



**HAL**  
open science

# Étude expérimentale et théorique de la transestérification des huiles végétales par catalyse hétérogène : approche multi-étagée du procédé de synthèse du biodiesel

Florent Allain

## ► To cite this version:

Florent Allain. Étude expérimentale et théorique de la transestérification des huiles végétales par catalyse hétérogène : approche multi-étagée du procédé de synthèse du biodiesel. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0213 . tel-01751190

**HAL Id: tel-01751190**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751190v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

**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>



UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE



## THÈSE DE DOCTORAT

---

# Étude expérimentale et théorique de la transestérification des huiles végétales par catalyse hétérogène : approche multi-étagée du procédé de synthèse du biodiesel

---

Présentée et soutenue publiquement le 12 Décembre 2014 à Nancy  
pour l'obtention du

### Doctorat de l'Université de Lorraine

(spécialité Génie des Procédés et des Produits)

par

Florent ALLAIN

**Directeur de thèse :** Laurent FALK

**Codirecteur de thèse :** Jean-François PORTHA

Rapporteurs	Anne-Marie BILLET	Professeur à l'Université de Toulouse 3
	Pascal FONGARLAND	Professeur à l'Université de Lyon 1
Examineurs	Jean-François JOLY	Directeur Expert à l'IFP Energies Nouvelles
	Eric SCHAER	Professeur à l'Université de Lorraine
	Jean-François PORTHA	Maître de Conférences à l'Université de Lorraine
	Laurent FALK	Directeur de Recherches à l'Université de Lorraine
Invités	Lucie CONIGLIO-JAUBERT	Maître de Conférences à l'Université de Lorraine
	Aurélié DANDEU	Ingénieur de Recherche à l'IFP Energies Nouvelles
	Vincent COUPARD	Chef de Projet à l'IFP Energies Nouvelles



---

## Remerciements

Le travail présenté ici a été réalisé entre octobre 2011 et décembre 2014 au sein du Laboratoire Réaction et Génie des Procédés (LRGP) à Nancy, et financé par le ministère de l'éducation supérieure et de la recherche.

Je commence tout naturellement par remercier mon directeur de thèse Laurent Falk et mon codirecteur Jean-François Portha, pour leur présence, leurs nombreux conseils, leur soutien moral et pour leur encadrement général d'une grande qualité tout au long de ces trois années. Je tiens à les remercier particulièrement pour m'avoir fait confiance et pour m'avoir donné l'opportunité de mener à bien ce travail.

Je remercie tout particulièrement Aurélie Dandeu et Vincent Coupard de l'IFPEN pour leur implication dans le projet, leur aide à la réflexion et à la rédaction, leur accueil au sein des locaux de l'IFPEN de Solaize et pour m'avoir donné l'opportunité d'y présenter mes résultats.

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail, en particulier les rapporteurs Anne-Marie Billet et Pascal Fongarland, le président du jury Éric Schaer ainsi que Jean-François Joly. Je remercie Lucie Coniglio-Jaubert pour avoir elle aussi accepté d'évaluer mon travail, mais également pour son aide en ce qui concerne la partie analyse du travail présenté ici et la mise à disposition du matériel chromatographique.

Un immense merci à Émilien Girot pour son aide sur la partie expérimentale, l'entretien du pilote, les manipulations et l'analyse, mais aussi pour sa bonne humeur à toute épreuve malgré toutes les difficultés rencontrées. J'en profite également pour remercier tout le service technique du LRGP, le service électronique ainsi que l'atelier pour leur aide cruciale. Je souhaite également adresser grand merci à l'ensemble de l'équipe PRISM du LRGP.

Au sein du laboratoire je voudrais également remercier mes collègues de bureau, Mamadou, Sisi et Sofiane pour la bonne humeur qu'ils y faisaient régner. De l'entre-aide sérieuse aux éclats de rires, ils ont été d'un grand soutien au cours de ces 3 années. Merci également à Florent pour son aide. Un grand merci à Romain pour m'avoir un peu donné l'envie de me lancer dans cette thèse, et pour sa présence, ses conseils et ses coups de gueule. Merci également à Lucie et Eugénie, pour leur joie de vivre, tous les bons moments et leur soutien moral.

Enfin je souhaiterais remercier chaleureusement toute ma famille, mes parents, ma sœur, pour m'avoir soutenu au cours de ces années, et pour m'avoir poussé à me dépasser depuis le début. Je désire également adresser un immense merci à Sophie, pour m'avoir soutenu et encouragé jusqu'au bout malgré la distance.

Pour terminer, je remercie de façon générale l'ensemble des personnes qui ont pu contribuer à ce travail, de quelque façon que ce soit, me permettant de vivre ces trois années inoubliables.

F.A.



---

# TABLE DES MATIÈRES

<b>Table des matières</b>	<b>iii</b>
<b>Table des figures</b>	<b>vii</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>xiii</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1 Contexte	1
2 Objectifs de l'étude	4
<b>1 Étude bibliographique du déplacement d'équilibre par étagement de réactifs et de la synthèse de biodiesel</b>	<b>7</b>
1 Méthodes de déplacement d'équilibres thermodynamiques	7
1.1 Étagement et distribution sélective d'un ou plusieurs réactifs le long du réacteur	7
1.2 Conclusion sur l'amélioration des performances d'une réaction chimique limitée cinétiquement ou thermodynamiquement par l'étagement d'un réactif	18
2 Production du biodiesel	19
2.1 Synthèse par transestérification	22
2.2 Cinétiques de réaction et limitations physico-chimiques	28
2.3 Normes et standards de contrôle du biodiesel	29
2.4 Valorisation du co-produit de synthèse : le glycérol	30
3 Thermodynamique du biodiesel	30
4 Le procédé <i>Esterfip-H</i>	32
4.1 Présentation du procédé	32
4.2 Étude du catalyseur et études antérieures de la cinétique de réaction	36
5 Pistes d'amélioration du procédé <i>Esterfip-H</i>	37
<b>2 Études préliminaires et démonstration de concepts</b>	<b>39</b>
1 Etude de l'étagement en réactif sur une série de deux réacteurs parfaitement agités	40
1.1 Présentation du problème des alimentations étagées et des modèles considérés, définitions	40
1.2 Mise en équation du problème	44

1.3	Résolution analytique des équations pour une réaction équilibrée d'ordre 2 avec coefficients stœchiométriques égaux à 1 . . . . .	49
1.4	Étude de l'influence des différents paramètres sur le système . . . . .	52
1.5	Conclusions sur l'étagement de l'espèce B . . . . .	70
2	Etude de l'impact de la séparation du glycérol et du nombre d'étages de réaction-séparation sur réaction de transestérification d'huiles végétales . . . . .	70
2.1	Présentation du système et du modèle d'étude de la séparation . . . . .	70
2.2	Étude de l'impact de la séparation sur les performances et la consommation énergétique. . . . .	75
3	Conclusion de l'étude préliminaire . . . . .	82
<b>3</b>	<b>Présentation du pilote, de la méthode d'analyse et du plan d'expérience</b>	<b>85</b>
1	Présentation du pilote développé au LRGP . . . . .	86
1.1	Intérêts et avantages du pilote . . . . .	86
1.2	Présentation du fonctionnement du pilote . . . . .	86
1.3	Manipulations et sécurité . . . . .	90
1.4	Problèmes rencontrés . . . . .	91
1.5	Séchage du catalyseur . . . . .	91
2	Présentation du pilote <i>IFPen</i> . . . . .	92
3	Procédure de séparation et d'analyse chromatographique des échantillons . . . . .	93
3.1	Séparation du méthanol . . . . .	93
3.2	Analyse chromatographique des teneurs en glycérides et glycérol libre de la phase grasse . . . . .	94
3.3	Interprétation et exploitation des résultats chromatographiques . . . . .	98
3.4	Présentation d'un chromatogramme type et méthode d'intégration . . . . .	98
3.5	Analyse de l'huile utilisée dans la charge . . . . .	100
3.6	Analyse de l'ester méthylique d'huile de colza utilisé pour le rinçage du pilote . . . . .	100
4	Obtention du plan d'expérience . . . . .	103
5	Conclusion . . . . .	105
<b>4</b>	<b>Modélisation</b>	<b>107</b>
1	Modélisation des réacteurs . . . . .	108
1.1	Modèle pseudo-homogène . . . . .	108
1.2	Modèle hétérogène . . . . .	109
1.3	Détermination des propriétés des espèces et du fluide réactionnel . . . . .	118
2	Modélisation du pilote expérimental en régime transitoire . . . . .	123
2.1	Modélisation de la tuyauterie du pilote . . . . .	124
2.2	Modélisation du mélangeur . . . . .	124
2.3	Modélisation d'un réacteur remplis de SiC . . . . .	125
3	Modèle thermodynamique . . . . .	125
3.1	Calcul des coefficients d'activité par la méthode UNIFAC-LLE . . . . .	125
3.2	Flash liquide-liquide-vapeur en résolution $\varphi - \varphi$ . . . . .	127
3.3	Coefficients d'interactions binaires et diagrammes ternaire entre méthanol, oléate de méthyle et glycérol . . . . .	133
3.4	Calcul des capacités calorifiques . . . . .	136
4	Modélisation du procédé . . . . .	136
4.1	Présentation du procédé <i>Esterfip-H</i> tel que simulé sous Matlab . . . . .	137



4.2	Description des calculs de puissance libérée et consommée . . . . .	138
4.3	Détail de la simulation du procédé avec séparation et boucle de recyclage . . . . .	140
5	Conclusion . . . . .	143
<b>5</b>	<b>Présentation et exploitation des résultats expérimentaux . . . . .</b>	<b>145</b>
1	Détermination des teneurs en glycérides par chromatographie en phase gazeuse . . . . .	145
1.1	Résultats bruts : teneurs en glycérides, ester et glycérol de la phase huile et bilans matières expérimentaux . . . . .	146
1.2	Détermination des erreurs expérimentales à l'aides des expériences répétées . . . . .	148
1.3	Stabilité et répétabilité des expériences . . . . .	151
1.4	Problèmes rencontrés lors de l'analyse chromatographique . . . . .	151
2	Influence des paramètres sur le rendement en ester, les conversions en trioléine et glycérol lié et la distribution des produits de réaction . . . . .	151
2.1	Influence de la température . . . . .	152
2.2	Influence du temps de passage . . . . .	155
2.3	Influence du ratio molaire méthanol/huile d'entrée . . . . .	157
2.4	Influence du diamètre du catalyseur . . . . .	159
2.5	Validation de l'hypothèse d'absence de limitations au transfert de matière dans le cas $\bar{d}_p = 375 \mu\text{m}$ . . . . .	161
2.6	Résultats expérimentaux obtenus par l' <i>IFPen</i> avant la thèse . . . . .	162
3	Détermination de la cinétique thermique liée à l'activité des parois du pilote . . . . .	162
4	Détermination de la cinétique hétérogène de transestérification de la trioléine par le méthanol sur un catalyseur solide $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . . . . .	163
4.1	Description des cinétiques considérées pour la transestérification de la trioléine . . . . .	163
4.2	Paramétrisation du système pour la régression des constantes cinétiques . . . . .	166
4.3	Régression des constantes cinétiques sur le modèle pseudo-homogène . . . . .	166
4.4	Conclusion sur la détermination de la cinétique de réaction . . . . .	174
5	Utilisation du modèle hétérogène pour la détermination des coefficients de diffusion . . . . .	175
5.1	Optimisation des coefficients de diffusion des espèces. . . . .	176
5.2	Analyse des résultats expérimentaux en régime transitoire à faible diamètre de catalyseur . . . . .	178
5.3	Analyse des résultats en régime permanent à diamètre de catalyseur élevé et soumis à la diffusion . . . . .	183
6	Conclusion . . . . .	187
<b>6</b>	<b>Étude de configuration du procédé de transestérification hétérogène d'huiles végétales par le méthanol . . . . .</b>	<b>189</b>
1	Application des principes d'étagement à la transestérification de la trioléine . . . . .	189
1.1	Étude de l'impact de l'étagement de réactif sur le système non limité par la diffusion . . . . .	191
1.2	Étude de l'impact de l'étagement de réactif sur le système limité par la diffusion . . . . .	196
1.3	Influence de la charge d'huile et de sa teneur en ester . . . . .	200
1.4	Conclusion sur l'étagement de réactif dans le cas de la transestérification en catalyse hétérogène de la trioléine par le méthanol . . . . .	202

2	Simulation du procédé <i>Esterfip-H</i> dans sa forme actuelle . . . . .	203
2.1	Étude des profils de compositions molaires dans la phase liquide et la phase solide . . . . .	208
2.2	Étude des profils de vitesses de réaction . . . . .	209
2.3	Étude des consommations énergétiques du procédé . . . . .	211
2.4	Perspective quant à l'étagement d'un des réactifs . . . . .	212
3	Analyse de l'exergie à fournir au procédé en fonction du nombre d'étages de réaction-séparation . . . . .	213
4	Optimisation du procédé sur plusieurs étages de réaction-séparation . . . . .	215
4.1	Optimisation du procédé sans boucle de recyclage . . . . .	215
4.2	Mise en place du recyclage de méthanol sur les cas optimisés . . . . .	222
5	Analyse des limites du modèle . . . . .	223
6	Conclusions . . . . .	224
	<b>Conclusions et perspectives</b> . . . . .	<b>227</b>
1	Résumé des résultats obtenus . . . . .	227
2	Conclusions . . . . .	229
3	Perspectives . . . . .	230
	<b>Annexes</b> . . . . .	<b>233</b>
A	<b>Compléments à la démonstration de concept d'étagement de réactif</b> . . . . .	<b>235</b>
B	<b>Procédures d'arrêt et de démarrage pour les manipulations</b> . . . . .	<b>239</b>
C	<b>Calcul des compositions molaires dans le mélange à partir des résultats expérimentaux</b> . . . . .	<b>243</b>
D	<b>Compléments du modèle thermodynamique</b> . . . . .	<b>249</b>
E	<b>Résultats expérimentaux complémentaires</b> . . . . .	<b>253</b>
F	<b>Résultats des cas optimisés après mise en place du recyclage du méthanol</b> . . . . .	<b>261</b>
G	<b>Analyse de sensibilité du modèle de procédé à des variations de température, ratio molaire et coefficient de diffusion de la trioléine</b> . . . . .	<b>265</b>
	Nomenclature & abréviations . . . . .	267
	<b>Références</b> . . . . .	<b>273</b>
	<b>Résumé</b> . . . . .	<b>281</b>
	<b>Summary</b> . . . . .	<b>282</b>

---

## TABLE DES FIGURES

1	Consommation en biocarburant dans l'union européenne. . . . .	4
2	Schéma explicatif de la démarche et de la thèse. . . . .	6
1.1	Types de réacteurs cross-flow et membranaire. . . . .	10
1.2	Profils de compositions et de débits molaires dans un réacteur membranaire contrôlé. . . . .	11
1.3	Comparaison entre un réacteur piston et un réacteur membranaire pour l'oxydation de l'éthane. . . . .	13
1.4	Agencement du système de réacteurs utilisé pour les simulations par Hamel et al. [40]. . . . .	14
1.5	Comparaison des sélectivités en $C_2H_4$ dans le cas de l'étagement sur des réacteurs membranaire pour l'oxydation d'alcane courts. . . . .	14
1.6	Comparaison du rendement en P en fonction du temps de passage adimensionnel $\sigma_i$ et du nombre d'alimentations N. . . . .	16
1.7	Comparaison des performances entre réacteur à alimentation unique et réacteur membranaire pour des réaction irréversibles parallèles et consécutives favorables. . . . .	18
1.8	Comparaison des performances entre réacteur à alimentation unique et réacteur membranaire pour des réaction équilibrées parallèles et favorables. . . . .	19
1.9	Résumé du procédé de transestérification. . . . .	23
1.10	Distribution de l'utilisation du glycérol dans les différentes industries. . . . .	31
1.11	Diagrammes d'équilibre liquide-liquide du ternaire méthanol-glycérol-oléate de méthyle (a) 333.15 K, (b) 403.15 K, (c) 473.15 K [12]. Points noirs : expérience, traits pleins : simulations GC-PPC-SAFT. . . . .	32
1.12	Principe de fonctionnement simplifié du procédé <i>Esterfip-H</i> . . . . .	33
1.13	Flow-sheet simplifié du procédé <i>Esterfip-H</i> . . . . .	34
1.14	Intégration thermique de l'étape de séparation du méthanol. . . . .	35
1.15	Flow-sheet simplifié du procédé <i>Esterfip-H</i> avec séparation membranaire. Perméat non conforme aux normes. . . . .	36
1.16	Flow-sheet simplifié du procédé <i>Esterfip-H</i> avec séparation membranaire. Perméat conforme aux normes. . . . .	36
2.1	Système d'étude de deux réacteurs en série avec alimentation étagée en réactif B. . . . .	41
2.2	Influence du nombre de Damköhler de la réaction directe $Da^{(1)}$ sur la conversion en espèce A en sortie d'un RPA. . . . .	54

2.3	Influence de la constante d'équilibre $K_{eq}$ sur la conversion à l'équilibre en espèce.	55
2.4	Influence de la concentration $C_{A0}$ d'entrée dans le système en espèce A sur la conversion en espèce A à l'équilibre.	56
2.5	Influence de la concentration $C_{A0}$ d'entrée dans le système en espèce A sur la conversion en espèce A en sortie de RPA.	58
2.6	Influence du ratio de débits volumiques $R$ sur la conversion en espèce A à l'équilibre thermodynamique.	59
2.7	Influence du ratio de débits volumiques $R$ sur la conversion en espèce A en sortie de réacteur pour différents nombre de Damköhler et pour les différentes stœchiométries.	59
2.8	Influence du ratio molaire d'entrée $M$ sur la conversion en espèce A à l'équilibre thermodynamique.	60
2.9	Conversion en espèce A en fonction de l'étagement pour différentes valeurs de $R$ et différentes stœchiométries en sortie du deuxième RPA.	62
2.10	Quotients de réaction en fonction de l'étagement pour différentes valeurs de $R$ .	63
2.11	Conversion en espèce A en sortie du deuxième RPA, $X_A$ , en fonction de $\alpha$ , et de la constante de $K_{eq}$ .	65
2.12	Conversion en espèce A en sortie du deuxième RPA, $X_A$ , en fonction de $\alpha$ , et $R$ .	66
2.13	Valeur minimale $R_{min}$ du ratio volumique d'alimentation nécessaire pour l'obtention d'un optimum en conversion en A.	66
2.14	Conversion en espèce A, $X_A$ , en fonction de $\alpha$ , et de $Da^{(1)}$ .	67
2.15	Conversion en espèce A, $X_A$ , en fonction de $\alpha$ et de $C_{A0}$ .	68
2.16	Conversion en espèce A, $X_A$ , en fonction de $\alpha$ et de $M$ .	69
2.17	Étage de réaction/séparation considéré dans l'étude de l'impact de la séparation du glycérol.	72
2.18	Étage final ou unique de réaction/séparation considéré dans l'étude de l'impact de la séparation du glycérol.	74
2.19	Formule développée de la trioléine.	75
2.20	Formule développée de l'oléate de méthyle.	75
2.21	Conversion en glycérol lié, $X_{G,lié}$ , en sortie de l'étage N d'un procédé en fonction de $M$ .	80
2.22	Exergie cumulée par étage d'un procédé en fonction de $M$ .	81
2.23	Conversion en glycérol lié, $X_{G,lié}$ , en sortie de l'étage N d'un procédé en fonction de $M$ avec $K_{eq,3} = 1$ .	82
3.1	PFD du pilote développé au LRGP.	87
3.2	Photographie du pilote dans sa globalité.	88
3.3	Photographie rapprochée du bloc d'alimentation du pilote.	89
3.4	Intérieur du four du pilote.	89
3.5	Interface Labview de contrôle de l'unité pilote de transestérification de trioléine du LRGP.	90
3.6	Droite d'étalonnage du débitmètre de méthanol.	91
3.7	Teneur en eau du débit de méthanol en sortie de pilote lors de la déshydratation du catalyseur.	92
3.8	Schéma du réacteur catalytique de l'unité pilote de l'IFPen.	92
3.9	Profil de température dans le four au cours de l'analyse chromatographique.	95
3.10	Droites d'étalonnage du ratio des masses en fonction du ratio d'aire pour chaque espèce.	96

3.11	Chromatogramme type de la phase huile. . . . .	99
3.12	Chromatogramme de l'huile utilisée en entrée du pilote. . . . .	101
3.13	Chromatogramme de l'ester méthylique d'huile de colza. . . . .	102
4.1	Schéma de réacteur catalytique à lit fixe. . . . .	109
4.2	Grain de catalyseur. . . . .	112
4.3	Schéma de discrétisation de la phase fluide pour la méthode des volumes finis. . . . .	113
4.4	Schéma de discrétisation du lit catalytique pour la méthode des volumes finis. . . . .	115
4.5	Influence du $Sc$ sur la relation entre $Pe_m$ et $Pe_A$ . . . . .	122
4.6	Pilote simulé par le modèle hétérogène. . . . .	124
4.7	Algorithme de résolution du flash liquide-liquide-vapeur développé sous Matlab. . . . .	128
4.8	Équilibre liquide-vapeur à la température de bulle entre méthanol et glycérol, équation PR. . . . .	134
4.9	Diagrammes d'équilibre liquide-liquide, équation PR. . . . .	135
4.10	Schéma détaillé du premier étage de réaction-séparation tel que simulé sous Matlab. En bleu, les flux composés majoritairement de méthanol. . . . .	137
4.11	Algorithme de résolution du procédé de transestérification de la trioléine développé sous Matlab. . . . .	141
5.1	Compositions massiques dans l'huile en fonction de $T$ . Premier test de température. . . . .	153
5.2	Compositions molaires globales en fonction de $T$ . Premier test de température. . . . .	153
5.3	Conversions et rendement en fonction de $T$ . Premier test de température. . . . .	153
5.4	Compositions massiques dans l'huile en fonction de $T$ . Deuxième test de température. . . . .	154
5.5	Compositions molaires globales en fonction de $T$ . Deuxième test de température. . . . .	154
5.6	Conversions et rendement en fonction de $T$ . Deuxième test de température. . . . .	154
5.7	Compositions massiques dans l'huile en fonction de $\tau_g$ . . . . .	156
5.8	Compositions molaires globales en fonction de $\tau_g$ . . . . .	156
5.9	Conversions et rendement en fonction de $\tau_g$ . . . . .	156
5.10	Compositions massiques dans l'huile en fonction de $M$ . . . . .	158
5.11	Compositions molaires globales en fonction de $M$ . . . . .	158
5.12	Conversions et rendement en fonction de $M$ . . . . .	158
5.13	Compositions massiques dans l'huile en fonction de $d_p$ . . . . .	159
5.14	Conversions et rendement en fonction de $d_p$ . . . . .	159
5.15	Comparaison des modèles pseudo-homogène et hétérogène. $M = 9$ . . . . .	162
5.16	Comparaison des modèles pseudo-homogène et hétérogène. $M = 20$ . . . . .	162
5.17	Évolution des compositions molaires globales en fonction de $T$ , modélisation par les modèles globaux. Premier set de température. . . . .	168
5.18	Évolution des compositions molaires globales en fonction de $T$ , modélisation par les modèles globaux. Deuxième set de température . . . . .	168
5.19	Évolution des compositions molaires globales en fonction de $\tau$ , modélisation par les modèles globaux. . . . .	169
5.20	Évolution des compositions molaires globales en fonction de $M$ , modélisation par les modèles globaux. . . . .	169
5.21	Évolution des compositions molaires globales en fonction de $T$ , modélisation par le modèle détaillé sans adsorption. Premier set de température. . . . .	171
5.22	Évolution des compositions molaires globales en fonction de $T$ , modélisation par le modèle détaillé sans adsorption. Deuxième set de température. . . . .	171

5.23	Évolution des compositions molaires globales en fonction de $\tau_g$ , modélisation par le modèle détaillé sans adsorption. . . . .	172
5.24	Évolution des compositions molaires globales en fonction de $M$ , modélisation par le modèle détaillé sans adsorption. . . . .	172
5.25	Corrélation entre résultats expérimentaux et modélisation à l'aide des constantes cinétiques déterminées et tableau 5.10 pour la loi de vitesse 5.13. . . . .	175
5.26	Comparaison du régime transitoire expérimental et calculé pour différentes valeurs de la température. . . . .	179
5.27	Comparaison du régime transitoire expérimental et calculé pour différentes valeurs du temps de passage global. . . . .	181
5.28	Comparaison du régime transitoire expérimental et calculé pour différentes valeurs du ratio molaire d'alimentation. . . . .	182
5.29	Évolution des compositions massique en sortie du pilote <i>IFPen</i> en fonction de la température. . . . .	183
5.30	Évolution des compositions massique en sortie du pilote <i>IFPen</i> en fonction de la VVH de l'huile. . . . .	184
5.31	Évolution des compositions massique en sortie du pilote <i>IFPen</i> en fonction du ratio molaire d'entrée. . . . .	184
6.1	Conversions et rendement en fonction de l'étagement en méthanol, dans le cas où la diffusion n'est pas limitante. Conditions 1. . . . .	193
6.2	Conversions et rendement en fonction de l'étagement en méthanol, dans le cas où la diffusion n'est pas limitante. Conditions 2. . . . .	193
6.3	Conversions et rendement en fonction de l'étagement en huile, dans le cas où la diffusion n'est pas limitante. Conditions 1. . . . .	194
6.4	Conversions et rendement en fonction de l'étagement en huile, dans le cas où la diffusion n'est pas limitante. Conditions 2. . . . .	194
6.5	Ratio entre les quotients de réactions et les constantes d'équilibre en fonction du paramètre d'étagement. . . . .	194
6.6	Vitesses de réactions en fonction du paramètre d'étagement. . . . .	195
6.7	Conversions et rendement en fonction de l'étagement en méthanol, dans le cas où la diffusion est limitante. Conditions 1. . . . .	197
6.8	Conversions et rendement en fonction de l'étagement en méthanol, dans le cas où la diffusion est limitante. Conditions 2. . . . .	197
6.9	Conversions du système étagé global en fonction du paramètre d'étagement en méthanol et du ratio molaire méthanol/trioléine. . . . .	198
6.10	Rendement en ester du système étagé global en fonction du paramètre d'étagement en méthanol et du ratio molaire méthanol/trioléine. . . . .	198
6.11	Conversions et rendement en fonction de l'étagement en huile, dans le cas où la diffusion n'est pas limitante. Conditions 1. . . . .	199
6.12	Conversions et rendement en fonction de l'étagement en huile, dans le cas où la diffusion est limitante. Conditions 2. . . . .	199
6.13	Conversions du système étagé global en fonction du paramètre d'étagement en huile et du ratio molaire méthanol/trioléine. . . . .	200
6.14	Rendement en ester du système étagé global en fonction du paramètre d'étagement en huile et du ratio molaire méthanol/trioléine. . . . .	200
6.15	Conversions du système étagé global en fonction du paramètre d'étagement en méthanol et du ratio molaire méthanol/trioléine. Présence d'ester en entrée. . . .	201

6.16	Rendement en ester du système étagé global en fonction du paramètre d'étagement en méthanol et du ratio molaire méthanol/trioléine. Présence d'ester en entrée. . . . .	201
6.17	Conversions du système étagé global en fonction du paramètre d'étagement en huile et du ratio molaire méthanol/trioléine. Présence d'ester en entrée. . . . .	202
6.18	Rendement en ester du système étagé global en fonction du paramètre d'étagement en huile et du ratio molaire méthanol/trioléine. Présence d'ester en entrée. . . . .	202
6.19	Diagrammes ternaires en composition massique à pression de bulle pour différentes températures pour le système méthanol-oléate de méthyle-glycérol - Illustration de l'étape de séparation . . . . .	204
6.20	PFD du premier étage de l'unité de production de biodiesel modélisée sous Matlab dans les conditions opératoires du procédé industriel. . . . .	206
6.21	PFD du deuxième étage de l'unité de production de biodiesel modélisée sous Matlab dans les conditions opératoires du procédé industriel. . . . .	207
6.22	Profils des compositions molaires dans le mélange liquide le long des deux réacteurs dans la simulation du procédé industriel. . . . .	208
6.23	Profils des fractions molaire globales $z_i$ dans le solide dans le deuxième réacteur. . . . .	209
6.24	Profils des fractions molaire globales $z_i$ dans le solide dans le deuxième réacteur. . . . .	210
6.25	Profils vitesses de réaction le solide dans le premier réacteur. . . . .	210
6.26	Profils des vitesses de réaction dans le solide dans le deuxième réacteur. . . . .	211
6.27	Exergie, $Ex$ (MW), cumulée par étage d'un procédé composé de 5 étages de réaction-séparation en fonction du ratio molaire d'alimentation $M$ . . . . .	213
6.28	Évolution des conversions en (a) trioléine et (b) glycérol lié en fonction du nombre d'étage et du ratio molaire d'entrée. . . . .	214
6.29	Évolution du rendement en ester en fonction du nombre d'étage et du ratio molaire d'entrée. . . . .	214
6.30	Front de Pareto de l'optimisation sur un seul étage de réaction-séparation. . . . .	216
6.31	PFD du procédé à un étage de réaction séparation optimisé. . . . .	218
6.32	Front de Pareto de l'optimisation sur deux étages de réaction-séparation. . . . .	219
6.33	PFD du premier étage de l'unité de production de biodiesel à deux étages optimisée. . . . .	220
6.34	PFD du deuxième étage de l'unité de production de biodiesel à deux étages optimisée. . . . .	221
6.35	Front de Pareto de l'optimisation sur trois étages de réaction-séparation. . . . .	222
7.1	Flow-sheet simplifié d'un procédé de transestérification utilisant l'étagement des triglycérides et la séparation des glycérides. . . . .	231
7.2	Flow-sheet simplifié d'un procédé de transestérification utilisant la conversion par voie thermique des triglycérides dans le premier réacteur. . . . .	232
D.1	Équilibre liquide-vapeur à la température de bulle entre méthanol et glycérol, équation SRK. . . . .	251
D.2	Diagrammes d'équilibre liquide-liquide, équation SRK. . . . .	252
E.1	Évolution des compositions molaires globales en fonction de $T$ pour le modèle détaillé avec adsorption. Premier set de température. . . . .	255
E.2	Évolution des compositions molaires globales en fonction de $T$ pour le modèle détaillé avec adsorption. Premier set de température. . . . .	256
E.3	Évolution des compositions molaires globales en fonction de $\tau_g$ pour le modèle détaillé avec adsorption. . . . .	256
E.4	Évolution des compositions molaires globales en fonction de $M$ pour le modèle détaillé avec adsorption. Premier set de température. . . . .	257

