and W. Ueda. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts. *Catal. Today*, 2010, 157, 351.
- [72] H. Redlingshöfer, C. Weckbecker, K. Huthmacher and A. Dörflein. Containing tungsten compounds solid catalysts for dehydration of glycerol. (Evonik Degussa), WO 2008092533, 2008.
- [73] H. Redlingshöfer, C. Weckbecker, K. Huthmacher and A. Dörflein. Method for regenerating catalyst for dehydrating glycerine. (Evonik Degussa), WO 2008092534, 2008.
- [74] A. Corma, G. W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor. Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network. *J. Catal.* 2008, 257, 163.

## Références bibliographiques

- [75] E. Yoda and Y. Ootawa. Dehydration of glycerol on H-MFI zeolite investigated by FT-IR. *Appl. Catal. A*, 2009, 360, 66.
- [76] S. Erfle, U. Armbruster, U. Bentrup, A. Martin and A. Brückner. Impact of redox properties on dehydration of glycerol to acrolein over heteropolyacids assessed by operando-EPR spectroscopy. *Appl. Catal. A*, 2010.
- [77] Y. Arita, H. Kasuga, M. Kirishiki. Regeneration of catalysts for dehydration of glycerin and preparation of glycerin derivatives by gas-phase catalytic dehydration. (Nippon Catalytic Chem. Ind.), JP 2008110298, 2008.
- [78] H. Kasuga, M. Okada. Preparation acrolein by catalytic dehydration of glycerin and solid acid catalysts therefor. (Nippon Catalytic Chem. Ind.), JP 2008137950, 2008.
- [79] P. O'Connor, A. Corma, G. W. Huber, L. Savanaud. Process for production of acrolein and other oxygenated compounds from glycerol in a transported bed reactor. (Bioecon. Internat. Holding), WO 2008052993, 2008.
- [80] M. Al-Sabawi, H. de Lasa. Kinetic modeling of catalytic conversion of methylcyclohexane over USY zeolites: Adsorption and reaction phenomena. *AIChE*, 2009, 55(6), 1538.
- [81] M.V. Rajashekharam, D.D. Nikalje, R. Jaganathan, R.V. Chaudhari. Hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene using a Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a slurry reactor: A molecular level approach to kinetic modeling and nonisothermal effects. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36(3), 592.
- [82] S. Jolly, J. Saussey, M.M. Bettahar, J.C. Lavalley, E. Benazzi. Reaction mechanisms and kinetics in the n-hexane cracking over zeolites. *Appl. Catal. A: General*, 1997, 156(1), 71.
- [83] M. Al-Sabawi, J. A. Atias, H. de Lasa. Kinetic Modeling of Catalytic Cracking of Gas Oil Feedstocks: Reaction and Diffusion Phenomena. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, 45(5), 1583.
- [84] A.G. Gayubo, A. Alonso, B. Valle, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao. Kinetic modelling for the transformation of bioethanol into olefins on a hydrothermally stable Ni-HZSM-5 catalyst considering the deactivation by coke. *Chem. Eng. J.*, 2010, 167, 262.
- [85] G. Scacchi, M. Bouchy, J.-F. Foucaut, O. Zahraa. *Cinétique et catalyse*. Editions Tec & Doc – Lavoisier, 1996.
- [86] A.K. Singh, S.D. Fernando. Reaction kinetics of soybean oil transesterification using heterogeneous metal oxide catalysts. *Chem. Eng. Technol.*, 2007, 30(12), 1716.
- [87] A.K. Singh, S.D. Fernando. Fernando SD. Preparation and reaction kinetics studies of Na-based mixed metal oxide for transesterification. *Energy Fuels*, 2009, 23, 5160.

- [88] F. Arena, C. Italiano, A. Raneri, C. Saja. Mechanistic and kinetic insights into the wet air oxidation of phenol with oxygen (CWAO) by homogeneous and heterogeneous transition-metal catalysts. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2010, 99, 321.
- [89] R. Chansarkar, A.A. Kelkar, R.V. Chaudhari. Hydroformylation of 1,4-diacetoxy-2-butene using HRh(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> tethered on alumina as a catalyst: kinetic study. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48(21), 9479.
- [90] P.A. Ramachandran, R.V. Chaudhari. *Three Phase Catalytic Reactors*. Gordon and Breach: London, 1983.
- [91] H.F. Abbas, W.M.A. Wan Daud. Hydrogen production by thermocatalytic decomposition of methane using a fixed bed activated carbon in a pilot scale unit: Apparent kinetic, deactivation and diffusional limitation studies. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, 35, 12268.
- [92] H. Redlingshöfer, A. Fischer, C. Weckbecker, K. Huthmacher, G. Emig. Kinetic Modeling of the Heterogeneously Catalyzed Oxidation of Propene to Acrolein in a Catalytic Wall Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42(22), 5482.
- [93] J. Villermaux. Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs. Editions Tec & Doc – Lavoisier 1993.
- [94] P. Trambouze, J.P. Euzen. *Les réacteurs chimiques: de la conception à la mise en œuvre*. Editions Technip - 2002.
- [95] J.A. Atias, G. Tonetto, H. de Lasa. Modeling fluid catalytic cracking in a novel crec riser simulator: Adsorption parameters under reaction conditions. *Int. J. Chem. React. Eng.*, 2003, 1(A-50), 1.
- [96] C.I. Meyer, A.J. Marchi, A. Monzon, T.F. Garetto. Deactivation and regeneration of Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst in the hydrogenation of maleic anhydride. Kinetic modelling. Garetto. *Appl. Catal. A: General*, 2009, 367, 122.
- [97] A.V. Sapre. Catalyst deactivation kinetics from variable space-velocity experiments. *Chem. Eng. Sci.*, 1997, 52(24), 4615.
- [98] I. Sierra, J. Ereña, A.T. Aguayo, J.M. Arandes, J. Bilbao. Regeneration of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the direct synthesis of dimethyl ether. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2010, 94, 108.
- [99] C. Royo, J.M. Perdices, A. Monzón, J. Santamaría. Regeneration of fixed-bed catalytic reactors deactivated by coke: Influence of operating conditions and of different pretreatments of the coke deposits. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35(6) 1813.

## Références bibliographiques

- [100] J.M. Ortega, A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, P.L. Benito, J. Bilbao. Role of coke characteristics in the regeneration of a catalyst for the MTG process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36(1), 60.
- [101] L. Olsson, M. Fredriksson, R.J. Blint. Kinetic modeling of sulfur poisoning and regeneration of lean NO<sub>x</sub> traps. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2010, 100, 31.
- [102] Y. Magatani, K. Okumura, J-L. Dubois, J-F. Devaux. Catalyst and process for preparing acrolein and/or acrylic acid by dehydration reaction of glycerin. (Arkema), WO 2011033689, 2011.
- [103] J-F. Devaux, M. Fauconet, N. Tlili. Method for producing acrolein and/or acrylic acid from glycerol. (Arkema) WO 2013156706, 2013.
- [104] M. R. Nimlos, S. J. Blanksby, X. Quian, M. E. Himmel, D. K. Johnson. Mechanisms of glycerol dehydration. *J. Phys. Chem. A*. 2006, 110, 6145.
- [105] J. B. Paine III, Y. B. Pithawalla, J. D. Naworal, Jr. C. E. Thomas. Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling Part 1: The pyrolysis of glycerine: Discovery of competing fragmentation mechanisms affording acetaldehyde and formaldehyde and the implications for carbohydrate pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2007, 80, 397.
- [106] T. Laino, C. Tuma, A. Curioni, E. Jochnowitz, S. Stolz. A revisited picture of the mechanism of glycerol dehydration. *J. Phys. Chem. A*. 2011, 115, 3592.
- [107] Z. Geng, M. Zhang, Y. Yu. Theoretical investigation on pyrolysis mechanism of glycerol. *Fuel*. 2012, 93, 92.
- [108] X. H. Cai, B. Xie. Synthesis of 2-Cyclopentene-1-one Derivatives by Aldol Condensation. *Res. J. Chem. Sci*. 2011, 1, 120.
- [109] H.G. Lintz. Réseaux de réactions dans l'oxydation catalytique de composés organiques : utilité et limitations. *Oil. Gas. Sci. Technol*. 2002, 57,653.
- [110] E. Blurock, F. Battin-Leclerc. Chapter 2: Modeling combustion with detailed kinetic mechanisms. *Cleaner Combustion*. Edition Springer, 2013.



# **Annexes**





# Annexe 1 : Choix du matériel et mise au point du montage

I.	Introduction.....	221
II.	Choix réalisés pour le montage.....	222
II.1.	Choix du matériau du montage.....	222
II.2.	Choix du réacteur.....	222
II.2.1.	Choix du type de réacteur.....	222
II.2.2.	Dimensionnement du réacteur et vaporiseur.....	226
II.3.	Choix du four.....	230
II.4.	Choix des débitmètres et de la pompe.....	231
II.4.1.	Débitmètres.....	231
II.4.2.	Pompe.....	231
II.5.	Dimensionnement de la poubelle, des pièges et du dévésiculeur.....	232
II.6.	Choix du petit matériel.....	234
II.6.1.	Le déverseur.....	234
II.6.2.	Electrovannes et capteur de pression.....	234
II.6.3.	Les soupapes de sécurité.....	234
II.6.4.	Manomètres.....	234
II.6.5.	Clapets anti-retour.....	235
II.6.6.	Vannes.....	235
II.6.7.	Balances et flacon de la solution.....	235
II.7.	Boitiers de commande.....	236
II.8.	Capteurs de CO, O <sub>2</sub> .....	236
II.9.	Point d'arrêt d'urgence.....	237
II.10.	Choix du système d'analyse.....	237
II.10.1.	Chromatographie(s) gazeuse(s).....	237

## *Annexes*

II.10.2.	Chromatographie liquide .....	242
II.10.3.	Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse .....	242
II.11.	Synthèse du matériel utilisé pour le montage .....	242
III.	Mise au point du montage .....	244
III.1.	Vérification des fuites .....	244
III.2.	Mise au point d'une température homogène au sein du réacteur.....	245
III.2.1.	Maîtriser la température du four et du vaporiseur .....	245
III.2.2.	Avoir une température homogène au sein du réacteur .....	246
III.2.3.	Stabiliser la température .....	247
III.3.	Mise au point de l'analyse en ligne par chromatographie gazeuse.....	247
III.3.1.	Mise au point de la méthode d'analyse .....	247
III.3.2.	Résolution des problèmes de condensation et de bouchage .....	249
III.3.3.	Répétabilité des aires de pics.....	250
III.3.4.	Débit constant nécessaire au niveau du TCD .....	253
III.3.5.	Recherche du split optimal .....	255
III.3.6.	Etalonnage .....	256
III.4.	Mise au point de l'analyse par chromatographie liquide haute performance .....	259
IV.	Conclusion.....	261
V.	Références .....	262

## **I. Introduction**

Cette annexe a pour objectif d'expliquer les choix effectués pour la réalisation du montage permettant la détermination des cinétiques de déshydratation du glycérol et de faciliter l'utilisation ultérieure du montage. Cette réaction sera effectuée en phase gazeuse sur un catalyseur solide. Les deux problématiques de cette réaction sont la formation de nombreux sous-produits et la désactivation rapide du catalyseur. Les cinétiques de réaction, de désactivation et de régénération du catalyseur seront étudiées à l'aide de ce montage permettant une meilleure compréhension des phénomènes.

Le travail de thèse a commencé par la réalisation-conception d'un montage expérimental.

Pour étudier les cinétiques, il faut :

- Une température homogène au sein du réacteur, ni point froid, ni point chaud,
- Un mélange gazeux en entrée de réacteur homogène,
- Aucun point de condensation jusqu'à la sortie de la chromatographie en ligne,
- Aucune fuite,
- Une composition du mélange gazeux parfaitement connue et maîtrisée,
- Une pression et une température de réaction connues,
- Une pression et une température d'analyse de notre échantillon connues,
- Une analyse fiable et répétable,
- Une sécurité de manipulation importante, sachant les produits dangereux utilisés.

Dans cette annexe, nous expliquerons les choix effectués pour la réalisation de ce montage mais aussi les modifications qu'il a fallu apporter pour obtenir les critères énoncés ci-dessus.

## II. Choix réalisés pour le montage

### II.1. Choix du matériau du montage

Le matériel utilisé pour le montage doit résister à une pression de 3 bars absolus et des températures de l'ordre de 400 °C. L'inox et le téflon ont été choisis pour ce montage car ils résistent à ces conditions et aux produits chimiques de la réaction. Le pyrex est un matériau qui aurait permis de visualiser la réaction et les flux de gaz dans le liquide contenu dans les pièges et la poubelle. Ce matériau n'a pas été retenu pour des raisons de fragilité, de coût, et de conditions d'utilisations proches de sa pression limite.

Les différents avantages et inconvénients du pyrex et de l'inox sont répertoriés dans le tableau 1 suivant.

Tableau 1 : Avantages et inconvénients du pyrex et de l'inox.

	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>Matériels en pyrex</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Visualisation de ce qui se passe au sein de la poubelle et des pièges</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Ne supporte pas les fortes pressions (3-4 bars max)</li> <li>➤ Coût élevé car réalisé à l'extérieur</li> </ul>
<b>Matériels en inox</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Supporte les hautes pressions</li> <li>➤ Ne casse pas</li> <li>➤ Coût faible car réalisé en interne par l'atelier</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Visibilité nulle</li> </ul>

### II.2. Choix du réacteur

#### II.2.1. Choix du type de réacteur

Pour étudier la cinétique, il existe quatre principaux types de réacteurs :

- Réacteur fermé :
  - Réacteur fermé classique

- CREC riser simulator
- Réacteur ouvert :
  - A lit fixe
  - A lit fluidisé

Le réacteur fermé conventionnel ne convient pas car nos cinétiques sont trop rapides pour pouvoir étudier l'évolution des concentrations au cours du temps.

Le CREC riser simulator fabriqué par Recat Technologies au Canada (Contact : Hugo de Lasa) est un réacteur fermé spécialement conçu pour des tests catalytiques et pour de la modélisation cinétique dans des conditions de « riser and downer reactors » : Les réactifs entrent quasi-instantanément dans le réacteur et les produits en sortent quasi-instantanément. L'agitation est « parfaite ». Ce réacteur a permis de réaliser des modélisations cinétiques et de déterminer des mécanismes réactionnels complexes [1,2]. Il fonctionne bien pour des temps de séjour entre 3 et 30 s, ce qui permet d'obtenir des taux de conversion faibles pour des cinétiques rapides.

Dans le tableau 2 ci-dessous, nous résumons les avantages et inconvénients de ce réacteur.

Tableau 2 : Avantages et inconvénients d'un réacteur CREC riser simulator.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Besoin de peu de réactifs et peu de catalyseur</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Coût élevé : 218 372 \$</li> <li>➤ Attente de livraison longue : 5 mois après signature du contrat</li> </ul>

A cause de son coût trop élevé, cette solution a été éliminée.

Il nous faut donc utiliser un réacteur ouvert.

## Réacteur à lit fixe

Tableau 3 : Avantages et inconvénients d'un réacteur à lit fixe.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Facile à modéliser</li> <li>➤ Facile à mettre en œuvre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ La perte de charge peut être importante, surtout lorsque l'on manipule des gaz</li> <li>➤ Apparition de points chauds sur le lit catalytique pour des réactions très exothermiques ; mauvais transferts thermiques</li> </ul>

Dans le cas d'un lit cylindrique de hauteur  $H$ , de diamètre  $d_t$  garni de particules de diamètre  $d_p$ , on admet que l'écoulement piston est réalisé si :

$$H/d_p > 50 \text{ et } H/d_t > 0,5 \quad [3,4]$$

Le réacteur à lit fixe peut souvent être assimilé à un réacteur piston idéal :

Tableau 4 : Avantages et inconvénients d'un réacteur à lit fixe.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Permet des temps de passage extrêmement courts. On peut ainsi avoir un taux d'avancement faible. (permet d'étudier des réactions rapides)</li> <li>➤ En catalyse hétérogène, le garnissage dans le réacteur permet d'approcher plus facilement l'écoulement de type piston idéal.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Nécessité de préchauffer les réactifs avant l'entrée dans le réacteur si la température de réaction est élevée</li> <li>➤ Si le débit volumique dans le réacteur est différent du débit volumique en entrée, il est difficile d'étudier les cinétiques réactionnelles</li> <li>➤ Il faut contrôler le profil de température radialement et longitudinalement</li> </ul>

Un réacteur tubulaire peut s'approcher d'un réacteur piston idéal si le régime y est suffisamment turbulent, ce qui n'est pas toujours facile à obtenir surtout en phase gazeuse.

Le réacteur tubulaire est performant et continu mais l'absence de mélange limite l'évacuation de la chaleur. Il est adapté aux réactions rapides.

## Réacteur à lit fluidisé

Tableau 5 : Avantages et inconvénients d'un réacteur à lit fluidisé.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Peu de problème de perte de charge</li> <li>➤ Bonne isothermicité du lit, absence de points chauds, transfert de chaleur efficace</li> <li>➤ La possibilité d'utiliser des catalyseurs sous forme de particules fines et d'échapper ainsi à la diffusion interne</li> <li>➤ Absence de diffusion externe</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Plus difficile à mettre en œuvre : Il faut un débit minimum pour que les particules soient en suspension et un débit maximum pour ne pas les entraîner</li> <li>➤ L'expansion du lit implique un volume important</li> <li>➤ Erosion des équipements et attrition des particules</li> <li>➤ Difficulté de modélisation et d'extrapolation, en particulier par les effets de diamètre du lit qui font que les expériences de laboratoire en petit réacteur pistonnant ne sont pas représentatives des réacteurs industriels</li> </ul>

Le réacteur à lit fluidisé peut souvent être modélisé par un réacteur ouvert parfaitement agité :

Tableau 6 : Avantages et inconvénients d'un réacteur à lit fluidisé.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Mesure de vitesse d'une grande simplicité</li> <li>➤ Permet des temps de passage extrêmement courts. On peut ainsi avoir un taux d'avancement faible</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Impossibilité de connaître la vitesse initiale</li> <li>➤ Agitation doit être très bonne</li> <li>➤ Nécessité de préchauffer les réactifs avant l'entrée dans le réacteur si la température de réaction est élevée</li> </ul>

Le réacteur à lit fluidisé est utilisé pour toutes les réactions nécessitant un bon mélange (réactions très exothermiques, produits pâteux, risque de prise en masse) [3,4].