---

E.5	Affinage du maillage du modèle hétérogène pour le régime transitoire. . . . .	258
F.1	PFD de l'unité de production de biodiesel à un étage optimisée avec mise en place de la boucle de recyclage du méthanol. . . . .	262
F.2	PFD du premier étage de l'unité de production de biodiesel à deux étages optimisée avec mise en place de la boucle de recyclage du méthanol. . . . .	263
F.3	PFD du deuxième étage de l'unité de production de biodiesel à deux étages optimisée avec mise en place de la boucle de recyclage du méthanol. . . . .	264



---

# LISTE DES TABLEAUX

1	Comparaison des émissions d'un B20, et d'un B100 par rapport à un diesel pétrolier.	3
2	Principaux producteurs de biodiesel en Europe en 2013. . . . .	4
1.1	Liste des système étudiés lors de la mise en place d'un étage de réactif. . . .	9
1.2	Résultats pour les réactions consécutives, étude de Van de Vusse and Voettler [86].	10
1.3	Résultats comparatifs entre un réacteur piston et deux réacteurs pistons avec alimentations étagées optimales. . . . .	12
1.4	Propriétés physico-chimiques de différents biodiesels en fonction de l'huile utilisée pour la synthèse. . . . .	21
1.5	Influence des longueurs de chaînes des glycérides et de leur saturation sur les propriétés finales du biodiesel. . . . .	21
1.6	Comparaison des différentes voies de synthèse par transestérification. . . . .	27
1.7	Normes EN 14214 et ASTM D6751. . . . .	29
1.8	Températures d'ébullition des espèces présentes dans le procédé <i>Esterfip-H</i> [19]. .	34
1.9	Caractéristiques du catalyseur utilisé dans le procédé <i>Esterfip-H</i> [43, 72]. . . . .	37
2.1	Paramètres considérés lors de l'étude de l'apparition d'un optimum par étagement ainsi que leur bornes. . . . .	53
2.2	Influence de la concentration de l'espèce A dans son débit pur sur sa conversion en fonction de la stœchiométrie . . . . .	57
2.3	Valeurs en % des conversions maximales en espèce A, $X_A$ , en sortie des deux réacteurs RPAs. . . . .	62
2.4	Valeurs relatives des temps de passages et nombres de Damköhler en sortie de chaque réacteurs RPA. . . . .	63
2.5	Influence (positive : +, négative : -) de la valeur des différents paramètres sur la possibilité d'apparition d'un optimum différent de $\alpha = 1$ en conversion de l'espèce A par étagement de l'espèce B. . . . .	70
2.6	Exemple des teneurs en glycérol lié pour une huile de composition donnée. . . .	71
2.7	Conditions de température et pression utilisé à chaque étage pour la séparation du glycérol. . . . .	73
2.8	Composés utilisés sous Aspen Plus V8.4 pour la simulation. . . . .	73
2.9	Température, pression et débits massiques des entrée et sortie du système pour $M = 27.63$ . . . . .	76

2.10	Températures d'entrée, de sortie, pressions et puissances thermiques des étapes clés du système pour $M = 27.63$ .	76
2.11	Température, pression et débits massiques des entrée et sortie du système pour $M = 9$ .	77
2.12	Températures d'entrée, de sortie, pressions et puissances thermiques des étapes clés du système pour $M = 9$ .	77
2.13	Température, pression et flux massique des entrée et sortie du système pour $M = 4$ .	78
2.14	Températures d'entrée, de sortie, pressions et puissances thermiques des étapes clés du système pour $M = 4$ . Étage 1.	78
2.15	Températures d'entrée, de sortie, pressions et puissances thermiques des étapes clés du système pour $M = 4$ . Étage 2.	78
2.16	Températures d'entrée, de sortie, pressions et puissances thermiques des étapes clés du système pour $M = 4$ . Étage 3.	79
3.1	Dimensions du pilote développé au LRGP et propriétés du catalyseur.	86
3.2	Dimensions caractéristiques du pilote <i>IFPen</i> .	93
3.3	Validation de la méthode d'évaporation du méthanol par TurboVap LV.	94
3.4	Concentrations en $\mu\text{g/mL}$ en espèce pour chaque standard d'étalonnage.	95
3.5	Ratios d'aires Espèce/Étalon $A_i/A_{ET}$ pour les 4 standards.	96
3.6	Domaine de validité de la quantification par chromatographie en phase gaz.	97
3.7	Composition de l'huile de charge du pilote.	100
3.8	Composition de l'ester méthylique d'huile de colza.	100
3.9	Plan d'expérience	104
4.1	Dimension des différentes configurations considérées dans les modèles développés	108
4.2	Volumes molaires des espèces calculés par la méthode additive de Schroeder.	119
4.3	Valeurs de coefficients de diffusion pour une composition type à $T = 185^\circ\text{C}$ .	119
4.4	Masses volumiques des différents constituants de la simulation. T en K.	120
4.5	Viscosité des espèces pures et température de référence.	120
4.6	Température, pression et volume critiques des composés [35, 70].	121
4.7	Exemple de valeurs des nombres de Schmidt dans le modèle du pilote pour une composition donnée.	123
4.8	Nombres de Reynolds, Péclet axial et moléculaire pour différentes conditions expérimentales, à un diamètre de catalyseur de $375 \mu\text{m}$ .	123
4.9	Valeurs des paramètres de volume et d'aires surfaciale de la méthode UNIFAC-LLE pour chaque groupe $k$ [56].	126
4.10	Nombre $v_k^i$ de groupe $k$ pour chaque molécule $i$ dans la méthode UNIFAC-LLE.	126
4.11	Paramètre d'interaction $a_{km}$ entre les groupes $k$ et $m$ pour la méthode UNIFAC-LLE [56].	126
4.12	Valeurs des paramètres d'interactions binaires du système méthanol-oléate de méthyle-glycérol, équation PR.	134
4.13	Valeurs des paramètres a, b, c, et d pour la corrélation de Rihani et Doraiswamy [38].	136
4.14	Modèles développés et leur utilisation.	144
5.1	Compositions massiques de l'huile et compositions molaires globales en sortie du pilote.	147
5.2	Masses moyennes expérimentales et masses théoriques des échantillons en régime permanent prélevés pendant une heure. Masses en g.	149

5.3	Écarts types et erreurs expérimentales, compositions massiques. . . . .	150
5.4	Écarts types et erreurs expérimentales, compositions molaires. . . . .	150
5.5	Valeurs estimées des temps caractéristiques. . . . .	161
5.6	Conversion et trioléine et glycérol lié et rendement en ester pour les réaction Th1 et Th2. . . . .	163
5.7	Valeur des constantes cinétiques, constante d'équilibre et des ordres partiels pour le modèle cinétique de l'équation 5.7, activité égale à la concentration. . . . .	167
5.8	Valeur des constantes cinétiques, de la constante d'équilibre et des constantes d'adsorption pour le modèle cinétique de l'équation 5.9, activité égale à la concentration, EDV : réaction en surface. . . . .	167
5.9	Valeur des constantes cinétiques, de la constante d'équilibre et des constantes d'adsorption pour le modèle cinétique de l'équation 5.12, activité égale à la concentration, EDV : adsorption du méthanol. . . . .	167
5.10	Valeur des constantes cinétiques, et d'équilibre thermodynamique pour l'équation 5.13 sans adsorption, activité égale à la concentration. . . . .	170
5.11	Valeur des constantes cinétiques, d'équilibre thermodynamique et d'adsorption pour l'équation 5.15, cinétique Eley-Rideal où l'EDV est l'adsorption du méthanol, activité égale à la concentration. . . . .	170
5.12	Constante de vitesse évaluées à différentes températures. . . . .	172
5.13	Valeur des coefficients d'activité de chaque espèce dans le mélange global pour une composition arbitraire. . . . .	173
5.14	Valeur des constantes cinétiques, constante d'équilibre et des ordres partiels pour le modèle cinétique de l'équation 5.7, utilisation de l'activité. . . . .	173
5.15	Valeur des constantes cinétiques, de la constante d'équilibre et des constantes d'adsorption pour le modèle cinétique de l'équation 5.9, utilisation de l'activité. . . . .	173
5.16	Valeur des constantes cinétiques, de la constante d'équilibre et des constantes d'adsorption pour le modèle cinétique de l'équation 5.12, utilisation de l'activité. . . . .	173
5.17	Valeur des constantes cinétiques, et d'équilibre thermodynamique pour l'équation 5.13 sans adsorption, utilisation de l'activité. . . . .	174
5.18	Valeurs des paramètres $D_{i,m}\mu_m/T$ pour les différentes espèces après la seconde étape d'optimisation. . . . .	177
5.19	Comparaison entre les valeurs de $D_{i,m}$ à 185 °C obtenues par l'optimisation et la corrélation de Wilke-Chang de mélange. . . . .	177
5.20	Valeurs des temps $t_0$ entre le démarrage et le début des prélèvements. . . . .	178
5.21	Comparaison des temps caractéristiques obtenus numériquement après optimisation de la cinétique et des constantes de diffusion. . . . .	186
5.22	Critères de Weisz et fractions de résistance externe pour différents diamètres de catalyseur. . . . .	186
5.22	Valeurs optimisées de coefficients de diffusion moléculaires en $m^2.s^{-1}$ pour différentes températures et compositions. . . . .	188
6.1	Valeurs des nombres de Damköhler relatifs au méthanol et à la trioléine. . . . .	191
6.2	Caractéristiques d'un réacteur simulé par les modèles pseudo-homogène et hétérogène. . . . .	192
6.3	Composition de l'huile dans la charge du système étagé. . . . .	200
6.4	Conditions de simulation d'une unité Esterfip-H typique. . . . .	203
6.5	Conditions de température et de pression des différents flashes servant à la séparation du glycérol sur le procédé Esterfip-H. . . . .	204

---

6.6	Conversions et rendement par étage et pour le procédé global. . . . .	205
6.7	Valeur numérique des fonctions objectifs $f_1$ et $f_2$ ainsi que des paramètres T et M pour l'optimisation sur un étage de réaction-séparation. Cas de base sur la dernière ligne. . . . .	216
6.8	Valeur numérique des fonctions objectifs $f_1$ et $f_2$ ainsi que des paramètres T et M pour l'optimisation sur deux étages de réaction-séparation. Cas de base sur la dernière ligne. . . . .	219
6.9	Valeur numérique des fonctions objectifs $f_1$ et $f_2$ ainsi que des paramètres T et M pour l'optimisation sur trois étages de réaction-séparation. Cas de base sur la dernière ligne. . . . .	222
6.10	Valeurs des températures et ratios molaires d'entrée de premier réacteur du cas de référence et des cas optimisés du procédé. . . . .	225

---

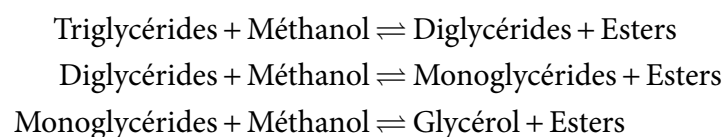
# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## 1 Contexte

De nombreux procédés font intervenir des réactions chimiques réversibles, dont les rendements sont limités, ce qui entraîne l'emploi de techniques supplémentaires. De nombreuses méthodes permettant d'améliorer le rendement et la conversion des réactions réversibles existent, mais les plus classiques sont généralement à l'origine de dépenses importantes : en effet, l'ajout en excès de l'un des réactifs peut être envisagé, tout comme le retrait de l'un des produits. Ces méthodes sont les mises en œuvres les plus simples du principe bien connu de Le Chatelier, qui stipule que « Lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet ». Ainsi, ajouter du réactif déplace la réaction dans le sens la consommation de ce réactif, et retirer du produit la déplace dans le sens de sa production.

Cependant, ces méthodes simples sont souvent coûteuses et énergivores et donc néfastes pour l'environnement. En effet, l'ajout d'un réactif en large excès nécessite une augmentation de la taille des installations et une étape de séparation plus conséquente, avec des risques de rejets plus importants. Le recyclage de réactif en excès, autre méthode généralement employée, implique également un surcoût au niveau des installations.

Un exemple concret de ces problèmes de limitations entraînant un surcoût est le procédé *Esterfip-H* développé par l'*IFPEN*. Ce procédé de synthèse de biodiesel par transestérification des huiles végétales est soumis, de par la catalyse hétérogène et la nature réversible des réactions chimiques, à des limitations physico-chimiques importantes. La conversion des glycérides en esters permet d'abaisser la viscosité du fluide, facilitant son utilisation dans un moteur diesel. Les équations de réaction sont données ci dessous :



Afin d'atteindre une conversion et un rendement les plus élevés possibles, un large excès de méthanol est nécessaire, tout comme une séparation du produit secondaire, le glycérol, du mélange réactionnel. Une boucle de recyclage en méthanol est implémentée afin de valoriser au

maximum le méthanol introduit en large excès. Cet ensemble de contraintes implique un surcoût important du point de vue des équipements et du fonctionnement de l'unité. En effet la boucle de recyclage, ainsi que les étapes de chauffe et de refroidissement, sont très consommatrices d'énergie.

La nécessité de ce large excès de méthanol n'est pas entièrement comprise. Plusieurs hypothèses sont proposées : une accélération de la vitesse de réaction, un mélange et une homogénéisation du milieu réactionnel facilités, une diminution de la viscosité du milieu, pouvant conduire à une réduction des limitations physico-chimiques au transfert. La revue bibliographique effectuée en chapitre 1 permettra d'établir un état des lieux des différents paramètres pouvant limiter la réaction et sur lesquels il pourrait être possible de s'appuyer afin entre autres, de réduire cet excès de méthanol.

La mise en place d'un système alternatif de déplacement de la réaction dans le sens de la formation des produits, en évitant l'excès de méthanol, est l'une des pistes considérées dans ce travail.

## **Production de biocarburants**

Depuis de nombreuses années, le développement de carburants alternatifs aux carburants issus de l'industrie pétrolière a été mis en avant par de nombreux laboratoires de recherche et de nombreuses entreprises, afin d'apporter une solution à l'appauvrissement constaté des ressources fossiles. Les recherches les plus récentes portent sur les carburants que l'on considère de troisième génération.

La première génération de biocarburants s'appuie sur deux filières distinctes issues de l'agriculture : une filière portée sur l'utilisation de l'huile et une filière portée sur l'utilisation des alcools. Les huiles, généralement végétales, peuvent être utilisées brutes (ou en mélange avec un carburant) dans un moteur diesel, mais cette utilisation est limitée entre autre par la viscosité élevée de l'huile. Elles peuvent également être transformées par voie de synthèse en esters. On utilise alors un alcool, typiquement le méthanol ou l'éthanol, afin de procéder à la réaction de transestérification. La deuxième filière utilise l'alcool, obtenu par fermentation de sucres provenant d'espèces végétales comme la canne à sucre, la betterave ou encore le maïs. Particulièrement développé au Brésil, ce carburant peut remplacer complètement l'essence dans les moteurs dédiés, ou être ajouté à cette dernière.

Cette première génération de carburant, bien que prometteuse, pose des problèmes d'un point de vue de l'utilisation de ressources végétales en entrant en concurrence directe avec l'exploitation agricole alimentaire. Les huiles utilisées jusqu'alors sont des huiles comestibles, et les plantes servant à l'obtention de l'éthanol le sont tout autant. Le développement de la transestérification appliquée à des huiles non comestibles est en cours, afin de pouvoir exploiter ces procédés déjà développés mais encore largement améliorables, ce qui conduit à la deuxième génération de biocarburants.

La deuxième génération développée s'est donc portée sur l'utilisation de déchets, avec par exemple l'utilisation de lignine ou de cellulose de bois pour obtenir gaz et alcools par gazéification ou dégradation enzymatique. Le projet *FUTUROL* de l'*IFPEN* s'inscrit dans cette deuxième génération, avec pour objectif la production de bioéthanol à l'aide d'enzymes et de levures à un prix compétitif et en optimisant le bilan énergétique.

La troisième génération s'appuie sur l'utilisation d'algues et de micro algues. Leur production à grande échelle s'annonce prometteuse avec des rendements élevés, et ce sans porter concurrence aux filières alimentaires ou provoquer de déforestation. Il existe cependant des problèmes de rendement dans les moteurs après transformation, et leur culture nécessite l'utilisation relativement importante d'engrais. La méthode de culture doit donc être optimisée avant de

pouvoir réellement porter jugement sur cette troisième génération.

Pour ces raisons, il est encore important et intéressant de chercher à améliorer les procédés de première génération déjà en place. Améliorer leur rendement et diminuer les coûts de production ne peut qu'être bénéfique. De plus la transestérification d'huile végétale pourra être appliquée aux huiles issues d'algues, et donc applicable à la troisième génération [26].

### Utilisation du biodiesel

La part du diesel dans la consommation de carburants en France entre octobre 2013 et septembre 2014 s'élevait à 81.3 % [85]. La consommation de ce carburant est favorisée en Europe. Le type de biocarburant utilisé n'est pas réparti équitablement entre les différentes filières de production, avec un net avantage pour le biodiesel, qui domine le marché européen des biocarburant à hauteur de 79 % [32].

Il peut être utilisé dans tout moteur diesel. Ce carburant présente de nombreux avantages face au diesel pétrolier classique. Il possède généralement un indice de cétane <sup>1</sup> plus élevé ainsi qu'une meilleure efficacité de combustion. Il est de plus biodégradable dans les 21 jours dans 90 % des cas [51]. L'un des plus importants aspects porte sur les émissions de gaz à effet de serre et autres polluants. En effet, sa combustion produit moins de soufre et moins de composés aromatiques, moins de monoxydes, d'hydrocarbures non brûlés et de fines que pour un diesel classique. En revanche les rejets en NO<sub>x</sub> sont généralement plus élevés. On trouve en tableau 1 une comparaison entre le diesel pétrolier, le diesel coupé à 20 % d'esters (B20) et le biodiesel composé à 100 % d'esters (B100) [90].

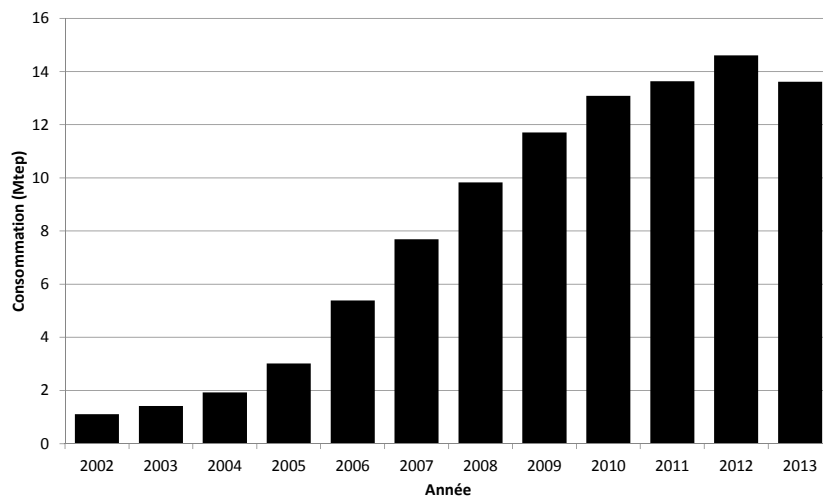
**Tableau 1** – Comparaison des émissions d'un B20, et d'un B100 par rapport à un diesel pétrolier [90].

Émission	B20 ( %)	B100 ( %)
Hydrocarbures (HC) non brûlés	-20	-67
CO	-12	-48
CO <sub>2</sub>	-16	-79
Fines	-12	-47
NO <sub>x</sub>	+2	+10
SO <sub>x</sub>	-20	-100
HC Aromatiques Polycycliques (HCAPs)	-13	-80
HCAPs nitrés	-50	-90

L'utilisation de biocarburants dans les transports a connu, dans l'union européenne, une baisse en 2013 après une hausse constante au cours des années précédentes comme le montre la figure 1 [32]. Cette rupture s'explique principalement par le choix de l'Espagne de réduire les objectifs qu'elle s'était fixés en terme d'incorporation de biocarburants, passant de 6.5 % à 4.1 % en 2014, réduction non compensée par les autres pays. La France, quant à elle, compte augmenter son taux d'incorporation de biodiesel à 7.7 % pour 2014. Elle reste le premier consommateur européen de biodiesel avec plus de 2.3 millions de tep, ce qui représente plus de 21.4 % de la consommation européenne en 2013 [32].

La principale entreprise productrice de biodiesel est l'entreprise française *Diester Industrie*, avec une capacité de production de 2500 kt/an. On trouvera dans le tableau 2 la liste des premiers producteurs en Europe [32].

1. Sur une échelle de 0 à 100, décrit la capacité du carburant à l'auto-inflammation. Un indice de cétane de X correspond à une capacité d'auto-inflammation d'un mélange composé à X % en volume de n-cétane.



**Figure 1** – Consommation en biocarburant dans l'union européenne (Mtep) [32].

**Tableau 2** – Principaux producteurs de biodiesel en Europe en 2013 [32]. Pays d'implantation (nombre d'unités par pays).

Entreprise	Localisation et nombre d'unités en 2013	Capacité annuelle de production en 2013 (kt)
Diester Industrie, FR	FR (5), DE (1), IT (1), BE (1)	2500
Neste Oile, FI	FI (2), NL (1)	1180
Biopetrol Industries, CH	DE (2), NL(2)	1000
ADM Biodiesel, DE	DE (3)	975
Infinita, ES	ES (2)	900
Marseblia group, IT	IT (2)	560
Verbio AG, DE	DE (2)	450
Cargil/Agravis, DE	DE (2)	250
Petrotec, DE	DE (2), ES (1)	185

BE : Belgique, CH : Suisse, DE : Allemagne, ES : Espagne, FR : France, FI : Finlande, IT : Italie, NL : Pays-Bas.

L'industrie du biodiesel est donc une industrie qui, malgré l'année passée, s'avère être en forte croissance. Les recherches en cours sur les nouvelles voies de synthèse de biocarburants devraient lui permettre de continuer son essor.

## 2 Objectifs de l'étude

Le travail présenté dans cette thèse est focalisé sur l'amélioration de la conversion et du rendement de réactions réversibles dans une série de plusieurs réacteurs en phase liquide grâce à la mise en place de l'injection progressive de l'un des réactifs en entrée de chacun de ces réacteurs. Les autres réactifs sont introduits dès l'entrée du premier réacteur. On se référera par la suite à ce mode de fonctionnement comme étant un fonctionnement par réacteurs étagés ou par étagement.

L'étude se déroulera en plusieurs parties, avec dans un premier temps, une étude de faisabilité de ce concept. Le principe sera par la suite appliqué à la réaction de transestérification de

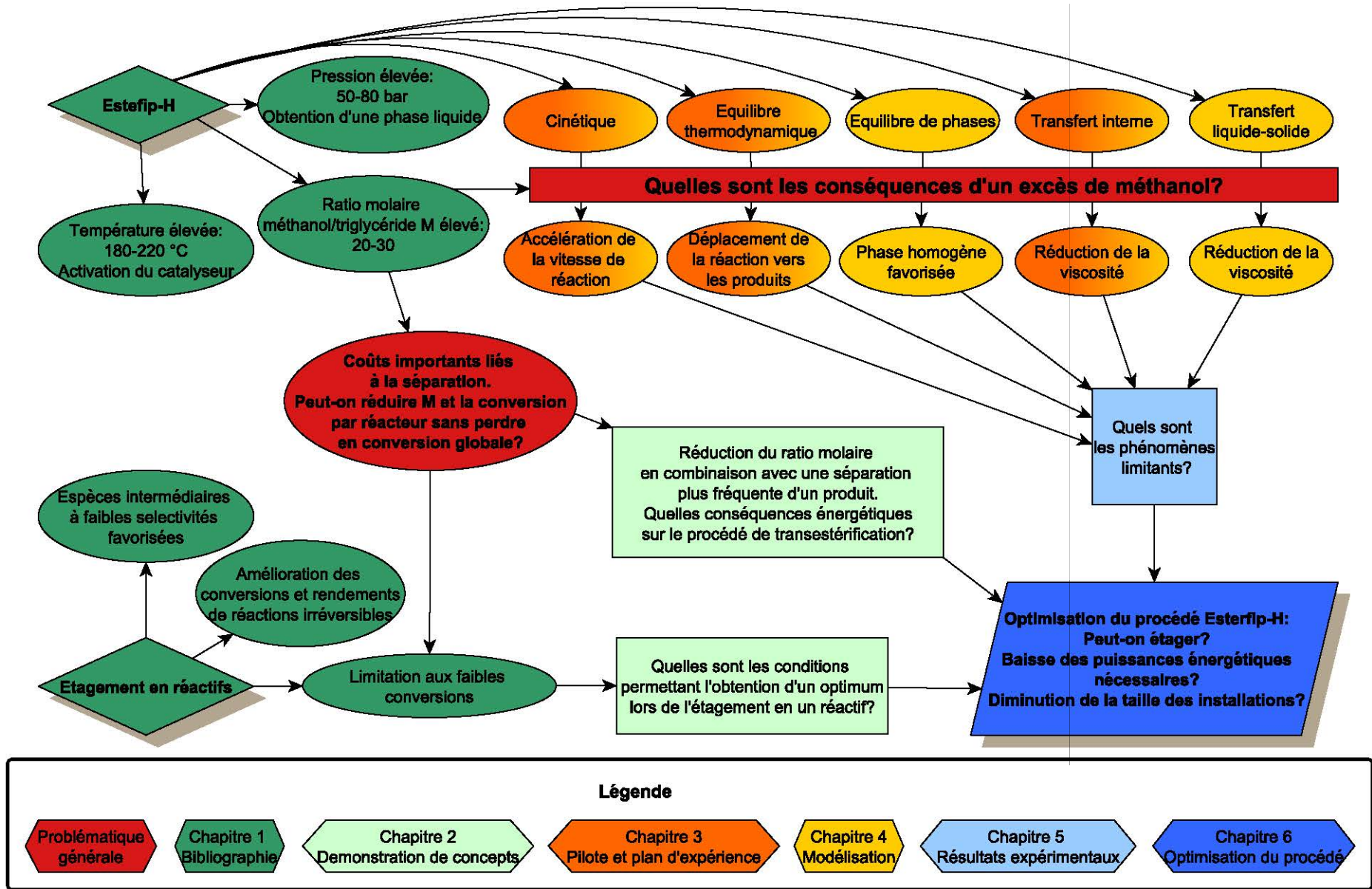


la trioléine par le méthanol. L'application du principe conduira ensuite à l'optimisation d'un procédé de synthèse de biodiesel par transestérification sur catalyseur hétérogène, le procédé *Esterfip-H* développé par l'*IFPEN*. La mise en place de l'étagement de réactif sera considérée tout en utilisant également le recyclage et la séparation de produits de réaction. L'objectif de cette optimisation est d'améliorer le rendement en ester et la conversion en glycérol lié mais aussi de diminuer les coûts de séparation du glycérol, qui est retiré du système entre les réacteurs afin d'atteindre une conversion totale des glycérides malgré les limitations de l'équilibre.

Afin de procéder à cette optimisation, les cinétiques de réactions devront être déterminées. À l'aide d'un pilote développé au LRGP qui sera décrit dans le chapitre 3, l'étude de la réaction de transestérification par catalyse hétérogène est réalisée. Les résultats expérimentaux analysés par chromatographie gazeuse permettent, à l'aide de modèles mathématiques adaptés, de comparer différentes lois de vitesse et de déterminer la plus adaptée à l'aide d'un modèle de réacteur pseudo-homogène. Les résultats expérimentaux obtenus en régime transitoire, combinés à des résultats expérimentaux obtenus par l'*IFPEN* lors de précédentes campagnes expérimentales permettront, de plus, de déterminer les coefficients de diffusion moléculaire des espèces mises en jeu dans la réaction grâce à un deuxième modèle de réacteur, de type piston dispersif en régime transitoire considérant les limitations aux transferts. La détermination de ces paramètres sera présentée dans le chapitre 5. La loi de vitesse dotée des constantes cinétiques optimisées ainsi que les coefficients de diffusion déterminés seront utilisés dans ce modèle de réacteur développé en volumes finis. Ce modèle sera intégré numériquement via le logiciel de calcul Matlab et permettra d'identifier les différents phénomènes en compétition (limitations aux transferts, cinétique chimique, équilibres thermodynamiques...) et de déterminer les plus impactants. Le procédé de transestérification sera enfin étudié dans son ensemble et optimisé en y intégrant le modèle de réacteur en chapitre 6. On y étudiera en détail la réponse du système à l'étagement du méthanol et de la trioléine, afin de déterminer si il est possible de réduire par ce moyen l'excès de méthanol. L'optimisation générale du procédé sera effectuée afin de déterminer une configuration permettant une teneur en ester en sortie de procédé au moins similaire à celle obtenue avec le procédé actuel, tout en réduisant la demande en méthanol et l'énergie consommée.

Le schéma 2 résume la démarche du travail présenté. L'étude bibliographique conduit à la problématique globale, qui consiste à réduire les quantités de méthanol utilisées dans le procédé *Esterfip-H*. Les différentes problématiques des chapitres qui conduisent progressivement à la résolution du problème global et à l'optimisation du procédé dans son ensemble sont ainsi exposées.

Figure 2 – Schéma explicatif de la démarche et de la thèse.



---

---

# CHAPITRE 1

---

## ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU DÉPLACEMENT D'ÉQUILIBRE PAR ÉTAGEMENT DE RÉACTIFS ET DE LA SYNTHÈSE DE BIODIESEL

### **1 Méthodes de déplacement d'équilibres thermodynamiques**

Le déplacement d'équilibre thermodynamique intervient fréquemment dans le domaine du génie des procédés. En effet, nombreuses sont les réactions et les synthèses limitées par un équilibre thermodynamique, ce qui entraîne une conversion en réactifs et un rendement en produits faibles. De nombreuses méthodes de déplacement d'équilibre sont à notre disposition en fonction du système considéré ainsi que de l'objectif à atteindre. L'étude suivante portera sur le déplacement par étagement de réactifs. On cherche par cette méthode à effectuer la réaction en plusieurs étapes de façon à maximiser le rendement de chacune d'elle, comme lors d'une séparation où plusieurs étages sont nécessaires pour extraire une molécule d'un mélange.

#### **1.1 Étagement et distribution sélective d'un ou plusieurs réactifs le long du réacteur**

Le principe de distribution contrôlée de réactifs dans un lit catalytique s'avère important pour de nombreuses réactions, telles les réactions consécutives et/ou parallèles, le plus souvent dans le cas où le produit souhaité n'est qu'un intermédiaire dans le système réactionnel irréversible ou soumis à un équilibre. Ainsi l'amélioration du rendement et de la sélectivité est possible par l'addition d'un étagement, ou d'une distribution optimisée de l'un des réactifs dans les réacteurs. Les études récentes se focalisent principalement sur l'utilisation de réacteurs membranaires, dont les spécificités structurelles (une perméabilité variable en fonction de la longueur vis-à-vis d'une espèce par exemple) permettent de contrôler efficacement le flux d'un réactif introduit le long d'un réacteur. On trouve également les réacteurs cross-flow, réacteurs tubulaires permettant l'injection de réactifs de façon discrétisée sur la longueur du lit catalytique, schématisés en figures 1.1 par les numéros 3, 5 et 6. Les réacteurs membranaires peuvent en fait être considérés comme des réacteurs cross-flow dont le nombre de points d'injection tend vers l'infini. L'étagement est également possible par l'intermédiaire d'un système de réacteurs en série, où une partie du flux en un réactif est ajoutée progressivement en entrée des différents réacteurs. C'est cette approche

que l'on utilisera dans la suite de ce travail.

On peut trouver de nombreuses publications concernant l'étude de l'étagement et du dosage de réactifs par membranes. Les réactions d'oxydation du CO ou des alcanes [40, 80], la réaction de Fischer-Tropsch [36] mais aussi des cas plus généraux et théoriques [39, 53, 54, 84, 86] ont ainsi été étudiés.

L'introduction étagée de réactifs permet d'améliorer la conversion, la sélectivité et le rendement de nombreux procédés [47]. Les systèmes réactionnels comportant des réactions (équilibrées ou non) parallèles, et/ou consécutives posent souvent des problèmes de sélectivité, le produit désiré pouvant être un intermédiaire du chemin réactionnel [39, 53, 54, 84]. C'est entre autre le cas des réactions d'oxydation [8, 40, 80]. Pour plusieurs réactions, **la discrétisation des flux permet de respecter la stœchiométrie de la réaction la plus importante tout le long du réacteur** en évitant l'injection massive du réactif en entrée du système. Ce système d'étagement permet parfois de limiter les risques, comme pour les réactions d'oxydation d'hydrocarbures où les limites de flammabilité restreignent la composition du mélange réactif [47], où même encore d'améliorer la réponse d'un système à une perturbation [80].

On trouvera en tableau 1.1 un résumé des réactions soumises à un étagement de réactifs étudiées dans la littérature.

Il est intéressant de noter ici qu'une majorité des cas étudiés sont des réactions prenant place en milieu gazeux, ou alors des systèmes fictifs dont les phases n'ont pas été précisées. Le système auquel nous attacherons dans la suite de ces travaux à savoir la synthèse de biodiesel par transestérification d'huiles végétales, est un système liquide. Les seuls systèmes liquides étudiés ici sont à faibles concentrations, ce qui n'est pas le cas du système que l'on étudiera.

### 1.1.1 Type de réacteurs : cascade de lit fixes, cross-flow et membranes

L'étagement en un réactif clé peut se faire dans différents types de réacteurs. Il est possible d'utiliser des réacteurs à lit fixe en cascade, où le réactif est introduit pur à chaque étage (Srinivas and Gulari [80] en utilisent 2). Un réacteur piston avec des alimentations réparties sur toute sa longueur (réacteur cross-flow) [36, 39, 84] ou encore un réacteur membranaire [40, 53, 54] peuvent être utilisés. Le réacteur cross-flow peut posséder des alimentations toutes égales et espacées de la même distance ou au contraire posséder des alimentations variables et possédant un espacement optimisé pour la réaction en question. Le réacteur membranaire peut être représenté comme un réacteur de type cross-flow où le nombre d'alimentations parallèles tend vers l'infini. Les réacteurs membranaires peuvent eux aussi posséder une alimentation optimisée avec un profil de débit passant au travers de la membrane adaptée à la réaction considérée. Ces deux derniers types de réacteurs, cross-flow et membranaires, sont étudiés intensivement par Lu et al. [53, 54]. Les réacteurs membranaires sont également étudiés expérimentalement et théoriquement par Hamel et al. [40]. La Figure 1.1 nous donne un bon aperçu des réacteurs de type cross-flow et membranaires, et de leurs liens. Les réacteurs 2 et 4 représentent les réacteurs à membrane, alors que les réacteurs 3, 5 et 6 représentent les cross-flow.

### 1.1.2 Études en fonction du schéma réactionnel

#### Réactions parallèles

Van de Vusse and Voettler [86] étudient les réactions parallèles suivantes :



Ils déterminent que l'amélioration du rendement et de la sélectivité  $S$  en espèce  $C$ , est

**Tableau 1.1** – Liste des système étudiés lors de la mise en place d'un étage de réactif.

Système étudié	Type de réaction	Phase	Type de catalyse et catalyseur	Ref.
Couplage oxidatif du méthane (OCM)	Irréversible, en série	G	Hétérogène : $\text{Sm}_2\text{O}_3$ [7], NS [52]; Homogène [7]	[7, 52]
Synthèse Fischer-Tropsch	Irréversible	G	Hétérogène : $\text{Co}_7\text{SiO}_2$ [36], iron base [74]	[36, 74]
$A + B \longrightarrow C,$ $A + 2B \longrightarrow D$ et $C + B \longrightarrow D$	Irréversible, parallèle-série	G	NS	[39]
Déshydrogénation oxidative de l'éthane et du propane	Reversible et irréversible parallèle-série	G	Hétérogène : $\text{VO}_{x7}\text{Al}_2\text{O}_3$	[40, 41]
$A=2B,$ $A + B \longrightarrow C$ et $A + A \longrightarrow C$	Réversible et irréversible	G	NS	[86]
$A + \nu_1 B \longrightarrow \nu_P P + \nu_3 C$ $A + \nu_2 B \longrightarrow \nu_S S + \nu_4 C$ $\nu_P P + (\nu_2 - \nu_1) B \longrightarrow$ $\nu_S S + (\nu_4 - \nu_3) C$	Irréversible, parallèle-série	G ou $L_c$	NS	[53]
$A + \nu_1 B \longrightarrow \nu_P P + \nu_C C$ $A + \nu_2 B \longrightarrow \nu_S S + \nu_D D$ $\nu_P P + \nu_C C \longrightarrow A + \nu_1 B$	Réversible et irréversible parallèle	G ou $L_c$	NS	[54]
$A = \nu_B B + \nu_C C$	Réversible	G	Hétérogène	[59]
Oxydation du monoxyde de carbone	Irréversible et réversible	G	Hétérogène : $\text{Pt}_{7\gamma}\text{Al}_2\text{O}_3$	[80]
$A \longrightarrow D$ et $A \longrightarrow U,$ $A + B \longrightarrow D$ et $A + B \longrightarrow U,$ $A + B \longrightarrow D$ et $D + B \longrightarrow U$	Irréversible, parallèle-série	NS	Hétérogènes, NS	[84]
Déshydrogénation du propane en aromatique	Réversible	G	Hétérogène : ZSM5	[91]

NS : Non spécifié, G : phase gazeuse,  $L_c$  : Phase liquide à faible concentration

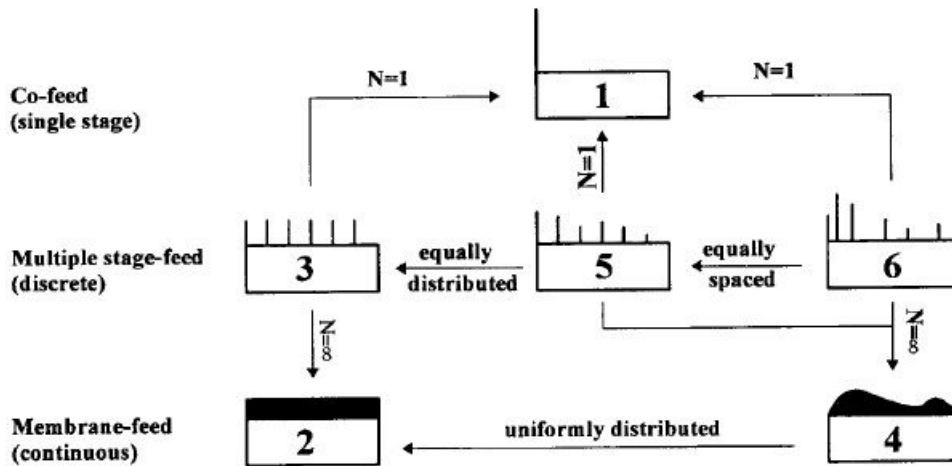


Figure 1.1 – Types de réacteurs cross-flow et membranaire. N représente le nombre d'alimentations [53].

possible par l'utilisation d'un réacteur qu'il nomment cross-stream, représentant un réacteur membranaire perméable à un seul réactif. L'étagement est effectué sur l'espèce A. Les résultats de l'un de leurs cas d'étude, comparant un réacteur agité unique, un réacteur tubulaire et réacteur cross-stream sont donnés dans le tableau 1.2. Pour le réacteur cross-stream, 3 cas sont étudiés. Dans un premier temps, la concentration en A est maintenue constante, puis le rapport entre les concentrations en A et B, puis enfin un profil optimisé de A est introduit, tout cela à l'aide des injections réalisées par un flux continu le long du réacteur cross-stream.

Tableau 1.2 – Résultats pour les réactions consécutives, étude de Van de Vusse and Voettler [86].

	Réacteur agité	Réacteur tubulaire	Réacteur cross-flow		
			$C_A = \text{cte}$	$C_B/C_A = \text{cte}$	Profil de A optimisé
Rendement Y	0.53	0.605	0.620	0.642	0.659
Conversion X	0.78	0.97	0.808	0.872	0.918
Sélectivité S	2.12	1.66	3.30	2.79	2.54

Ils obtiennent ainsi une sélectivité multipliée par deux lors de l'utilisation d'un réacteur cross-flow avec une concentration en A constante par rapport à un réacteur tubulaire simple.

Thomas et al. [84] étudient 2 schémas réactionnels parallèles :



avec les cinétiques  $r_D = k_D \frac{x_A^2}{\alpha x_A^2 + 1}$  et  $r_U = k_U x_A$ , et un étagement en A et :



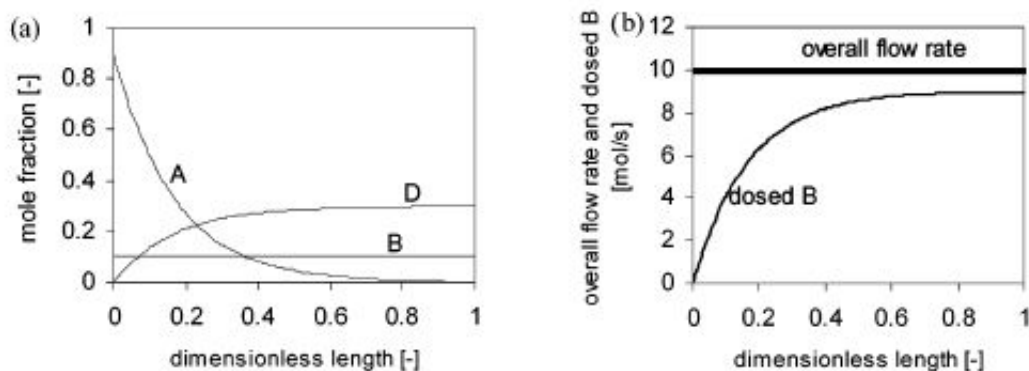
avec pour cinétiques :  $r_D = k_D x_A \frac{x_B^2}{\alpha x_B^2 + 1}$  et  $r_U = k_U x_A x_B$ . Dans les 2 cas, D est le produit désiré, et U le produit que l'on souhaite éviter. B est l'espèce étagée.  $\alpha$  est un paramètre numérique et  $x$  une composition molaire. Les deux vitesses de réactions  $r_D$  peuvent être considérées comme des



vitesse de réactions hétérogènes avec adsorption.

Le système peut être constitué d'un réacteur membranaire unique, où le dosage de l'espèce considérée peut être optimisé, ou d'une série de réacteurs membranaires où le débit molaire à travers chacune des membrane est constant, conduisant ainsi à une discrétisation du réacteur membranaire unique. Le contrôle du débit par la membrane permet d'assurer la bonne distribution du réactif afin de favoriser la réaction conduisant au produit désiré, D. Les profils optimaux en réactif dans les membranes sont optimisés à l'aide de différentes méthodes (Séquentiel quadratic programming dans le cas des réacteurs membranaires en série et Pontryagin pour l'optimisation du débit molaire sur le réacteur unique). Le dosage du réactif s'effectue jusqu'à ce que le débit molaire total dans le réacteur ait atteint une valeur fixée. Dans le cas du premier schéma réactionnel, le titre en A doit être maintenu le long du réacteur à une valeur de  $x_{opt} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}$  sur une partie du réacteur afin d'optimiser le titre en D en sortie. Ainsi, pour  $\alpha = 4, 10$  et  $100$ , et  $k_D = k_U$ ,  $x_{opt} = 0.5, 0.316$  et  $0.1$ . Cette valeur optimale  $x_{opt}$  est la valeur qui maximise le rapport des vitesses de production de D et U  $r_D/r_U$ . Le titre en espèce A est régulé par la membrane à cette valeur jusqu'à atteindre le maximum de débit molaire total fixé. Le reste du réacteur sert alors à convertir l'espèce A. Ce résultat s'applique aussi bien dans le cas du réacteur unique que dans le cas de la série de réacteurs.

Pour le deuxième cas, la valeur optimale de la fraction en B  $x_{opt}$  et la politique de distribution de B dépendent grandement des paramètres cinétiques considérés. On trouvera en figure 1.2 les profils de composition dans le réacteurs dans le deuxième cas, avec dosage de B. Le titre en D pour un réacteur à lit fixe équivalent est de  $x_D = 0.217$ . Le réacteur membranaire avec dosage optimisé en B permet d'obtenir une teneur en D de  $x_D = 0.299$  et la série de réacteur une teneur de  $x_D = 0.315$ .



**Figure 1.2** – (a) Profils de compositions en fonction de la longueur dans le réacteur membranaire soumis à une alimentation en B contrôlée. (b) Profil du débit molaire total en A, B et D ainsi que celui en espèce B le long du réacteur. Cas des réaction de l'équation 1.3 avec  $\alpha = 100$  et une vitesse  $k_D$  10 fois plus rapide que  $k_U$  [84].

Le flux apporté par la membrane stabilise le titre en B à la valeur désirée tout en conservant le débit molaire total, les réactions conduisant à une diminution de ce dernier.

### Réactions consécutives et parallèles

Thomas et al. [84] étudient le schéma réactionnel théorique suivant :



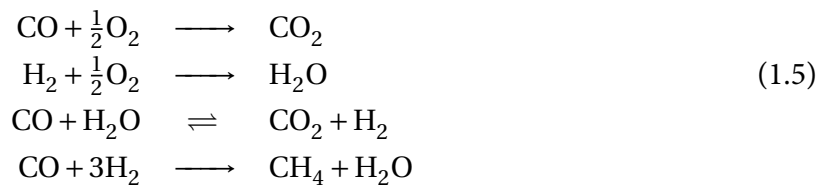
D étant le produit désiré et U le produit non-désiré, les expressions des vitesses étant les suivantes :

$r_D = k_D x_A \frac{x_B^2}{\alpha x_B^2 + 1}$  et  $r_U = k_U x_B x_D$ . Le rapport  $k_D/k_U$  est fixé à 6.  $\alpha$  est un paramètre numérique,  $x$  désigne une composition.

Le réacteur utilisé consiste en une série de 10 réacteurs membranaires de même longueur permettant l'introduction de l'espèce B, de manière constante sur chaque étage. Ils montrent ainsi qu'en dosant B sur les 8 premiers étages, on maintient son titre à une valeur optimale le long du réacteur. Cette valeur optimale maximise le rapport  $r_D/r_U$ , favorisant la réaction conduisant au produit désiré. La valeur de cette teneur optimale en B dépend des paramètres cinétique et est obtenue en annulant la dérivée par rapport à  $x_B$  du ratio entre vitesse de consommation en A et de production en D. L'apport en B est stoppé sur les deux derniers étages. Il est ainsi possible de maximiser le titre en D en sortie du système.

### Schéma réactionnel plus complexe

Srinivas and Gulari [80] étudient l'oxydation préférentielle du monoxyde de carbone, qui suit le schéma réactionnel donné ci dessous :



Les réactions 1 et 3 sont les réactions que l'on souhaite favoriser, afin de consommer CO. les réactions 2 et 4 sont indésirables puisqu'elles consomment  $\text{H}_2$ . Les conditions de températures considérées (150 °C- 240 °C) amènent les auteurs à négliger les réactions 3 et 4.

D'un point de vue pratique, cette volonté d'oxydation du monoxyde de carbone s'explique par le fait que les flux de sortie d'un réacteur effectuant la réaction de water-gas shift peuvent être utilisés dans des membranes à échange de proton servant de batterie. Ces membranes sont très sensibles à la présence de CO, et la diminution de sa concentration en dessous des 100 ppm est nécessaire pour en éviter l'empoisonnement. Par ailleurs, la source d'énergie de ces batteries vient de  $\text{H}_2$ , et il est donc important d'en consommer le moins possible lors de l'oxydation.

La réaction est menée dans une série de deux réacteurs pistons étagés où  $\text{O}_2$  est introduit en entrée du système et entre les deux réacteurs. Outre la présence d'un optimum dans la conversion en fonction de la température, les auteurs montrent que l'introduction de  $\text{O}_2$  avec un ratio de 60/40 entre le premier réacteur et celle du deuxième permet d'améliorer les performances du procédé. L'amélioration est relativement faible, mais devant le besoin de passer sous la barre des 100 ppm en CO, elle peut être justifiée. Les résultats sont donnés dans le tableau 1.3.

**Tableau 1.3** – Résultats comparatifs entre un réacteur piston et deux réacteurs pistons avec alimentations étagées optimales - oxydation sélective du monoxyde de carbone [80].

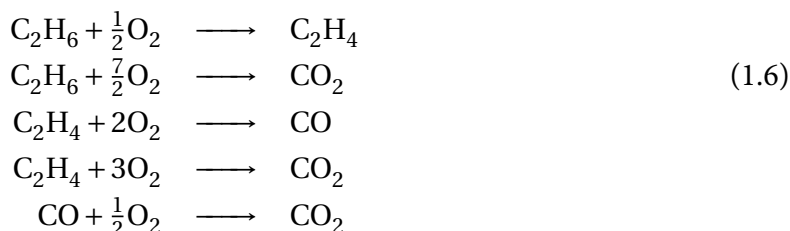
	Un réacteur	Deux réacteurs étagés
Conversion	98.61 %	99.88 %
Rendement	49.3 %	49.94 %

Cet étagement permet de plus d'améliorer la stabilité du système vis-à-vis de perturbations en entrée. Le temps de réponse et l'amplitude des oscillations suite à une augmentation de la concentration en  $\text{O}_2$  ou de la vitesse spatiale pondérale (le rapport entre débit massique et masse de catalyseur, noté PPH) sur le système à deux réacteurs sous conditions optimales sont réduits

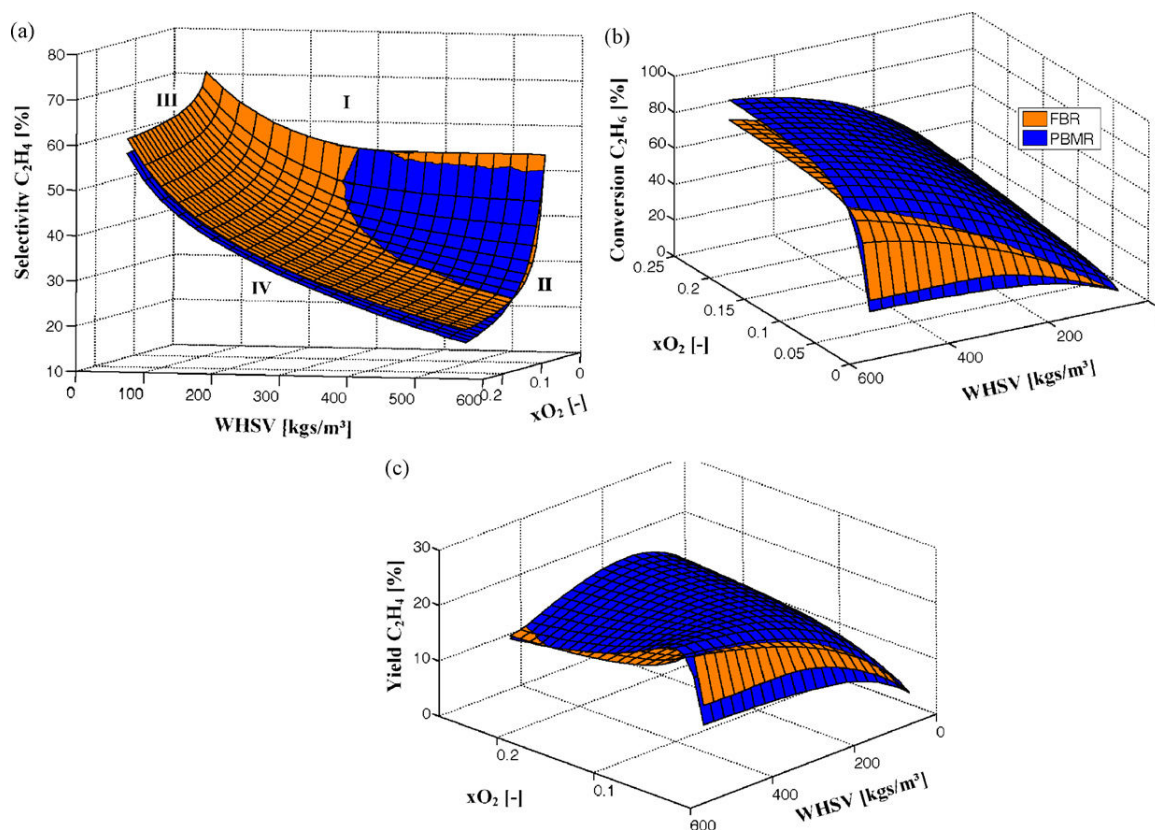


par rapport au système à un seul réacteur sous conditions optimales.

Hamel et al. [40] étudient l'oxydation des alcanes courts avec un étagement de l'oxygène. Le schéma réactionnel est composé de réactions consécutives et parallèles. L'exemple donné pour représenter le schéma réactionnel est l'oxydation de l'éthane :



Les auteurs comparent dans un premier temps un réacteur piston et un réacteur à membrane à un seul étage. La figure 1.3 illustre leurs résultats.  $x_{\text{O}_2}$  représente la fraction molaire de  $\text{O}_2$ . La teneur en  $\text{C}_2\text{H}_6$  en entrée est de  $x_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1.5\%$ .

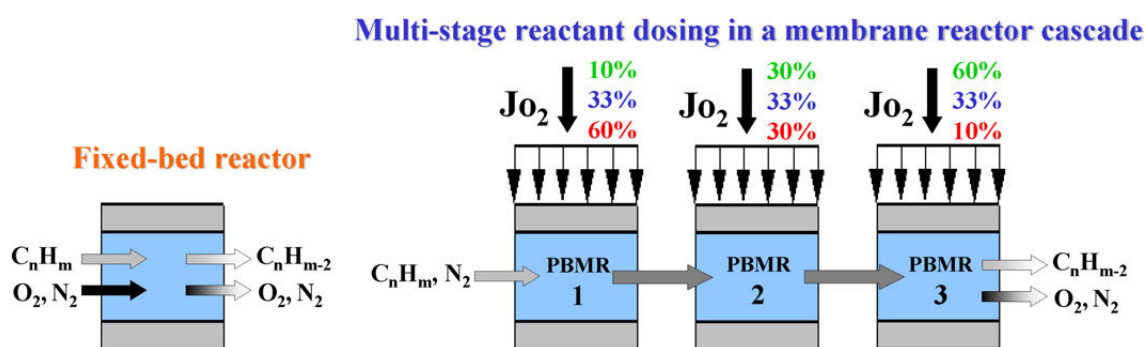


**Figure 1.3** – Comparaison entre un réacteur piston (PFR) et un réacteur membranaire (PBMR) pour l'oxydation de l'éthane.  $x_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1.5\%$ . (a) Sélectivité en  $\text{C}_2\text{H}_4$ , (b) Conversion en  $\text{C}_2\text{H}_6$  et (c) Rendement en  $\text{C}_2\text{H}_4$  en fonction de la PPH (WHSV) et de la composition molaire en  $\text{O}_2$  [40].

Sur un vaste domaine de concentration en  $\text{O}_2$  et de PPH, des différences allant jusqu'à 15 % dans la conversion peuvent être observées lorsque l'on compare un lit fixe et un réacteur membranaire d'un seul étage. L'utilisation d'une membrane est favorable du point de vue du rendement dans les régions de faible PPH et haute concentration en oxygène, ou inversement. Cependant du point de vue de la conversion, le lit fixe s'avère avantageux dans les régions de faible concentration en  $\text{O}_2$  et haute PPH. Ceci est expliqué par des concentrations locales plus élevées en oxygène pour le lit fixe. Cependant, des conclusions différentes sont tirées de leurs

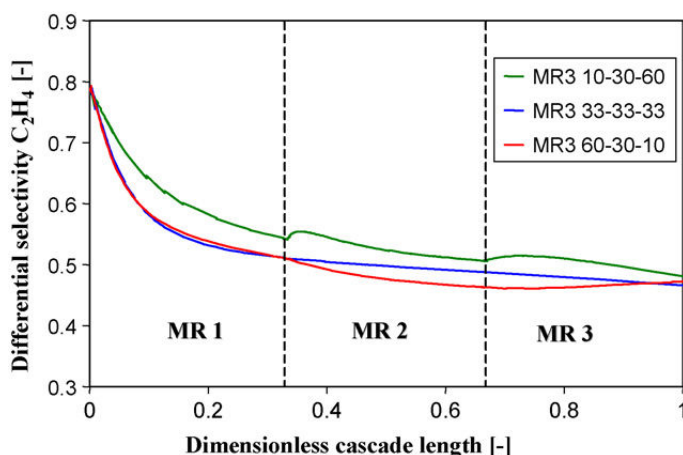
résultats expérimentaux pour la comparaison entre le lit fixe et le réacteur membranaire (PBMR) seul :

- La conversion en  $C_2H_6$  augmente et devient meilleure que pour le réacteur piston pour les hautes teneurs en oxygène,
  - Le rendement en  $C_2H_4$  diminue lorsque le titre en  $O_2$  (et le ratio  $O_2/C_2H_6$ ) diminuent. Des rendements satisfaisants devraient pouvoir être obtenus avec un ratio moyen,
  - Pour un titre en  $O_2$  élevé et une PPH élevée, le PBMR conduit à de meilleurs rendements,
  - Pour un titre en  $O_2$  faible et une température élevée, le réacteur à lit fixe est à favoriser en raison de problèmes de diffusion de l'oxygène à la surface de la membrane,
  - Le rendement en  $C_2H_4$  est similaire pour les 2 réacteurs lorsque la teneur en  $O_2$  est élevée.
- Ils étudient de plus pour le même schéma de réaction, le cas des trois réacteurs membranaires avec injections étagées décrit en figure 1.4.



**Figure 1.4** – Agencement du système de réacteurs utilisé pour les simulations par Hamel et al. [40].

Un certain pourcentage du flux d'oxygène est injecté dans chacune des membranes, de façon homogène. L'injection de 10 % de  $O_2$  dans le premier réacteur, 30 % dans le deuxième et 60 % dans le troisième (noté 10 %-30 %-60 %) permet d'obtenir une bonne sélectivité pour  $C_2H_4$ , comme illustré en figure 1.5, de par la faible concentration en oxygène dans les premiers étages réactionnels. La première réaction est donc favorisée par rapport aux réaction 3 et 4. En revanche la conversion est meilleure pour les injections 33 %-33 %-33 % et 60 %-30 %-10 %. Dans tous les cas les performances sont meilleures que pour le réacteur à lit fixe.



**Figure 1.5** – Comparaison des sélectivités en  $C_2H_4$  dans le cas de l'étagement sur des réacteurs membranaires pour l'oxydation d'alcane courts. [40]

Dans une autre publication, Hamel et al. [39] s'intéressent à 3 réactions consécutives et

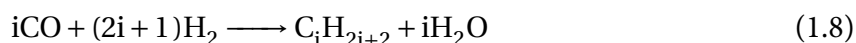
parallèles non spécifiques. Elles sont définies par :



On notera que la troisième réaction est une combinaison des deux premières.

Le système de réacteurs est le même que les réacteurs membranaires de la figure 1.4. En appliquant la méthode qui consiste à doser B en lui donnant une valeur optimale le long du réacteur grâce à une membrane (valeur dont la détermination est détaillée dans la publication d'origine), ils montrent que pour n'importe quelle valeur de ce titre optimal, une forte sélectivité en C peut être obtenue en sortie des réacteurs membranaires en maintenant un faible temps de passage. La conversion en A quant à elle augmente dès lors que l'on augmente le temps de passage ou le titre en B. L'étude montre également que la discrétisation du système apporte des résultats encourageants. Le réacteur membranaire est séparé en plusieurs étages distribuant B de façon constante. Cette discrétisation, à une valeur moyenne de la distribution continue sur une même longueur, produit des résultats similaires au profil continu dès l'utilisation de deux étages discrétisés.