Nous avons choisi un réacteur à lit fixe pour sa facilité de mise en œuvre. De plus, il est couramment utilisé à l'échelle laboratoire pour la détermination de cinétiques [5,6]. Comme les quantités de catalyseurs utilisées et les conversions seront faibles, la question des points chauds au sein du catalyseur (et donc d'homogénéité de la température) est plus aisée à résoudre. Les expériences réalisées au sein du groupe « catalyse hétérogène, structure organique et réactivité », de l'Université Henri Poincaré de Nancy vont dans ce sens. Il est possible de modéliser ce réacteur par un réacteur différentiel [3,4].

### **II.2.2. Dimensionnement du réacteur et vaporiseur**

Le dimensionnement du réacteur a été réalisé en se basant sur la littérature. Pour réaliser des études de cinétiques, le réacteur piston a souvent un diamètre de la taille d'un pouce et les particules de catalyseur ont généralement un diamètre entre 50 et 500  $\mu\text{m}$  pour palier au problème de diffusion interne. La hauteur du lit catalytique est de l'ordre du centimètre.

Nous avons donc choisi un réacteur de diamètre interne 1 cm et de hauteur 12 cm.

Le vaporiseur-mélangeur a été dimensionné pour avoir le même diamètre que le réacteur et une hauteur de 10 cm. Cette hauteur a été jugée suffisante pour avoir un bon mélange et préchauffage des réactifs (rapport longueur/diamètre de 10). Une tuyauterie de  $\frac{1}{4}$  de pouce a été choisie pour le reste du montage.

Le dimensionnement du réacteur et vaporiseur a été conçu avec l'aide de Richard Lainé et Pascal Beaurain, chef de l'atelier du laboratoire. Le dessin industriel du réacteur et vaporiseur est disponible sur la figure a.1 suivante.



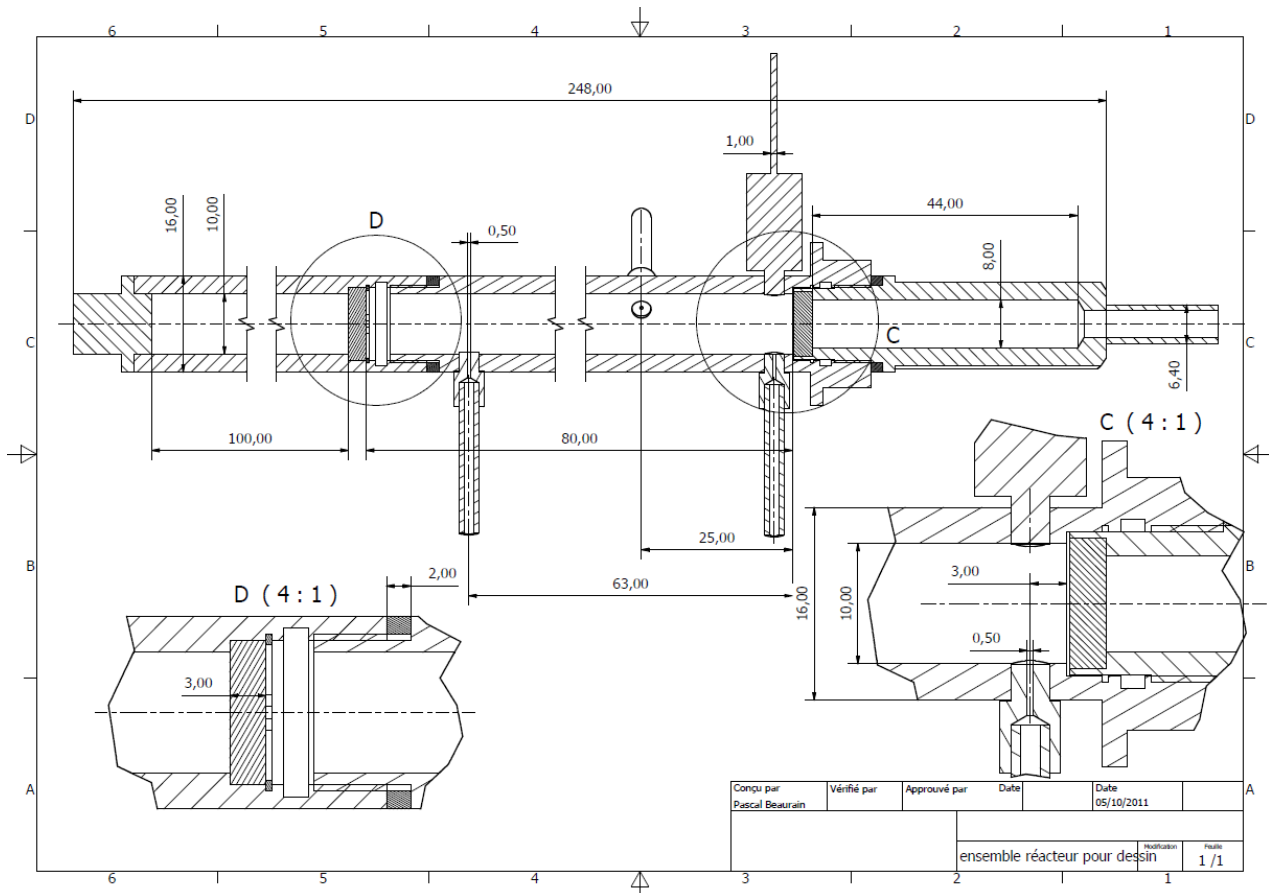


Figure a.1 : Dessin industriel du vaporiseur-réacteur.

Une cinétique de réaction est généralement très sensible à la température, paramètre intervenant dans le facteur exponentiel de la loi cinétique. La maîtrise de la température est donc primordiale. Trois thermocouples sont donc placés au sein du lit catalytique pour vérifier l'absence de point chaud ou froid. Les thermocouples sont espacés de 1 cm chacun, le premier commençant à 3 mm du fritté inox retenant le catalyseur. Ce choix a été effectué en supposant que le lit catalytique serait compris entre 0,5 cm et 4 cm de hauteur. La température en sortie de vaporiseur voulant aussi être maîtrisée, un thermocouple a été placé à sa sortie. Pour ne pas trop perturber le flux gazeux, nous avons choisi des thermocouples de faible diamètre (0,5 mm). L'inconvénient majeur de ces thermocouples est leur fragilité. C'est pourquoi dans la conception du réacteur, il y a des tiges métalliques qui permettent leur maintien.

Un thermocouple situé sur la paroi du réacteur permet la régulation de la température du four qui chauffe le vaporiseur et le réacteur. Ce thermocouple a été choisi avec un diamètre plus important (1 mm – taille standard) pour une meilleure solidité et puisqu'il est à l'extérieur du réacteur, il ne perturbe pas le flux.

## *Annexes*

En règle générale, pour introduire et enlever le catalyseur du réacteur, un réacteur doit pouvoir se démonter facilement du montage. Dans notre cas, l'emplacement des thermocouples immobilise la partie centrale du réacteur. La solution pour retirer le catalyseur du réacteur est donc de dévisser la partie basse du réacteur, comprenant le fritté qui sert de maintien du catalyseur. Le réacteur doit pouvoir se dévisser entre le vaporiseur et le réacteur pour introduire le catalyseur. Comme, le réacteur est entouré d'une résistance chauffante, de laine de quartz et d'une cage métallique maintenant la laine de quartz, l'accès au réacteur est difficile. Pour faciliter le vissage-dévisage du vaporiseur ainsi que la partie basse du réacteur, nous avons décidé de fixer le réacteur sur un socle. Ainsi, une seule clef est nécessaire pour dévisser le vaporiseur ou le bas du réacteur de façon accessible, sans avoir à démonter le four. La figure a.2 suivante reprend les choix effectués :

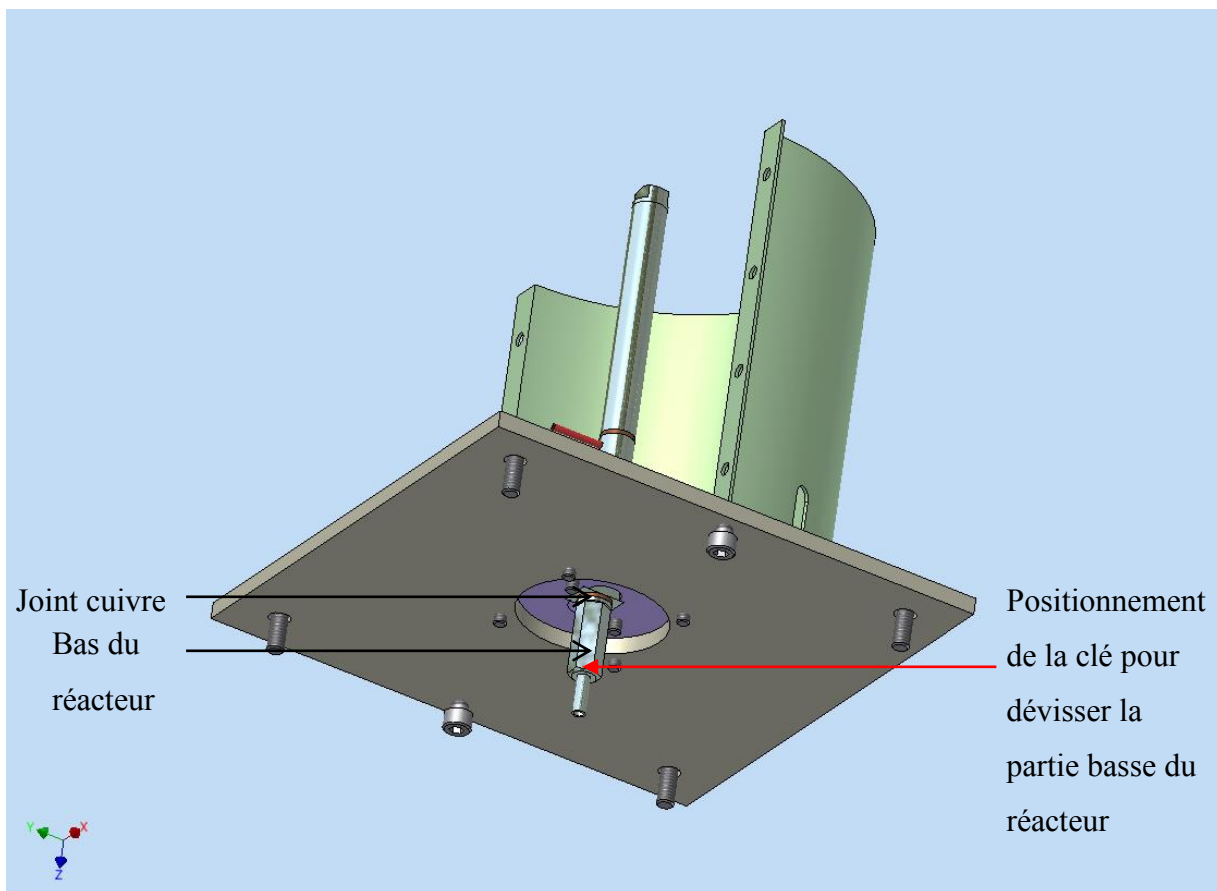
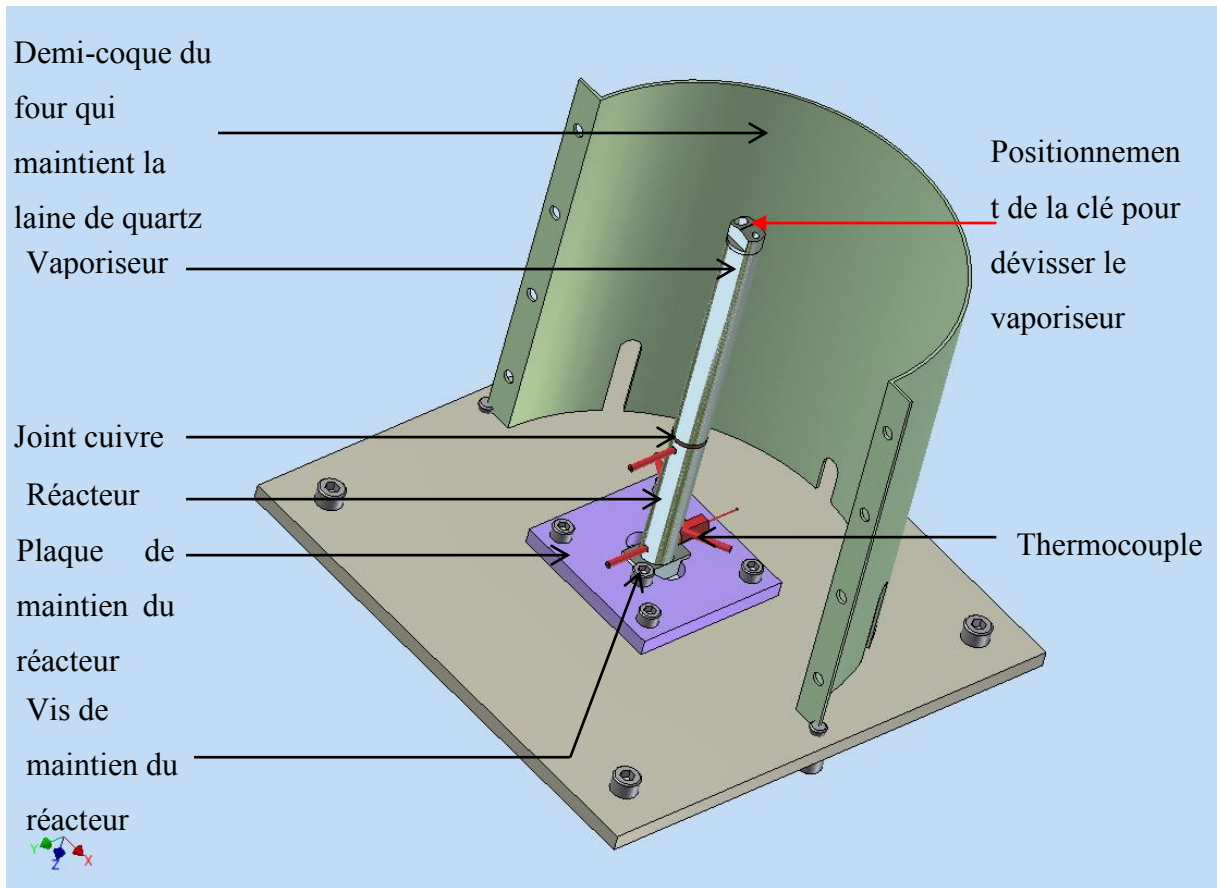


Figure a.2 : Schéma du réacteur-vaporiseur maintenu sur son socle.

Sur ce schéma, le vaporiseur et le réacteur sont entourés de la cage du four, le tout étant maintenu sur un socle. Les deux flèches rouges représentent le positionnement des clés pour visser/dévisser le vaporiseur et la partie basse du réacteur. Dans les deux cas, le socle fait office de deuxième clé.

### II.3. Choix du four

Deux possibilités existaient pour le choix du mode de chauffage :

- Soit un four tubulaire de diamètre supérieur au réacteur et vaporiseur,
- Soit des résistances chauffantes sur mesure commandées par des boîtiers de commande faits par le Service Electronique du laboratoire.

Dans le tableau suivant sont représentés les avantages et les inconvénients des deux solutions :

Tableau 7 : Avantages et inconvénients d'un four tubulaire commercial et d'un four sur mesure fabriqué à l'atelier.

	Avantages	Inconvénients
<b>Four tubulaire commercial</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Four directement opérationnel</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Coût élevé : 2 000 à 7 000 €</li> <li>➤ Gradient de température à l'intérieur du four</li> <li>➤ Difficulté de placer les thermocouples aux endroits voulus</li> </ul>
<b>Four fabriqué à l'aide de résistances chauffantes</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Coût faible : de l'ordre de 600 €</li> <li>➤ Conseils et savoir-faire des différentes équipes pour nous donner la meilleure solution</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Plus de contraintes que dans le cas précédent pour obtenir le four finalisé</li> </ul>

La deuxième solution a été retenue afin de placer les thermocouples aux endroits stratégiques sur le réacteur et pour une raison de coût.

## **II.4. Choix des débitmètres et de la pompe**

### **II.4.1. Débitmètres**

Pour une raison de coût, nous avons décidé de faire le boîtier de commande des débitmètres par le Service Electronique du laboratoire. Le Service préférant travailler avec des débitmètres Bronkhorst, nous avons choisi cette marque. Nous avons besoin d'un débitmètre pour l'azote un pour l'oxygène et un pour le méthane (qui sert d'étalon interne à la chromatographie gazeuse en ligne). Les pressions amont et aval sont connues (respectivement 7 bars absolus et entre 1 et 4 bars absolus). Pour diminuer la conversion du glycérol afin de déterminer nos cinétiques, nous nous sommes basés sur les données d'Arkema sur le pilote semi-industriel et nous avons augmenté significativement la GHSV par rapport à ces données. Connaissant le volume de catalyseur dans notre réacteur (entre 1 et 4 mL) nous avons pu estimer le débit de gaz total nécessaire pour atteindre une GHSV de l'ordre de 10 000 à 50 000 h<sup>-1</sup>. Les conditions de travail d'Arkema sur les pourcentages volumiques de chaque gaz (Glycérol / H<sub>2</sub>O / N<sub>2</sub> / O<sub>2</sub>), ont permis de déterminer la gamme des deux débitmètres à utiliser : de 0 à 10 NL/h pour l'oxygène et de 0 à 100 NL/h pour l'azote. Le méthane (étalon interne), de l'ordre de 1%vol dans le mélange réactionnel, nécessite un débitmètre de 0 à 5 NL/h.

### **II.4.2. Pompe**

Nous avons choisi une pompe HPLC à double pistons de chez Jasco pour un débit sans à-coup. La marque Jasco a été retenue contre Waters et Gilson pour une raison de coût et de fiabilité. La pompe possède une sécurité en cas de surpression qui coupe la pompe en cas de pression maximale de consigne atteinte.

La gamme de débit a été déterminée grâce aux données d'Arkema. Nous avons choisi une pompe allant de 0 à 10 mL/min pour une bonne précision tout en étant large au niveau de la gamme des débits (pour une utilisation ultérieure au sein du laboratoire). Une pompe allant de 0 à 5 mL/min chez le même fournisseur aurait pu apporter une précision légèrement meilleure dans la gamme de débit.

## II.5. Dimensionnement de la poubelle, des pièges et du dévésiculeur

Notre montage est en acier inoxydable, c'est l'atelier qui a réalisé la poubelle, les pièges et le dévésiculeur.

Les caractéristiques requises sont le volume des différents éléments, la résistance à la pression maximale à laquelle ils seront soumis, les pièges et la poubelle doivent être des bulleurs pour piéger les gaz condensables dans un liquide, le dévésiculeur doit retenir les traces de condensables restants. La sortie gaz des pièges doit être centrée pour pouvoir facilement vider le liquide. La poubelle doit posséder une entrée supplémentaire pour ajouter facilement de la potasse au cas où la solution ne serait pas assez basique, une soupape de sécurité pour éviter la surpression et une sortie par le fond pour la vider facilement. Les pièges et la poubelle doivent être bombés pour pouvoir résister à la pression. Le dévésiculeur, est rempli de grillage en acier inoxydable pour retenir les traces de condensables restants.

### Dimensionnement de la poubelle

La poubelle contenant de l'eau et de la soude doit avoir un pH minimum de 13 (Selon Arkema) et doit pouvoir contenir au moins une semaine de manipulation.

La concentration en soude nécessaire peut être calculée.

Le produit ionique de l'eau  $K_e$  à 25 °C est égale à :  $K_e = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$

Le pH d'une solution est déterminé par :  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$  mais aussi par :

$$\text{pH} = -\log (K_e/[\text{OH}^-])$$

On en déduit la concentration en  $[\text{OH}^-]$  :

$$[\text{OH}^-] = K_e/10^{-\text{pH}} = 10^{-14}/10^{-13} = 0,1 \text{ mol/L}$$

Ainsi, la poubelle, doit avoir au moins 0,1 mol/L de soude pour garder son pH à 13, c'est loin du seuil de solubilité "s" de la soude dans l'eau (à 20 °C,  $s=1090 \text{ g/L}$  ( $\sim 27,25 \text{ mol/L}$ )).

Une mole d'acroléine réagit avec 0,5 mole d'ions hydroxyde pour donner un polymère d'acroléine non toxique. Si nous considérons que la réaction de déshydratation du glycérol est à conversion totale en acroléine, une mole de glycérol introduite correspond à 0,5 mole de soude.

Supposons une solution aqueuse de glycérol à 50% en masse de glycérol, à un débit maximal de l'ordre de 1 ml/min. Sur une semaine, (10 h de manip par jour) on a donc consommé 3 L.

$$\begin{cases} m_{\text{glycérol}} = m_{\text{eau}} \Leftrightarrow \rho_{\text{glycérol}} * V_{\text{glycérol}} = \rho_{\text{eau}} * V_{\text{eau}} \\ V_{\text{glycérol}} + V_{\text{eau}} = 3 \text{ L} \end{cases}$$

On obtient ainsi :

$$V_{\text{eau}} = 1,7 \text{ L} \quad \text{et} \quad V_{\text{glycérol}} = 1,3 \text{ L}$$

On en déduit :

$$m_{\text{glycérol}} = \rho_{\text{glycérol}} * V_{\text{glycérol}} = 1,26 * 1,3 = 1,6 \text{ kg}$$

$$n_{\text{glycérol}} = m_{\text{glycérol}} / M_{\text{glycérol}} = 1,6 * 10^3 / 92 = 17,8 \text{ mol}$$

Donc, pour une semaine de manipulation,  $17,8 * 0,5 = 8,9$  mol de soude seront consommées.

Ce qui correspond à :

$$m_{\text{soude}} = n_{\text{soude}} * M_{\text{soude}} = 8,9 * 40 = 356 \text{ g}$$

A la fin des manipulations, le pH doit toujours être à 13.

Cela implique que :

$$C_{\text{final-soude}} = 0,1 \text{ mol/L}$$

Si nous partons avec un volume initial de 1L, le volume final est de 4 L.

Il doit alors rester au minimum : 0,4 mol de soude.

Au départ, nous devons donc avoir  $8,9 + 0,4 = 9,3$  mol de soude dans 1 L d'eau. Nous sommes bien en dessous du seuil de solubilité.

Une poubelle de 6 L est donc suffisante pour tenir une semaine de manipulation.

## Dimensionnement des pièges et du dévésiculeur

Les pièges doivent pouvoir contenir un volume correspondant à un piégeage de 1h30.

Comme pour le cas de la poubelle, nous prenons un débit maximal de la solution aqueuse en glycérol de 1 mL par minute.

En 1h30, nous avons donc utilisé 90 mL de la solution en glycérol. Nous retrouverons sensiblement la même quantité dans les pièges.

Pour avoir un bon bullage, il nous faut environ 200 mL d'eau. Nous avons donc 290 mL de liquide à la fin du piège, au grand maximum. Il faut environ un tiers de volume en plus pour les gaz. Nous avons donc choisi des pièges de 600 mL.

Des pièges allongés permettent d'avoir un plus long temps de contact entre les bulles de gaz et le liquide. Ils ont donc été privilégiés.

Pour le dévésiculeur, nous avons pris arbitrairement un volume du même ordre de grandeur que les pièges.

## **II.6. Choix du petit matériel**

### **II.6.1. Le déverseur**

Le déverseur a été choisi chez Swagelok, en acier inoxydable, pouvant régler la pression de 0 à 6,8 bar (suffisant pour notre montage) et avec une étanchéité PEEK (compatible avec nos produits).

### **II.6.2. Electrovanes et capteur de pression**

Trois électrovannes sont placées en amont des trois débitmètres. Elles sont en position normalement fermées. Deux ont été achetées chez RS Component et la troisième a été récupérée au laboratoire. L'une devant être compatible avec l'oxygène. Ces électrovannes ont pour but de couper les débits de gaz dès que le montage dépasse la pression maximale de consigne détectée par le capteur de pression.

Le capteur de pression a été choisi chez TC Direct, allant de 0 à 6 bar et affichant la pression à 0,01 bar près. Il est relié aux électrovannes par un boîtier électronique.

### **II.6.3. Les soupapes de sécurité**

Des soupapes de sécurité sont placées en complément des électrovannes en cas de surpression du système et/ou en cas de défaillance électronique. Ces soupapes de sécurité ont été choisies chez Swagelok, en acier inoxydable, tube de diamètre  $\frac{1}{4}$  avec une pression de tarage allant de 0,68 à 15,5 bar. La pression maximale autorisée est de 4 bar. La première est placée en amont du réacteur en cas de bouchage dans le réacteur ou dans la vanne d'injection chromatographique, la deuxième est placée au niveau de la poubelle pour éviter sa montée en pression.

Il n'y a pas besoin de soupape de sécurité au niveau de la pompe car celle-ci possède sa propre sécurité de surpression.

### **II.6.4. Manomètres**

Deux manomètres allant de 0 à 6 bar de chez TC direct ont été placés sur le montage. L'un au niveau du déverseur pour régler la pression et l'un en sortie de chromatographie gazeuse, pour connaître la pression en aval de la boucle d'injection chromatographique.



### **II.6.5. Clapets anti-retour**

Des clapets anti-retour ont été placés à différents endroits sur le montage :

- En sortie de débitmètres pour éviter que l'oxygène retourne dans le débitmètre de l'azote et inversement sachant la configuration du té,
- Sur la ligne de la pompe en entrée de réacteur, pour éviter que les gaz qui entrent dans le réacteur sortent par l'entrée liquide du réacteur,
- En sortie de la vanne d'injection de la chromatographie gazeuse pour éviter une remontée du liquide des pièges et surtout de la poubelle vers cette vanne d'injection gazeuse.

Ces clapets anti-retour ont été choisis chez Swagelok, avec un traitement particulier pour celui en sortie du débitmètre d'oxygène.

### **II.6.6. Vannes**

Toutes les vannes ont été récupérées au sein du laboratoire. Elles sont en acier inoxydable de diamètre  $\frac{1}{4}$  de pouce.

Les deux vannes trois voies du montage sont placées de telle sorte que la poubelle soit en parallèle des pièges.

En ce qui concerne les vannes deux voies, elles ont été placées de telle sorte que l'on puisse récupérer les pièges facilement en cours de manipulation. Elles permettent de les couper totalement du montage, de redescendre facilement à pression atmosphérique et de séparer les deux pièges entre eux.

Une vanne deux voies est reliée entre l'entrée d'azote et la poubelle pour monter rapidement en pression dans la poubelle et ainsi avoir un montage qui monte rapidement en pression.

### **II.6.7. Balances et flacon de la solution**

La balance utilisée pour le montage a été récupérée dans le laboratoire. Elle a une précision de  $10^{-2}$  g.

Le flacon de la solution aqueuse est muni d'un bouchon hermétique avec une sortie pour la pompe et une entrée d'air muni d'un filtre pour que l'intérieur reste à pression atmosphérique. Ce bouchon a été acheté chez Fisher Scientifique.

Pour réaliser les solutions d'étalonnage, ainsi que la pesée des pièges, une balance de précision a été achetée. Le choix s'est porté sur les critères suivants :

- Une portée maximale de la balance pour une précision à  $10^{-4}$  g. Ainsi, il est possible de peser de façon précise les composés en faible concentration dans l'eau.
- Une capacité à avoir une mesure précise tout en étant en milieu hostile (sous la hotte). Certains produits chimiques, comme l'acroléine, étant très toxiques, il est nécessaire de les peser sous la hotte.

Nous avons choisi la balance Mettler Toledo XP504 de portée 520 g avec la précision voulue. La portée est parfaite car les solutions d'étalonnage avec leur flacon pèsent environ 450 g. En cas d'imprécision de la balance due à l'agitation du flux gazeux sous la hotte, une autre solution possible est une première pesée approximative sous la hotte suivie d'une deuxième pesée précise avec flacon fermé en dehors.

## **II.7. Boîtiers de commande**

Les boîtiers de commande sont reliés à l'ordinateur via Labview pour piloter les débitmètres et la chauffe des résistances chauffantes via l'ordinateur. Les températures, les débits et la pression peuvent être enregistrés à tout instant sur un fichier Excel.

Pour la sécurité du montage, en cas de surchauffe des résistances chauffantes, le boîtier ordonne une coupure générale du montage (pompe arrêtée, électrovannes coupées, chauffage stoppé). Si la pression augmente au-dessus d'une valeur seuil, le capteur de pression via le boîtier de commande, ordonne la coupure des électrovannes. Ces mesures sont prises au cas où la manipulation est réalisée sans présence humaine.

## **II.8. Capteurs de CO, O<sub>2</sub>**

Nous avons acheté une centrale de détection gaz avec un détecteur à CO et un détecteur à O<sub>2</sub> chez Oldham dans le but de pouvoir laisser tourner une manipulation de nuit sans présence humaine. Ce choix a été effectué pour rentabiliser le temps pris pour mettre en place une expérience et le temps de nettoyage de la manipulation.

Ces détecteurs sont placés en sortie de manipulation, c'est-à-dire après le déverseur et avant l'entrée des gaz à l'évent.

Le détecteur CO a été choisi en cas de dégagement d'acroléine (fuites, soupape) avec la ventilation éteinte. Une augmentation de la teneur en CO dans la pièce indique une augmentation de la teneur en acroléine (composé très toxique). La manipulation est ainsi coupée par la centrale d'alarme en cas de dégagement de CO.

Le détecteur O<sub>2</sub> permet d'éviter un emballement thermique et un risque d'incendie dû à la teneur en O<sub>2</sub> qui augmente lors de la manipulation. La concentration d'O<sub>2</sub> peut augmenter si jamais il y a un arrêt du débit d'azote (cause : bouteille vide, électrovanne défectueuse, débitmètre défectueux). Dans ce cas, le détecteur enverra un signal d'alarme qui permettra à la centrale de détection de couper la manipulation.

## **II.9. Point d'arrêt d'urgence**

Un point d'arrêt d'urgence a été placé au niveau du montage, facile d'accès en cas de problème. Ce point d'arrêt d'urgence permet de couper l'installation.

## **II.10. Choix du système d'analyse**

### **II.10.1. Chromatographie(s) gazeuse(s)**

Pour analyser nos produits, 3 solutions ont été envisagées :

### **Proposition 1**

La proposition 1, représentée figure a.3, reprend la solution du CRRA de Lyon. Elle consiste à piéger les condensables en sortie de réacteur afin de les analyser sur une chromatographie gazeuse hors ligne. Les gaz permanents sont analysés en ligne en sortie des pièges à l'aide d'une micro GC.

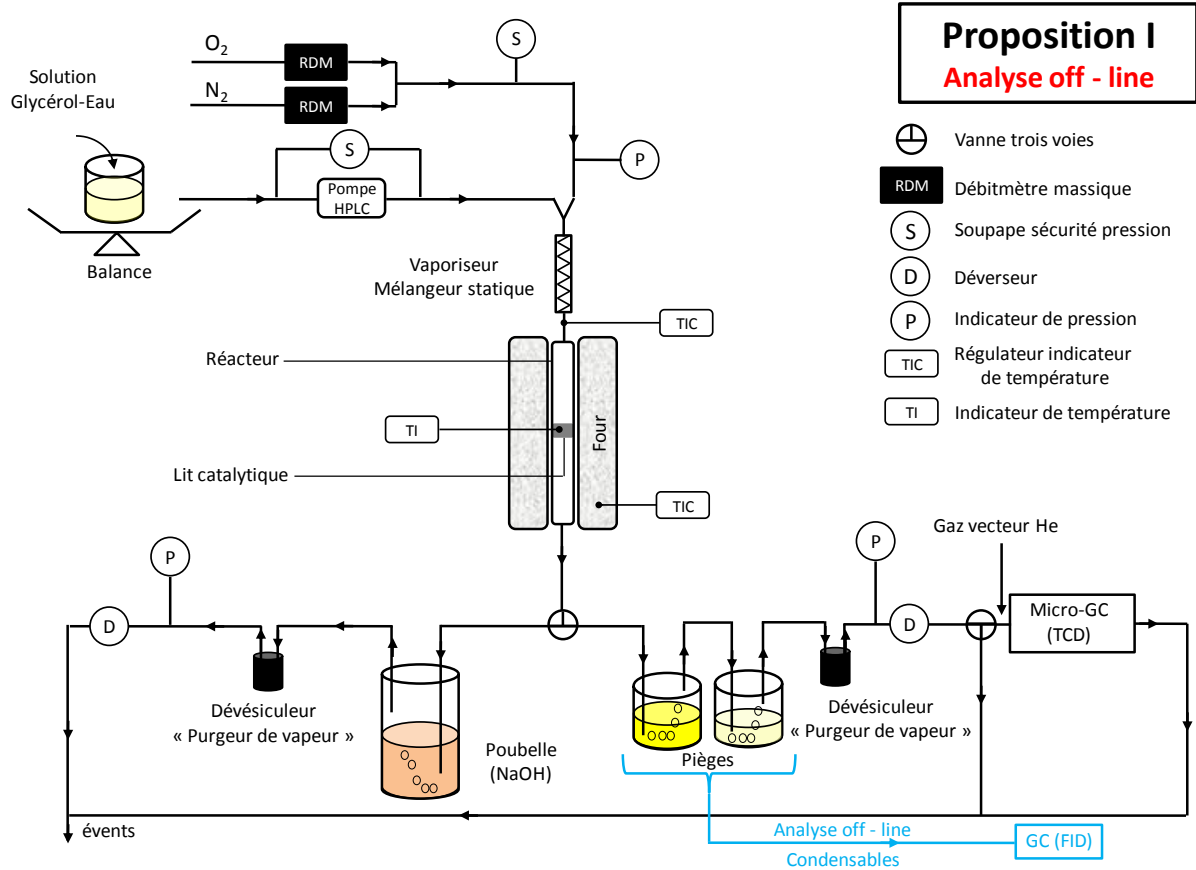


Figure a.3 : Proposition 1 du montage – analyse hors

Tableau 8 : Avantages et inconvénients de la proposition 1.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Ce montage a déjà été utilisé par notre partenaire industriel (ARKEMA), et cela nous donne un certain recul pour notre programme de recherche.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ La durée d'analyse est très longue : pour un seul prélèvement il faut compter au minimum 1h30.</li> <li>➤ L'analyse ne donne pas une indication précise sur la réaction à un instant <math>t</math>, mais sur une période allant de <math>t_1</math> à <math>t_2</math>.</li> <li>➤ La grande volatilité de certains produits, en particulier l'acroléine, limite le nombre d'injections chromatographiques, ainsi que leurs conservations.</li> <li>➤ La dangerosité de certains produits de la réaction augmente par la manipulation en continu de ces produits.</li> </ul>

## Proposition 2

La proposition 2, représentée figure a.4, consiste à placer une vanne trois voies en sortie du réacteur. Cette vanne oriente les gaz issus de la réaction soit vers la micro-GC (TCD) via les pièges de condensation, soit vers la chromatographie phase gaz (FID). La micro-GC(TCD) analyse les gaz permanents tandis que la chromatographie en phase gazeuse analyse les condensables. Pour éviter tout condensable dans la micro-GC, des bulleurs sont placés en amont pour les piéger. Une ligne chauffante est placée entre la sortie du réacteur et de la chromatographie en phase gazeuse afin d'éviter toute condensation et des résultats faussés.

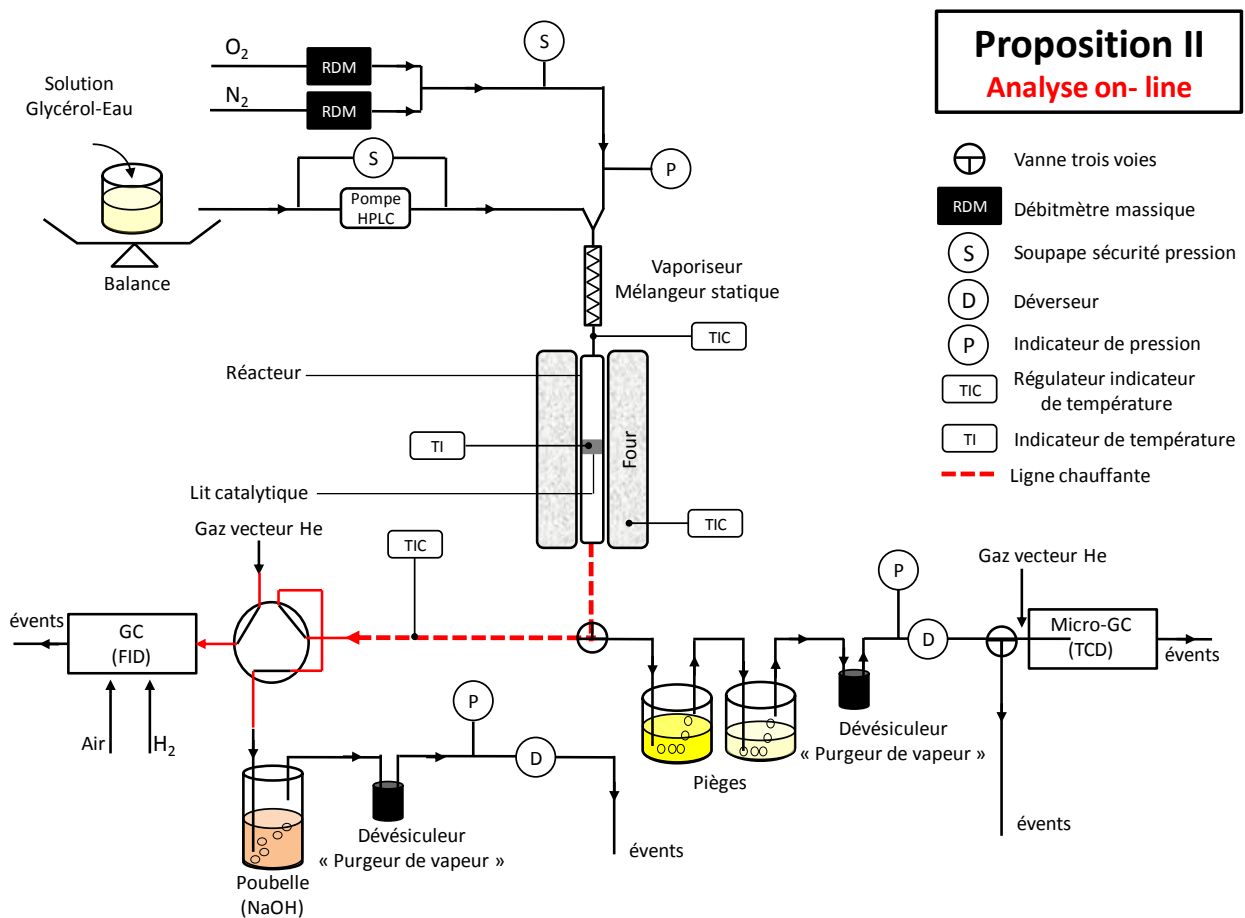


Figure a.4 : Proposition 2 du montage – analyses en ligne.