La réaction de Fischer-Tropsch, étudiée par Guillou et al. [36], peut également bénéficier de l'étagement de l'alimentation en  $H_2$ , afin d'améliorer la sélectivité du procédé en chaînes  $C_4-C_9$ . Leur étude, négligeant les limitations diffusionnelles, porte sur la réaction sur catalyseur à base de  $CO_7SiO_2$ . Le schéma réactionnel du procédé est relativement complexe. Lors de la modélisation, ils émettent l'hypothèse que seuls des composés paraffinés sont formés, suivant l'équation générale de réaction suivante :

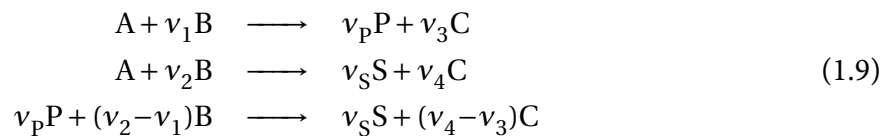


Ce procédé permet de convertir du syngas en un large spectre d'hydrocarbures. Les auteurs obtiennent une amélioration de la sélectivité en chaînes  $C_5-C_9$  en retardant l'injection de  $H_2$  le long du réacteur. Ainsi une injection sur trois étages où 11 % de l'hydrogène est injecté dans le premier, 22 % dans le deuxième et 66 % dans le dernier, permet une amélioration des performances. La sélectivité en  $C_1-C_4$  est diminuée tout comme la conversion en CO. Le rendement global du procédé est cependant amélioré, puisque l'on cherche principalement à former des chaînes  $C_4-C_9$ .

Rafiee and Hillestad [74] ont quant à eux simulé la réaction de Fisher-Tropsch sur un catalyseur à base de fer dans une série de trois réacteurs membranaires, le but étant de maximiser la production de paraffine et la conversion du monoxyde de carbone. Leurs meilleurs résultats sont obtenus lors de l'injection en entrée d'un ratio de  $H_2/CO$  de 0.5, avec une injection continue du reste de l'hydrogène dans les membranes pour atteindre un ratio global de 2.1, et des ratios locaux le long du réacteur croissant. La concentration en paraffine augmente de 18.1 % pour un réacteur à un étage à 21 % pour les trois étages et la conversion en monoxyde de carbone passe de 90.3 % à 93.47 %. La faible valeur du ratio  $H_2/CO$  en entrée de réacteur améliore la sélectivité en hydrocarbures lourds.

Lu et al. [53, 54] étudient un système de réactions consécutives et parallèles théoriques. Il est

défini comme suit (P est le produit désiré, l'alimentation est étagée en B) :



avec pour vitesse de réaction :

$$\begin{aligned}
 r_1 &= k_1 C_A^{a_1} C_B^{b_1}, \\
 r_2 &= k_2 C_A^{a_2} C_B^{b_2}, \\
 r_3 &= k_3 C_P^{a_3} C_B^{b_3}.
 \end{aligned}$$

Cette étude théorique montre la possibilité d'améliorer rendements et taux de conversions par le système de distribution étagée de réactifs, sous couvert de certaines conditions détaillées en 1.1.3. Plusieurs types de réacteurs sont considérés, du simple piston au réacteur membranaire avec un profil de distribution optimisé, en passant par les réacteurs cross-flow. En augmentant le nombre de points d'injection (et en se rapprochant donc du réacteur de type membranaire), on améliore les résultats, le réacteur membranaire avec distribution optimisée permettant la plus grande amélioration. La figure 1.6 donne les résultats obtenus. N représente le nombre d'alimentations parallèles le long du réacteur cross-flow, avec N=1 le réacteur piston classique et N=∞ le réacteur membranaire. Le paramètre  $\sigma_i = k_i \tau C_{tot}^{a_i+b_i}$  peut être assimilé à un nombre de Damköhler ou encore si la cinétique et la concentration en A sont connues à un temps de passage adimensionnel.

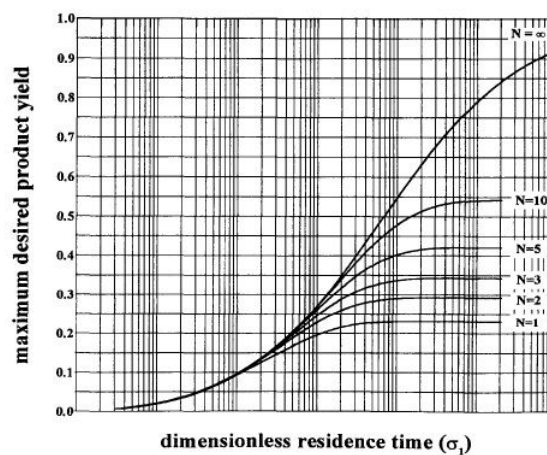


Figure 1.6 – Comparaison du rendement en P en fonction du temps de passage et du nombre d'alimentations N [53].

Une autre conclusion tirée est que, plus le nombre de Damkhöler augmente, plus le rendement et la conversion augmentent.

### Réactions équilibrées

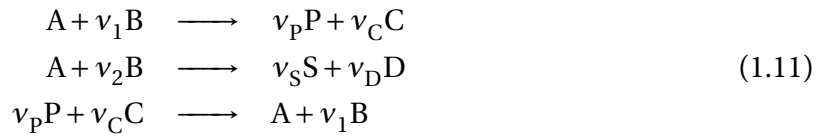
Van de Vusse and Voettler [86] étudient la réaction équilibrée en phase gaz suivante :



avec 2 modèles pour les expressions de vitesse de réaction.  $r_1 = k_1 p_A$  dans le sens direct et

$r_2 = k_2 p_B^2$  dans le sens indirect dans un premier temps et  $r = k(p_A - p'_A)$  où  $p'_A$  est définie grâce à  $K = p'_A / (p - p'_A)^2$  dans un second temps ( $K$  est la constante d'équilibre et  $p'_A$  la pression à l'équilibre). Ils montrent que lorsque cet équilibre est considéré dans un réacteur tubulaire, une forte pression en amont du réacteur est favorable pour s'approcher de l'équilibre. En revanche, une pression faible en aval est favorable, le système étant déjà proche de l'équilibre dans cette région. L'introduction de ce gradient permet de réduire de 2 à 3 fois le volume du réacteur.

Lu et al. [54] étudient le cas de réactions parallèles dont l'une est équilibrée. Ils définissent le schéma réactionnel suivant (les réaction 1 et 3 sont des inverses formant une réaction globale équilibrée) :



avec comme vitesses de réaction :

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 C_A^{a_1} C_B^{b_1}, \\ r_2 &= k_2 C_A^{a_2} C_B^{b_2}, \\ r_3 &= k_3 C_P^{a_3} C_C^{b_3}. \end{aligned}$$

Ils introduisent également la possibilité de sous-tirer un produit de la réaction (C) afin de déplacer encore plus l'équilibre. Même sans cette addition, l'étagement, et surtout l'introduction d'un réacteur membranaire, permet sous certaines contraintes (détaillées en 1.1.3) d'augmenter effectivement le rendement en C.

Le déplacement d'équilibre peut également être réalisé en consommant l'un des produits de la réaction, et donc en injectant avec les réactifs un réactif secondaire qui puisse consommer le produits, déplaçant ainsi l'équilibre principal. Waku et al. [91] ont utilisé cette méthode dans le cas de la déshydrogénation catalytique du propane en aromatique dans un réacteur agité. L'hydrogène produit lors de la réaction est alors consommé par de l'oxygène pour former de l'eau. Cet oxygène est introduit progressivement afin de consommer l'hydrogène sans s'accumuler dans le réacteur, ce qui pourrait poser des problèmes de sécurité. La réaction de déshydrogénation prend place sur un catalyseur solide de type Ga/H-ZSM5, Zn/H-ZSM5 et H-ZSM5. Cette méthode d'introduction en continu dans un réacteur agité est comparable à une injection étagée de l'oxygène dans un réacteur à lit fixe. La sélectivité des aromatiques est améliorée et la production de méthane, d'éthane et d'éthylène est limitée, tout en observant une conversion élevée de propane.

Ce principe est également appliqué dans le procédé SMART (Styrene Monomer Advanced Reheat Technology) de déshydrogénation catalytique de l'éthylbenzène. L'hydrogène formé est consommé par combustion avec  $O_2$  (réaction effectuée sur un catalyseur à base de platine), ce qui déplace la réaction. La réaction d'oxydation dégage de la chaleur, utilisée pour réchauffer le milieu réactionnel [20].

### 1.1.3 Conditions nécessaires pour le choix d'alimentations étagées

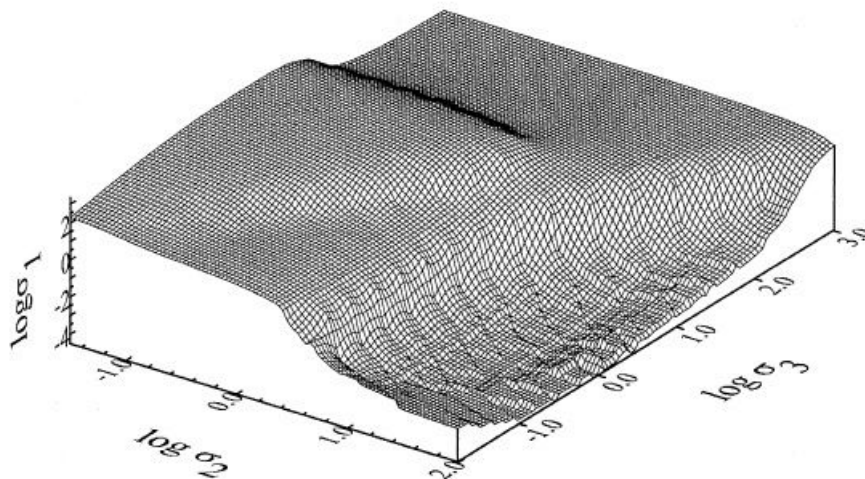
Des conditions émergent des études théoriques menées par Lu et al. [53, 54], Thomas et al. [84] et Hamel et al. [39]. En effet, dans le cas de réactions irréversibles consécutives, ou parallèle, **le réactif introduit de façon étagée est présent dans plusieurs réactions.** La réaction conduisant



au produit pour lequel on désire augmenter le rendement se doit de répondre à un certain critère. L'ordre de réaction par rapport au réactif introduit dans la réaction cible doit être inférieur à celui dans les réactions parasites. On parle alors de cinétique favorable. Inversement, on peut se retrouver dans le cas d'une cinétique défavorable, où l'ordre de réaction par rapport au réactif introduit est plus élevé que dans les réactions non désirées. Enfin on appelle cinétique neutre une cinétique où les ordres de réactions par rapport au réactif considéré sont égaux dans toutes les réactions. La distribution du réactif le long du réacteur ne présente des résultats avantageux que dans le cas d'une cinétique favorable.

De plus, Lu et al. [54] montrent que pour qu'un réacteur membranaire favorise la réaction irréversible désirée, les constantes cinétiques doivent être comprises dans un certain intervalle. (Le schéma réactionnel considéré est donné en équation 1.9)

Pour des valeurs au dessus de la courbe en figure 1.7, le réacteur membranaire est bénéfique (amélioration du rendement en C) par rapport à un réacteur à co-alimentation. En notant  $\sigma_i = k_i \tau C_{tot}^{a_i+b_i}$  (nombre de Damkhöler de la réaction  $i$ ), ils obtiennent la figure 1.7.



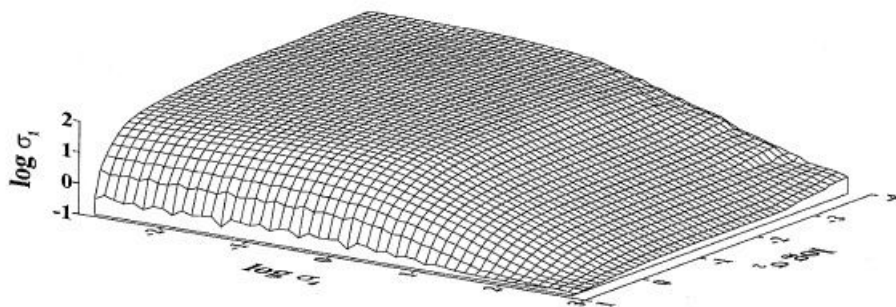
**Figure 1.7** – Comparaison des performances entre réacteur à alimentation unique et réacteur membranaire pour des réactions irréversibles parallèles et consécutives favorables. (Equation 1.9)

Pour les réactions équilibrées, Lu et al. [54] notent que les constantes cinétiques de réactions doivent également se trouver dans un intervalle défini pour que l'étagement s'avère bénéfique (Figure 1.8). Le schéma réactionnel est cette fois celui donné en équation 1.11. Encore une fois, les valeurs au dessus de la courbe en figure 1.8 entraînent une amélioration des performances (rendement en C ou P) par le biais d'un réacteur membranaire.

**De plus, le nombre de Damkhöler ne peut excéder une certaine valeur, au-delà duquel l'équilibre visé est atteint et les autres équilibres prennent le relais au niveau réactionnel, entraînant une baisse de sélectivité et de rendement.**

## 1.2 Conclusion sur l'amélioration des performances d'une réaction chimique limitée cinétiquement ou thermodynamiquement par l'étagement d'un réactif

Cette revue bibliographique nous permet de dresser un premier point sur l'intérêt que semble apporter l'étagement en un réactif dans le cas de réactions présentant de faibles rendements et conversions. La plupart des réactions étudiées ici consistaient en des réactions irréversibles, consécutives et/ou parallèles. Il a été montré dans la littérature que des améliorations étaient possibles en adoptant des réacteurs avec une addition discrétisée de réactif le long du réacteur,



**Figure 1.8** – Comparaison des performances entre réacteur à alimentation unique et réacteur membranaire pour des réaction équilibrées parallèles et favorables. (Equation 1.11)

ou encore une addition continue et optimisée par l'intermédiaire d'une membrane. Mais il faut principalement retenir qu'une condition s'impose pour que cette distribution en un réactif clé ait un impact sur les critères que l'on cherche à améliorer. En effet, il est absolument nécessaire que l'ordre de la réaction conduisant au produit souhaité par rapport au réactif dosé soit inférieur à celui des autres réactions concurrentes. Par ailleurs, **dans le cas de réactions équilibrées, les valeurs des constantes cinétiques sont limitées et le nombre de Damkhöler ne peut être trop important afin de ne pas dépasser l'équilibre favorable.**

## 2 Production du biodiesel

Les biocarburants présentent un attrait important face à la situation énergétique actuelle. Les méthodes de production du biodiesel en particulier vont être détaillées ici.

La production de biodiesel, utilisable dans tout type de moteur Diesel à combustion, est envisageable par différentes voies de synthèse, et l'utilisation d'huiles dans un moteur Diesel est même envisageable sans passer par une modification préalable. On trouve quatre grandes voies d'utilisation des huiles dans un moteur Diesel [51, 55, 75] :

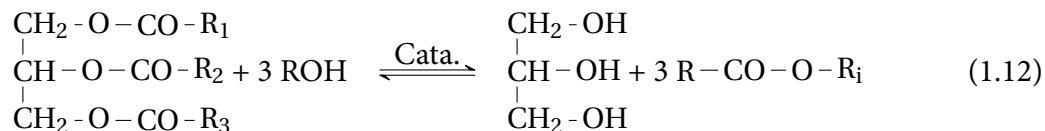
- utilisation directe ou par mélange,
- micro-émulsion,
- craquage thermique par pyrolyse,
- transestérification.

L'utilisation directe ou par mélange avec du Diesel standard a pour avantage d'être utilisable dans tous les moteurs Diesels, d'avoir un Pouvoir Calorifique (PC) relativement élevé et d'être facile à mettre en œuvre. En revanche le mélange possède une viscosité élevée, l'huile étant environ dix fois plus visqueuse que le Diesel, une réactivité élevée des espèces non saturées présentes dans le mélange et une volatilité faible. Ceci a pour conséquence la formation de coke et l'encrassement du moteur ainsi que la détérioration des huiles lubrifiantes présentes dans le moteur.

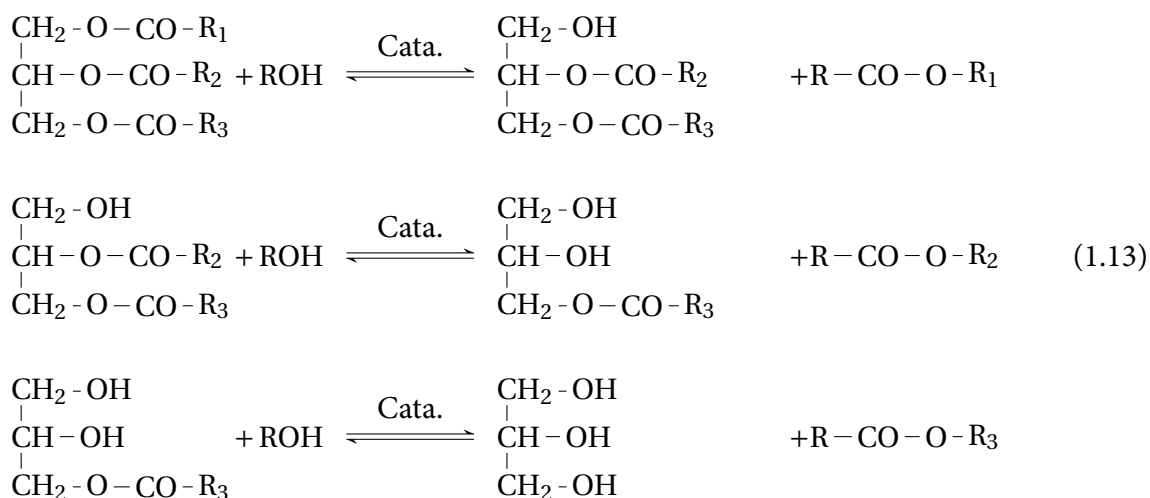
Le passage à une micro-émulsion résout quelques un des problèmes introduits par le mélange direct. En effectuant une émulsion d'huile dans le méthanol, avec des tailles de gouttes de l'ordre de la dizaine de nanomètre, on diminue la viscosité. L'injection dans le moteur est plus efficace mais le mélange présente un indice de cétane et une énergie plus faibles que l'huile simple. Ceci résulte dans une combustion incomplète du mélange dans le moteur ainsi que des irrégularités au niveau de l'injecteur.

Une troisième méthode de production de biodiesel consiste en un craquage thermique direct de biomasse. Le biodiesel ainsi obtenu est proche chimiquement des Diesels pétroliers. En revanche le coût de mise en œuvre est relativement élevé de part la forte demande en énergie.

La pratique la plus courante actuellement est la voie de synthèse par transestérification d'huiles végétales avec catalyse alcaline homogène, par la soude NaOH ou la potasse KOH. On utilise dans cette réaction un alcool. L'équation globale de la réaction équilibrée peut être trouvée en équation 1.12 :



Cette réaction est décomposable en trois réactions équilibrées successives parallèles :



Les principaux avantages de cette technique face à celles évoquées précédemment sont un indice de cétane élevé, des émissions moins importantes comme discuté en introduction et une meilleure efficacité de combustion. On a en revanche des produits secondaires à traiter lors de la synthèse, ce qui peut être un désavantage, bien que le glycérol soit valorisable, comme on le verra plus tard.

Le type d'huile utilisée joue un rôle très important dans la production du biodiesel. L'huile, pouvant être de nature végétale, animale où encore provenant de déchets alimentaires (appelée « Waste Cooking Oil »), va déterminer en grande partie le prix du produit final (à hauteur de 60-80 %), mais aussi ses propriétés physico-chimiques. Ces dernières dépendent entre autre des longueurs des chaînes carbonées présentes dans l'huile. La nature de l'huile, et plus particulièrement sa teneur en acides gras libres, « free fatty acids » notés FFA et de formule chimique générale RCOOH, va également influencer la voie de synthèse avec des nécessités plus ou moins importantes de pré-traitement. Cette teneur est caractérisée par l'indice d'acide  $I_a$ <sup>1</sup>. On utilise généralement l'huile de colza, qui présente une teneur en FFA presque idéale en terme de stabilité et d'utilisation, particulièrement pour les périodes hivernales [14].

On trouvera en tableaux 1.4 et 1.5 les propriétés détaillées de biodiesels obtenus par synthèse en fonction de l'huile de départ [51], ainsi qu'un guide général sur les propriétés du biodiesel en fonction du type de chaîne contenues dans l'huile de départ [14].

Le tableau 1.5 montre qu'il y a avantage à utiliser une huile possédant des chaînes courtes et saturées. En effet, dans ce cas seul le PC n'est pas avantage. Les cinq chaînes les plus courantes dans les huiles végétales sont les chaînes palmitique, stéarique, oléique, linoléique et linoléinique.

Comme évoqué précédemment, la teneur en FFA influence le procédé et les propriétés finales

1. Indice d'acide : quantité de KOH nécessaire pour neutraliser les FFA contenus dans l'huile, exprimé en  $\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}_{\text{huile}}^{-1}$ .



**Tableau 1.4** – Propriétés physico-chimiques de différents biodiesels en fonction de l'huile utilisée pour la synthèse. Tableau adapté de Leung et al. [51].

Huile	$\nu$ (cSt)	$\rho$ (kg.m <sup>3</sup> )	$I_s$	$I_i$	$I_a$	$I_c$	PC (MJ.kg <sup>-1</sup> )
<i>Végétale</i>							
Soja	4.08	0.885	201	138.7	0.15	52	40
Colza	4.3-5.83	0.88-0.888	-	-	0.25-0.45	49-50	45
Tournesol	4.9	0.88	200	142.7	0.24	49	45.3
Palme	4.42	0.86-0.9	207	60.07	0.08	62	34
Arachide	4.42	0.883	200	67.45	-	54	40.1
Maïs	3.39	0.88-0.89	202	120.3	-	58-59	45
Camelina	6.12-7	0.882-0.888	-	152-157	0.08-0.52	-	-
Canola	3.53	0.88-0.9	182	103.8	-	56	45
Coton	4.07	0.875	204	104.7	0.16	54	45
Pépin de courge	4.41	0.884	202	115	0.48	-	38
Jatropha	4.78	0.864	202	108.4	0.496	61-63	40-42
Karanj	4.8	0.883	-	-	0.62	60-61	42
<i>Animale</i>							
Suif	-	0.856	245	126	0.65	59	-
Tilapia du Nil	-	-	-	88.1	1.4	51	-
Volaille	-	0.867	251	130	0.25	61	-
<i>Autre</i>							
Alimentaire usagée	4	-	-	-	0.15	-	-

$\nu$  : viscosité cinématique à 40°C,  $\rho$  : masse volumique,  $I_s$  : indice de saponification,  $I_i$  : indice d'iode,  $I_a$  : indice d'acide,  $I_c$  : indice de cétane, PC : pouvoir calorifique.

**Tableau 1.5** – Influence des longueurs de chaînes des glycérides et de leur saturation sur les propriétés finales du biodiesel [14]. + : favorise, - : défavorise, ↗ : augmente, ↘ : diminue.

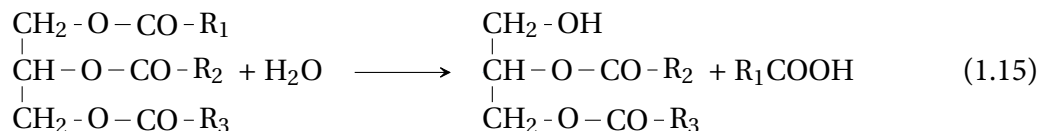
Propriétés et incidence	Chaîne courte	Chaîne longue
<b>Teneur en oxygène</b>	↗	↘
Émissions de suie, particules	↘	↗
PC	↘	↗
Combustion	↗	↘
<b>Point d'ébullition</b>	↘	↗
Émissions de particules, HC	↘	↗
<b>Point de trouble</b>	↘	↗
Utilisation hivernale	+	-
	Chaîne saturée	Chaîne insaturée
<b>Point de trouble</b>	↗	↘
Utilisation hivernale	-	+
<b>I<sub>c</sub></b>	↗	↘
Performance moteur	↗	↘
<b>I<sub>i</sub></b>	↘	↗
Oxydation	↘	↗
Polymérisation	↘	↗

du biodiesel. On va ainsi favoriser une teneur faible en FFA lors d'une catalyse homogène basique afin de limiter les possibles réactions parasite de saponification qui suivent l'équation 1.14.



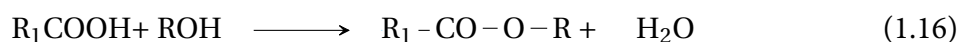
La formation de ces savons impacte négativement les étapes de séparation entre le glycérol et l'huile, baisse le rendement et consomme du catalyseur, baissant donc son efficacité.

Une autre espèce dont la teneur doit être faible dans l'huile est l'eau. En effet cette dernière peut réagir avec les glycérides par hydrolyse et former des FFA en suivant l'équation 1.15 :



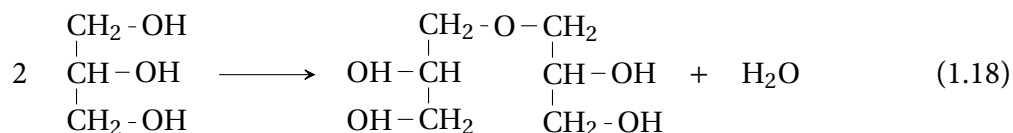
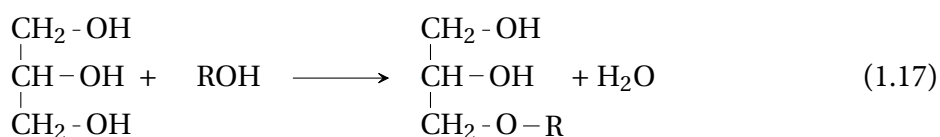
On forme donc des FFA, qui peuvent à leur tour réagir pour former de l'eau, formant un cycle de réaction. La réaction de transestérification s'en trouve alors limitée.

Dans le cas de la transestérification, l'huile réagit avec un alcool pour former des esters. En présence d'acide comme les FFA, l'alcool peut réagir pour produire des esters. C'est cette réaction qui est utilisée pour le prétraitement des huiles à forte teneur en FFA. La réaction est donnée en équation 1.16.



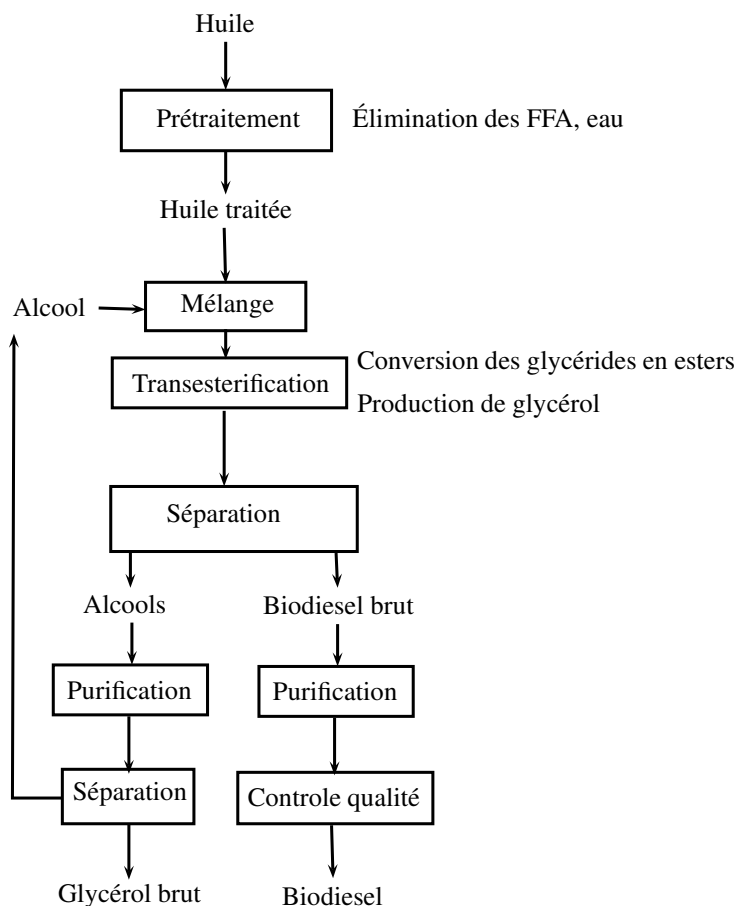
Cette réaction a pour avantage de convertir les FFA, mais produit de l'eau qui doit être retirée. Les FFA peuvent de plus réagir avec des stérols, espèces présentes dans les huiles végétales, pour former des esters de stérols.

D'autres réactions parasite d'étherification peuvent avoir lieu, entre le glycérol et l'alcool et entre deux molécules de glycérol. Ces réactions sont susceptibles de s'activer à forte température, et ne posent donc normalement pas de problème lors d'une catalyse homogène. Le produit obtenu se trouvera dans la phase polaire contenant le glycérol.



## 2.1 Synthèse par transestérification

La synthèse de biodiesel par transestérification d'huile peut être effectuée selon différents procédés. Il est déjà possible d'utiliser différents types de catalyseurs. En effet la réaction est réalisable en présence d'un catalyseur basique, d'un catalyseur acide mais aussi en présence d'un catalyseur enzymatique. De plus la réaction peut être effectuée par catalyse homogène, ou par catalyse hétérogène. Enfin, il a été montré que l'utilisation d'alcools supercritiques permettait de se passer de catalyseur. Quel que soit le type de catalyse sélectionnée, le principe global du procédé reste le même et est détaillé en figure 1.9.



**Figure 1.9** – Résumé du procédé de transestérification, applicable aux catalyses acides et basiques, homogènes et hétérogènes et enzymatiques. Le catalyseur est introduit soit avec le méthanol, soit est présent dans le réacteur de transestérification. Adapté de [51].

On détaillera dans un premier temps la méthode par catalyse homogène pour ensuite passer à la catalyse hétérogène, qui vise principalement à éviter les soucis de séparation du catalyseur qu’impliquent l’utilisation d’un catalyseur homogène. La synthèse par alcool supercritique, ainsi que la catalyse enzymatique seront également abordées brièvement.

Dans le cas de la catalyse hétérogène, une étude bibliographique regroupant les différents modèles décrivant les cinétiques de réaction utilisées a été effectuée [5, 29, 30, 46, 79, 93], et sera abordée plus en détail dans le chapitre 5.