Tableau 9 : Avantages et inconvénients de la proposition 2.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ La durée d'analyse est plus courte par rapport à l'analyse off-line (environ 30 min pour chaque point d'analyse).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Pas de recul sur les limites de l'efficacité de ce système d'analyse on-line.</li> <li>➤ Le risque d'avoir des points de</li> </ul>

<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ L'analyse donne une indication précise sur la réaction, à un instant t1 de la réaction pour les gaz permanents et à un instant t2 pour les condensables.</li> <li>➤ La possibilité de faire l'analyse off-line sur le même montage.</li> <li>➤ Cette méthode d'analyse est moins dangereuse pour le chercheur (moins de manipulations directes des produits de la réaction).</li> </ul>	<p>condensation entre la sortie du réacteur et la GC en particulier au niveau des vannes.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ L'utilisation de ligne chauffante (200-250 °C) est une contrainte supplémentaire sur le choix du matériel (vannes, déverseurs,...).</li> </ul>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

### Proposition 3

La proposition 3 est représentée figure 3.1 du manuscrit (p. 86). En sortie de réacteur, un seul appareil chromatographique est nécessaire pour analyser les condensables et les gaz permanents. Cet appareil fonctionne en phase gazeuse avec un détecteur TCD pour les gaz permanents et un détecteur FID pour les gaz condensables. Une ligne chauffante est placée entre la sortie du réacteur et l'appareil chromatographique pour éviter toute condensation qui entraînerait des résultats faussés. Des bulleurs en sortie de chromatographie gazeuse permettent de piéger les condensables pour analyser en chromatographie liquide les produits non analysables par chromatographie gazeuse.

Tableau 10 : Avantages et inconvénients de la proposition 3.

<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ La durée d'analyse est plus courte par rapport à l'analyse off-line (environ 30 min pour chaque point d'analyse).</li> <li>➤ L'analyse donne une indication précise sur la réaction à un instant t de la réaction avec un seul prélèvement.</li> <li>➤ Cette méthode d'analyse est moins dangereuse pour le chercheur (moins de manipulations directes des produits de la réaction).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Pas de recul sur les limites de l'efficacité de ce système d'analyse on-line.</li> <li>➤ Le risque d'avoir des points de condensation entre la sortie du réacteur et la GC, en particulier au niveau des vannes.</li> <li>➤ L'utilisation d'une ligne chauffante (200-250°C) est une contrainte supplémentaire sur le choix du matériel (vannes, déverseurs,...).</li> </ul>

➤ Cette méthode ne nécessite pas de présence humaine contrairement aux deux autres propositions.	➤ Coût estimé du montage supérieur de 10 à 15% par rapport aux deux autres propositions.
--------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------

## Procédure de réflexion ayant conduit au choix réalisé

Pour choisir la meilleure proposition de système d'analyse, ou tout du moins la plus adaptée, nous avons discuté et organisé des réunions :

- Avec un fournisseur de chromatographie (Agilent Technologies) représenté par:
  - Eric GEORG (Ingénieur commercial - service analyse)
  - Eric RAZA (Ingénieur techno-commercial - service consommable)
- Avec SRA Instrument : spécialiste de la chromatographie en phase gazeuse, partenaire et distributeur agréé de la société Agilent Technologie, représenté par :
  - Richard GILLARD (Manager petrochemical analyzer- SRA Instruments)
- Avec des personnes compétentes dans le domaine de la chimie analytique par chromatographie, au sein de notre laboratoire, en particulier Hélène POIROT.

Le choix s'est finalement porté sur la dernière proposition qui possède de nombreux avantages dont l'analyse en ligne qui permet :

- une durée d'analyses plus courte,
- moins de manipulations des produits dangereux,
- des informations sur la réaction à instant précis et sur un seul prélèvement,
- une meilleure précision d'analyse comparée au mode hors ligne,
- une possibilité de passer en mode hors ligne.

De plus, ce montage ne nécessite pas de pièges sur la ligne d'analyse principale, ce qui réduit les volumes morts entre la sortie du réacteur et l'analyse chromatographique.

Cet appareil chromatographique nécessite une alimentation en hélium (gaz vecteur), air et hydrogène pour la flamme. Ceux-ci sont disponibles sur le réseau. L'hydrogène est pur. L'hélium et l'air en revanche, nécessitent d'être purifiés à l'aide de deux filtres. L'un est un filtre à humidité, pour piéger l'eau et l'huile, l'autre est un filtre à charbon pour piéger les composés organiques. Ces filtres sont disponibles chez Agilent. Pour une utilisation optimale de l'appareil chromatographique, il est alimenté en hélium et hydrogène à 6 bar à l'aide de manodétendeurs. L'air sert à allumer la flamme mais aussi à basculer les vannes par un système pneumatique. Pour ne pas avoir un signal perturbé du détecteur FID, il est nécessaire

d'avoir deux manodétendeurs : un manodétendeur à 4 bar pour les vannes et un manodétendeur à 6 bar pour la flamme.

### **II.10.2. Chromatographie liquide**

Certains produits de la réaction ne sont pas analysables par chromatographie gazeuse (formaldéhyde, 2-oxopropanal, acide formique). Des pièges sur le montage permettent d'analyser ces produits par chromatographie liquide hors ligne (Shimadzu). Elle est munie d'une pompe HPLC et d'un détecteur à barrette de diodes UV, PDA.

Pour ce qui est de la méthode chromatographique, nous nous sommes basés sur l'expérience d'Arkema. Nous avons donc acheté une colonne greffée C8 chez Merck, de diamètre 4 mm, de longueur 25 cm et d'épaisseur de film 5  $\mu\text{m}$ . La colonne est une LiChrospher® 60 RP-select B. Son support est un gel de silice sphérique avec des propriétés de phase inverse. Ce support convient particulièrement pour la séparation de composés basiques, avec des bonnes caractéristiques pour des composés neutres et acides.

La détection se fait à l'aide d'une barrette de diodes UV PDA à 360 nm pour le formaldéhyde et 408 nm pour le 2-oxopropanal.

L'éluant (phase mobile) utilisé est un mélange d'acétonitrile et d'eau.

### **II.10.3. Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse**

Pour identifier les composés inconnus, nous avons utilisé une chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) de marque Shimadzu présente au laboratoire. Comme dans le cas de la HPLC, l'analyse se fait hors ligne sur des échantillons prélevés grâce aux pièges.

Le choix de la colonne a été réalisé dans le but d'avoir le même ordre d'élution des produits entre la GC et la GC-MS. La colonne choisie est donc une HP-innowax (0,5  $\mu\text{m}$  de film, 30 m de longueur et 0,25 mm de diamètre).

## **II.11. Synthèse du matériel utilisé pour le montage**

Un tableau récapitulatif du matériel acheté ou fabriqué, ou récupéré pour la construction du pilote est disponible ci-dessous (tableau 15). Les fournisseurs, les références et les prix des articles y sont indiqués.



Tableau 15 : Matériel choisi pour le montage.

Matériels	Fournisseur	Références	Quantité	PUHT	Prix HT
Balance de précision 10 <sup>-2</sup> g	Laboratoire		1		0
Balance de précision 10 <sup>-4</sup> g + installation et conformité	Mettler	11106042	1	8096,25	8096,25
Pompe HPLC+kit de maintenance	Jasco France	6818-J002B	1	4784,24	4784,24
Détendeur	Laboratoire		4		0
Fin de ligne	Laboratoire		4		0
Manomètre	TC Direct	717-122	2	11,95	23,9
Capteur de pression	TC Direct	716-315	1	299	299
Débitmètres massiques	Bronkhorst	F-201-CV-2K0-AAD-22-V ; F-201-CV-200-AAD-22-V ; F-201-CV-100-RAD-22-V	1 ; 1 ; 1	1258 1258 1205	3721
Câbles débitmètres pour boîte de commande ; logiciels	Bronkhorst	7.03.366 ; 9.11.056 ; 9.11.053	2 ; 1 ; 1	87	87
Boîtier de commande des débitmètres + nourrices 5 prises femelles + Câble de liaison RJ45 + Bouchon départ RJ45 + Bouchon finale RJ45 + Câble de liaison RS 232 + Convertisseur RS 232/USB	Bronkhorst	E-7500-05-RAA ; 7.03.299 ; 7.03.236 ; 7.03.297 ; 1.09.240 ; 7.03.367 ; 9.09.122	1	630	630
Clapets anti-retour	Swagelok	SS-4C-1/3 ; SS-2C-1/3 ; SS-4C-1/3-SC11	2 ; 1 ; 1		207,6
Boîtier de régulation débitmètres + thermocouples + pression ; Electrovannes	RS Components		1	977,68	977,68
Réacteur inox	Atelier		1		0
Pièges inox	Atelier		2		0
Vaporiseur-mélangeur statique	Atelier		1		0
Four	CETAL	H-9,00-WH	2	247,2	494,4
Thermocouples sécurité four	CETAL	N-7,00-TE	2	50,25	100,5
Isolation du four : fibre céramique	CETAL	F-7,00-MP	1 m <sup>2</sup>	46,3	46,3
Dévésiculeur inox	Atelier		1		0

## Annexes

Câble chauffant	Thermocoax	ZEZAc10/80-370-80/2*CM10	3,7 m	503	503
Isolation câble chauffant: bande tissée	Isolants de l'Est	TVBT0037	25 m	119,5	119,5
Vanne trois voies	Laboratoire		2	0	0
Vanne quart de tour	Laboratoire		3	0	0
Soupape sécurité pression	Swagelok	SS-RL3S4	3	173,4	520,2
Déverseur	Swagelok	KBP1F0A420000	1	284,7	284,7
Filtre à particules	Swagelok	SS-4F-T7-140	1	84,8	84,8
Chromatographie phase gaz équipée + logiciel	Agilent/SRA	G3340A ; G6735AA ; ...	1	32500	32500
Chromatographie HPLC	Laboratoire		1	0	0
Colonne pour HPLC + support + précolonnes	VWR	1.50839.0001 ; 1.51486.0001 ; 1.50963.0001	1 ; 1 ; 10	1148,8	1148,8
Colonne pour GC-MS	SRA	AG-19091N-233	1	503	503
Réfrigérateur antidéflagration	Laboratoire		1	0	0
Thermocouples- diamètre 1mm	TC direct	405-270	2	29,6	59,2
Thermocouples- diamètre 0,5 mm	TC direct	406-532	5	40,5	202,5
Connecteurs + câbles pour thermocouples	TC direct	724-102 ; 724-104 ; 818-152	7 ; 7 ; 1	72,75	72,75
Boîtier thermocouples	Farnell	7820178	1	320,36	320,36
Ordinateur	HP	11033503	1	744,03	744,03
Pack office	CIRIL		1	60,8	60,8
Cellule capteur O2	Oldham	6313754	1	204	204
Cellule capteur CO	Oldham	6313628	1	367	367
Centrale MX32	Oldham	W32O22T	1	623	623
<b>TOTAL</b>					<b>57786</b>

Les consommables tels que les gants, les béchers, les seringues ne sont pas répertoriés dans ce tableau.

### III. Mise au point du montage

Une fois le choix du montage réalisé, et monté, il est souvent nécessaire de faire quelques réglages et quelques ajustements pour le finaliser et remplir les critères souhaités.

#### III.1. Vérification des fuites

La première vérification consiste à s'assurer de l'absence de fuites dans le système. Pour la plupart du montage, les fuites sont détectées à l'aide d'un détecteur de fuite liquide. Cela peut

se faire à l'aide d'un matériel spécifique ou d'un simple ajout manuel d'eau savonneuse. En revanche, au niveau du réacteur, cette méthode n'est pas applicable à cause des résistances chauffantes. Il convient alors de fermer le réacteur après l'avoir mis sous pression à l'aide d'un gaz inerte : si au bout d'un quart d'heure, la pression n'a pas chuté, nous considérons qu'il n'y a pas de fuite.

En général, il existe souvent une fuite entre le vaporiseur et le réacteur. Le joint cuivre doit être bien serré et il est à usage unique car il se déforme rapidement.

## **III.2. Mise au point d'une température homogène au sein du réacteur**

### **III.2.1. Maîtriser la température du four et du vaporiseur**

#### **Constat**

Le système de régulation choisi au départ (un seul régulateur pour la résistance chauffante du réacteur et la résistance chauffante du vaporiseur), ne permet pas d'avoir une maîtrise de la température du vaporiseur et du réacteur. La température de consigne unique pour les deux régulateurs donnait une température réelle beaucoup plus élevée pour le vaporiseur que pour le réacteur.

#### **Hypothèse**

Cet écart de température est dû à la structure du vaporiseur et du réacteur (voir figure a.5 ci-dessous). En effet, même si les résistances chauffantes sont identiques, la résistance chauffante du vaporiseur est très bien enroulée autour du vaporiseur et transmet au mieux sa puissance alors que celle du réacteur non.

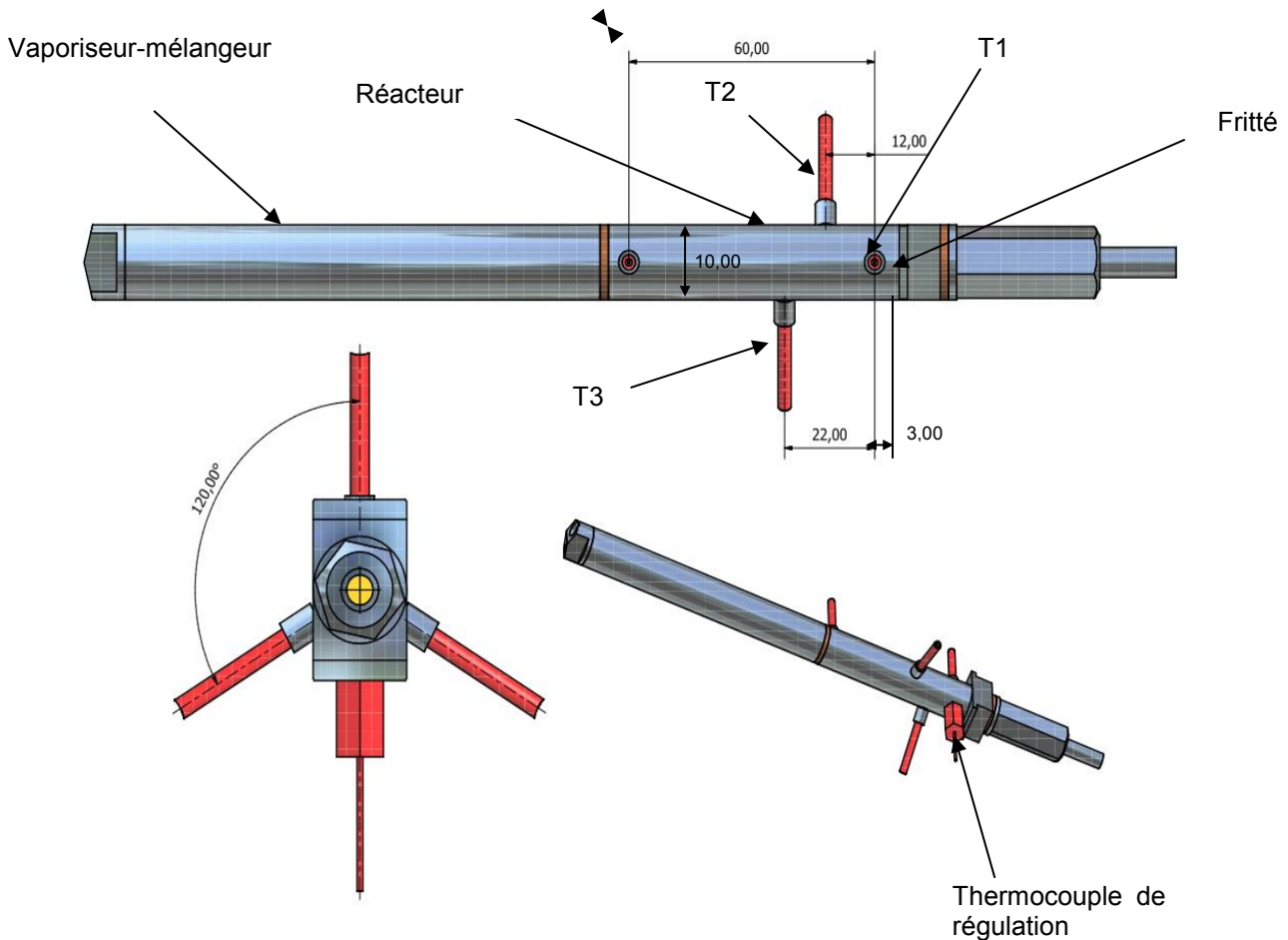


Figure a.5 : Schéma du vaporiseur et du réacteur.

## Solution

Faire une régulation séparée pour les deux résistances chauffantes. Nous avons obtenu un meilleur contrôle de la température du vaporiseur et de la température du réacteur.

### III.2.2. Avoir une température homogène au sein du réacteur

## Constat

La température au sein du réacteur est inhomogène avec le système choisi : entre les trois thermocouples T1, T2 et T3 (placés sur la figure 5) qui mesurent la température à l'intérieur du réacteur, il y a un écart de température de 30 °C entre chaque, sous une consigne de 300 °C pour le réacteur et un flux d'azote de 20 NL/h.

## Hypothèse

Une déperdition thermique existe au niveau de la plaque métallique qui maintient le réacteur sur son support (pour pouvoir dévisser le réacteur plus facilement). Cette plaque a, en effet, une masse non négligeable par rapport à celle du réacteur.

## **Solution**

Nous avons supprimé la plaque métallique de maintien du réacteur. Ainsi, nous obtenons 1 à 2 °C d'écart entre les 3 thermocouples, ce que nous avons considéré comme satisfaisant. (Le remplacement de la plaque métallique par une plaque de mica isolante entraîne un écart de température compris entre 8 et 10 °C entre chacun des trois thermocouples.)

### **III.2.3. Stabiliser la température**

## **Constat**

Sans laine de quartz dans le vaporiseur, sous flux d'azote de 14 NL/h, un débit de pompe de 0,12 mL/min pour une solution aqueuse de glycérol à 50%, une température de consigne de 300 °C, la température chute d'environ 50 °C de façon ponctuelle (de l'ordre de la seconde) à intervalles fréquents. Avec laine de quartz dans le vaporiseur, la température est stable au sein du réacteur.

## **Hypothèse**

La laine de quartz permet un bon mélange des gaz avant leur entrée dans le réacteur.

## **Solution**

La laine de quartz dans le vaporiseur est nécessaire pour une stabilisation des températures au sein du réacteur.

## **III.3. Mise au point de l'analyse en ligne par chromatographie gazeuse**

### **III.3.1. Mise au point de la méthode d'analyse**

Pour mettre au point la méthode d'analyse par chromatographie gazeuse, nous nous sommes basés sur la méthode utilisée par Arkema pour quantifier les produits condensables par FID.

Le débit d'hélium sur la ligne FID et TCD a été choisi à 10 mL/min. Le choix des débits était basé sur la méthode d'Arkema pour le FID et sur les conditions de fonctionnement pour le détecteur TCD (débit généralement compris entre 8 et 12 mL/min). La température du four est programmée de la manière suivante : 6 min à 40 °C puis augmentation de la température du four à 8 ° par min jusqu'à 120 °C puis 30° par min jusqu'à 230 °C enfin maintien de la température pendant 12 min. La température des auxiliaires qui chauffent la boîte à vannes est de 310 °C. Cette température doit permettre d'empêcher la condensation des produits et doit toujours être supérieure à celle de ligne chauffante en amont de la boucle d'injection. La température des détecteurs doit toujours être d'au moins 10 à 20 °C supérieure à la température maximale du four et jamais inférieure à 100 °C. Nous avons choisi 280 °C pour nos détecteurs. Le split de notre échantillon (l'échantillon est divisé : une partie part vers les détecteurs, l'autre à l'évent) a été déterminé à 24. Il correspond au split maximal où les détecteurs ne saturent pas et où l'on peut observer les produits en faibles traces. L'injection se fait 2 minutes après le début de l'analyse, i.e. la vanne 1 passe en position « on » de 2 à 3 min. Une minute suffit pour bien balayer la boucle d'injection. La vanne 3 passe de la position « off » à la position « on » au bout de 3,9 min et la vanne 2 passe de la position « off » à la position « on » au bout de 5,07 min.

La détermination de cette méthode chromatographique a été réalisée en plusieurs étapes :

- Déterminer les conditions pour obtenir une bonne séparation de nos produits condensables à analyser, et une bonne résolution de pics. Pour affiner des pics traînant, plusieurs paramètres peuvent influencer : le débit dans la colonne, la rampe de température du four.
- Identifier les pics en les passant un à un dans le système.
- Déterminer quand sortent les gaz permanents par rapport aux condensables en sortie de la première colonne de séparation. Dans notre cas, ils sortent tous avant le premier condensable (l'acétaldéhyde).
- Déterminer le temps de bascule de la vanne 3 pour envoyer les gaz permanents vers le TCD et ensuite les condensables vers le FID. Pour cela, prendre une bouteille avec du méthane par exemple, gaz permanent qui est visible sur le FID et faire circuler le gaz et l'acétaldéhyde dans la boucle d'injection. Envoyer les gaz sur le FID (vanne 3 en position « on ». Les deux pics permettent de déterminer le temps entre les deux où la vanne 3 doit basculer de la position « off » à la position « on ». Cette méthode fonctionne seulement si les débits sont identiques sur le TCD et le FID. Sinon, il faut augmenter le temps de bascule de la vanne 3 petit à petit, jusqu'à voir seulement le pic de l'acétaldéhyde sur le FID et le pic de méthane sur le TCD.

- Déterminer le temps de bascule de la vanne 2. En sortie de vanne 3, les gaz permanents sont envoyés sur la colonne GS-Q où le CO<sub>2</sub> est retenu mais pas les autres gaz. Les autres gaz sortent de la colonne GS-Q pour arriver sur la colonne MS5A où ils sont séparés. Comme le CO<sub>2</sub> ne doit pas passer sur la MS5A car il y reste bloqué, le but est de basculer la vanne 2 au moment où les gaz CO, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub> sont dans la colonne MS5A et le CO<sub>2</sub> encore dans la colonne GS-Q. Pour cela, le temps de bascule de la vanne 2 est forcément supérieur à celui de la vanne 3. Il faut augmenter le temps de bascule de la vanne 2 jusqu'à ce qu'il y ait une séparation des gaz permanents. En effet, tant que la vanne 2 bascule trop tôt, les gaz permanents sauf le CO<sub>2</sub> sortent en un seul pic sur le détecteur TCD et devant le CO<sub>2</sub>. Avec ce système, il faut que le CO<sub>2</sub> sorte en premier et que les gaz permanents sortent après en pics séparés.
- Identifier les pics. Le CO<sub>2</sub> sort juste après la bascule de la vanne 2 ; c'est le premier pic. Ensuite sachant les types de colonnes utilisés, les abaques permettent de prédire quel produit sort avant l'autre. Les concentrations des différents gaz dans la bouteille peuvent aussi aider. Après une première estimation, il est possible de la confirmer en passant de l'azote pur, de l'oxygène pur, et une bouteille étalon contenant du CO.

Dans la méthode chromatographique, une option appelée « gas saver » permet de diminuer le débit d'hélium (et donc sa consommation) lorsque l'injection est terminée. Le temps minimal requis pour lancer cette option est de 2 min après l'injection.

### **III.3.2. Résolution des problèmes de condensation et de bouchage**

Des problèmes de condensation et de bouchages au niveau de la chromatographie gazeuse peuvent exister. Ils proviennent :

- de la température de la boîte à vannes trop basse,
- d'une sortie des gaz de la boîte à vannes mal configurée. Dans notre étude, le glycérol est le composé qui condense le plus facilement et c'est un produit très visqueux. Nous avons eu plusieurs problèmes de condensation et de bouchage au niveau de la vanne d'injection dus au passage de ce produit en forte concentration (5% volumique) dans notre système d'injection chromatographique. En sortie de la boucle d'injection, la ligne 1/16 sort de la boîte à vannes chauffée en montant. Il y a donc condensation et accumulation du glycérol dès la sortie de la boucle d'injection. Cette accumulation peut entraîner la formation d'un solide marron entraînant le bouchage du système. Pour éviter ce phénomène, nous avons

ajouté une ligne chauffante en sortie de la boîte à vannes. Une isolation du tube n'ayant pas suffi à supprimer le problème,

- des particules solides formées au cours de la réaction. Pour cela, un filtre à particules (Swagelok, SS-4F-T7-140) est placé en amont de la vanne d'injection chromatographique pour éviter le bouchage de la vanne, difficile à nettoyer.

### **III.3.3. Répétabilité des aires de pics**

Pour avoir une analyse fiable, il faut vérifier la reproductibilité par des tests.

## **Problème**

Dans le cas d'essais sur les gaz permanents, le calcul des aires des pics étaient non répétables.

La proportion entre les aires étant respectées mais variant parfois d'un facteur 25.

Sur la figure a.6, dans les mêmes conditions, pour un débit égal d'azote et d'oxygène, les aires de pics sont différentes entre les deux injections. Les aires de pics vertes sont 3,6 fois supérieures à celles en bleue, mais les proportions entre les aires des pics sont identiques (48,2% pour l'oxygène et 51,8% pour l'azote).



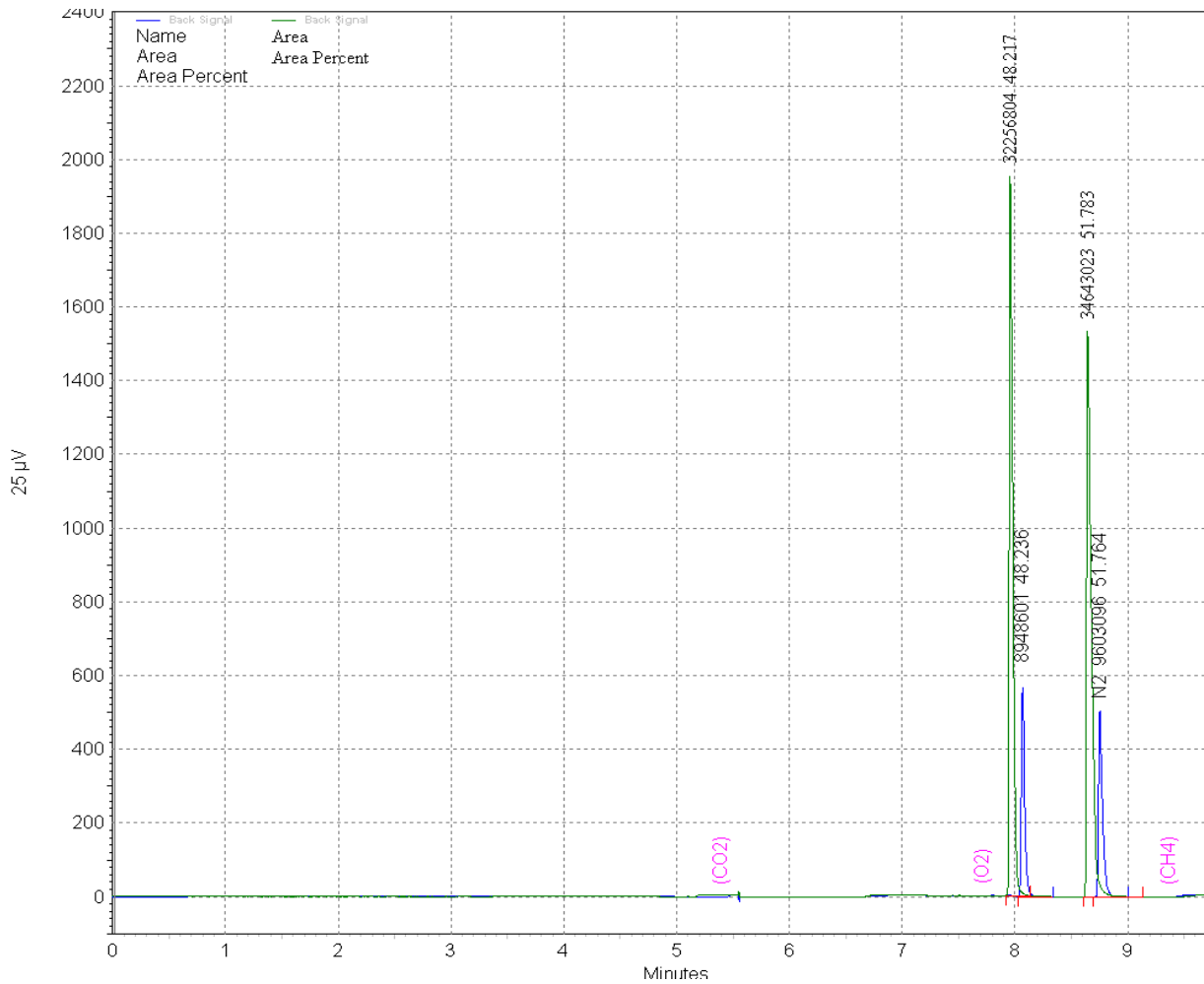


Figure a.6 : Aires des pics de l'oxygène et l'azote non répétables.

## Solution

Une première vérification est de voir si le phénomène se produit sur le détecteur TCD et sur le FID dans les mêmes proportions. Si ce n'est pas le cas, il se peut que le temps de bascule de la vanne 3 ait été mal déterminé et qu'une partie des gaz permanents passent sur le FID au lieu d'être totalement envoyé vers le TCD.

Si le problème est le même sur le TCD et le FID, plusieurs causes sont possibles et certaines parties de la GC doivent être testées :

- Vérifier les fuites potentielles au niveau du four entre les différentes connexions afin de s'assurer du bon serrage des raccords.
- Vérifier les fuites potentielles au niveau de l'injecteur.
- Vérifier que le liner au niveau de l'injecteur est bien adapté au système i.e. un liner split/splitless si l'injecteur est prévu pour, ou bien splitless si ce n'est pas le cas.

- Vérifier si le « gas saver » n'est pas mis trop tôt dans la méthode. Le supprimer dans la méthode pour voir si le problème persiste.

Si aucune de ces vérifications n'a rien donné, d'autres tests peuvent s'avérer nécessaires pour comprendre le phénomène. Dans notre cas, le problème se produisait toujours en début d'une séquence d'injection, les autres injections ayant des aires répétables quand celles-ci étaient lancées à la suite, sans attendre. Dans le tableau 11 ci-dessous, voici un exemple de séquences où nous pouvons observer les faits énoncés :

Tableau 11 : Exemple de séquences réalisées pour la quantification d'oxygène et d'azote.

Séquence	Numéro de l'injection	Oxygène		Azote	
		Aire	%Aire	Aire	%Aire
1 <sup>ère</sup> séquence	1	11 672 684	46,97	13 177 116	53,03
	2	31 862 385	46,39	36 826 990	53,61
	3	32 003 299	47,61	35 213 384	52,39
	4	31 916 246	48,81	33 477 664	51,19
	5	31 842 766	47,67	34 960 019	52,33
2 <sup>e</sup> séquence	6	16 130 578	48,80	16 921 944	51,20
	7	32 377 803	48,78	34 003 712	51,22
	8	32 377 707	48,73	34 063 353	51,27
	9	32 073 010	47,58	35 340 214	52,42
	10	32 358 930	48,30	34 643 477	51,70

Le problème pouvait venir du fait que nous injectons trop tôt notre échantillon, avant que le système soit réellement stable, même si l'appareil chromatographique indique qu'il est prêt pour une nouvelle injection.

Pour tester cette hypothèse, nous avons injecté plus tard nos produits. Il s'est avéré que lancer l'injection au bout de 2 min après le début de l'analyse au lieu de 0,1 min supprimait le problème. Nous avons donc revu la méthode pour lancer l'injection au bout de 2 min seulement après le début de l'analyse. Avec cette méthode, l'aire des pics des gaz permanents est très répétable (environ 1% d'erreur). Un exemple de séquences d'injections est présenté dans le tableau 12 suivant.

Tableau 12 : Exemple de séquences réalisées pour la quantification d'oxygène et d'azote avec l'injection de l'échantillon à 2 min après le début de l'analyse.

Séquence	Numéro de l'injection	Oxygène		Azote	
		Aire	%Aire	Aire	%Aire
1 <sup>ère</sup> séquence	1	12 767 821	18,65	55 702 547	81,35
	2	12 800 854	18,64	55 879 560	81,36
2 <sup>e</sup> séquence	3	12 684 533	18,63	55 405 171	81,37
	4	12 807 065	18,64	55 904 192	81,36
3 <sup>e</sup> séquence	5	12 731 646	18,63	55 601 124	81,37
	6	12 807 483	18,62	55 958 944	81,38

Ce phénomène n'est à ce jour pas compris.

### III.3.4. Débit constant nécessaire au niveau du TCD

Il est très important d'avoir un débit constant sur le détecteur TCD pour avoir des analyses fiables pour détecter et quantifier des produits. La référence du détecteur, qui a un débit constant, doit avoir le même débit que celui à analyser.

Notre système chromatographique est alimenté par deux sources d'hélium (voir figure a.7) qui sont « carrier gas » et « OPT 309 » qui permettent d'alimenter en hélium les colonnes et les deux détecteurs quelle que soit la position de la vanne 3. En position « off » de la vanne 3, c'est la source « carrier gas » qui alimente le TCD et la source « OPT 309 » qui alimente le FID. En position « on », les rôles sont inversés. La perte de charge sur la ligne TCD est beaucoup plus importante que sur la ligne FID. Cela implique que la ligne alimentée par le « carrier gas » n'a pas la même perte de charge lorsque v3 est en position « on » ou « off ». De même pour la ligne alimentée par « OPT 309 ». Hors, les débits de consigne des deux sources sont calculés en fonction des pertes de charge que l'on définit pour les deux lignes dans la méthode chromatographique. Comme celles-ci varient en fonction de v3, les débits réels ne peuvent être égaux en permanence au débit consigne. Il est possible de vérifier cette information en mesurant les débits en sortie de TCD et de FID lorsque la position de la vanne 3 varie.