### 2.1.1 Catalyse homogène

La transestérification par catalyse homogène consiste en la mise en contact de l’huile et de l’alcool avec un catalyseur dilué dans la phase alcool. Le catalyseur peut être alcalin, acide ou encore enzymatique. La voie de synthèse la plus courante à l’heure actuelle est la voie par catalyse alcaline homogène, avec de la soude, de la potasse ou du méthanoate de sodium. Ce choix est lié, entre autre, à des raisons économiques. En effet, la soude et la potasse sont deux produits bon marché, et la vitesse de réaction associée est rapide, conduisant à un rendement élevé à faible pression et faible température. En revanche une attention particulière doit être portée sur leur pureté, puisque l’eau a tendance à se solubiliser depuis l’air dans les solutions de soude et de potasse. De plus ces bases vont former de l’eau une fois en contact avec l’alcool. Ce mélange alcool/base est cependant nécessaire à la formation des oxydes conduisant à la réaction. D’un autre côté l’utilisation d’un catalyseur homogène acide comme l’acide sulfurique concentré

est avantageuse dans le cas d'une forte présence en FFA. En effet, l'acide sulfurique catalyse la transestérification des glycérides, mais il catalyse également l'estérification des FFA, tout en évitant la formation de savons. En catalyse acide, la réaction est cependant plus lente.

Le prétraitement est particulièrement important lors de la catalyse homogène. Les huiles peuvent contenir de nombreuses espèces indésirables comme l'eau, les FFA (dans le cas de la catalyse basique), ou des phospholipides. De plus, l'odeur de l'huile est généralement retirée. Cette odeur est liée aux FFA, aldéhydes, cétones et hydrocarbures non saturés présents dans l'huile. Ces espèces sont retirées à l'aide de vapeur d'eau à 490-550 K sous une pression de 1-6 mmHg. Les FFA doivent être retirés jusqu'à atteindre une teneur de moins de 2.5 % en masse.

Afin de retirer ces acides gras libres, on procède à une estérification par catalyse acide. Un catalyseur solide est plus avantageux puisque ne nécessite pas de séparation après la réaction, mais présente généralement des vitesses de réaction plus faibles qu'un catalyseur homogène. L'eau formée doit ensuite être retirée. D'autres méthodes comme la distillation vapeur et l'extraction à l'alcool sont envisageables mais peu efficaces. L'utilisation de glycérol à haute température est également possible, formant des mono et diglycérides sur un catalyseur  $ZnCl_2$ . Cette méthode a pour avantage de retirer l'eau par évaporation au cours de la réaction et de ne pas nécessiter d'ajout d'alcool. Cependant c'est une réaction lente, et à réaliser à haute température, donc coûteuse.

Le méthanol est généralement choisi pour effectuer les réactions de transestérification. En effet ce dernier permet une dissolution efficace des catalyseurs homogènes couramment utilisés et réagit rapidement avec les triglycérides [34]. Il forme entre autre du méthoxide lors de l'ajout de la soude, pour réagir avec les glycérides. Un autre avantage du méthanol est son coût relativement faible. En revanche, il possède une température d'ébullition faible, présente des risques d'explosion non négligeables et est extrêmement toxique. Ses vapeurs inodores et incolores présentent de forts risques lors de sa manipulation. D'autres alcools peuvent être utilisés, comme de l'éthanol, du propanol ou du butanol [1, 33, 63, 76].

La séparation du mélange réactionnel en deux phases s'effectue par décantation ou encore centrifugation. Le glycérol, plus dense que les esters formés, décante facilement. Les faibles ratios molaires nécessaires à la réaction en phase homogène permettent à la phase alcool, qui est alors riche en glycérol de densité élevée, de rester plus lourde que la phase huile. Lors de l'augmentation du ratio molaire c'est la phase huile que sera plus lourde puisque la phase alcool sera majoritairement composée de méthanol, espèce dont la densité est relativement faible. Une fois la séparation effectuée, le glycérol recueilli est pur à 50 % environ et contient de l'eau, des sels, de l'alcool et du catalyseur. Il est purifié jusqu'à une teneur de 80-88 % minimum afin d'être revendu. Une distillation peut être effectuée afin d'atteindre les 99 % et d'être revendu pour d'autres utilisations. L'alcool restant dans le glycérol est évaporé dans un flash sous vide, et recyclé.

On trouve dans la phase apolaire constituant le biodiesel brut des restes de catalyseur, d'alcool, d'eau, de glycérol et de savons. Un ajout d'acide permet alors de neutraliser le catalyseur basique et les savons. L'alcool est distillé et trois procédés différents peuvent être appliqués afin de purifier le biodiesel pour qu'il soit conforme aux normes en vigueur : un lavage à l'eau, un lavage sec ou un passage sur membrane[9, 51].

Le lavage à l'eau permet, grâce à la forte solubilité de l'alcool et du glycérol dans l'eau, de les retirer du biodiesel, non miscible dans cette phase aqueuse. Les savons et sels restant sont également emportés par l'eau. L'utilisation d'eau chaude est nécessaire pour éviter la précipitation des FFAs et une eau légèrement acide est utile pour supprimer les restes de calcium et magnésium possiblement présents, ainsi que le catalyseur basique. Cette méthode s'avère coûteuse, génératrice de courants pollués et limite les rendements en ester.

Le lavage sec, sur résine échangeuse d'ions ou sur du silicate de magnésium permet de retirer glycérol et savons du biodiesel. Cependant la séparation n'est pas suffisamment efficace pour être conforme à la norme européenne EN 14214 sur la pureté du biodiesel qui sera abordée plus tard dans ce chapitre.

Une dernière méthode de séparation envisageable, principalement pour le glycérol, est la séparation par membrane, généralement sur une membrane en céramique inorganique microporeuse. Un léger ajout d'eau permet de séparer les produits non désirés du biodiesel lors de son passage sur une membrane. Cette méthode est encore en développement et difficile à mettre en œuvre au vu du nombre de polluants à séparer du biodiesel.

Plusieurs paramètres influencent le rendement en ester de la réaction de transestérification [51]. Le ratio molaire entre huile et alcool par exemple joue un rôle important. La stœchiométrie de la réaction le place à une valeur de 3. Son augmentation va permettre d'augmenter le rendement de la réaction, jusqu'à l'obtention du rendement à l'équilibre. Le ratio molaire optimal est situé vers une valeur de 6 dans le cas de la catalyse homogène alcaline, et de 15 pour la catalyse homogène acide. Au delà de ces valeurs le rendement n'augmente plus suffisamment par rapport à l'augmentation des coûts de séparation qu'impliquent une telle quantité d'alcool.

Le temps de réaction doit être situé dans un intervalle convenable. En effet le démarrage de la réaction est relativement lent, à cause du mélange des espèces, mais la vitesse s'accélère grandement par la suite. Si le temps de réaction est trop grand il y a des risques de réaction inverse et de formation de FFA.

La température dépend en partie de l'alcool utilisé. Le méthanol étant le réactif le plus courant, les températures ne dépassent pas les 65 °C pour ne pas se placer au dessus du point d'ébullition de l'alcool. De plus une température trop élevée active les réactions secondaires de saponification. En catalyse homogène on se place sous pression atmosphérique.

### 2.1.2 Catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène est une alternative à la catalyse homogène de la transestérification. Le catalyseur peut être acide ou basique comme dans le cas de la catalyse homogène. Tout comme en homogène, un catalyseur basique ne pourra que catalyser la réaction de transestérification des glycérides, là où un catalyseur acide peut catalyser cette transestérification mais aussi la réaction d'estérification des FFA si ceux-ci sont présents dans l'huile en trop grande quantité (comme pour les huiles de basses qualités où issues des déchets alimentaires).

La véritable utilité de la catalyse hétérogène réside dans la réduction des coûts de neutralisation en sortie de réacteur. En effet, le catalyseur étant solide, il n'a pas à être séparé dans une étape dédiée, limitant les effluents pollués sortant du procédé. Le catalyseur solide est souvent considéré comme étant facilement récupérable et réutilisable. En revanche, ces catalyseurs sont moins efficaces que les catalyseurs homogènes. La catalyse hétérogène introduit entre autre le problème des limitations par le transfert de matière. La nature triphasique du problème, composé de la phase alcool, de la phase huile et de la phase solide catalytique est également un frein à la conversion et au rendement [15, 23]. La thermodynamique de ces mélanges est abordée plus tard dans ce chapitre.

Les catalyseurs solides acides couramment développés nécessitent généralement des conditions de température et pression plus drastiques que celles requises par les catalyseurs homogènes. De même les ratios molaires entre l'alcool et l'huile doivent être plus élevés afin d'atteindre les équilibres thermodynamiques et d'outrepasser les limitations introduites [49]. En contrepartie, ils sont moins polluants et réduisent les coûts de productions [15].

Les catalyseurs basiques utilisés sont généralement des oxydes de métaux. Ils sont plus actifs que les catalyseurs acides et nécessitent un temps de réaction plus court. L'oxyde de

calcium en particulier est utilisable, principalement parce qu'il ne nécessite pas de conditions particulièrement sévères pour être efficace [15]. Des études ont été menées montrant qu'il était possible d'utiliser du CaO issu de la calcination du carbonates de calcium de coquilles d'œufs ou de coquillages, rendant le procédé encore plus favorable pour l'environnement [16, 88, 89].

Le développement de catalyseur possédant des sites acides et basiques s'avère prometteur, dans le sens où ils permettent de procéder à la synthèse de biodiesel en une seule étape, regroupant la conversion des FFA sur catalyseur acide et la conversion des glycérides sur catalyseur basique, plus efficace que les acides [15]. Les catalyseur à base d'aluminate de zinc font partie de cette catégorie, présentant des sites acides et bases de Lewis ainsi que des sites acides et bases de Brønsted, et montrent une activité catalytique située entre l'alumine et l'oxyde de zinc. Le caractère basique est cependant prépondérant [73]. C'est ce type de catalyseur qui est utilisé dans le procédé *Esterfip-H*, sur lequel on s'attarde dans la suite de ce chapitre.

L'un des principaux inconvénients de la catalyse hétérogène est liée à la nécessité d'augmenter les ratios molaires alcool/huile afin de s'approcher au maximum des équilibres physico-chimiques mis en jeu. Bien que l'utilisation de catalyseurs hétérogènes favorise la non formation de savons, et donc améliorent la séparation et la purification, l'excès d'alcool à pour conséquence une augmentation importante des coûts de séparation [9].

L'influence des paramètres discutés dans le paragraphe sur la catalyse homogène reste valable. En revanche la température est généralement plus élevée, pour augmenter l'activité catalytique plus faible, avec une pression elle aussi plus élevée, pour se placer au dessus du point d'ébullition du méthanol. Les ratios molaires utilisés en catalyse hétérogène sont, comme évoqué précédemment plus élevés qu'en catalyse homogène.

Les deux voies de catalyse les plus courante ont été présentées, et nous allons nous intéresser ici aux voies de synthèse moins répandues et encore en développement que sont les synthèses avec alcool supercritique et les synthèses par catalyse enzymatique.

### 2.1.3 Autres catalyses : supercritique et enzymatique

La transesterification avec du méthanol supercritique permet de modifier le système classiquement biphasique huile/alcool en un système monophasique. En effet l'état supercritique du méthanol décroît sa constante diélectrique, conduisant à la formation d'une seule phase [48]. La réaction est alors extrêmement rapide, et ne nécessite pas d'ajout de catalyseur, facilitant les étapes de séparation. En effet, sous les conditions supercritiques, le méthanol devient lui même acide, catalysant la réaction [90]. La température se doit d'être élevée, ainsi que la pression. De plus le ratio molaire entre méthanol et huile est également très élevé. L'utilisation d'alcools supercritiques est possible avec d'autres alcools, comme l'éthanol, le propanol, butanol ou même l'octanol [92].

Le principal désavantage de cette méthode de synthèse vient des conditions opératoire drastiques (températures de 300-350 °C, pressions supérieures à 200 bars), des tailles des installations nécessaires ainsi que leur coûts, mettant un frein à l'utilisation industrielle de la synthèse avec alcool supercritique [22, 90]. La méthode est cependant adaptable avec des cosolvants comme le CO<sub>2</sub> ou l'hexane et un catalyseur, ce qui permet de diminuer les conditions de température et les ratios molaires [90].

La synthèse par catalyse enzymatique est un domaine encore florissant et prometteur. Les principaux avantages de cette méthode de synthèse sont une séparation simple des produits, une faible quantité d'eau de traitement, une récupération facile du glycérol et également l'absence de réactions parasites comme la saponification ou la formation d'acides gras [44, 90]. Lors de la catalyse par introduction de lipases, elles sont utilisées sous forme immobilisée (par exemple par adsorption sur résine ou membrane) afin de conserver leur activité catalytique et de ne pas



contaminer le produit final, dans lequel on pourrait voir se développer une activité enzymatique après la synthèse [82]. L'un des inconvénients de cette méthode de synthèse réside dans le fait que les enzymes sont peu actives en présence d'une trop grande quantité de méthanol. Ainsi les larges excès ne sont pas possibles si l'on ne veut pas empoisonner l'enzyme utilisée. L'addition progressive de méthanol sur plusieurs étages de réaction est alors envisageable [78]. L'autre problème est la vitesse extrêmement lente de la réaction enzymatique, pouvant s'étendre sur plusieurs jours.

Le tableau 1.6 compare les catalyses homogène, hétérogène, l'utilisation d'alcool supercritique et la catalyse enzymatique basiques en termes d'avantages et d'inconvénients [49, 51].

**Tableau 1.6 – Comparaison des différentes voies de synthèse par transestérification.**

Catalyse	Exemple de catalyseur	Avantages	Inconvénients
<b>Homogène</b>			
Basique	NaOH, KOH	Coût faible, vitesses de réaction élevées, conditions opératoires avantageuses, forte activité.	Incompatible avec FFA - formation de savons, incompatibles avec eau - formation de FFA, effluents de séparation pollués.
Acide	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentré	Pas de formation de savon, catalyse l'estérification des FFA et la transestérification des glycérides simultanément.	Corrosion, effluents de séparation pollués, activité catalytique faible, température de réaction élevée, temps de réaction long.
<b>Hétérogène</b>			
Basique	CaO, CaTiO <sub>3</sub> , KOH, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KI, zéolite ETS-10...	Recyclable, non corrosif, séparation facile, meilleure sélectivité, cycle de vie du catalyseur long.	Incompatible avec FFA - formation de savons, incompatibles avec eau - formation de FFA, fort ratio molaire alcool/huile nécessaire, haute température et haute pression, limitation diffusionnelles, coûts plus élevés.
Acide	ZnO, I <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> -2, TiO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> -2, catalyseurs solides à base de carbone ou de carbohydrates...	Pas de formation de savon, catalyse l'estérification des FFA et la transestérification des glycérides simultanément, recyclable.	Faible concentration en site acide, faible activité catalytique, limitations diffusionnelles due à la faible microporosité, coût élevé.
<b>Supercritique</b>			
	-	Temps de réaction très faible, pas de limitation aux transferts due à l'unicité de phase, pas de catalyseur à recycler.	Conditions opératoires drastiques (haute température, haute pression, ratios molaires élevés), coûts opératoires importants.
<b>Enzymatique</b>			
	<i>Candida antarctica</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i>	Absence de réactions parasites, facilité de séparation, non polluant.	Risque de dénaturation de l'enzyme, très lent.



## 2.2 Cinétiques de réaction et limitations physico-chimiques

Une brève étude bibliographique visant à déterminer les limitations principales présentes lors de la réaction de transesterification par catalyse homogène et hétérogène est faite ici. Une bibliographie plus détaillée sur les expressions cinétiques est menée dans le chapitre 5 lors de la détermination de la cinétique faite au laboratoire à partir des résultats expérimentaux.

Avant d'aborder les catalyses homogène et hétérogène, il est bon de noter que la réaction de transesterification de l'huile de soja par le méthanol a été réalisée par voie non catalytique en réacteur agité par Diasakou et al. [27]. Ils rapportent dans leur article des conversions en triglycérides et des rendements en ester élevés pour une température de 235 °C, une pression de l'ordre de 60 bar et un ratio méthanol sur huile de 21. Ils obtiennent en effet une teneur en ester de l'ordre de 80 % en masse sous ces conditions. Le temps de réaction est en revanche très long, avec des régimes permanents atteints après 24 h de réaction. Cependant ils observent une activité de la troisième réaction particulièrement faible, puisque la monoglycérides s'accumule dans le système, sans produire de glycérol. Cette troisième réaction est donc limitante lors de la synthèse sans catalyseur, et on peut s'attendre à ce qu'elle limite également la réaction catalysée. L'article ne conclut cependant pas sur la nature de la limitation, cinétique ou thermodynamique.

### 2.2.1 Catalyse homogène

D'un point de vue de la vitesse des réactions présentées en équation 1.13, on observe 3 étapes. La première est une étape de diffusion des espèces dans le milieu réactionnel, limitante, où les triglycérides et le méthanol se mélangent. Vient ensuite l'étape cinétique, rapide, puis la vitesse diminue à nouveau à l'approche de l'équilibre thermodynamique. L'augmentation de la vitesse d'agitation a pour résultat l'accélération de la réaction, confirmant l'étape limitante de mélange [62]. Une cinétique prenant en compte la réaction globale de l'équation 1.12 peut également être considérée en plus des cinétiques de chaque réaction détaillée dans le cas d'une transesterification par le méthanol [34]. Elle permet d'expliquer l'apparition rapide d'esters sans élévation simultanée des concentrations en mono et diglycérides dans le mélange qui peut être observée. Cette réaction globale dans le cas du méthanol s'explique par la faible dimension de ce dernier, dont trois molécules pourraient facilement réagir simultanément sur la triglycéride.

### 2.2.2 Catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène, en plus des limitations introduites par l'inhomogénéité du mélange, est soumise aux limitations diffusionnelles liées au transfert de matière dans le catalyseur. Ces limitations diffusionnelles peuvent être particulièrement importantes étant donnée la taille que les molécules de glycérides peuvent atteindre. De plus, les phénomènes d'adsorption sur le catalyseur peuvent être lents. Ainsi plusieurs auteurs se sont intéressés aux cinétiques de réaction pour la catalyse hétérogène en considérant des modèles d'Eley-Rideal sur un catalyseur CaO [29, 30] ou sur des catalyseur hydrotalcites à base de  $Mg_xAl$  [46], où le méthanol adsorbé réagit avec les glycérides dans le mélange, libérant immédiatement l'ester dans le mélange tout en gardant adsorbé l'autre produit de réaction. L'étape limitante considérée est l'adsorption du méthanol. Le mécanisme de Langmuir-Hinwhelwood-Hougen-Watson est également considéré, où deux espèces adsorbées réagissent, formant deux produits adsorbés [30, 46]. Un mécanisme de Hattori est également étudié, où en plus de l'adsorption, des états transitoires sont considérés [46].

Selon les études, le mécanisme le plus approprié varie, Dossin et al. [29] considérant le modèle Eley-Rideal et Kapil et al. [46] le modèle Langmuir-Hinwhelwood-Hougen-Watson comme étant les plus appropriés. En revanche dans les deux cas l'adsorption du méthanol est considérée

comme étant l'étape limitante. Xiao et al. [93] considèrent le modèle Eley-Rideal mais avec la réaction entre le méthanol et les triglycérides comme étant limitante.

### 2.3 Normes et standards de contrôle du biodiesel

L'utilisation du biodiesel en carburant est soumis à des restrictions sur les teneurs en certaines espèces. Deux standards sont principalement appliqués : la norme EN 14214 [4] pour l'union européenne et la norme ASTM D6751 [24] pour le marché nord américain. Ces normes sont basées sur un bon fonctionnement du moteur Diesel et sur une limitation des émissions polluantes lors de l'utilisation. La norme européenne est généralement plus restrictive que la norme américaine. On trouvera en tableau 1.7 les caractéristiques imposées par ces deux normes.

**Tableau 1.7** – Normes EN 14214 [4] et ASTM D6751 [24].

Propriété	ASTM D6751	EN 14214
Point Flash (°C)	>130.0	>101.0
Viscosité cinématique à 40 °C ( $mm^2.s^{-1}$ )	1.9-6.0	3.5-5.0
Indice de cétane	>47	>51
Teneur en cendres sulfatées (%w/w)	<0.02	-
Corrosion sur lame de cuivre	<No. 3	Classe 1
Indice d'acidité ( $mgKOH.g^{-1}$ )	<0.8	<0.5
Glycérol libre (%w/w)	<0.02	-
Glycérol total (%w/w)	<0.24	<0.25
Phosphore (%w/w)	<0.001	<0.01
Résidus carbone		
ASTM D6751 (100 % sample) (%w/w)	<0.05	-
EN 14214 (10 % bottoms) (%w/w)	-	<0.3
Point de trouble (°C)	-	-
Masse volumique à 15 °C	-	860-900
T90 (°C)	<360	-
Soufre (S 15) (ppm)	<0.0015	-
Soufre (S 500) (ppm)	<0.05	-
Teneur en soufre ( $mg.kg^{-1}$ )	-	<10
Eau et sédiments (%vol)	<0.05	-
Teneur en eau ( $mg.kg^{-1}$ )	-	<500
Contamination totale ( $mg.kg^{-1}$ )	-	<24
Stabilité à l'oxydation à 110 °C (h)	-	>6
Indice d'iode	-	<120
Ester méthylique d'acide linoléique (%w/w)	-	<12
Ester méthylique poly-insaturés ( $\leq 4$ doubles liaisons) (%w/w)	-	<1
Esters méthyliques d'acide gras (%w/w)	-	>96.5
Méthanol (%w/w)	-	<0.2
Monoglycérides (%w/w)	-	<0.8
Diglycérides (%w/w)	-	<0.2
Triglycérides (%w/w)	-	<0.2
Glycérol libre (%w/w)	-	<0.02
Glycérol total (%w/w)	-	<0.25
Métaux groupe I (Na+K) ( $mg.kg^{-1}$ )	-	<5
Métaux groupe II (Ca+Mg) ( $mg.kg^{-1}$ )	-	<5

Le biodiesel produit est soit directement utilisable dans un moteur Diesel, soit utilisable après mélange avec du Diesel pétrolier conventionnel, ce qui reste la pratique la plus courante. Le

biodiesel doit répondre à un besoin d'ignition rapide et donc posséder un indice de cétane et un pouvoir calorifique suffisamment élevés. Sa viscosité en revanche ne doit ni être trop élevée ni trop faible. En effet, une viscosité trop élevée provoquerait des risques de surpression dans le moteur, alors qu'une viscosité trop faible engendrerait des risques de fuites. Cette viscosité détermine également la qualité de l'aérosol lors de l'injection. Le point flash doit être le plus élevé possible, pour des raisons de sécurité, là où les points d'écoulement et de trouble doivent être en dessous de la température de solidification [75].

Les restrictions sur les teneurs en glycérides, glycérol et ester sont implémentées afin d'utiliser un produit ayant subi une réaction complète et une étape de purification suffisante, présentant des teneurs faibles en glycérol, en catalyseur et en alcool. Le glycérol est en effet néfaste pour le moteur, et la présence de glycérides provoquerait la formation de glycérol dans l'enceinte même du moteur [51].

Bien que le glycérol ne doit pas être présent, il est possible de l'utiliser afin d'obtenir des dérivés qui eux peuvent être bénéfiques au fonctionnement du moteur Diesel. Ainsi, on peut obtenir des éthers, des acétates, des formals ou des carbonates, qui peuvent, en étant ajoutés au Diesel au préalable, améliorer l'ignition du moteur, la viscosité et réduire les émissions de particules [69].

## 2.4 Valorisation du co-produit de synthèse : le glycérol

La synthèse du biodiesel par transestérification a pour avantage de produire du glycérol en plus des esters. Ce glycérol est valorisable dans de nombreux domaines et peut, après traitement, être revendu à diverses entreprises. Il peut ainsi être utilisé dans l'industrie cosmétique, la médecine, l'industrie papetière ou encore agroalimentaire. Il est utilisable dans les crèmes hydratantes, les savons, les superabsorbants ou encore comme dégraissant dans les produits d'entretien [51]. La figure 1.10 présente les domaines d'applications du glycérol et leur distribution [45].

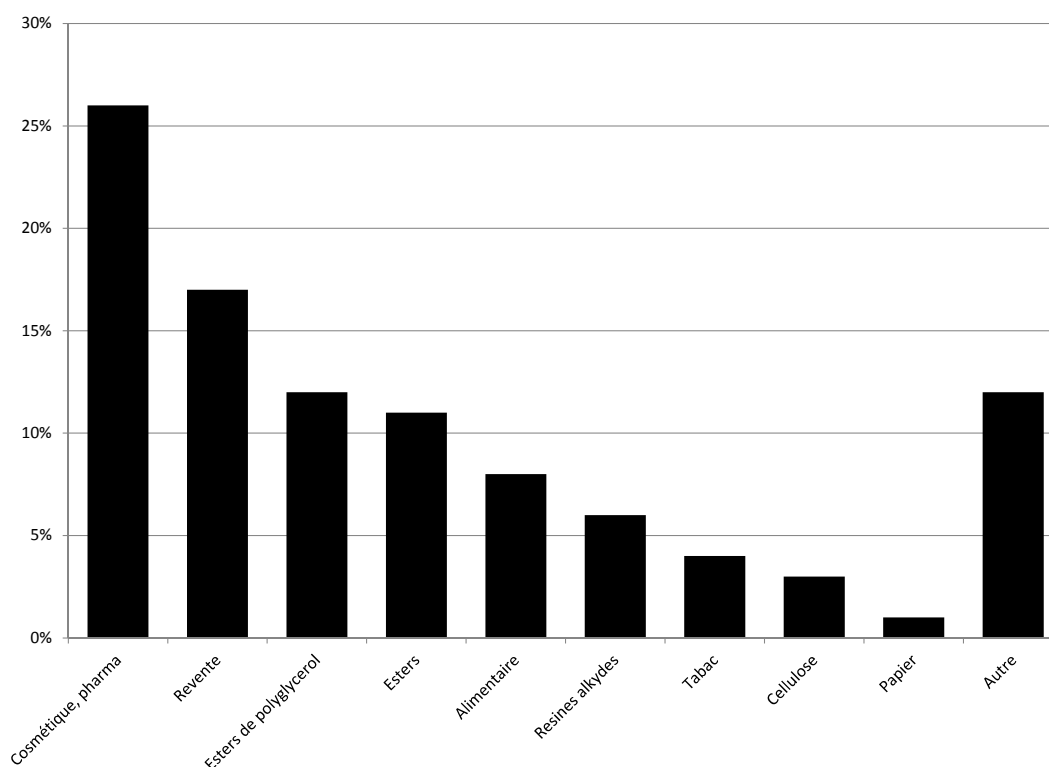
Johnson and Taconi [45] publient ainsi une liste de 21 produits facilement obtenus à partir du glycérol, par réduction ou oxydation. On retrouve des produits courants comme l'acétone, le propylène glycol, l'acide acrylique, le propanol ou l'acroléine, mais aussi des produits utilisés en médecine comme l'acide glycérique ou l'acide mesoxalique.

Il faut cependant noter que le glycérol connaît une baisse de prix importante due au développement de ces méthodes de synthèse par transesterification. Là où en 2006, 113 000 tonnes de glycérol étaient produites aux USA, il est estimé que si la production de biodiesel par transestérification atteignait les 2 % de la demande en Diesel du pays, le glycérol serait produit à plus de 470 000 tonnes par an. La consommation en glycérol aux États-Unis en 2006 était estimée à 270 000 tonnes. La demande est donc inférieure à l'offre. Les produits évoqués par Johnson and Taconi [45] ne sont pas actuellement tous synthétisés à partir du glycérol, mais le développement de méthode de synthèse pourrait rendre le glycérol plus attractif d'un point de vue financier comme précurseur.

Le glycérol peut également être placé en fermentation afin d'obtenir de l'éthanol [45], et ainsi, pourquoi pas, servir à nouveau à la transestérification.

## 3 Thermodynamique du biodiesel

Comme évoqué dans la description des différents procédés, le biodiesel ainsi que les espèces présentes lors de sa synthèse présentent des propriétés thermodynamiques conduisant entre autre à l'apparition d'un mélange biphasique lors de l'utilisation de conditions douces de synthèse. La connaissance de cet équilibre thermodynamique est importante dans les phases de design des étapes de séparation. Cependant leur très importante non-idéalité les rend difficiles à



**Figure 1.10** – Distribution de l'utilisation du glycérol dans les différentes industries. Adapté de [45].

simuler, et tous les modèles thermodynamiques ne sont pas capable de simuler correctement le comportement du système [65].

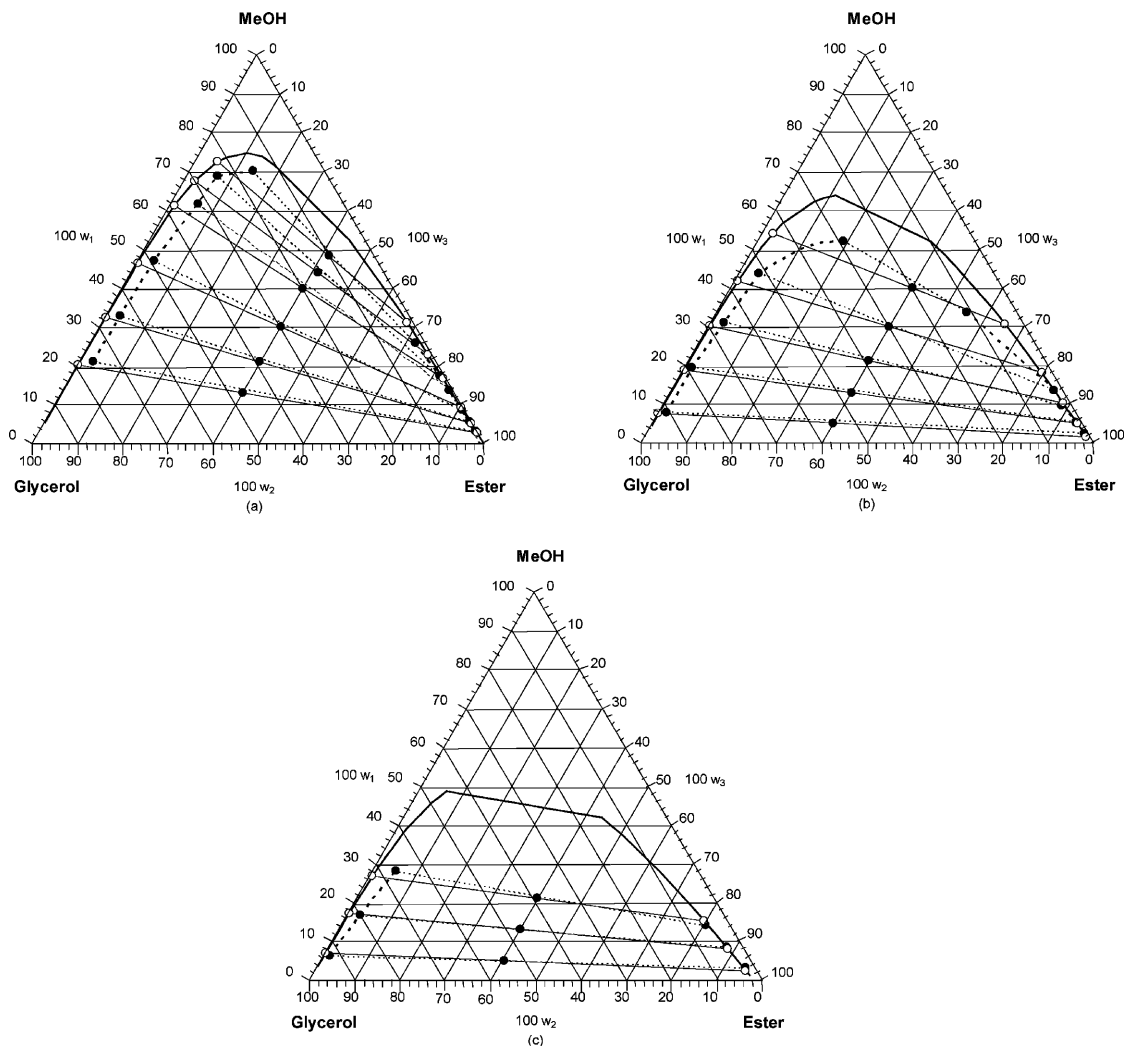
Plusieurs études ont été menées sur les équilibres de phases entre méthanol, esters méthyliques et glycérol [6, 12, 31, 50, 60, 64–66]. La majorité des travaux se limite à l'étude du système ternaire méthanol-ester-glycérol puisque on considère une conversion élevée, limitant ainsi les teneurs et l'impact des glycérides sur l'équilibre thermodynamique. Différents modèles thermodynamiques ont été développés et comparés, comme le modèle UNIFAC [60], le modèle UNIFAC-Dormund [60], le modèle UNIFAC associatif [6], l'équation d'état GC-PPC-SAFT [12] ou encore l'équation d'état CPA [64–66]. Une des parties les plus difficiles à modéliser est la miscibilité de l'ester dans le glycérol [6, 12] et celle du glycérol dans l'ester [6].