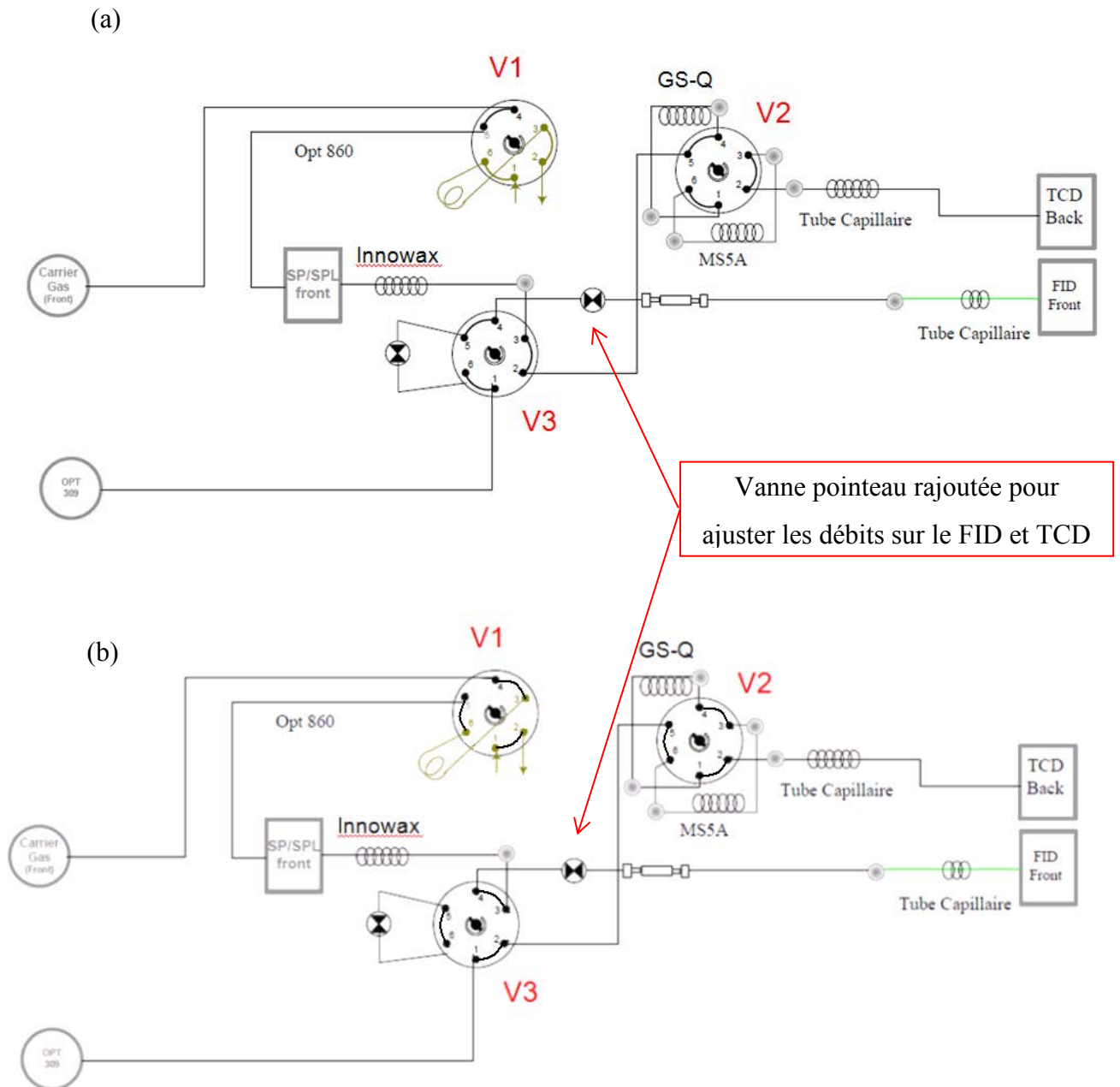


Figure a.7 : Schéma de la chromatographie gazeuse. (a) Les vannes 6 voies sont en position « off ». (b) Les vannes 6 voies sont en position « on ».

Nous avons défini pour la source « carrier gas » une perte de charge dans la ligne équivalente à seulement une colonne innowax (ce qui correspond à la perte de charge dans la ligne quand v3 est en position « on ») et pour la source « OPT 309 » une perte de charge équivalente aux colonnes GS-Q et MS5A. Ainsi, quand la vanne était en position « on », les débits mesurés étaient égaux aux débits de consigne (10 mL/min) en sortie de TCD et de FID. En revanche, lorsque la vanne 3 était en position « off », pour le « carrier gas », la perte de charge étant beaucoup plus importante que celle indiquée (innowax + GS-Q + MS5A), le débit mesuré était bien inférieur à celui demandé (2,5 mL/min au lieu de 10 mL/min). Pour la ligne

alimentée par « OPT 309 », le débit était égal au débit de consigne grâce à la vanne pointeau au niveau de la vanne 3 qui permet d'augmenter artificiellement la perte de charge de la ligne (pour obtenir la même que celle des colonnes GS-Q et MS5A).

En redéfinissant les pertes de charges pour le « carrier gas », il est possible d'avoir un débit constant sur le TCD mais cela implique nécessairement d'avoir un débit variable sur le FID. Dans ce cas, lorsque la vanne 3 bascule de la position « off » à la position « on », le débit passe de 10 mL/min à 23 mL/min. Ceci a pour effet d'éteindre la flamme. Cependant, il est possible dans les paramètres de la méthode de changer le débit sur la ligne FID en cours d'analyse. Il faut donc changer la consigne de débit, au moment où la vanne 3 bascule. Avec cette méthode, la flamme s'éteint quelques instants avant de se rallumer. En effet, le changement de consigne n'a pas une réponse instantanée sur les débits. Pour éviter ce problème, nous avons ajouté une nouvelle vanne pointeau en sortie de la vanne 3 sur la ligne FID. Ainsi, il est possible d'ajuster les pertes de charges et d'avoir un débit constant sur les lignes FID et TCD quelle que soit la position de la vanne.

Après ces différents réglages, la méthode d'analyse doit être ajustée de la même manière que dans le 3.a. pour retrouver les temps de bascule des vannes.

### **III.3.5. Recherche du split optimal**

Une fois la méthode d'analyse créée, il reste encore à trouver le split optimal avant de réaliser l'étalonnage. Ce split correspond à une non saturation de nos détecteurs pour les produits en forte concentration (glycérol, acroléine) tout en permettant de détecter les produits en faible concentration, voire à l'état de trace. Le split est donc le plus grand possible sans avoir de saturation des détecteurs.

Pour rechercher ce split, nous nous sommes basés sur une concentration forte de glycérol dans le système, c'est-à-dire une solution aqueuse de glycérol à 50% dans l'eau. Comme nous allons travailler à conversion faible pour nos cinétiques, le glycérol sera le composé majoritaire. Le débit de la pompe est à 0,12 mL/min, l'azote à 14 NL/h. En pourcentage gazeux volumique, cela correspond à environ 4,4% de glycérol, 22,4% d'eau et 73,2% d'azote. La pression absolue du système est à 2,7 bar, le réacteur est chauffé à 290 °C, la ligne chauffante à 275 °C. Le split a été diminué jusqu'à arriver à la limite de la saturation pour le glycérol. Un split de 24 nous paraît être approprié pour réaliser nos études de cinétiques. Il reste alors à effectuer l'étalonnage.

Lors de la recherche du split optimal, l'aire des pics diminue lorsque le split augmente pour un split de 0 à 50. En revanche, l'aire des pics augmente pour les split allant de 50 à 90. Le comportement normal entrainerait une diminution de l'aire des pics de 0 à 90. A l'évent, la mesure du débit est normale, il augmente quand nous augmentons le split de 0 à 90. A un split donné, nous avons une bonne reproductibilité de l'aire des pics. Ce problème viendrait de la configuration du liner split/splitless : pour un débit élevé (c'est-à-dire un split élevé), il y aurait un effet de turbulence du flux gazeux qui entrainerait une partie des gaz vers l'analyseur au lieu de l'envoyer à l'évent.

### III.3.6. Etalonnage

La perte de charge dans notre montage est principalement due à la boucle d'injection chromatographique.

L'étalonnage est réalisé pour une pression amont de 1,7 bar et une température dans la boucle d'injection de 310 °C. La quantité de gaz injectée dans la boucle dépend de la température et de la pression dans la boucle d'injection, celle-ci varie en fonction du débit d'entrée. En effet, la perte de charge augmente quand le débit augmente. La pression dans la boucle dépend donc de la pression en amont (1,7 br), et de la pression en sortie, soit du  $\Delta P = P_{\text{amont}} - P_{\text{aval}}$ . Ainsi, pour réaliser un étalonnage externe, le débit total doit être constant, i.e. la perte de charge  $\Delta P$  doit être identique et constante. Ainsi, nous obtenons une droite d'étalonnage à un  $\Delta P$  donné.

Pour avoir un étalonnage externe qui soit valable quel que soit  $\Delta P$ , une relation a été établie entre le % d'aire du pic et  $\Delta P$ . L'aire du pic est maximale quand  $\Delta P$  est nulle. Nous obtenons une droite qui permet de connaître quel est le % perdu d'aire quand  $\Delta P$  augmente.

L'étalonnage est réalisé en passant par le montage. Pour l'étalonnage des gaz permanents, on utilise les débitmètres du montage. La variation des débits d'azote et d'oxygène permet d'étalonner aux gammes de concentrations souhaitées. Pour le CO, le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub>, une bouteille étalon contenant du CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> est utilisée à la place de la bouteille d'oxygène. Pour avoir les concentrations souhaitées en CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, il faut varier le débit d'azote ainsi que celui de la bouteille étalon. Le débitmètre dédié à la bouteille d'oxygène est calibré pour voir de l'oxygène pur. Ainsi, pour connaître le débit réel de la bouteille étalon, il faut appliquer un facteur correctif. Le site [www.fluidat.com](http://www.fluidat.com) conseillé par Bronkhorst donne d'excellentes corrélations. Dans notre cas, il y a un écart de 1% entre le débit de consigne (étalonné pour l'oxygène) et le débit réel (de la bouteille étalon).

Pour l'étalonnage des condensables, les produits passent par le montage. Un débit d'azote permet de diluer les produits. Le méthane est présent à hauteur de 1% volumique. L'azote et

le méthane sont toujours présents pour pouvoir réaliser deux étalonnages internes (avec l'azote et le méthane comme étalons) en complément de l'étalonnage externe. Il aurait pu être intéressant et plus fiable d'avoir un étalon interne (azote ou méthane) pour le détecteur TCD et un étalon interne pour le détecteur FID. Pour le FID, nous avons essayé le THF sur le conseil d'Arkema. Celui-ci est mauvais car il sort en même temps que l'acroléine et semble réagir avec certains produits. Le benzène a été exclu pour raison de dangerosité. La recherche d'un étalon interne demande un temps certain, car il doit sortir à un temps de rétention différent des produits, ne pas réagir avec les produits et le catalyseur. Nous n'avons pas pris le temps pour trouver un étalon interne pour les condensables.

Les condensables ont été étalonnés par famille pour gagner du temps, sauf l'acroléine et le glycérol qui ont été étalonnés seuls. En effet, la stabilisation de notre montage ne permet de faire que deux ou trois points par jours. Nous avons d'abord étalonné les alcools, puis les acides, puis les aldéhydes, puis l'acroléine et pour finir le glycérol.

L'étalonnage externe est difficile et imprécis car dès qu'un bouchage se forme, la perte de charge augmente dans le système, ce qui peut faire varier les aires de pics, surtout si le bouchage se fait dans la boucle d'injection. Après nettoyage du système, la perte de charge peut légèrement varier par rapport au système propre. Il faut alors refaire tout **l'étalonnage qui dure environ 3 semaines pour l'ensemble des produits.**

L'étalonnage interne permet d'éviter de ré-étalonner la GC à chaque fois. La difficulté de trouver un bon étalon interne nous a amené à commencer à travailler avec l'azote (gaz inerte en forte concentration lors de notre réaction). Puis au cours du temps, le méthane s'est révélé être un bon étalon interne.

En effet, l'azote et le méthane sont des bons étalons internes car :

- Ils sortent à des temps de rétention bien distincts des autres pics sur le TCD,
- Ce ne sont pas des produits de la réaction,
- Ils ne réagissent pas avec les autres produits sur le catalyseur,

Le tableau 13 suivant synthétise les avantages et les inconvénients de l'étalonnage externe, de l'étalonnage interne à l'azote et de l'étalonnage interne au méthane :

Tableau 13 : Avantages et inconvénients des différents étalonnages.

	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>Etalonnage externe</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• C'est facile à mettre en œuvre.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La quantité injectée dépend fortement de la pression dans la boucle d'injection.</li> <li>• Il faut réeffectuer l'étalonnage dès que la chromatographie subit des modifications, comme le nettoyage d'une vanne ou le changement d'un rotor (La pression n'est plus la même pour un débit donné).</li> <li>• La quantification des produits est dépendante de la quantité injectée.</li> </ul>
<b>Etalonnage interne à l'azote</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La pression n'influe pas sur la quantification des produits.</li> <li>• L'étalonnage ne nécessite pas d'être renouvelé après un nettoyage de la boucle d'injection. Quelques points de mesures doivent être réalisés de temps à autre pour garantir la qualité des résultats.</li> <li>• La quantification des produits est indépendante de la quantité injectée.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• L'azote sort sur le TCD alors que la plupart des produits sortent sur le FID.</li> <li>• L'azote est en large excès par rapport aux autres produits. Hors, un bon étalon interne doit avoir une aire de même ordre de grandeur que les produits à analyser afin de diminuer l'erreur de calcul.</li> </ul>
<b>Etalonnage interne au méthane</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La pression n'influe pas sur la quantification des produits.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Le méthane sort sur le TCD alors que la plupart des produits sortent sur le FID.</li> </ul>



	<ul style="list-style-type: none"><li>• L'étalonnage ne nécessite pas d'être renouvelé après un nettoyage de la boucle d'injection. Quelques points de mesures doivent être réalisés de temps à autre pour garantir la qualité des résultats.</li><li>• La quantité de méthane est choisie de telle sorte que son aire de pic soit du même ordre de grandeur que la plupart des pics à quantifier.</li></ul>	
--	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--

Lors des expériences, nous avons donc toujours quantifié les produits avec les trois méthodes d'étalonnage afin de les comparer entre elles.

### **III.4. Mise au point de l'analyse par chromatographie liquide haute performance**

Pour mettre au point la méthode d'analyse par chromatographie liquide, nous nous sommes basés sur la méthode utilisée par Arkema pour quantifier le formaldéhyde, le 2-oxopropanal et l'acide formique.

Le dosage de ces composés se fait par dérivatisation. Le composé utilisé pour la dérivatisation est la 2-4 Dinitrophénylhydrazine (DNPH), un chromophore qui permet d'augmenter le pouvoir absorbant des composés carbonylés.

La méthode d'analyse utilisée est à gradient de concentration, c'est-à-dire que l'éluant change de composition au cours du temps (tableau 14). Contrairement à Arkema qui travaille à 1,5 mL/min en éluant, nous nous sommes placés à un débit de 1 mL/min pour ne pas endommager nos appareils. Nous avons adapté notre gradient de concentration par rapport à celui d'Arkema.

Tableau 14 : Gradient de concentration pour la HPLC.

Temps	%Eau	%Acétonitrile
0	57	43
14	57	43
16	0	100
24	0	100
26	57	43
35	57	43

Une fois la méthode prédéterminée, il faut alors la tester :

- Passer les composés à analyser seuls (DNPH, formaldéhyde, acide formique, 2-oxopropanal)
- Vérifier qu'ils sortent à des temps de rétention bien distinct. Trouver la longueur d'onde où ils ont leur maximum d'absorbance (360 nm pour le formaldéhyde et la DNPH, 408 nm pour le 2-oxopropanal, 336 nm pour l'acide formique)
- Faire passer un exemple type d'échantillon à analyser avec tous les composés de la réaction.
- Vérifier que les composés sont bien séparés et que la résolution des pics est bonne.
- S'ils ne sont pas bien séparés, jouer sur le gradient de concentration. Dans notre cas, le 2-oxopropanal, l'acroléine et le propionaldéhyde étaient mal séparés ainsi que l'acide formique, les autres acides et le glycérol. La séparation des acides et du glycérol ne peut se faire sur cette colonne. L'acide formique étant un produit secondaire en très faible quantité (< 0,1% de sélectivité), nous avons décidé de ne pas l'analyser (en accord avec Arkema). En revanche, la séparation du 2-oxopropanal des autres produits a pu se faire.

Le nouveau gradient de concentration est représenté dans le tableau 15 suivant :

Tableau 15 : Gradient de concentration pour la HPLC.

Temps (min)	%Eau	%Acétonitrile
0	57	43
14	57	43
35	0	100
40	0	100
42	57	43
53	57	43

Le volume d'injection choisi pour pouvoir analyser nos produits est 50  $\mu$ L. Le formaldéhyde et le 2-oxopropanal ont été étalonnés par étalonnage externe.

#### IV. Conclusion

La mise au point du montage comprend le dimensionnement de l'installation, le choix des matériaux utilisés, le choix du matériel, ainsi que le choix de la méthode d'analyse (hors ligne ou en ligne).

Une fois le montage réalisé, il reste beaucoup de travail afin de régler les défauts de conception. La résolution de ces problèmes permet de mieux comprendre ce qui se passe au sein du système.

La mise au point du montage a permis d'avoir une température bien homogène dans le réacteur. L'étude des cinétiques chimiques n'en sera que meilleure.

La mise au point de la méthode d'analyse sur chromatographie gazeuse a été longue et fastidieuse du fait de la complexité de l'appareil mais aussi de l'analyse en ligne. L'étalonnage est un point crucial et doit être réalisé le plus précisément possible. C'est pourquoi, les produits ont été étalonnés en les faisant passer par le montage, ce qui est plus long que par injection seringue. Cependant, le temps consacré à la mise au point de cet appareil était nécessaire pour avoir des analyses fiables.

La mise au point de chromatographie liquide a été assez rapide car nous avons utilisé l'expérience d'Arkema. L'étalonnage a été réalisé sans difficulté particulière.

## V. Références

- [1] Mustafa Al-Sabawi, and Hugo de Lasa. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, 5 (3, 2006) 1583-1593.
- [2] Mustafa Al-Sabawi, Jesús A. Atias, et Hugo de Lasa. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, 5 (3, 2006) 1583-1593.
- [3] Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs. J. Villiermaux. Editions Tec & Doc – Lavoisier 1993.
- [4] Cinétique et catalyse. Scacchi G, Bouchy M, Foucaut J-F, Zahraa O. Editions Tec & Doc – Lavoisier 1996.
- [5] Abbas, H. F, et W. M. A. Daud. *International Journal of Hydrogen Energy* (2010).
- [6] Jolly, S., J. Saussey, M. M. Bettahar, J. C. Lavalley, et E. Benazzi. *Applied catalysis A: general* 156, 1 (1997) 71–96.

# Annexe 2 : Dossier sécurité

## DEMANDE DE MANIPULATION DE NUIT SANS PRESENCE HUMAINE

Nancy, le 14/05/2012

Dans le cadre de ma thèse, certaines manipulations ne peuvent être arrêtées en fin de journée et doivent continuer pendant la nuit. Le montage utilisé est celui sur la déshydratation du glycérol en acroléine.

Un dossier sécurité a été monté et comprend les documents suivants :

- Les diagrammes de fonctionnement de la manipulation
- Les arbres de défaillances
- La fiche sécurité du pilote

Cette installation a été réalisée dans le but d'avoir un risque minimal d'incident probable.