Les résultats de Barreau et al. [12] utilisant le modèle GC-PPC-SAFT sont présentés en figure 1.11.

Les diagrammes ternaires montrent la difficulté de modéliser la solubilité de l'ester dans le glycérol. En effet elle est presque nulle d'après le modèle, ce qui ne correspond pas aux points expérimentaux représentés.

L'équilibre entre méthanol et trioléine à forte pression a été étudié et simulé à l'aide de l'équation d'état de Peng-Robinson par Tang et al. [83], montrant la présence de deux phases avec une miscibilité fortement améliorée par l'augmentation de la température. L'équilibre liquide liquide entre oléate de méthyle, glycérol et monooléine a été étudié par Negi et al. [60]. Les modèles UNIFAC-Dortmund, UNIFAC-LLE et UNIFAC-VLE ont conduit à des résultats corrects pour la phase glycérol. Les résultats dans la phase huile ne sont que qualitatifs, dans le sens où les tendances sont correctes, mais le modèle n'est absolument pas quantitativement correct.

Un des points important qui est relayé dans la littérature est la capacité de l'ester à homo-



**Figure 1.11** – Diagrammes d'équilibre liquide-liquide du ternaire méthanol-glycérol-oléate de méthyle (a) 333.15 K, (b) 403.15 K, (c) 473.15 K [12]. Points noirs : expérience, traits pleins : simulations GC-PPC-SAFT.

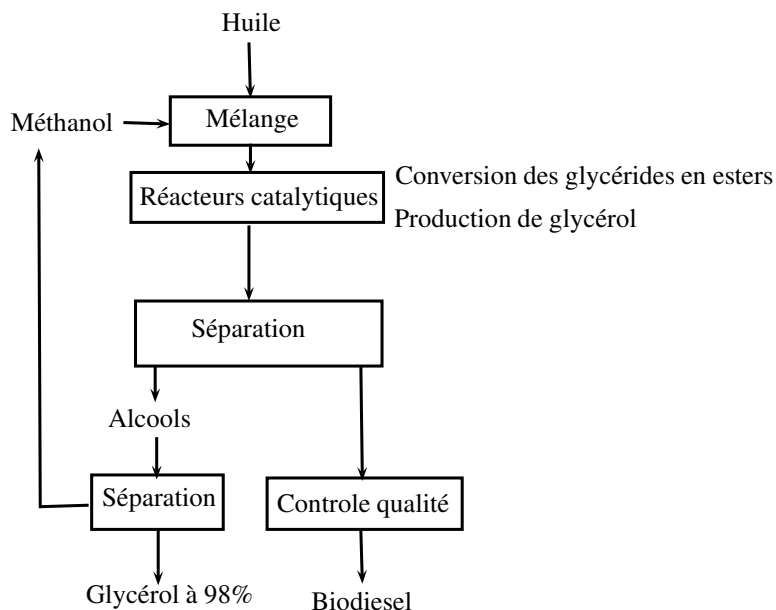
générer méthanol et trioléine. Ainsi un mélange contenant uniquement des triglycérides et du méthanol sera difficilement miscible, alors que la présence d'ester rendra le mélange homogène [62].

## 4 Le procédé Esterfip-H

### 4.1 Présentation du procédé

La transestérification par catalyse hétérogène a été présentée précédemment, et c'est le procédé *Esterfip-H* en particulier qui va être présenté ici. Ce procédé, développé par l'IFPEN est une amélioration du procédé *Esterfip* de synthèse de biodiesel par catalyse homogène [17–19, 42]. Il s'agit donc d'un procédé de transestérification d'huiles végétales par le méthanol, mais par catalyse hétérogène sur lits fixes. Le catalyseur, présentant une activité principalement basique, est composé d'aluminate de zinc à structure spinelle et est présenté dans la section suivante.

Le passage de la catalyse homogène à la catalyse hétérogène permet, comme évoqué précédemment, de se passer de la partie purification du biodiesel en sortie, puisqu'il ne contient pas de catalyseur dans la phase liquide ou de savon. En figure 1.12 on adapte le schéma global développé en figure 1.9 au procédé *Esterfip-H*.



**Figure 1.12** – Principe de fonctionnement simplifié du procédé *Esterfip-H*.

Les étapes de purification en sortie du procédé sont supprimées puisque celui-ci ne produit pas de savons ou de FFA. De plus, le catalyseur permet l'estérification des acides gras libres que l'on devait jusqu'alors neutraliser en amont du réacteur afin de ne pas perdre en rendement. Le prétraitement n'est donc plus nécessaire et la charge peut contenir des FFA, avec des huiles dont l'indice d'acide peut être compris entre 2 et 12 [42].

L'un des principaux avantages du procédé *Esterfip-H* est la pureté des deux effluents. Le biodiesel est produit avec une pureté proche des 100 % et le glycérol est pur à plus de 98 %, contrairement au 80 % évoqué auparavant dans les procédés homogènes. Il est de plus non contaminé par les sels généralement utilisés pour retirer les savons et le catalyseur résiduel. Il faut cependant prendre en compte les inconvénients du procédé, qui sont de fortes limitations diffusionnelles introduites par la catalyse hétérogène, une activité de catalyseur plus faible qu'en homogène et des coûts de séparation du méthanol en excès élevés. En effet, les ratios molaires méthanol sur huile sont de l'ordre de 20 à 30. Ces ratios élevés permettent entre autre de favoriser l'apparition d'une seule phase liquide. Les conditions de température et de pression sont plus sévères qu'en catalyse homogène, avec des températures de l'ordre de 180-200 °C afin d'activer le catalyseur et de favoriser encore l'apparition d'une phase liquide unique, et des pressions de l'ordre de 50 à 60 bars afin de rester dans le domaine liquide du méthanol. La VVH (vitesse volumétrique horaire) basée sur l'huile est comprise entre 0.5 et 1.5 h<sup>-1</sup>.

Les huiles végétales utilisées doivent contenir un indice d'acide inférieur à 10 mgKOH/g<sub>huile</sub>, une teneur en eau de moins de 0.1 %w/w et moins de 10 ppm de phosphore. Le méthanol doit contenir moins de 0.1 %w/w d'eau [10].

Le haut rendement en ester du procédé est atteint grâce à l'utilisation de deux réacteurs catalytiques à lit fixe en série, avec une séparation intermédiaire du glycérol permettant de favoriser l'avancement de la troisième réaction, et par conséquent les deux précédentes. La séparation est effectuée par évaporation du méthanol puis par décantation. On trouvera en figure 1.13 le schéma simplifié du procédé *Esterfip-H*.

La séparation du méthanol est effectuée après chaque réacteur. La pression est réduite à 2.5 bar pour évaporer le méthanol, ce qui peut, en fonction du ratio molaire et de la quantité de méthanol évaporé, provoquer une chute de température plus ou moins importante. Le mélange est ensuite porté à 130 °C pour évaporer le méthanol restant. Cette étape peut être une étape de



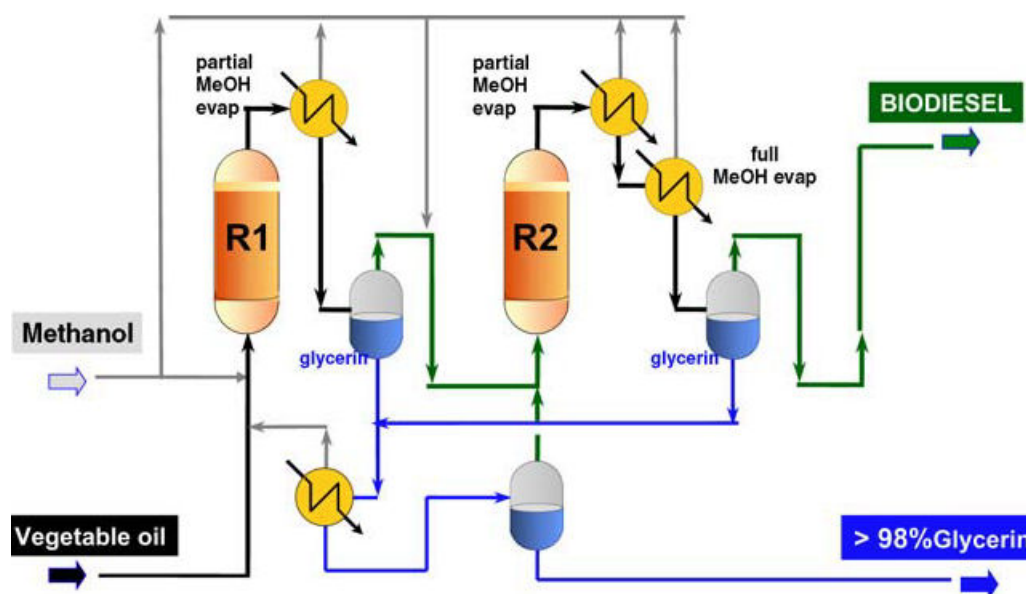


Figure 1.13 – Flow-sheet simplifié du procédé Esterfip-H [18].

refroidissement ou de chauffage, en fonction de la détente effectuée précédemment. Les autres composés ont des températures d'ébullition plus élevées que celle du méthanol comme le montre le tableau 1.8, ce qui rend cette séparation simple. En revanche ce n'est pas le méthanol mais le glycérol que l'on souhaite en réalité retirer. L'étape de séparation se poursuit donc avec un décanteur à 60 °C et 1.5 bar afin que les phases riches en glycérol et riche en ester se séparent. Le glycérol, plus dense, se retrouve dans la phase inférieure et peut être séparé. il est ensuite séparé des traces de méthanol restantes par évaporation, et à nouveau décanté dans l'éventualité de la présence de résidus de glycérides et esters. La séparation du glycérol du mélange global est relativement coûteuse puisqu'elle ne peut s'effectuer sans retirer le méthanol. Cette étape d'évaporation libère énormément d'énergie, qui est à prendre en compte dans l'intégration thermique [19].

Tableau 1.8 – Températures d'ébullition des espèces présentes dans le procédé Esterfip-H[19].

$T_{eb}$ (°C)	Eau	MeOH	Huile	Diglycérides	Monoglycérides	Glycérol	Ester
	100	65	375	367	358	290	344

Une fois le glycérol séparé, du méthanol est ajouté avant l'entrée dans le deuxième réacteur. Le mélange réactionnel est réchauffé à la température de réaction et comprimé jusqu'à la pression souhaitée. En sortie du deuxième réacteur, glycérol et méthanol sont à nouveau retirés du mélange. Le méthanol est entièrement évaporé à l'aide d'un flash sous vide à une pression de 300 mbar. Le biodiesel ainsi obtenu peut être passé sur un adsorbant sélectif afin d'éliminer les dernières traces de glycérol [10]. Il est ainsi conforme aux standards européens de la norme EN 14214.

L'un des principaux problèmes de cette installation est l'énergie libérée lors de la séparation du méthanol par évaporation. Sur ce point, l'intégration thermique peut revaloriser cette énergie. La figure 1.14 tirée du brevet [19] illustre une telle intégration.

On peut utiliser le flux de méthanol gazeux, dont la température est d'environ 130 °C pour chauffer l'entrée du réacteur R1 ainsi que pour chauffer le flux de sortie du flash d'évaporation qui contient encore du méthanol. Le méthanol résiduel peut donc être lui aussi évaporé. Le flux



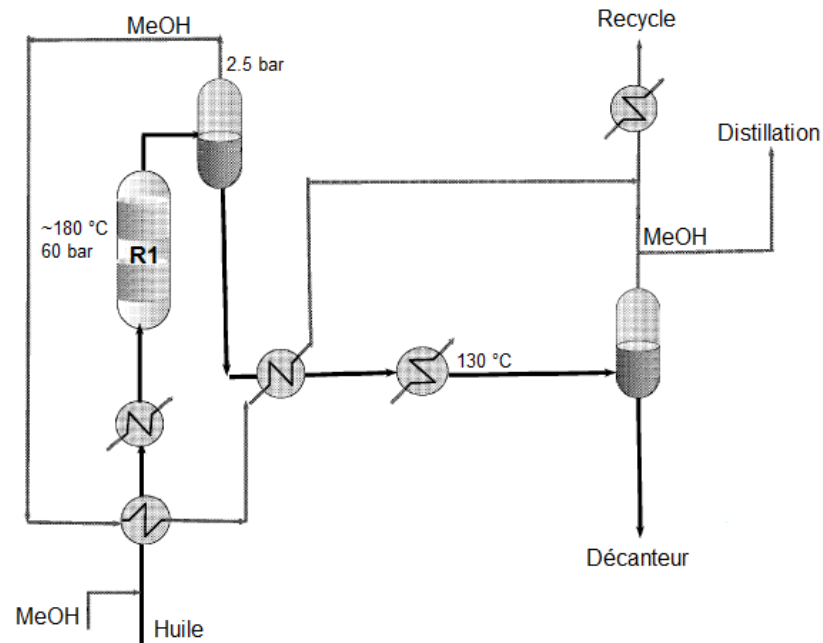


Figure 1.14 – Intégration thermique de l'étape de séparation du méthanol [19].

de méthanol gazeux est ensuite condensé et renvoyé vers un conteneur alimentant la boucle de recycle. Ce méthanol ne doit pas dépasser une teneur de 1000 ppm d'eau afin de ne pas contaminer le catalyseur. Lors de la deuxième partie de l'évaporation de méthanol, une fraction est envoyée vers une colonne de distillation afin de contrôler la teneur en eau dans le procédé [19].

Un brevet [13] a été déposé en 2010 pour effectuer, en plus de la séparation du glycérol, la séparation par une membrane des glycérides de l'ester entre les deux réacteurs afin de les recycler vers l'entrée du procédé, ou bien de supprimer l'ester de la charge du deuxième réacteur. Ce système permet de diminuer l'apport en méthanol dans le premier réacteur, où la conversion n'a plus besoin d'être extrêmement élevée puisqu'on assure la séparation du produit, assurant ainsi un bon rendement en ester avant le deuxième réacteur. Ce deuxième réacteur voit lui aussi diminuer son ratio molaire d'entrée, puisque on y libèrera moins de glycérol, composé bloquant l'avancement de la troisième réaction. Cette diminution du ratio permet une diminution des coûts de séparation du méthanol après le second réacteur.

La membrane utilisée est une membrane à base de polyimides ayant subi un traitement thermique. Elle permet un taux d'extraction de 75 % de la charge, avec un rejet des triglycérides à 73 %, des diglycérides à 64 % et des monoglycérides à 40 %. L'ester n'est pas rejeté par la membrane. On obtient ainsi un perméat majoritairement composé d'ester et un rétentat contenant beaucoup de glycérides. Différentes configurations sont envisageables, où le rétentat est recyclé, et le perméat est envoyé dans le deuxième réacteur, ou bien le rétentat est envoyé dans le deuxième réacteur si le perméat est directement conforme aux standards de biodiesel. On trouve en figure 1.16 et 1.15 les deux configurations envisageables. Dans le cas d'un perméat conforme aux normes, le deuxième réacteur pourrait également être simplement supprimé, avec un recyclage du rétentat vers l'entrée du premier réacteur (cas non représenté). Cette membrane n'est cependant pour l'instant pas utilisée industriellement de par la difficulté de mise en œuvre et sa stabilité sur la durée.

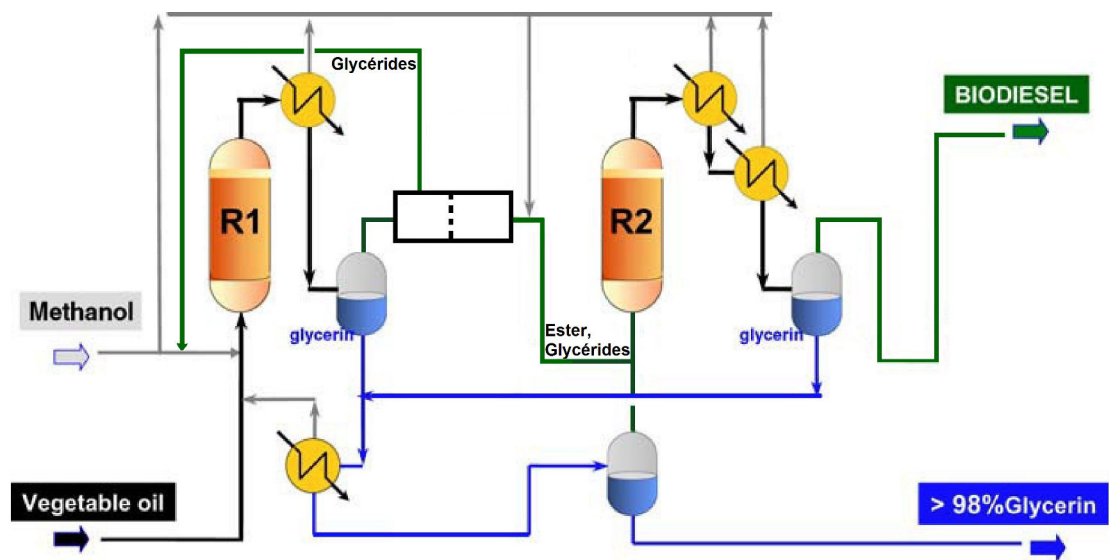


Figure 1.15 – Flow-sheet simplifié du procédé Esterfip-H avec séparation membranaire, cas 1 où le perméat nécessite d'être plus converti. Adapté de [13].

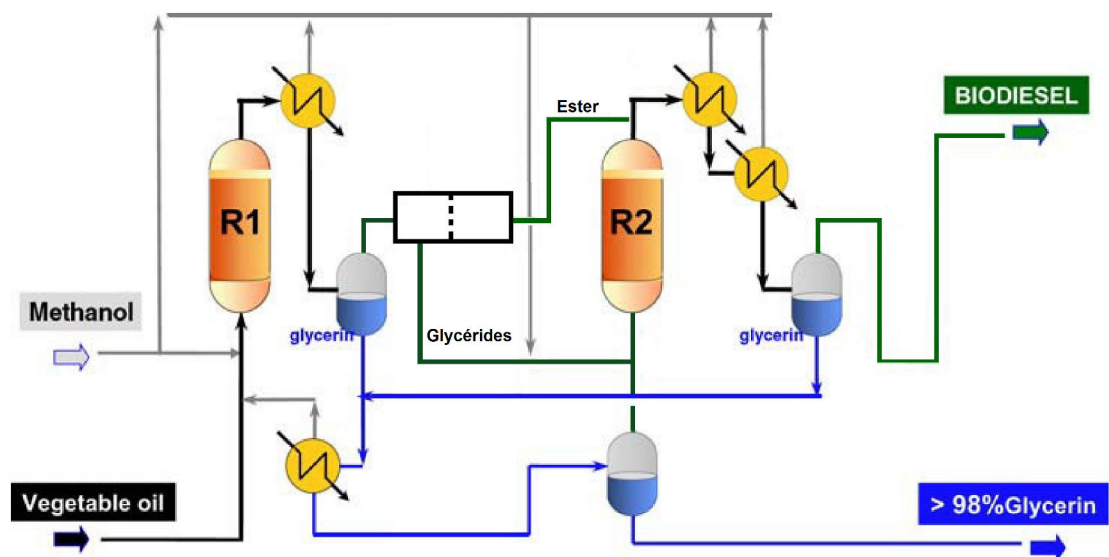


Figure 1.16 – Flow-sheet simplifié du procédé Esterfip-H avec séparation membranaire, cas 2 où le perméat est conforme aux normes. Adapté de [13].

#### 4.2 Étude du catalyseur et études antérieures de la cinétique de réaction

On s'attachera ici à la présentation du catalyseur utilisé dans le procédé *Esterfip-H*, ainsi qu'à une étude expérimentale de la réaction effectuée sur ce catalyseur. Il est mésoporeux à base d'aluminate de zinc de type spinelle, de formule brute  $ZnAl_2O_4$ . Ses caractéristiques sont données en tableau 1.9.

**Tableau 1.9** – Caractéristiques du catalyseur utilisé dans le procédé *Esterfip-H*[43, 72].

Ratio molaire Zn/Al	0.3
Surface spécifique ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	160
Taille de pores (nm)	9-100
Volume de pores (Volume de mercure, $ml \cdot g^{-1}$ )	0.5

Particulièrement stable à haute température et pression, ce catalyseur possède l'avantage particulier de ne pas se désactiver, même après un an de fonctionnement, ni lessiver dans les phases huiles ou alcool présentes [10, 72]. Il présente également une forte résistance à l'attrition. En effet, lors d'études en réacteur agité, les analyses des phases alcool et huile ont montré des teneurs en zinc inférieures à 1 ppm lors de l'utilisation d'extrudés de 2 mm de diamètre par 3-5 mm de longueur et inférieures à 4 ppm lors de l'utilisation de poudre de 200  $\mu m$  de taille moyenne [72].

Une colonne à distiller est utilisée dans le procédé dans la boucle de recyclage du méthanol afin de limiter l'eau circulant dans le procédé à une valeur inférieure à 1000 ppm. Bien que le rendement en ester ne soit pas affecté par la présence d'eau, la teneur en zinc dans la phase alcool a tendance à augmenter lorsque la teneur en eau du méthanol augmente. L'eau permet également la formation de FFA par la réaction 1.16, ce qui doit être évité.

L'activation des réactions d'etherification 1.17 et 1.18 se fait pour des température supérieures à 180 °C. Les teneurs en éthers obtenues dans le glycérol final pour un ratio molaire de 27 entre méthanol et trioléine ne dépassent pas la valeur totale de 0.5 %mol/mol à 210 °C. Cette teneur doit rester inférieure à 1 % afin de ne pas dévaloriser le glycérol produit.

Cette étude a également permis de montrer que l'utilisation du catalyseur broyé jusqu'à l'obtention de particules de taille moyenne de 125-315  $\mu m$  et 315 – 500  $\mu m$  permettait de se placer en régime chimique non limité par la diffusion des espèces. La nécessité d'une agitation supérieure à 800 tours par minutes montre la présence de limitations au transfert entre les phases, le système étant biphasique.

Les cinétiques thermique et catalytique ont été étudiées et les résultats confirment la limitation par la troisième réaction de la conversion thermique. Cette troisième réaction est grandement favorisée par la présence du catalyseur, et c'est la première réaction qui limite la conversion catalytique.

## 5 Pistes d'amélioration du procédé *Esterfip-H*

Il est intéressant de voir si l'étagement de réactifs dont l'étude bibliographique a été effectuée en début de chapitre, peut être appliquée à la transestérification de la trioléine. On a conclu en première partie sur les conditions qu'un système doit respecter pour espérer obtenir de meilleurs rendements et conversion lors de l'étagement d'un des réactifs. Cependant, une grande majorité des cas étudiés traitent de réactions dont le produit désiré est soit un intermédiaire de réaction, soit produit par une réaction en concurrence avec d'autres réaction non-désirées, qu'elles soient successives ou parallèles. Le schéma réactionnel de la transestérification, relativement simple, est constitué de trois réactions parallèles et successives, conduisant toutes les trois à la production d'ester. Ainsi, les trois réactions doivent être favorisées, sans que l'étagement d'un réactif n'introduise de limitations envers une autre réaction.

On peut tout de même espérer obtenir des résultats positifs en terme d'amélioration de conversion et de rendement. En effet, il semblerait que certaines des réactions de la transestérification soient limitées par leur cinétique ou leur équilibre thermodynamique. Si la cinétique

les limite, alors le nombre de Damköhler risque d'être relativement bas, ouvrant les portes à une possible amélioration de cette réaction grâce à l'étagement. Il restera à voir si les autres réactions ne seront pas impactées négativement.

L'impact de la mise en place d'un étagement en réactif dans le cadre de limitations au transfert de matière n'a pas été étudié. En revanche, ces limitations peuvent être considérées comme affectant les termes cinétiques, réduisant les vitesses de réaction. C'est en effet ce qui est considéré dans le cas des modèles pseudo-homogène de réacteurs avec l'utilisation des facteurs d'efficacité. Ainsi, cette cinétique apparente étant limitée à cause de la diffusion, on peut espérer que le système se comporte comme dans le cas d'un système avec un nombre de Damköhler faible, ce qui à nouveau laisse espérer une réaction positive du système à l'étagement de l'un des réactifs. Il reste cependant à déterminer quelle espèce, probablement entre méthanol et trioléine, se doit d'être étagée. Le méthanol intervient dans l'ensemble des réactions de la transestérification, là où la trioléine n'intervient que dans la première. Cependant les réactions étant successives, l'introduction progressive de trioléine, qui produit de la dioléine, pourrait en simuler l'étagement si la première réaction répond suffisamment rapidement.

D'un point de vue plus général, le système réactionnel de la transestérification des huiles végétales par catalyse hétérogène est, comme on l'a vu, soumis à certaines limitations physico-chimiques.

L'utilisation d'un **catalyseur hétérogène** conduit à une possible limitation par diffusion des espèces. On cherche à connaître quelles sont les espèces dont la diffusion est la plus limitante. Les triglycérides, de par leur taille importante, sont probablement les plus touchés par ce phénomène. Ceci limite alors la première réaction, qui est déjà, d'après la littérature, la plus limitée cinétiquement sur le catalyseur utilisé.

La **thermodynamique** conduit à un système qui peut être triphasique, avec une phase liquide contenant les glycérides, une phase liquide contenant les alcools et une phase solide catalytique. Le transfert entre ces phases, si présentes, peut s'avérer problématique. De plus, la phase réactive n'est pas connue quand le système est composé de deux phases liquides.

L'**excès important de méthanol** nécessaire à obtenir une conversion élevée des glycérides, observé expérimentalement, peut être dû à un problème de déplacement d'équilibre thermodynamique, à un problème de cinétique de réaction, mais il peut aussi permettre la présence d'une seule phase liquide, réduisant les problèmes de transfert. Son effet de solvant peut également avoir une influence sur les limitations au transfert de matière.

Les études expérimentales menées au cours de cette thèse permettront de répondre à certaines de ces questions, permettant d'envisager des pistes quant à l'amélioration du procédé.

---

---

## CHAPITRE 2

---

# ÉTUDES PRÉLIMINAIRES ET DÉMONSTRATION DE CONCEPTS

La littérature montre que l'étagement de réactifs dans un système réactionnel composé d'une série de réacteurs peut s'avérer bénéfique du point de vue de la conversion et du rendement en certains produits. Les études menées principalement sur l'amélioration de la conversion dans le cas de réactions irréversibles ont été évoquées dans le premier chapitre, ainsi que leurs conclusions. Il est également connu que la séparation de certains produits de la réaction considérée peut améliorer la conversion et le rendement en différentes espèces selon le schéma réactionnel dans le cas des réactions équilibrées. Ces deux techniques ne sont qu'une fraction des méthodes disponibles pour déplacer un équilibre réactionnel dans une direction désirée, et afin d'obtenir des résultats satisfaisants, la combinaison de ces deux techniques entre elles ou encore avec une autre technique de déplacement d'équilibre est généralement à envisager.

Dans la première partie de ce chapitre, le problème général de l'étagement en un réactif sur deux réacteurs dans le cas d'une réaction équilibrée unique sera considéré. On présentera tout d'abord le modèle utilisé (hypothèses, cinétiques et modèles de réacteur) et on établira les équations nécessaires à la résolution du problème dans une version générale comprenant des coefficients stœchiométriques quelconques et une cinétique dont les ordres partiels par rapport au réactifs seront pris égaux à ces coefficients stœchiométriques. On considèrera une série de réacteurs parfaitement agités (RPAs) ainsi qu'une série de réacteurs pistons (abordés en annexe A). On procèdera ensuite à une résolution analytique pour une version simple du problème dans une série de RPAs, en considérant une cinétique dont tous les ordres partiels par rapport à chaque réactif et produit ainsi que leurs coefficients stœchiométriques sont égaux à un. Les expressions des conversions en sortie de chaque réacteur ainsi que la conversion globale du système seront fournies en fonction, entre autre, du paramètre d'étagement. La localisation précise des optima en conversion en fonction du paramètre d'étagement sera possible dans certains cas par le biais d'expressions analytiques.

Les effets des paramètres usuels (temps de passage, excès de réactif...) sur la conversion en un réactif donné en sortie du système seront étudiés par la suite. Les résultats analytiques déduits du modèle seront présentés et on observera les possibilités d'amélioration de conversion et de rendement pour différentes stœchiométries et cinétiques de réactions.

L'étude sera ensuite portée sur la possibilité d'obtention d'un optimum en fonction des différents paramètres régissant la conversion. On cherche ici à déterminer quels paramètres,

parmi le ratio molaire en réactifs, le temps de passage, la constante d'équilibre, le ratio volumique entre les débits des réactifs, les concentrations des débits entrant et la stœchiométrie de réaction, sont les plus influents quant à l'obtention d'un optimum en conversion lors de l'étagement. Cet étagement doit permettre une modification locale de ces paramètres dans chacun des réacteurs, leur permettant d'opérer dans des conditions optimales, conduisant à une meilleure conversion globale. On essaye donc de trouver un agencement permettant non pas de convertir au maximum sur chaque réacteur, mais d'obtenir un état de sortie du premier réacteur conduisant à des conditions idéales dans le second.

Une deuxième étude sera menée sous Aspen Plus afin d'observer l'impact de la séparation du glycérol sur le rendement de la réaction de transesterification de la trioléine par le méthanol. On considèrera plusieurs étages de réaction-séparation, composés d'un RPA à l'équilibre thermodynamique et d'une série de flashes et décanteurs, et on cherchera à étudier l'impact du nombre d'étages considérés sur la conversion des glycérides et la consommation énergétique du procédé. Pour ce faire on observera l'évolution de la conversion en glycérol lié et l'exergie fournie au procédé en fonction du ratio molaire d'alimentation et du nombre d'étages de réaction-séparation. Cette étude rapide visera à déterminer s'il est envisageable par cette méthode de diminuer l'excès de méthanol sans compromettre la production en ester.

## 1 Etude de l'étagement en réactif sur une série de deux réacteurs parfaitement agités

Dans cette première partie, c'est le système d'une réaction équilibrée soumise à un étagement en réactif qui sera étudié. Le système est présenté avant d'obtenir les équations exprimant la conversion en un réactif en fonction de divers paramètres. L'influence de ces différents paramètres sur la conversion est ensuite étudiée. On cherche à obtenir les conditions optimales qui permettent de conduire le système à une conversion plus importante lors de l'étagement de l'un des réactifs dans le cas d'une réaction équilibrée.

### 1.1 Présentation du problème des alimentations étagées et des modèles considérés, définitions

On considère l'agencement de réacteurs présenté en figure 2.1 dans lequel prend place la réaction équilibrée décrite en équation 2.1 :

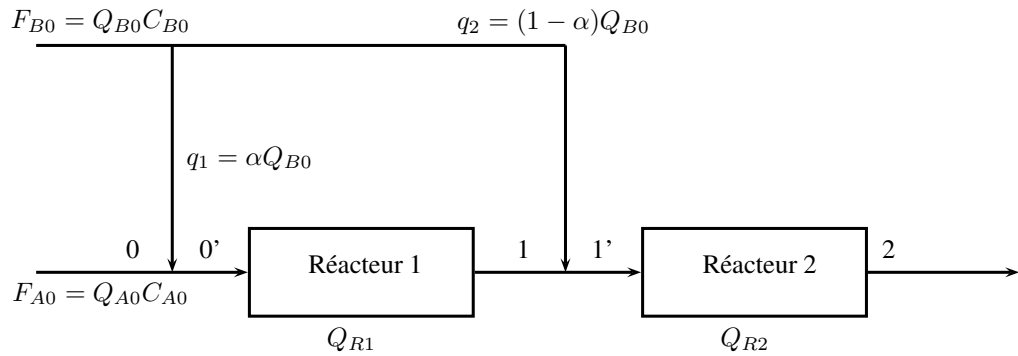


*Note* : La convention adoptée dans ce chapitre est d'avoir un chiffre positif pour tous les coefficients stœchiométriques. Ainsi, que l'espèce soit un produit ou un réactif, on pose  $\nu > 0$ .

Le système est composé de deux réacteurs en série. Deux types de réacteurs seront considérés pour le développement des équations : deux réacteurs parfaitement agités puis deux réacteurs en écoulement piston. L'alimentation en réactif A se fait intégralement en entrée du réacteur R1, tandis que l'alimentation en réactif B peut s'effectuer de manière étagée entre les entrées des deux réacteurs. On suppose que seules les espèces A et B sont introduites en entrée du système. Les hypothèses régissant le système sont les suivantes :

- phase liquide idéale parfaitement homogène,
- régime permanent,

## 1 - Etude de l'étagement en réactif sur une série de deux réacteurs parfaitement agités



**Figure 2.1** – Système d'étude de deux réacteurs en série avec alimentation étagée en réactif B.

- régime chimique pur (absence de limitations au transfert de matière),
- liquide incompressible,
- système isotherme et isobare,
- volume  $V_{R1}$  et  $V_{R2}$  des 2 réacteurs égaux,
- concentrations en entrée en espèces C et D nulles.

On note  $Q_{R1}$  et  $Q_{R2}$  les débits volumiques respectifs traversant les réacteurs R1 et R2 :

$$\begin{aligned} Q_{R1} &= Q_{A0} + q_1 \\ Q_{R2} &= Q_{A0} + Q_{B0} \end{aligned} \quad (2.2)$$

avec  $Q_{A0}$  le débit volumique de l'espèce A pure en entrée du système,  $Q_{B0}$  le débit volumique de l'espèce B pure en entrée du système et  $q_1$  le débit volumique de l'espèce B entrant dans le réacteur R1.

On définit le ratio d'alimentation  $\alpha$  comme le rapport entre le débit d'alimentation en espèce B dans le premier réacteur  $q_1$  et le débit de B global  $Q_{B0}$  :

$$\alpha = \frac{q_1}{Q_{B0}} \quad (2.3)$$

On définit le ratio molaire  $M$  entre l'espèce A et l'espèce B en entrée du système par l'équation 2.4 :

$$M = \frac{F_{B0}}{F_{A0}} \quad (2.4)$$

avec  $F_{A0}$  et  $F_{B0}$  les débits molaires respectifs en espèces A et B à l'entrée du système. On définit de la même manière le ratio volumique  $R$  :

$$R = \frac{Q_{B0}}{Q_{A0}} \quad (2.5)$$

On peut noter que ce rapport de débits volumiques  $R$  peut être relié au ratio molaire  $M$  par la relation suivante :

$$R = M \frac{C_{A0}}{C_{B0}} \quad (2.6)$$

avec  $C_{A0}$  et  $C_{B0}$  les concentrations des espèces A et B dans leurs flux respectifs d'alimentation. On note  $X_{A1}$  la conversion en espèce A dans le réacteur R1, définie par l'équation 2.7 :

$$X_{A1} = \frac{F_{A0} - F_{A1}}{F_{A0}} \quad (2.7)$$



avec  $F_{A1}$  le flux molaire en A au point 1, sortie du premier réacteur. De par la définition de la conversion dans le premier réacteur R1 on obtient le système suivant :

$$\begin{cases} F_{B1} = \alpha F_{B0} - \frac{\nu_B}{\nu_A} F_{A0} X_{A1} \\ F_{C1} = \frac{\nu_C}{\nu_A} F_{A0} X_{A1} \\ F_{D1} = \frac{\nu_D}{\nu_A} F_{A0} X_{A1} \end{cases} \quad (2.8)$$

avec  $F_{i1}$  le flux molaire en espèce  $i$  en sortie du réacteur R1 et  $\nu_i$  le coefficient stœchiométrique de l'espèce  $i$  dans la réaction donnée en équation 2.1.

De même, on note  $X_{A2}$  la conversion en espèce A dans le réacteur R2, définie par l'équation 2.9 :

$$X_{A2} = \frac{F_{A1} - F_{A2}}{F_{A1}} \quad (2.9)$$

avec  $F_{A2}$  le flux molaire en espèce A à la sortie du deuxième réacteur R2. On peut ensuite écrire pour les autres espèces les débits molaires sortant du réacteur R2 :

$$\begin{cases} F_{B2} = F_{B1'} - \frac{\nu_B}{\nu_A} F_{A1} X_{A2} \\ F_{C2} = F_{C1} + \frac{\nu_C}{\nu_A} F_{A1} X_{A2} \\ F_{D2} = F_{D1} + \frac{\nu_D}{\nu_A} F_{A1} X_{A2} \end{cases} \quad (2.10)$$

avec  $F_{i2}$  le flux molaire en espèce  $i$  en sortie du réacteur 2. Par étagement de l'espèce B, le flux molaire de B entrant dans le deuxième réacteur  $F_{B1'}$  est composé du flux sortant du premier réacteur et du flux en B non distribué dans le premier réacteur :

$$F_{B1'} = F_{B1} + (1 - \alpha) F_{B0} \quad (2.11)$$

En reprenant les équations 2.8 on peut modifier les équations 2.10 et obtenir des équations en fonction de  $X_{A1}$  et  $X_{A2}$  :

$$\begin{cases} F_{B2} = F_{B0} - \frac{\nu_B}{\nu_A} F_{A0} [X_{A1} + X_{A2}(1 - X_{A1})] \\ F_{C2} = \frac{\nu_C}{\nu_A} F_{A0} [X_{A1} + (1 - X_{A1}) X_{A2}] \\ F_{D2} = \frac{\nu_D}{\nu_A} F_{A0} [X_{A1} + (1 - X_{A1}) X_{A2}] \end{cases} \quad (2.12)$$

Les expressions des concentrations en espèce A et B en entrée et sortie de chaque réacteur nous seront utiles par la suite. La définition du système donne pour les débits molaires en A et B à l'entrée du premier réacteur R1 :

$$\begin{cases} F_{A0'} = F_{A0} \\ F_{B0'} = \alpha F_{B0} \end{cases} \quad (2.13)$$

d'où en terme de concentrations en entrée de réacteur R1, en utilisant les équations 2.2 et 2.5 :

$$\begin{cases} C_{A0'} = \frac{C_{A0}}{1 + \alpha R} \\ C_{B0'} = \frac{\alpha R C_{B0}}{1 + \alpha R} \end{cases} \quad (2.14)$$

On peut de plus obtenir les concentrations en sortie du réacteur R1,  $C_{i1}$  et en entrée du réacteur R2,  $C_{i1'}$  :

$$\begin{cases} C_{A1} = \frac{C_{A0}(1 - X_{A1})}{1 + \alpha R} \\ C_{B1} = \frac{\alpha R C_{B0}}{1 + \alpha R} - \frac{C_{A0} X_{A1}}{1 + \alpha R} \end{cases} \quad (2.15)$$

$$\begin{cases} C_{A1'} = \frac{C_{A0}(1 - X_{A1})}{1 + R} \\ C_{B1'} = \frac{R C_{B0}}{1 + R} - \frac{\nu_B}{\nu_A} \frac{C_{A0}(1 - X_{A1})}{1 + R} \end{cases} \quad (2.16)$$

On définit enfin la conversion globale en espèce A sur le système :

$$X_A = \frac{F_{A0} - F_{A2}}{F_{A0}} \quad (2.17)$$

Cette conversion globale peut s'exprimer en fonction des deux conversions locales  $X_{A1}$  et  $X_{A2}$  :

$$\begin{aligned} X_A &= \frac{F_{A0} - F_{A2}}{F_{A0}} \\ &= 1 - \frac{F_{A1}(1 - X_{A2})}{F_{A0}} \\ &= 1 - \frac{F_{A0}(1 - X_{A1})(1 - X_{A2})}{F_{A0}} \\ X_A &= X_{A1} + X_{A2} - X_{A1} X_{A2} \end{aligned} \quad (2.18)$$

On obtient en équation 2.18 l'expression de la conversion globale en A en sortie du système en fonction des conversions locales en A en sortie de chaque réacteur.

La conversion globale en espèce B peut directement être déduite de la conversion en espèce A. On définit cette conversion en B,  $X_B$ , de la même façon que la conversion en A,  $X_A$  :

$$X_B = \frac{F_{B0} - F_{B2}}{F_{B0}} \quad (2.19)$$

d'où, en utilisant les équations 2.12 et 2.18 :

$$\begin{aligned} X_B &= \frac{F_{B0} - F_{B2}}{F_{B0}} \\ &= 1 - \frac{F_{B0} - \frac{\nu_B}{\nu_A} F_{A0}(X_{A2}(1 - X_{A1}) + X_{A1})}{F_{B0}} \\ X_B &= \frac{\nu_B}{\nu_A M} X_A \end{aligned} \quad (2.20)$$

Les deux conversions ne sont liées que par le ratio molaire d'entrée et les coefficients stœchiométriques.

triques, et on remarque bien que dans le cas d'une alimentation qui respecte la stœchiométrie on a  $X_A = X_B$ .

La configuration particulière de réacteurs considérée ici a pour conséquence de modifier le temps de séjour des espèces dans le premier réacteur, en fonction entre autre, du paramètre d'étagement  $\alpha$ . On note le temps de passage global dans l'ensemble du système  $\tau_g$  et les temps de passage dans les réacteurs R1 et R2 respectivement  $\tau_1$  et  $\tau_2$ , définis par :

$$\tau_g = \frac{V_{R1} + V_{R2}}{Q_{A0} + Q_{B0}} \quad (2.21)$$

$$\tau_1 = \frac{V_{R1}}{Q_{R1}} \quad (2.22)$$

$$\tau_2 = \frac{V_{R2}}{Q_{R2}} \quad (2.23)$$

avec  $V_{R1}$  et  $V_{R2}$  les volumes respectifs des réacteur R1 et R2 (considérés égaux dans nos hypothèses). On peut alors en déduire l'expression du temps de passage dans le réacteur R1,  $\tau_1$ , en fonction du temps de passage global  $\tau_g$ , du ratio volumique  $R$  et du paramètre d'étagement  $\alpha$  :

$$\tau_1 = \frac{\tau_g(1 + R)}{2(1 + \alpha R)} \quad (2.24)$$

En ce qui concerne le deuxième réacteur, le temps de passage n'est pas affecté par l'étagement puisque quelle que soit la valeur de  $\alpha$ , l'intégralité du fluide entrant dans le système passe par ce deuxième réacteur. Son temps de passage  $\tau_2$  est donc constant :

$$\tau_2 = \frac{\tau_g}{2} \quad (2.25)$$

On considérera dans un premier temps que la sortie de chaque réacteur est à l'équilibre. Le type de réacteur n'a alors pas d'importance dans la mise en place des équations conduisant aux conversions en sortie des réacteurs. Dans un second temps une cinétique sera introduite pour le cas de RPAs, toujours afin de déterminer les équations permettant d'obtenir les conversions en sortie de chaque réacteur et la conversion globale en espèce A. C'est la cinétique définie par l'équation 2.26 qui sera considérée.

$$r = k_1 C_A^{v_A} C_B^{v_B} - k_{-1} C_C^{v_C} C_D^{v_D} \quad (2.26)$$

avec  $k_1$  la constante cinétique de la réaction directe et  $k_{-1}$  celle de la réaction indirecte.

C'est une cinétique dont les ordres partiels par rapport à chaque constituant A, B, C et D sont égaux aux coefficients stœchiométriques. En effet une cinétique où les ordres ne sont pas égaux à ces coefficients serait très complexe à considérer. Dans le cas d'une réaction élémentaire, la constante d'équilibre est égale au ratio des deux constantes cinétiques :

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (2.27)$$

## 1.2 Mise en équation du problème

La résolution du problème va être abordée en plusieurs étapes. Dans un premier temps, on considérera l'équilibre systématiquement atteint en sortie de réacteur, puis la cinétique de l'équation 2.26 sera considérée dans des RPAs. Les expressions pour les conversions en espèce A

$X_{A1}$  et  $X_{A2}$  en sortie de chaque réacteur seront obtenues, ainsi que la conversion globale  $X_A$ . Le cas du réacteur piston est abordé en annexe A.

### 1.2.1 Cas d'un système à l'équilibre

Le type de réacteur considéré n'est ici pas important dans la mesure où l'on considère un système à l'équilibre, où la vitesse des réactions directe et inverse sont égales. On rappelle la définition du quotient de réaction  $Q_r$  correspondant à la réaction élémentaire donnée en équation 2.1.

$$Q_r = \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} \quad (2.28)$$

avec  $a_i$  l'activité de l'espèce  $i$ . On rappelle que l'on considère ici un liquide idéal. L'activité est définie de façon générale comme suit :

$$a_i = \frac{\gamma_i C_i}{C^0} \quad (2.29)$$

avec  $\gamma_i$  le coefficient d'activité de l'espèce  $i$  et  $C^0$  la concentration de référence que l'on prendra égale à  $1 \text{ mol.m}^{-3}$ , et qui sera donc omise par la suite par soucis de clarté. Le système étant considéré idéal, les coefficients d'activité  $\gamma_i$  sont égaux à l'unité.

Si le système est à l'équilibre, on a alors en sortie de réacteur égalité entre la constante d'équilibre du système  $K_{eq}$  et le quotient réactionnel  $Q_r$  défini en équation 2.28. En tenant compte de l'hypothèse d'idéalité, on a pour chaque réacteur  $i$  :

$$K_{eq} = \frac{C_{Ci}^{\nu_C} C_{Di}^{\nu_D}}{C_{Ai}^{\nu_A} C_{Bi}^{\nu_B}} \quad (2.30)$$

Sachant que le débit volumique est constant dans chaque réacteur, on en déduit pour le réacteur  $i$  :

$$K_{eq} = \frac{1}{Q_{Ri}^{\Delta\nu}} \frac{F_{Ci}^{\nu_C} F_{Di}^{\nu_D}}{F_{Ai}^{\nu_A} F_{Bi}^{\nu_B}} \quad (2.31)$$

avec  $\Delta\nu = \nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B$ .

L'équation 2.14, donnant la concentration en entrée du réacteur R1 peut être modifiée en :

$$\frac{F_{A0}}{Q_{R1}} = \frac{C_{A0}}{1 + \alpha R} \quad (2.32)$$

En considérant les équations 2.8, 2.31 et 2.32, on déduit donc l'équation suivante ayant pour solution la conversion dans le premier réacteur  $X_{A1}^{eq}$  :

$$K_{eq} = \left( \frac{C_{A0}}{1 + \alpha R} \right)^{\Delta\nu} \frac{\left( \frac{\nu_C}{\nu_A} X_{A1}^{eq} \right)^{\nu_C} \left( \frac{\nu_D}{\nu_A} X_{A1}^{eq} \right)^{\nu_D}}{\left( 1 - X_{A1}^{eq} \right)^{\nu_A} \left( \alpha M - \frac{\nu_B}{\nu_A} X_{A1}^{eq} \right)^{\nu_B}} \quad (2.33)$$

$K_{eq}$  est une constante positive. Le numérateur de la partie droite de l'équation 2.33 étant positif, afin d'assurer que le dénominateur reste positif, la solution de l'équation est soumise

aux contraintes suivantes :

$$\begin{aligned} 0 < X_{A1}^{eq} < 1 \\ 0 < X_{A1}^{eq} < \alpha \frac{v_A}{v_B} M \end{aligned}$$

Par un raisonnement similaire à l'aide des équations 2.12 et 2.31, on en arrive à l'équation ayant pour solution la conversion en sortie du deuxième réacteur  $X_{A2}^{eq}$  :

$$K_{eq} = \left( \frac{C_{A0}}{1+R} \right)^{\Delta v} \frac{[\frac{v_C}{v_A} (X_{A1}^{eq} + (1-X_{A1}^{eq})X_{A2}^{eq})]^{v_C} [\frac{v_D}{v_A} (X_{A1}^{eq} + (1-X_{A1}^{eq})X_{A2}^{eq})]^{v_D}}{[(1-X_{A1}^{eq})(1-X_{A2}^{eq})]^{v_A} [M - \frac{v_B}{v_A} (X_{A1}^{eq} + (1-X_{A1}^{eq})X_{A2}^{eq})]^{v_B}} \quad (2.34)$$

De même que pour le premier réacteur, la solution de l'équation 2.34 doit répondre aux critères suivants, afin d'assurer que la partie droite de l'équation reste positive :

$$\begin{aligned} 0 < X_{A2}^{eq} < 1 \\ 0 < X_{A2}^{eq} < \frac{\frac{v_A}{v_B} M - X_{A1}^{eq}}{1 - X_{A1}^{eq}} \end{aligned}$$

Il est à noter que pour obtenir l'équation 2.34, une relation, similaire à celle de l'équation 2.32, entre la concentration en A dans le flux d'entrée,  $C_{A0}$ , le débit dans le deuxième réacteur,  $Q_{R2}$ , et le flux molaire d'entrée en A,  $F_{A0}$ , est nécessaire. Cette relation est la suivante et s'obtient à partir des équations 2.2 et 2.5 :

$$\frac{F_{A0}}{Q_{R2}} = \frac{C_{A0}}{1+R} \quad (2.35)$$

On obtient donc ici les conversions en sortie du premier et second réacteur, respectivement  $X_{A1}$  et  $X_{A2}$ . Afin d'obtenir la conversion globale, on utilisera l'équation 2.18. Ces conversions fournissent une indication quant à la conversion qu'il sera possible d'atteindre avec le système lors de l'étagement.

Des simplifications permettant la résolution analytique des équations 2.33 et 2.34 seront introduites dans la suite du chapitre.

*Note :* Les équations 2.33 et 2.34 semblent avoir une dimension de concentration à la puissance  $\Delta v$ . Ceci est simplement dû au fait que la concentration de référence  $C^0$  a été omise pour simplifier la lecture. La constante d'équilibre est bel et bien adimensionnelle et  $C_{A0}$  devrait être divisé par  $C^0$ .

## 1.2.2 Introduction de la cinétique dans la série de réacteurs

On considère ici le même système que précédemment, composé de deux RPAs en série, mais cette fois ci soumis à la cinétique décrite en équation 2.26 que l'on rappelle ici :

$$r = k_1 C_A^{v_A} C_B^{v_B} - k_{-1} C_C^{v_C} C_D^{v_D} \quad (2.26)$$

Afin de faciliter la mise en place des équations on introduit le nombre de Damköhler,  $Da$ . Ce nombre adimensionnel basé sur un des composants du système pour une réaction donnée décrit le rapport entre le temps de passage et le temps caractéristique de réaction en entrée de

réacteurs :

$$Da = \frac{\tau_g}{t_r} \quad (2.36)$$

Un système présentant un nombre de Damköhler faible ( $Da < 1$ ) est un système dont le temps de réaction est supérieur au temps de passage. Il s'agit donc d'un système qui présentera une conversion relativement faible. En revanche un système présentant un nombre de Damköhler élevé ( $Da > 1$ ) est un système dont le temps de passage est supérieur au temps de réaction. On peut alors s'attendre à des conversions plus élevées.

En utilisant cette définition, on définit un nombre de Damköhler global de la réaction directe en entrée de réacteur  $Da^{(1)}$  relatif à l'espèce A comme suit :

$$Da^{(1)} = k_1 \tau_g C_{A0}^{v_A-1} C_{B0}^{v_B} \quad (2.37)$$

ce qui conduit en utilisant l'équation 2.6 à l'expression suivante :

$$Da^{(1)} = C_{A0}^{v_A+v_B-1} k_1 \tau_g \left( \frac{M}{R} \right)^{v_B} \quad (2.38)$$

On a de plus un nombre de Damköhler global en entrée de réacteur de la réaction inverse  $Da^{(-1)}$  relatif à l'espèce A défini comme suit :

$$Da^{(-1)} = C_{A0}^{v_C+v_D-1} k_{-1} \tau_g \quad (2.39)$$

Le choix de définir le nombre de Damköhler par rapport à l'espèce A vient du fait que c'est la conversion en cette espèce qui va être étudiée. Ainsi on pourra se référer aux affirmations précédentes concernant le lien entre nombre de Damköhler et conversion.

Les deux nombres de Damköhler sont liés par la relation suivante :

$$Da^{(-1)} = \frac{C_{A0}^{\Delta v} Da^{(1)}}{K_{eq}} \left( \frac{R}{M} \right)^{v_B} \quad (2.40)$$

Le deuxième nombre de Damköhler défini en 2.39 permet de comparer le temps des réactions dans le sens direct et inverse. En effet,  $Da^{(-1)}$  caractérise la réaction dans le cas où l'intégralité de A est instantanément convertie en C et D.

L'obtention des équations dont la résolution mène à la conversion en sortie des deux réacteurs se fait à l'aide d'un bilan de matière en espèce A sur chaque réacteur. On considère dans un premier temps une série de réacteurs parfaitement agités. Les résultats en réacteur piston sont détaillés en annexe A.

### 1.2.3 Cas thermo-réactif dans une série de réacteurs parfaitement agités

On se place dans le cas où les réacteurs sont assimilables à des RPAs en régime permanent. Un premier bilan sur l'espèce A dans le réacteur R1 donne :

$$F_{A0} - r V_{R1} = (1 - X_{A1}) F_{A0} \quad (2.41)$$

d'où avec l'équation 2.26 :

$$F_{A0} X_{A1} = (k_1 C_{A1}^{v_A} C_{B1}^{v_B} - k_{-1} C_{C1}^{v_C} C_{D1}^{v_D}) V_{R1} \quad (2.42)$$

avec  $C_{i1}$  la concentration en espèce  $i$  dans le réacteur R1, d'où :

$$F_{A0}X_{A1} = \left( k_1 \frac{F_{A1}^{v_A} F_{B1}^{v_B}}{Q_{R1}^{v_A+v_B}} - k_{-1} \frac{F_{C1}^{v_C} F_{D1}^{v_D}}{Q_{R1}^{v_C+v_D}} \right) V_{R1} \quad (2.43)$$

En reprenant les équations 2.8 on obtient :

$$F_{A0}X_{A1} = \left( k_1 \frac{[F_{A0}(1-X_{A1})]^{v_A} [F_{B0'} - \frac{v_B}{v_A} F_{A0}X_{A1}]^{v_B}}{Q_{R1}^{v_A+v_B}} - k_{-1} \frac{[\frac{v_C}{v_A} F_{A0}X_{A1}]^{v_C} [\frac{v_D}{v_A} F_{A0}X_{A1}]^{v_D}}{Q_{R1}^{v_C+v_D}} \right) V_{R1} \quad (2.44)$$

d'où :

$$X_{A1} = \left( k_1 \frac{F_{A0}^{v_A+v_B-1} [1-X_{A1}]^{v_A} [\alpha M - \frac{v_B}{v_A} X_{A1}]^{v_B}}{Q_{R1}^{v_A+v_B}} - k_{-1} \frac{F_{A0}^{v_C+v_D-1} [\frac{v_C}{v_A} X_{A1}]^{v_C} [\frac{v_D}{v_A} X_{A1}]^{v_D}}{Q_{R1}^{v_C+v_D}} \right) V_{R1} \quad (2.45)$$

En reprenant l'équation 2.22 définissant le temps de passage dans le premier réacteur  $\tau_1$  et l'équation 2.32, l'équation 2.45 peut être modifiée en :

$$X_{A1} = k_1 \tau_1 \left( \frac{C_{A0}}{1 + \alpha R} \right)^{v_A+v_B-1} [(1-X_{A1})]^{v_A} \left[ \alpha M - \frac{v_B}{v_A} X_{A1} \right]^{v_B} - k_{-1} \tau_1 \left( \frac{C_{A0}}{1 + \alpha R} \right)^{v_C+v_D-1} \left[ \frac{v_C}{v_A} X_{A1} \right]^{v_C} \left[ \frac{v_D}{v_A} X_{A1} \right]^{v_D} \quad (2.46)$$

En reprenant les expressions de  $\tau_1$  en fonction de  $\tau_g$  (équation 2.24) et les expressions des nombres de Damköhler en équations 2.38 et 2.39, on arrive à l'équation finale ayant pour solution la conversion dans le réacteur R1 :

$$X_{A1} = \frac{Da_1^{(1)}}{(\alpha M)^{v_B}} (1-X_{A1})^{v_A} \left[ \alpha M - \frac{v_B}{v_A} X_{A1} \right]^{v_B} - Da_1^{(-1)} \left[ \frac{v_C}{v_A} X_{A1} \right]^{v_C} \left[ \frac{v_D}{v_A} X_{A1} \right]^{v_D} \quad (2.47)$$

avec  $Da_1^{(1)}$  le nombre de Damköhler relatif à l'espèce A pour la réaction en sens direct à l'entrée du premier réacteur et  $Da_1^{(-1)}$  le nombre de Damköhler relatif à l'espèce A pour la réaction inverse à l'entrée du premier réacteur.  $Da_1^{(1)}$  est défini comme suit :

$$Da_1^{(1)} = k_1 \tau_1 C_{A0'}^{v_A-1} C_{B0'}^{v_B} \quad (2.48)$$

ce qui conduit en utilisant les équations 2.6 et 2.14 à :

$$Da_1^{(1)} = k_1 \tau_1 \left( \frac{C_{A0}}{1 + \alpha R} \right)^{v_A+v_B-1} (\alpha M)^{v_B} \quad (2.49)$$

où encore en fonction du nombre de Damköhler global  $Da^{(1)}$  :

$$Da_1^{(1)} = \frac{Da^{(1)}(1+R)}{2(1+\alpha R)^{v_A+v_B}} (\alpha R)^{v_B} \quad (2.50)$$

$Da_1^{(-1)}$  est défini comme suit :

$$Da_1^{(-1)} = k_{-1} \tau_1 \left( \frac{C_{A0}}{1 + \alpha R} \right)^{v_C+v_D-1} \quad (2.51)$$



où encore en fonction de  $Da^{(-1)}$  :

$$Da_1^{(-1)} = \frac{Da^{(-1)}(1+R)}{2(1+\alpha R)^{\nu_C+\nu_D}} \quad (2.52)$$

L'équation 2.47 n'est pas définie en  $\alpha = 0$ . Dans ce cas, aucun B ne circule dans le premier réacteur et la conversion est donc nulle dans ce réacteur R1.