### Locaux concernés :

Bâtiment et étage : A' rez de chaussée N° Salle : L3

Téléphone : 03 83 17 56 59

Responsable d'équipe ou de service : Marie-Odile Simonnot

Période de manipulation : du 29/05/2012 au 15/09/2013

Nom du demandeur : Isabelle Martinuzzi

Téléphone portable: 06 77 57 60 42

Demandeur



(Signature)

I. MARTINUZZI

Directeur de thèse



(Signature)

G. WILD

Responsable d'équipe



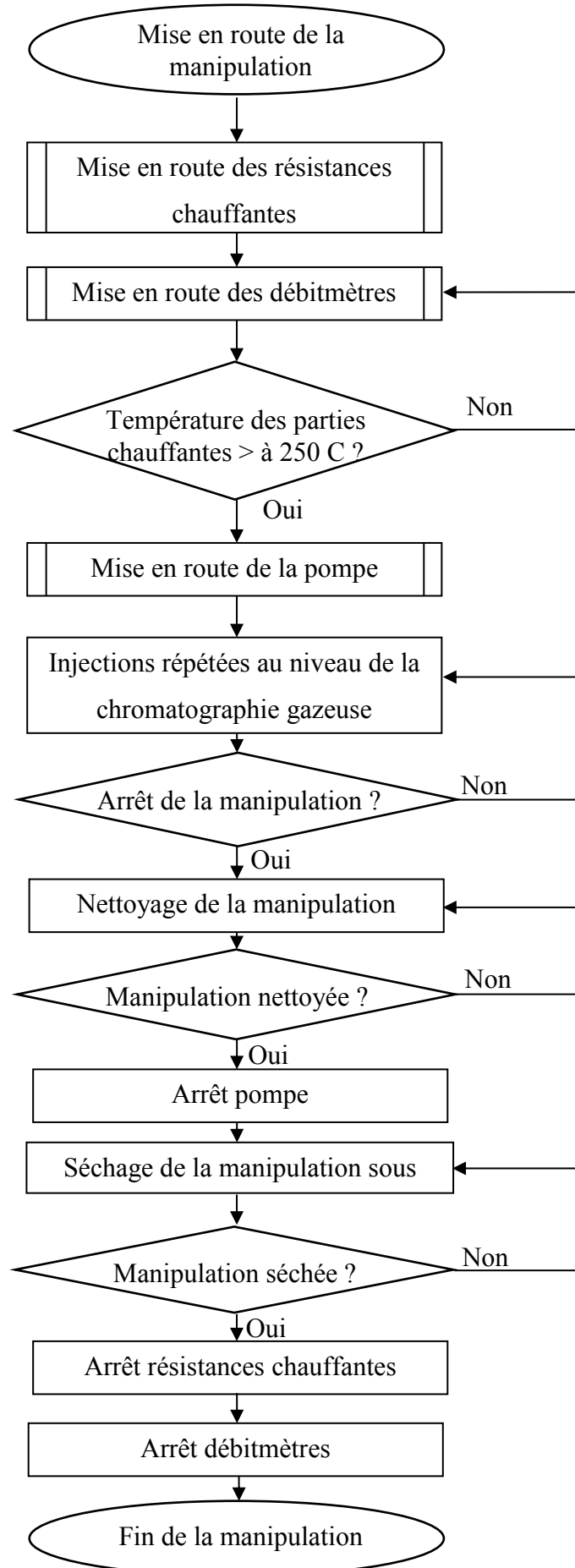
(Signature)

M.O. Simonnot

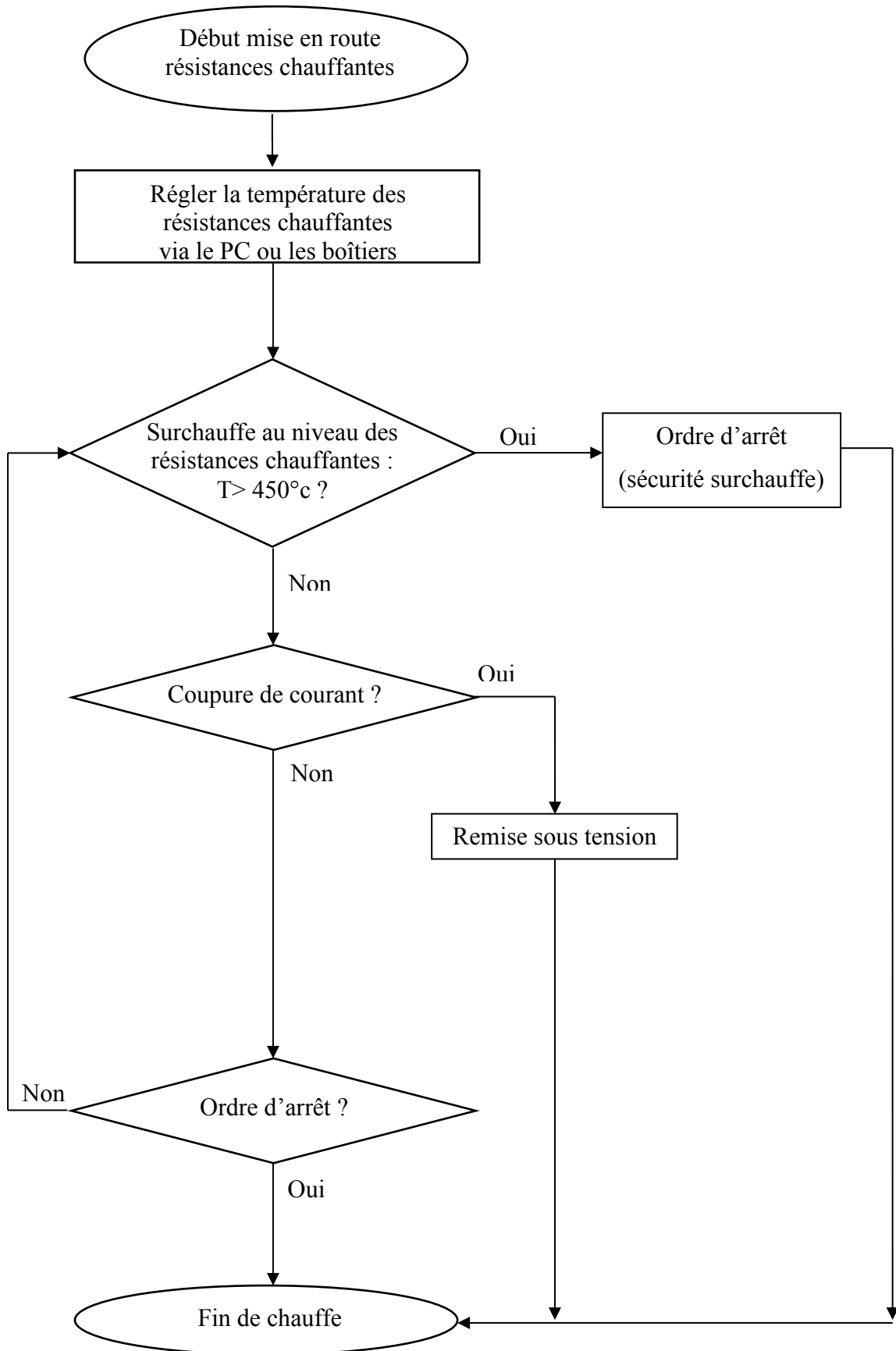
bon pour accord  
G. Wild



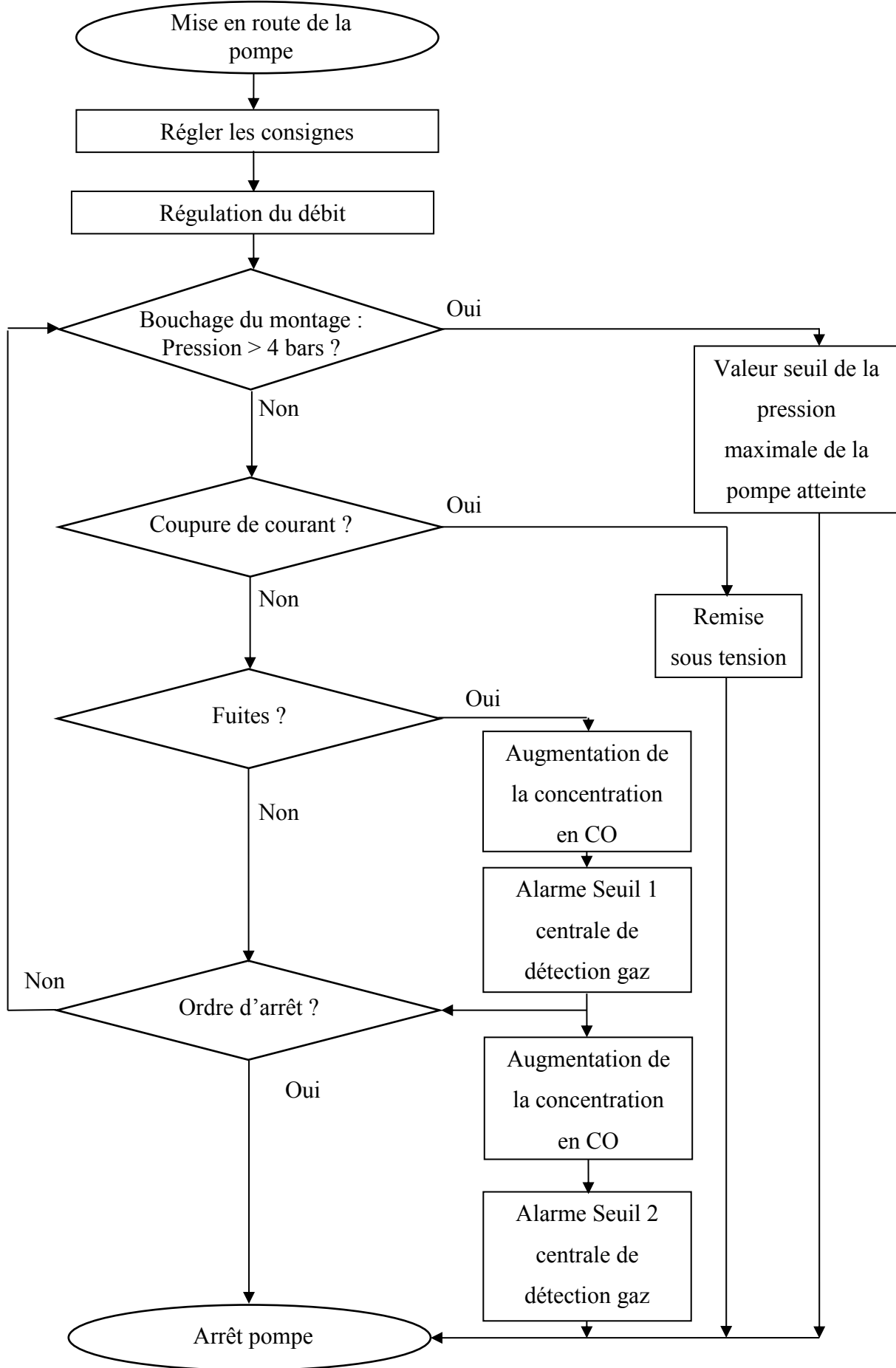
## Logigramme du fonctionnement général d'une manipulation



## Logigramme du fonctionnement des résistances chauffantes

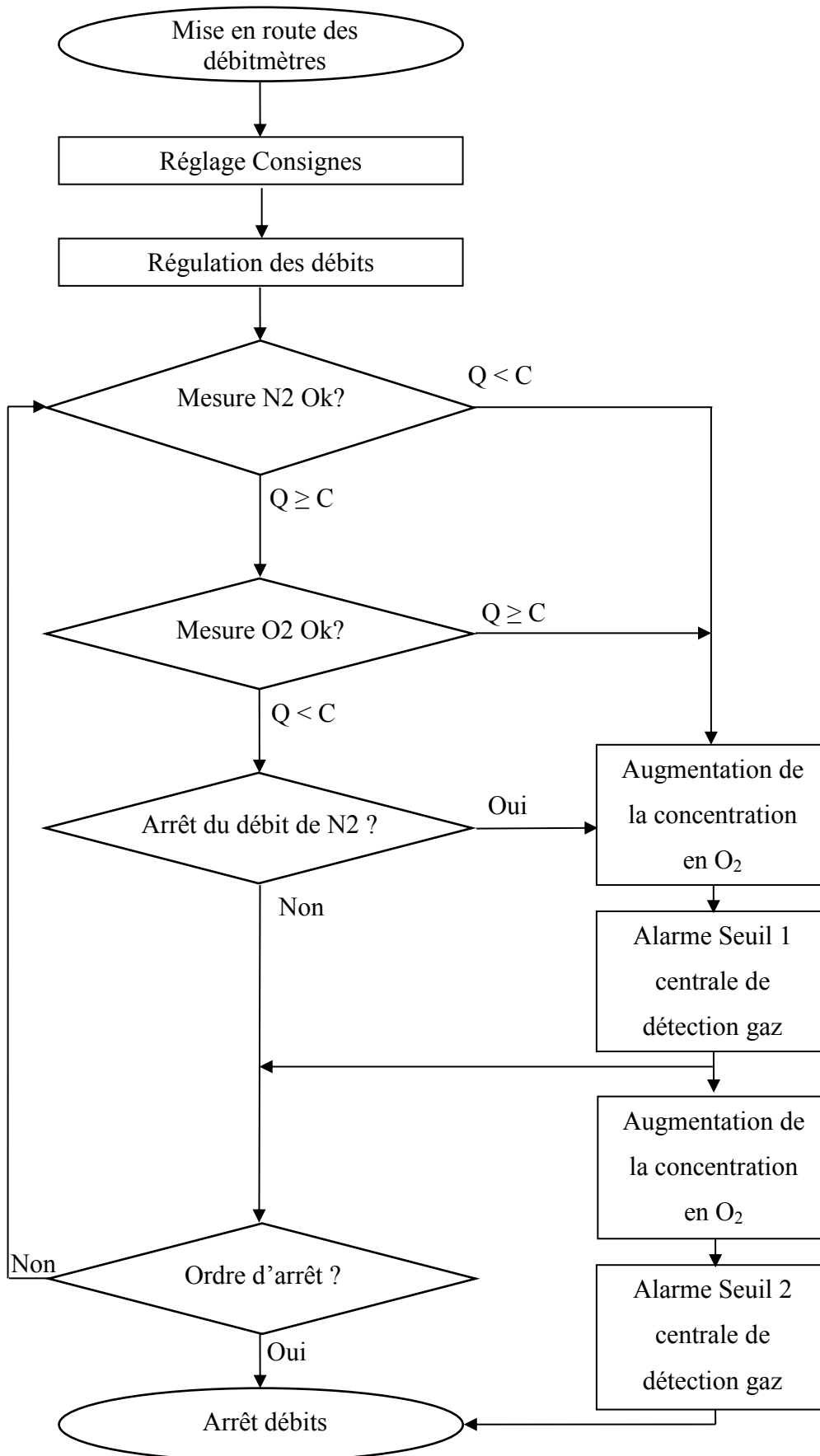


### Logigramme du fonctionnement de la pompe

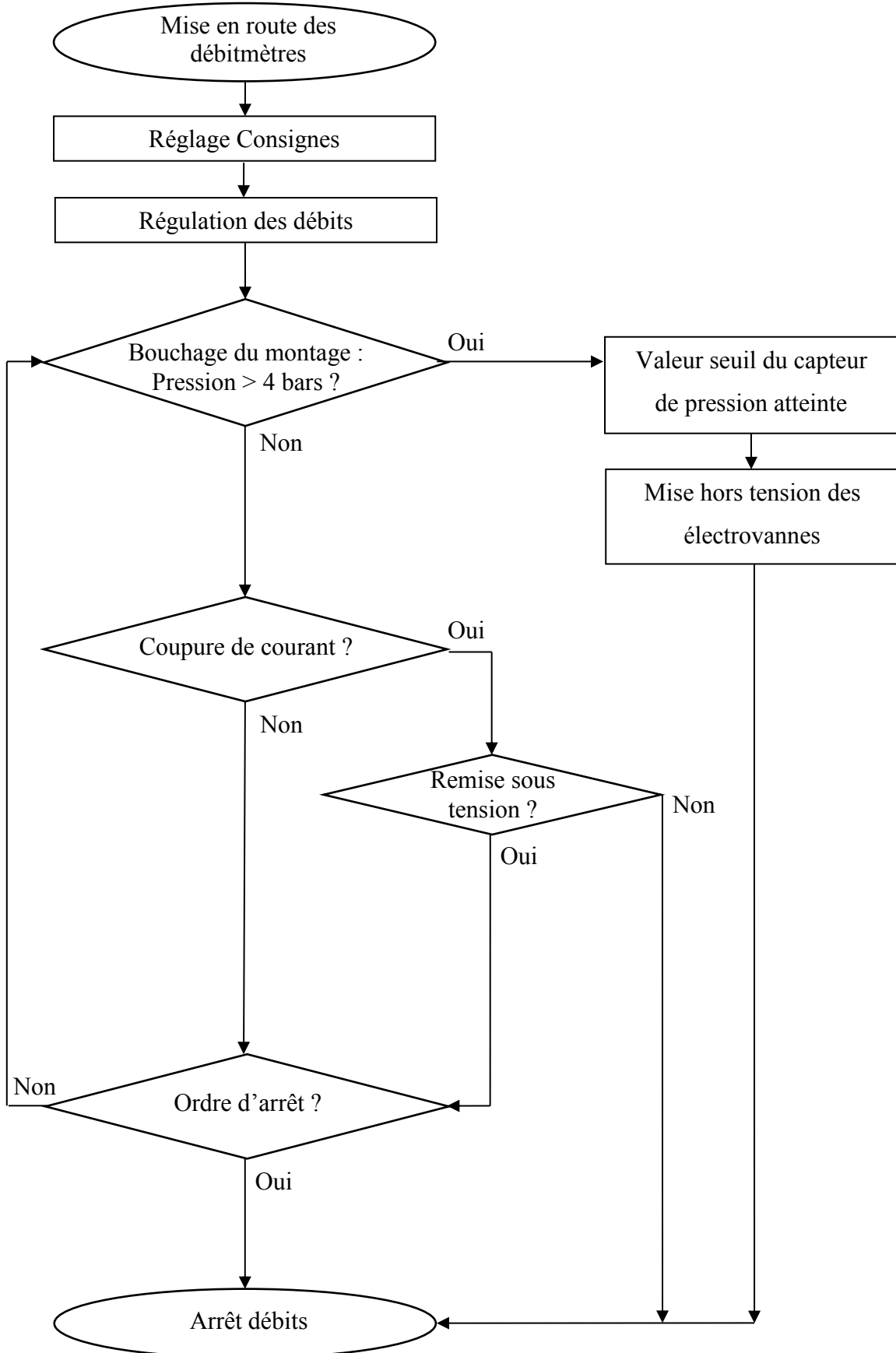


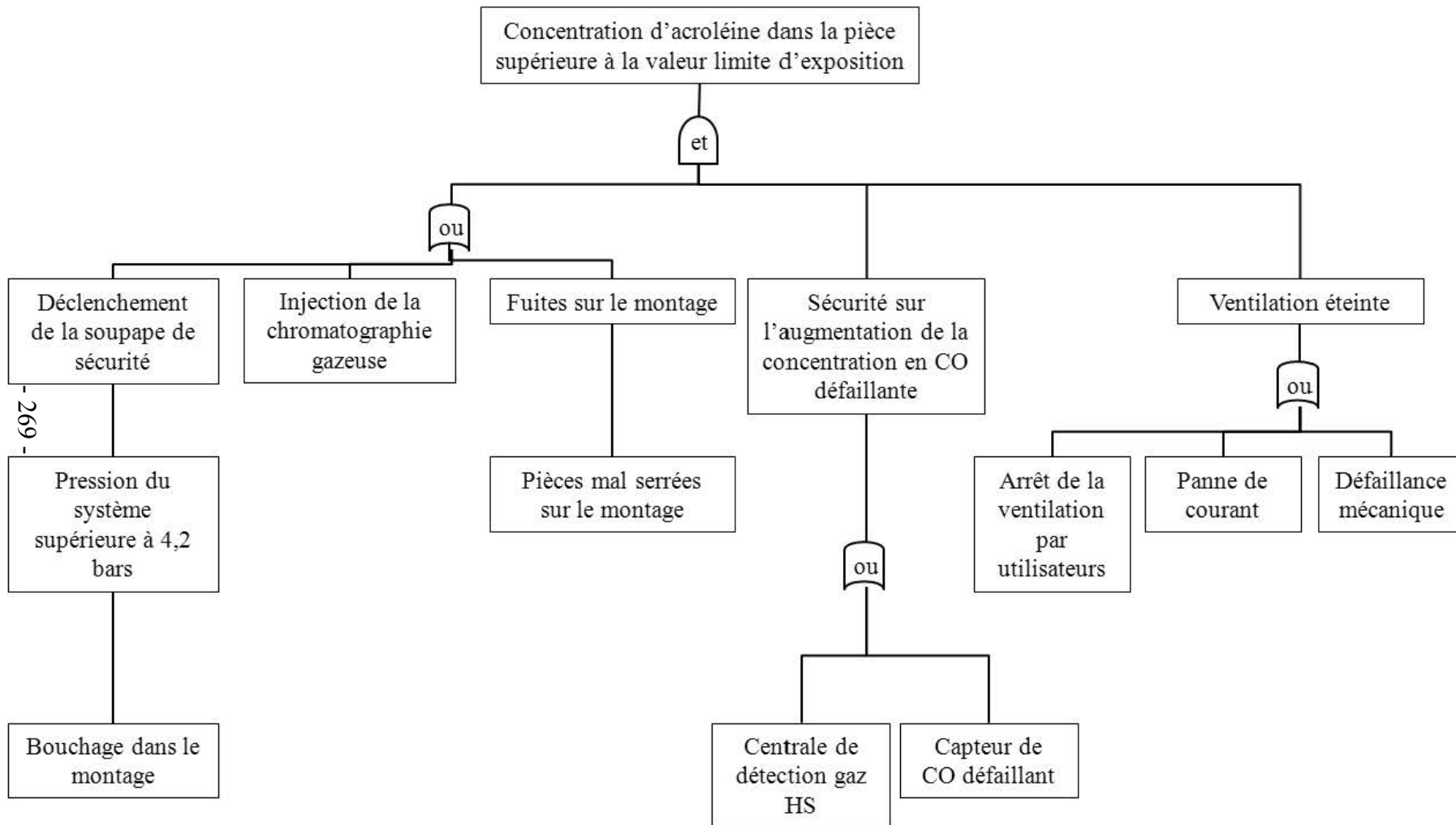


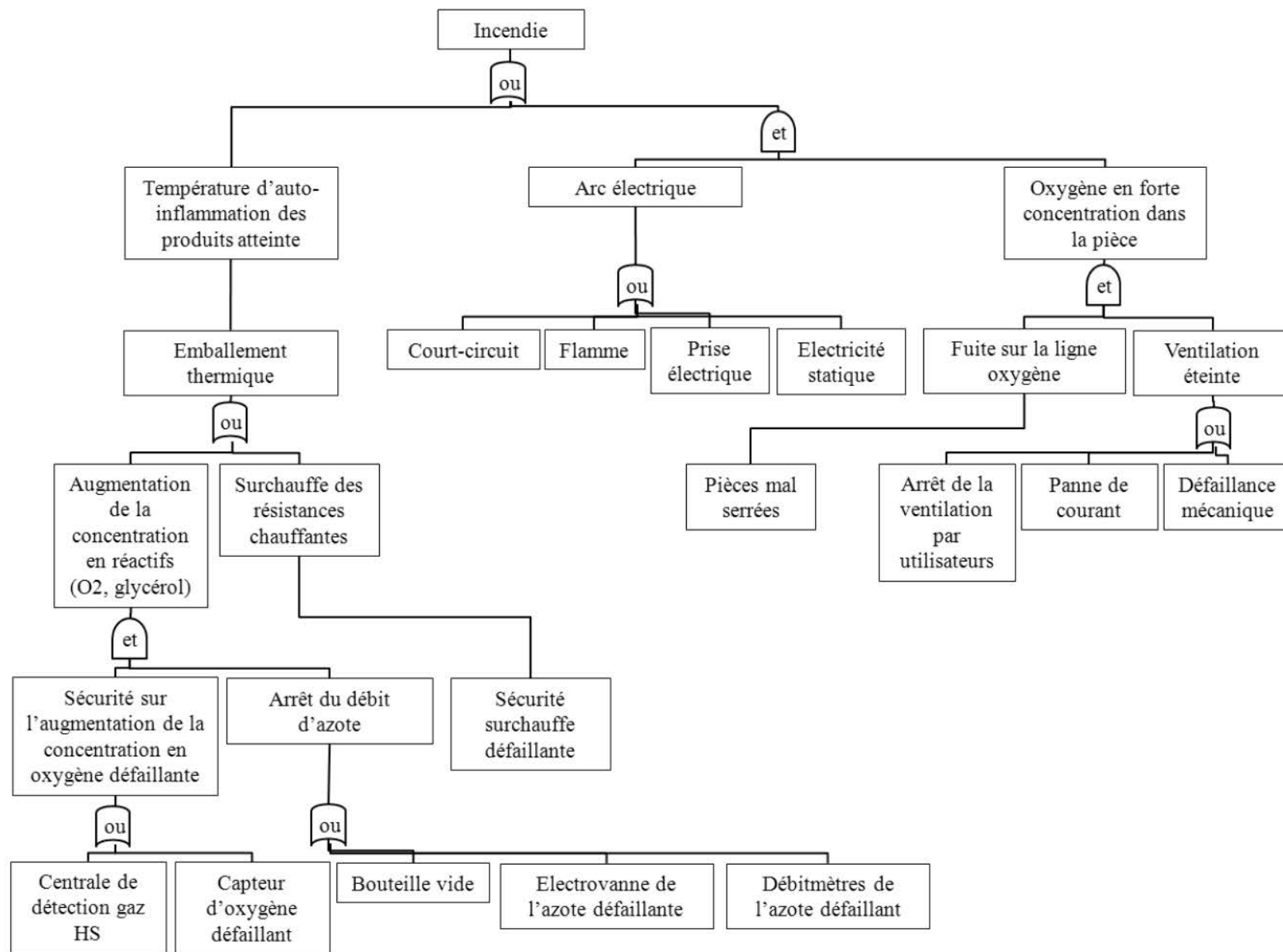
### Logigramme du fonctionnement des débitmètres (1)

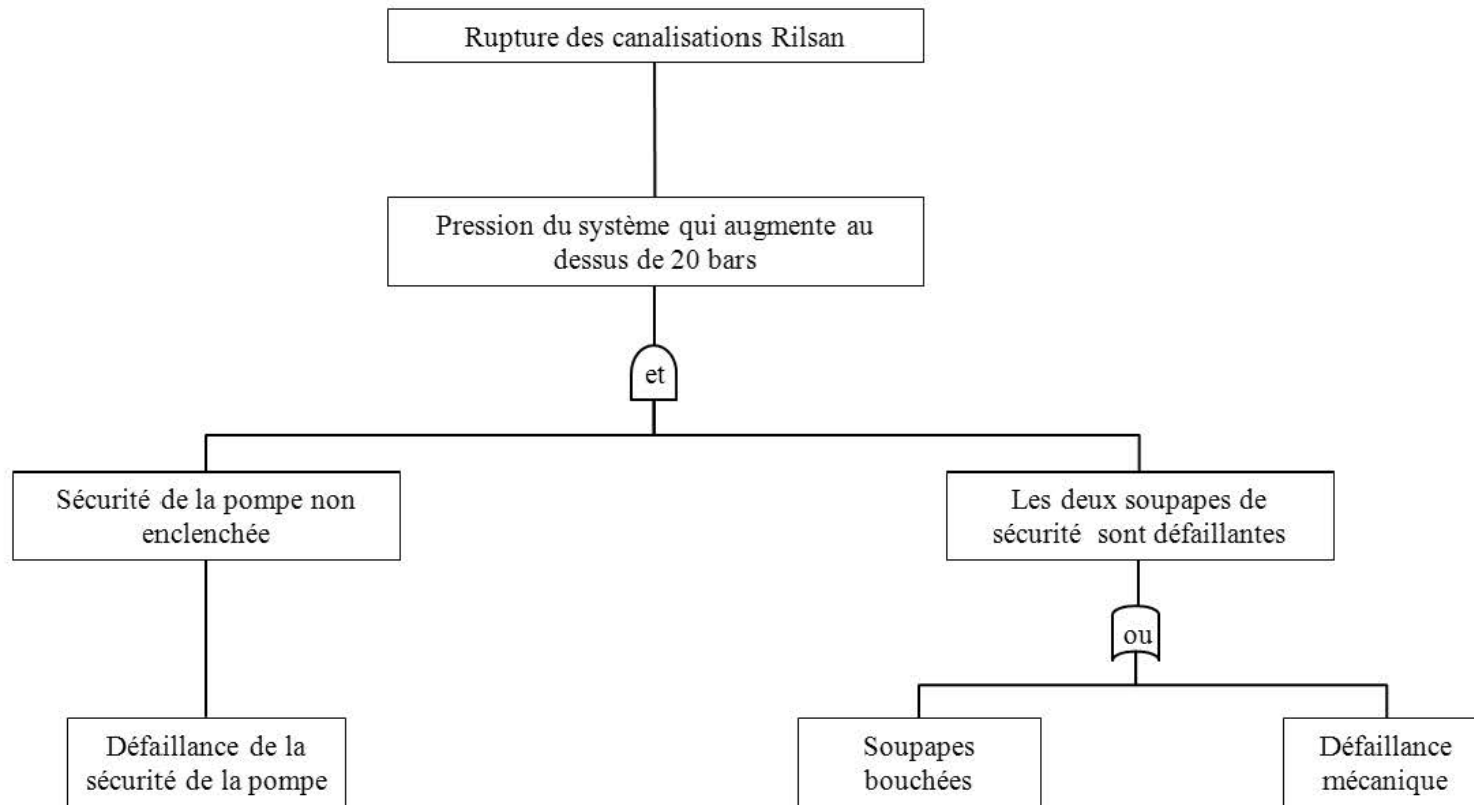


### Logigramme du fonctionnement des débitmètres (2)







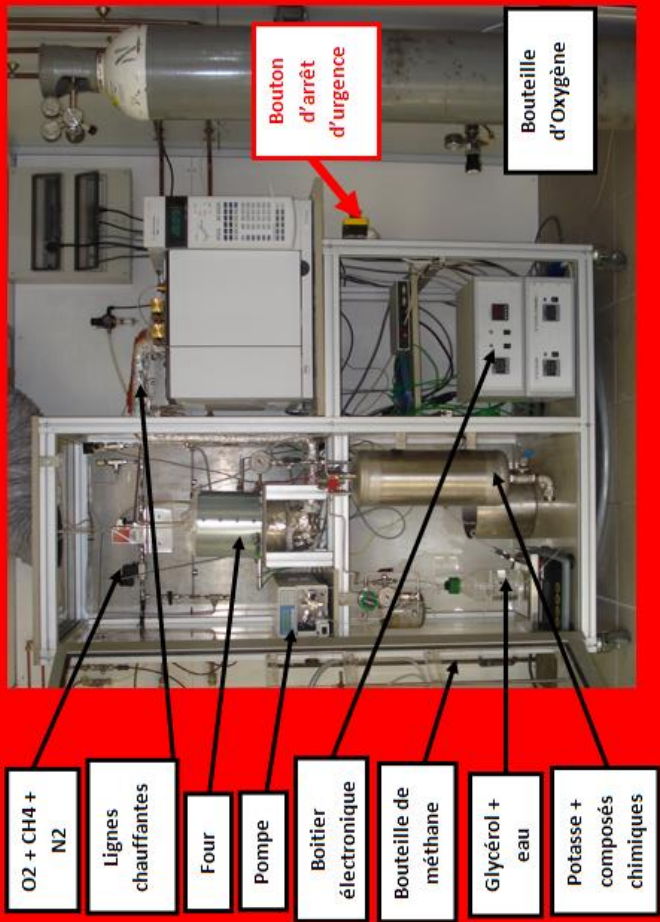


## FICHE DE SÉCURITÉ DU PILOTE



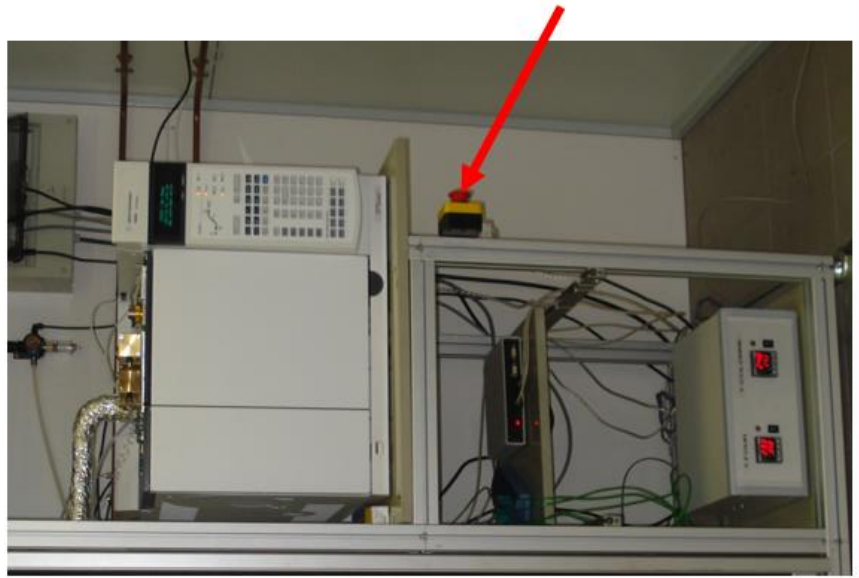
### Déshydratation du glycérol en acroléine

<b>Bâtiment</b>	A'	<b>Étage</b>	0	<b>Salle</b>	Labo RDC L3	<b>Groupe</b>	SOLEO	<b>Tel</b>	2 50 42
-----------------	----	--------------	---	--------------	-------------	---------------	-------	------------	---------



## PROCÉDURE D'ARRÊT D'URGENCE

➤ Appuyer sur le bouton d'arrêt d'urgence



# Annexe 3 : Préparation des échantillons pour la HPLC

Au préalable, avant de réaliser un échantillon pour la HPLC, il faut préparer une solution de 2,4 DNPH qui sera utilisable pendant une quinzaine de jour.

Préparation d'une solution de 2,4 DNPH :

Dans un bécher :

- Peser 0,4 g de DNPH,
- Mettre un agitateur magnétique,
- Ajouter 2 mL d'acide sulfurique,
- Ajouter 3 mL d'eau ultra pure,
- Lorsque la 2,4 DNPH est entièrement dissoute, ajouter au réactif encore chaud 10 mL d'éthanol.

Préparation d'un échantillon pour la HPLC :

Dans une fiole jaugée de 500 mL :

- Verser le contenu d'un piège,
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Dans une fiole jaugée de 25 mL :

- Verser de l'acétonitrile au  $\frac{3}{4}$ ,
- Ajouter 500  $\mu$ L de la solution à analyser,
- Ajouter 500  $\mu$ L de la solution de 2,4 DNPH,
- Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'acétonitrile,
- Prendre un vial neuf et y insérer l'échantillon ainsi préparé et filtré.







Laboratoire Réaction et Génie des Procédés  
UMR 7274 CNRS - Université de Lorraine  
1 rue Grandville, B.P. 20451  
54001 Nancy Cedex

**Titre : Etude de la formation d'acroléine par déshydratation catalytique en phase gazeuse du glycérol issu de végétaux : mécanisme réactionnel et modélisation de la désactivation du catalyseur**

**Résumé** : La déshydratation du glycérol en acroléine en phase gazeuse sur catalyseur solide a été étudiée pour comprendre la formation des sous-produits, déterminer un mécanisme réactionnel et expliquer la désactivation du catalyseur. Les expériences ont été réalisées dans un réacteur isotherme à lit fixe sous différentes conditions opératoires. Pour déterminer les chemins réactionnels de la réaction, de nombreux sous-produits ont été passés séparément sur le catalyseur. Une chromatographie gazeuse en ligne, en continu et originale a été utilisée pour analyser tous les produits de la réaction simultanément. Deux produits ont été quantifiés par chromatographie liquide et de nouveaux composés ont été identifiés par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Un mécanisme réactionnel a été proposé. Pour comprendre la désactivation du catalyseur, les produits responsables du dépôt carboné ont été identifiés et la chute de la conversion du glycérol au cours du temps a été modélisée.

**Mots clés** : Acroléine, Catalyse, Désactivation, Déshydratation du glycérol, Phase gazeuse, Mécanisme réactionnel.

---

**Title: Study of acrolein formation by catalytic dehydration in gas phase of glycerol derived from vegetables: reaction mechanism and modelling of catalyst deactivation**

**Abstract**: Glycerol dehydration to form acrolein in gas phase over a solid acid catalyst was studied to understand by-products formation, to determine a detailed mechanism and to explain the deactivation process. Experiments were run in an isothermal fixed bed reactor under different operating conditions. To understand the multiple pathways of the glycerol dehydration mechanism, many by-products of the reaction were passed separately over the catalyst. An original multivalve on-line gas chromatography was used to analyze the whole reaction products continuously and simultaneously. Two products were quantified by high performance liquid chromatography, and the unknown products were identified by gas chromatography–mass spectrometry. A detailed reaction mechanism was then proposed. In order to understand the deactivation process, compounds responsible of carbon deposit were identified and the glycerol conversion fall during an experiment was modelled.

**Keywords**: Acrolein, Catalysis, Deactivation, Gas phase, Glycerol Dehydration, Reaction mechanism.