Par un raisonnement similaire, en effectuant un bilan en espèce A sur le deuxième réacteur et en s'aidant des équations 2.12, on peut obtenir l'équation ayant pour solution la conversion  $X_{A2}$  dans le deuxième réacteur :

$$\begin{aligned} X_{A2}(1-X_{A1}) = & Da_2^{(1)}(1-X_{A1})(1-X_{A2})^{\nu_A} \left[ 1 - \frac{(1-X_{A1})X_{A2}}{\nu_A/\nu_B M - X_{A1}} \right]^{\nu_B} \\ & - Da_2^{(-1)} \left[ \frac{\nu_C}{\nu_A} (X_{A1} + (1-X_{A1})X_{A2}) \right]^{\nu_C} \left[ \frac{\nu_D}{\nu_A} (X_{A1} + (1-X_{A1})X_{A2}) \right]^{\nu_D} \end{aligned} \quad (2.53)$$

avec  $Da_2^{(1)}$  le nombre de Damköhler relatif à l'espèce A pour la réaction en sens direct dans le deuxième réacteur et  $Da_2^{(-1)}$  le nombre de Damköhler relatif à l'espèce A pour la réaction inverse dans le deuxième réacteur.  $Da_2^{(1)}$  est obtenu à partir des équations 2.6, 2.15 et 2.16, ainsi que l'équation suivante :

$$Da_2^{(1)} = k_1 \tau_1 C_{A1'}^{\nu_A-1} C_{B1'}^{\nu_B} \quad (2.54)$$

d'où

$$Da_2^{(1)} = \frac{Da^{(1)}}{2(1+R)^{\nu_A+\nu_B-1}} \left( \frac{R}{M} \right)^{\nu_B} (1-X_{A1})^{\nu_A-1} \left( M - \frac{\nu_B}{\nu_A} X_{A1} \right)^{\nu_B} \quad (2.55)$$

et

$$Da_2^{(-1)} = \frac{Da^{(-1)}}{2(1+R)^{\nu_C+\nu_D-1}} \quad (2.56)$$

La résolution des équations 2.47 et 2.53 permet d'obtenir les conversions en A en sortie du premier et deuxième réacteur. En utilisant la relation 2.18 on peut ensuite obtenir la conversion globale du système en A.

Les équations permettant d'obtenir les conversions en sortie des réacteurs et du système global ont été établies pour le cas général du RPA. Un cas simplifié va maintenant être étudié, afin de pouvoir obtenir des solutions analytiques des équations développées pour la série de RPAs.

### 1.3 Résolution analytique des équations pour une réaction équilibrée d'ordre 2 avec coefficients stœchiométriques égaux à 1

On se place désormais dans un cas simplifié afin d'obtenir des solutions analytiques aux équations 2.47, 2.53. La réaction considérée, de constante d'équilibre  $K_{eq}$ , est désormais simplifiée en :



Les coefficients stœchiométriques sont donc tous pris égaux à l'unité :  $\nu_A = 1$ ,  $\nu_B = 1$ ,  $\nu_C = 1$  et  $\nu_D = 1$  (on adopte par la suite la notation  $\nu = [\nu_A, \nu_B, \nu_C, \nu_D] = [1, 1, 1, 1]$ ). Les ordres partiels par rapport à chaque espèce sont donc égaux à l'unité dans la cinétique.

La constante d'équilibre est obtenue par l'équation 2.27 et on considère ainsi la cinétique

suivante :

$$r = k \left( C_A C_B - \frac{1}{K_{eq}} C_C C_D \right) \quad (2.58)$$

En raison de l'égalité des ordres partiels de réaction, on a  $Da^{(-1)} = \frac{Da^{(1)}}{K_{eq}} \left( \frac{R}{M} \right)$ . Pour alléger les équations, la notation  $Da = Da^{(1)}$  sera adoptée pour la suite de ce paragraphe 1.3 pour le nombre de Damköhler global dans le cas d'une cinétique où  $\Delta v = 0$ , c'est à dire où les ordres de la réaction directe et inverse sont égaux. Ainsi le nombre de Damköhler référant au premier réacteur et deuxième réacteur pour la réaction directe sont respectivement  $Da_1$  et  $Da_2$ . Ces nombres de Damköhler sont donc définis comme suit :

$$Da = k\tau_g C_{A0} \frac{M}{R} \quad (2.59)$$

$$Da_1 = \frac{Da(1+R)}{2(1+\alpha R)^2} \alpha R \quad (2.60)$$

$$Da_2 = \frac{Da}{2(1+R)} \frac{R}{M} (M - X_{A1}) \quad (2.61)$$

On étudiera dans un premier temps le cas des deux réacteurs parfaitement agités régis par les équations 2.47 et 2.53.

### 1.3.1 Résolution analytique pour une réaction équilibrée d'ordre 2 à l'équilibre en sortie de réacteurs

On commence avant tout par se placer dans le cas où la réaction atteint son équilibre en sortie de chaque réacteur. On reprend les équations 2.33 et 2.34, et en simplifiant avec les hypothèses sur les coefficients stœchiométriques on obtient le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} K_{eq} = \frac{X_{A1}^{eq^2}}{(1 - X_{A1}^{eq})(\alpha M - X_{A1}^{eq})} \\ K_{eq} = \frac{(X_{A2}^{eq}(1 - X_{A1}^{eq}) + X_{A1}^{eq})^2}{(1 - X_{A1}^{eq})(1 - X_{A2}^{eq})(M - X_{A1}^{eq} - X_{A2}^{eq}(1 - X_{A1}^{eq}))} \end{cases} \quad (2.62)$$

Les conditions sur les solutions de ce système d'équations sont adaptées de celles précédemment établies :

$$\begin{aligned} 0 < X_{A1}^{eq} < 1 \\ 0 < X_{A1}^{eq} < \alpha M \\ 0 < X_{A2}^{eq} < 1 \\ 0 < X_{A2}^{eq} < \frac{M - X_{A1}^{eq}}{1 - X_{A1}^{eq}} \end{aligned}$$

Ce système d'équations, résolu avec les contraintes données ci-dessus, donne les solutions

suivantes pour la conversion à l'équilibre en sortie des réacteurs R1 et R2 respectivement :

$$X_{A1}^{eq} = \frac{(1 + \alpha M) - \sqrt{(1 + \alpha M)^2 - 4\alpha M \left(1 - \frac{1}{K_{eq}}\right)}}{2 \left(1 - \frac{1}{K_{eq}}\right)} \quad (2.63)$$

$$X_{A2}^{eq} = \frac{M + 1 - 2X_{A1}^{eq} \left(1 - \frac{1}{K_{eq}}\right) - \sqrt{(1 + M)^2 - 4M \left(1 - \frac{1}{K_{eq}}\right)}}{2 \left(1 - X_{A1}^{eq}\right) \left(1 - \frac{1}{K_{eq}}\right)} \quad (2.64)$$

La conversion globale à l'équilibre pour le système complet est donnée ensuite par l'équation 2.18. Ces solutions nous permettent de déterminer le maximum de conversion atteignable pour un système donné.

Les équations déduites du modèle en RPA vont maintenant être adaptées au cas simplifié afin d'en obtenir les solutions analytiques.

### 1.3.2 Résolution analytique des équations avec cinétique en RPA pour une réaction équilibrée d'ordre 2

On se place dans le cas d'une série de RPAs. Les équations 2.47 et 2.53 sont modifiées en accord avec les nouvelles hypothèses sur la stœchiométrie et la cinétique (équations 2.57 et 2.58).

Le système d'équations suivant est obtenu :

$$\begin{cases} X_{A1} = \frac{Da_1}{\alpha M} \left[ (1 - X_{A1})(\alpha M - X_{A1}) - \frac{1}{K_{eq}} X_{A1}^2 \right] \\ X_{A2}(1 - X_{A1})(M - X_{A1}) = Da_2 \left[ (1 - X_{A1})(1 - X_{A2}) [M - (X_{A1} + (1 - X_{A1})X_{A2})] \right. \\ \left. - \frac{1}{K_{eq}} (X_{A1} + (1 - X_{A1})X_{A2})^2 \right] \end{cases} \quad (2.65)$$

avec  $Da_1$  et  $Da_2$  les nombres de Damköhler de la réaction directe relatifs au premier et deuxième réacteur respectivement, définis en équations 2.60 et 2.61. Après réarrangement, on obtient :

$$\begin{cases} X_{A1}^2 Da \left(1 - \frac{1}{K_{eq}}\right) - X_{A1} \left[ Da(1 + \alpha M) + \frac{2M(1 + \alpha R)^2}{R(1 + R)} \right] + \alpha Da M = 0 \\ X_{A2}^2 (1 - X_{A1})^2 Da \left(1 - \frac{1}{K_{eq}}\right) - X_{A2}(1 - X_{A1}) \left[ Da \left( M + 1 - 2X_{A1} \left(1 - \frac{1}{K_{eq}}\right) \right) + \frac{2M}{R}(1 + R) \right] \\ + Da \left( (1 - X_{A1})(M - X_{A1}) - \frac{X_{A1}^2}{K_{eq}} \right) = 0 \end{cases} \quad (2.66)$$

Les solutions sont soumises aux mêmes contraintes que dans le cas thermodynamique précédent :

$$\begin{aligned} 0 < X_{A1} < 1 \\ 0 < X_{A1} < \alpha M \\ 0 < X_{A2} < 1 \\ 0 < X_{A2} < \frac{M - X_{A1}}{1 - X_{A1}} \end{aligned}$$

Ces contraintes assurent que le côté droit des équations 2.65 reste positif.

Après résolution on obtient les conversions en sortie de chaque RPA :

$$X_{A1} = \frac{\frac{2M(1+\alpha R)^2}{R(1+R)} + Da(1+\alpha M) - \sqrt{\Delta_1}}{2Da\left(1 - \frac{1}{K_{eq}}\right)} \quad (2.67)$$

avec :

$$\Delta_1 = \left[ Da(1+\alpha M) + \frac{2M(1+\alpha R)^2}{R(1+R)} \right]^2 - 4Da^2\alpha M\left(1 - \frac{1}{K_{eq}}\right)$$

et :

$$X_{A2} = \frac{-\beta - \sqrt{\Delta_2}}{2\zeta} \quad (2.68)$$

avec :

$$\Delta_2 = \beta^2 - 4\zeta\xi$$

$$\zeta = (1 - X_{A1})^2 Da \left(1 - \frac{1}{K_{eq}}\right)$$

$$\beta = -(1 - X_{A1}) \left[ Da \left( M + 1 - 2X_{A1} \left(1 - \frac{1}{K_{eq}}\right) \right) + \frac{2M}{R}(1 + R) \right]$$

$$\xi = Da \left[ (1 - X_{A1})(M - X_{A1}) - \frac{X_{A1}^2}{K_{eq}} \right]$$

La conversion globale est ensuite obtenue avec la relation 2.18.

On a donc ici obtenu les expressions analytiques exactes permettant de connaître les conversions en sortie de chaque réacteur lors de l'étagement d'une espèce B entre deux RPA dans le cas de notre cinétique. Les paramètres intervenant dans les expressions des conversions sont : le paramètre d'étagement  $\alpha$ , la constante d'équilibre  $K_{eq}$ , le ratio molaire  $M$ , le ratio volumique  $R$  et le nombre de Damköhler du système global. La portée de l'influence et de l'importance de chacun de ces paramètres seront étudiées par la suite.

Il est possible pour certains cas particuliers d'obtenir des expressions plus simples des conversions. En effet si l'on considère le cas d'une réaction quasi totale, où la constante d'équilibre est donc très largement supérieure à l'unité, ou encore le cas d'une réaction dont la constante d'équilibre est égale à l'unité, alors les conversions en sortie des réacteurs R1 et R2 sont simplifiables. Ces simplifications sont disponibles en annexe A

## 1.4 Étude de l'influence des différents paramètres sur le système

Différents paramètres vont ici être étudiés quant à leur impact sur la possibilité d'apparition d'un optimum dans la conversion en espèce A lors de l'étagement en espèce B sur le système de deux réacteurs en série décrit en figure 2.1. Le tableau 2.1 liste les paramètres qui seront étudiés, les bornes du domaine d'étude ainsi que l'objectif de l'étude liée à ce paramètre.

### 1.4.1 Influence des paramètres usuels sur la conversion en espèce A dans le cas d'une série de deux RPAs sans étagement

L'influence de certains paramètres va ici être détaillée pour le modèle de réacteurs décrit en section 1.2. Les effets du temps de passage global  $\tau_g$  (par l'intermédiaire du nombre de Damköhler  $Da^{(1)}$ ), du ratio molaire  $M$ , du ratio volumique  $R$ , de la constante d'équilibre  $K_{eq}$

**Tableau 2.1** – Paramètres considérés lors de l'étude de l'apparition d'un optimum par étagement ainsi que leur bornes.

$Da$	$1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^4$	Étude de l'influence du nombre de Damköhler. Permet l'étude de l'influence du temps de passage pour une réaction donnée à concentrations d'entrée fixées.
$K_{eq}$	$1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^6$	Étude de l'influence de l'équilibre thermodynamique sur l'apparition d'un optimum en conversion lors de l'étagement.
$C_{A0}$	$1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^6$	Étude de l'influence de la concentration du débit d'entrée en espèce A non étagée sur l'apparition d'un optimum en conversion lors de l'étagement. Incidence d'un solvant diluant l'espèce dans son débit propre.
$R$	$1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^4$	Étude de l'influence du ratio des débits volumiques sur l'apparition d'un optimum en conversion lors de l'étagement. Conséquence d'une augmentation d'un débit à nombre de Damköhler (et donc temps de passage) fixé.
$M$	$1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^4$	Étude de l'influence du ratio molaire d'entrée entre les espèces. Analyse des possibilités de réduction de ratio molaire tout en conservant l'objectif de conversion.

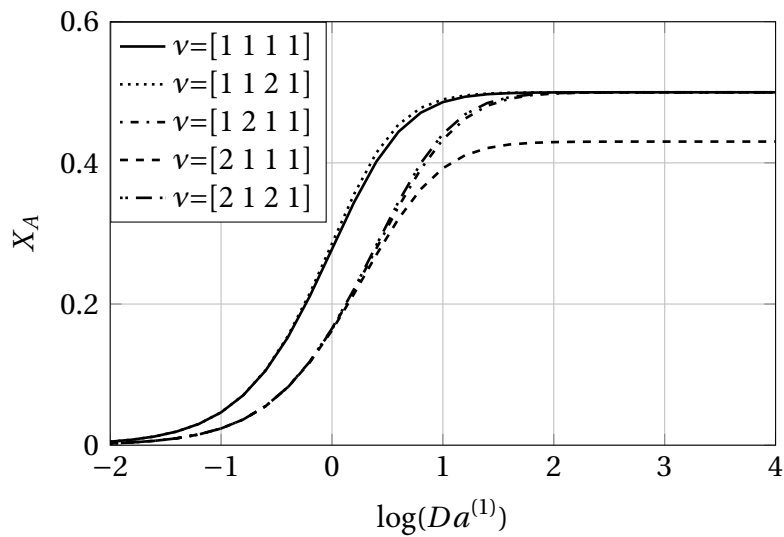
et de la concentration initiale en A  $C_{A0}$  vont être étudiés. L'étagement n'est pour l'instant pas pris en compte, et l'intégralité de l'espèce B est introduite dans le premier réacteur. Les équations sont donc utilisées avec  $\alpha = 1$ . Dans un premier temps afin de s'affranchir de l'effet de l'excès de réactif sur le déplacement d'équilibre on se placera dans le cas  $M = \nu_B/\nu_A$ . L'étude sera menée sur un réacteur parfaitement agité mais reste valable pour un réacteur piston.

### Influence du temps de passage $\tau_g$

Le cas stœchiométrique avec  $M = \frac{\nu_B}{\nu_A}$  est considéré. Le ratio volumique est fixé à une valeur de  $R = 1$ , la constante d'équilibre est fixée à la valeur de  $K_{eq} = 1$  et la concentration initiale à une valeur de  $C_{A0} = 1 \text{ mol.m}^{-3}$ .  $C_{B0}$  est calculée à l'aide de l'équation 2.6. Ces valeurs sont choisies afin de n'observer que l'influence du temps de passage sur le système. Cette influence est présente par l'intermédiaire des nombres de Damköhler  $Da^{(1)}$  et  $Da^{(-1)}$  dont les expressions sont données en équations 2.38 et 2.39. Le nombre de Damköhler est directement proportionnel au temps de passage dans le système. Ainsi si la concentration initiale  $C_{A0}$ , les coefficients stœchiométriques, la constante d'équilibre  $K_{eq}$  ainsi que la constante cinétique  $k$  sont constants alors la variation du nombre de Damköhler traduit directement la variation du temps de passage  $\tau_g$ .

On s'attend logiquement à ce qu'une augmentation du temps de passage provoque une augmentation de la conversion en sortie du réacteur, et ce quels que soient les coefficients stœchiométriques considérés. En figure 2.2 sont représentés les conversions en A  $X_A$  en sortie de la cascade de deux RPAs en fonction du nombre de Damköhler  $Da^{(1)}$ , pour différentes stœchiométries.

Plus le nombre de Damköhler  $Da^{(1)}$  augmente, plus la conversion en espèce A augmente. Lorsque le temps de passage augmente, les conversions en A augmentent quelle que soit la



**Figure 2.2** – Influence du nombre de Damköhler de la réaction directe  $Da^{(1)}$  sur la conversion en espèce A en sortie d'un RPA -  $M = \nu_B / \nu_A$ ,  $K_{eq} = 1$ ,  $R = 1$ ,  $C_{A0} = 1 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $k_1$  constante.

stœchiométrie considérée, jusqu'à atteindre un palier correspondant à l'équilibre. Cette valeur des conversions à l'équilibre correspond pour la conversion en A à celle déterminée à l'aide de l'équation 2.33 avec  $\alpha = 1$ . L'influence de la constante d'équilibre qui gouverne en grande partie ces équations est étudiée dans le paragraphe suivant. La stœchiométrie, qui présente également une grande influence, est étudiée par la suite. On remarque cependant que pour de faibles nombres de Damköhler et donc un faible temps de passage, les stœchiométries avec des réactifs présentant des coefficients stœchiométriques plus faibles que ceux des produits (ou égaux) mènent à une meilleure conversion que si ces coefficients sont supérieurs.

### Influence de la constante d'équilibre $K_{eq}$

La constante d'équilibre est définie comme étant le ratio entre les deux constantes cinétiques des réactions directe et inverse, comme défini dans l'équation 2.27. On rappelle que cette définition n'est valable que dans la mesure où les ordres partiels de réactions sont égaux aux coefficients stœchiométriques de la réaction, c'est à dire dans le cas d'une réaction élémentaire.

En figure 2.3 est illustrée l'effet de la constante d'équilibre sur la conversion à l'équilibre en sortie des réacteurs. On conserve les valeurs des paramètres du paragraphe précédent. Le nombre de Damköhler n'intervient pas dans la détermination de la conversion à l'équilibre.

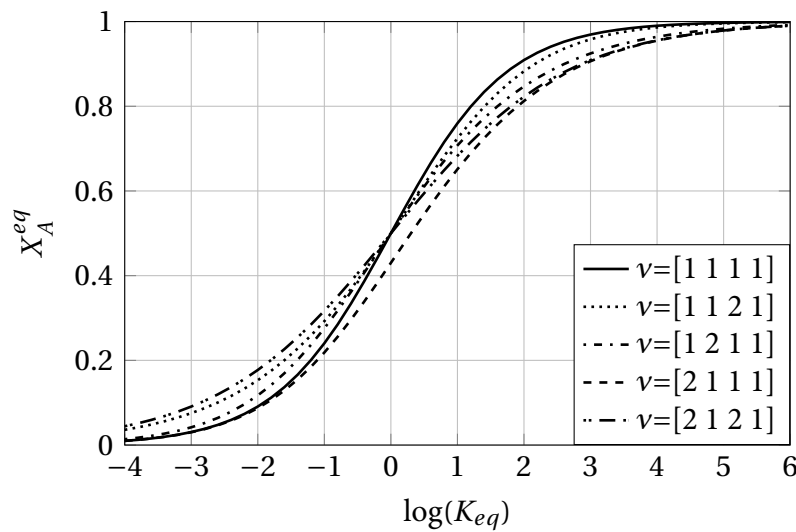
Quelle que soit la stœchiométrie, plus la constante d'équilibre augmente plus la conversion s'approche de la valeur maximale. Pour une constante d'équilibre supérieure à  $10^4$  la réaction est considérée irréversible, ce qui se traduit par le plateau en conversion qui commence à apparaître sur la figure 2.3 pour les hautes valeurs de  $K_{eq}$ .

Une égalité de la conversion à l'équilibre apparaît pour une valeur de constante d'équilibre de  $K_{eq} = 1$  pour quatre des stœchiométries considérées.

### Influence générale de la stœchiométrie

Ce paragraphe s'attachera à l'observation de l'influence des coefficients stœchiométriques et donc des ordres partiels de réaction sur le comportement du système. On aborde ici l'influence globale de la stœchiométrie, mais certains paramètres peuvent avoir des effets différents en fonction de cette stœchiométrie, comme le ratio molaire qui est étudié plus tard.

Les figures 2.2 et 2.3 illustrent, en plus de l'influence du temps de passage global et de la



**Figure 2.3** – Influence de la constante d'équilibre  $K_{eq}$  sur la conversion à l'équilibre en espèce A -  $M = \nu_B / \nu_A$ ,  $R = 1, C_{A0} = 1 \text{ mol.m}^{-3}$ .

constante d'équilibre, l'influence de la stœchiométrie sur les conversions en A et B en sortie du RPA sans étagement. Le système se comporte de manière identique lors de la variation du coefficient stœchiométrique de l'espèce C ou de l'espèce D. Ainsi si on considère un système présentant des coefficients  $\nu_C = c$  et  $\nu_D = d$ , il se comporte dans notre cas de la même façon qu'un système présentant les coefficients  $\nu_C = d$  et  $\nu_D = c$ . Ainsi la conversion correspondant au cas  $\nu = [1, 1, 1, 2]$  n'est pas présentée puisque identique au système  $\nu = [1, 1, 2, 1]$ . On rappelle que les cas considérés ici sont tous à la stœchiométrie en entrée de réacteur.

On considère le cas  $\nu = [1, 1, 1, 1]$  comme référence. Pour  $K_{eq} = 1$  en se plaçant à l'équilibre thermodynamique, augmenter uniquement le coefficient stœchiométrique de l'espèce A a pour conséquence d'en diminuer la conversion à l'équilibre. Modifier le coefficient de B n'influence pas la conversion en A à l'équilibre. Cette situation est illustrée en figure 2.2 à  $Da > 1000$  avec les cas  $\nu = [1, 2, 1, 1]$  et  $\nu = [2, 1, 1, 1]$  pour lesquels  $\Delta\nu < 0$ . Lorsque l'équilibre n'est pas atteint en revanche, à même nombre de Damköhler, la conversion en A est moins importante pour un système avec un coefficient stœchiométrique plus élevé pour A ou B que pour un système où ces coefficients sont égaux à l'unité.

Le deuxième cas correspondant à  $\Delta\nu = 0$ ,  $\nu = [2, 1, 2, 1]$ , conduit à la même conversion à l'équilibre que  $\nu = [1, 1, 1, 1]$ . En revanche pour les nombres de Damköhler faibles, la conversion en A est moins importante et suit celle des systèmes  $\Delta\nu < 0$ .

Ainsi, pour  $K_{eq} = 1$  à l'équilibre, la stœchiométrie n'a d'influence que si  $\Delta\nu < 0$  et  $\nu_A > \nu_B$ . Dans ce cas la conversion en A diminue. Hors équilibre thermodynamique, un coefficient stœchiométrique plus élevé pour B que pour A favorise la conversion en A.

On observe en figure 2.3 que pour des constantes d'équilibre plus faible que l'unité,  $K_{eq} < 1$ , les conversions à l'équilibre sont plus élevées lorsque les coefficients stœchiométriques des produits ont des valeurs élevées. La conversion du système avec  $\nu_B > \nu_A$  et  $\Delta\nu < 0$  est également plus élevée que le cas de référence. Pour des valeurs de constantes d'équilibre supérieures à l'unité, cette tendance s'inverse et c'est le système référence qui présente les meilleures conversions à l'équilibre. Dans les deux cas  $K_{eq} < 1$  et  $K_{eq} > 1$  la stœchiométrie pour laquelle  $\Delta\nu < 0$  et  $\nu_A > \nu_B$  présente la moins bonne conversion à l'équilibre. Lorsque  $K_{eq} > 10^6$  on commence à observer un regroupement de toutes les courbes, montrant que quelque soit la stœchiométrie le système peut être considéré comme étant irréversible.

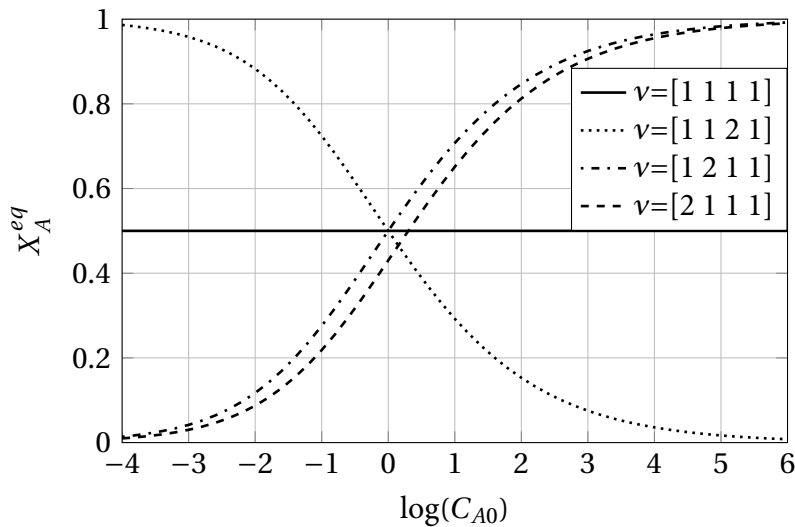


### Influence de la concentration entrante $C_{A0}$

La concentration en espèce A du courant d'entrée a une influence sur les conversions en sortie. Cette concentration a une influence :

- sur les conversions à l'équilibre, qui dépendent de  $\left(\frac{C_{A0}}{(1 + \alpha R)}\right)^{\Delta v}$  et  $\left(\frac{C_{A0}}{(1 + R)}\right)^{\Delta v}$  pour  $X_{A1}^{eq}$  et  $X_{A2}^{eq}$  respectivement, comme vu dans les équations 2.33 et 2.34,
- sur les conversions en sortie de réacteur  $X_{A1}$  et  $X_{A2}$  par l'intermédiaire des nombres de Damköhler  $Da^{(1)}$  et  $Da^{(-1)}$  lorsque l'on n'est pas à l'équilibre thermodynamique.

L'influence de la concentration sur l'équilibre va d'abord être étudiée. La figure 2.4 présente l'évolution de la conversion à l'équilibre en espèce A,  $X_A^{eq}$ , en fonction de la concentration d'entrée de cette espèce  $C_{A0}$  pour différentes stœchiométries, des courants d'entrée à  $M = \frac{v_B}{v_A}$ , une constante d'équilibre de 1, et un ratio volumique de 1.



**Figure 2.4** – Influence de la concentration  $C_{A0}$  d'entrée dans le système en espèce A sur la conversion en espèce A à l'équilibre -  $M = v_B / v_A$ ,  $R = 1$ ,  $K_{eq} = 1$ .

Dans le cas d'une stœchiométrie  $v = [1, 1, 1, 1]$ , la concentration d'entrée n'a pas d'influence sur la conversion à l'équilibre en espèce A. Cette conclusion est en réalité valable pour toute stœchiométrie présentant une somme de coefficients stœchiométriques nuls  $\Delta v = 0$ . En effet, les conversions à l'équilibre dépendent d'un facteur  $C_{A0}^{\Delta v}$  qui est égal à l'unité lorsque  $\Delta v$  est nul. Pour cette raison, le cas  $v = [2, 1, 2, 1]$  n'est pas représenté ici.

Pour des coefficients stœchiométriques dont la somme n'est pas nulle, la conversion à l'équilibre dépend fortement de la concentration en espèce A. Deux cas sont envisageables :  $\Delta v > 0$  et  $\Delta v < 0$ . On rappelle que l'on ne considère pas d'étagement. Le deuxième réacteur ne convertit donc pas de A puisque l'on est à l'équilibre thermodynamique en sortie du premier. On peut donc se baser uniquement sur le premier réacteur pour le raisonnement, en fixant simplement  $\alpha = 1$  dans les équations. Ainsi, en reprenant l'expression de la conversion à l'équilibre donnée par l'équation 2.33, les tendances s'expliquent facilement. Les deux termes de l'équation vont se contrebalancer en terme de valeur numérique afin de conserver l'égalité

avec  $K_{eq}$ . Ainsi si  $\left(\frac{C_{A0}}{(1 + \alpha R)}\right)^{\Delta v}$  est faible, le deuxième terme  $\frac{\left(\frac{v_C}{v_A} X_{A1}^{eq}\right)^{v_C} \left(\frac{v_D}{v_A} X_{A1}^{eq}\right)^{v_D}}{(1 - X_{A1}^{eq})^{v_A} \left(\alpha M - \frac{v_B}{v_A} X_{A1}^{eq}\right)^{v_B}}$  doit

être élevé, conduisant à  $X_{A1}^{eq} = 1$  et inversement si le premier terme est élevé le deuxième doit être faible, conduisant à  $X_{A1}^{eq} = 0$ .

On se place tout d'abord aux faibles valeurs de  $C_{A0}$ . Lorsque  $\Delta v < 0$ , le premier terme a une valeur élevée, donc le deuxième terme doit être faible, et donc  $X_{A1}^{eq}$  tend vers 0. Lorsque  $\Delta v > 0$ , le premier terme à une valeur faible et donc le deuxième doit en avoir une élevée,  $X_{A1}^{eq}$  tend vers 1. Le phénomène s'inverse lorsque  $C_{A0}$  est élevé. Pour  $\Delta v < 0$  le premier terme est faible et donc le deuxième élevé, et  $X_{A1}^{eq}$  tend vers 1, et pour  $\Delta v > 0$  le premier terme est élevé et donc le deuxième faible, et  $X_{A1}^{eq}$  tend vers 0.

D'un point de vue chimique maintenant, lorsque la concentration en A est faible en entrée, le quotient de réaction en entrée va être supérieur ou inférieur à la constante d'équilibre en fonction des stœchiométries. Si  $\Delta v < 0$  c'est le dénominateur qui va dominer, forçant le quotient à prendre une valeur élevée. En effet, la concentration en A étant faible, les autres concentrations le seront aussi. Ceci a pour conséquence de déplacer l'équilibre vers les réactifs et limiter la conversion. En revanche, si  $\Delta v > 0$ , c'est le numérateur du quotient de réaction qui va dominer et le quotient prendra une valeur faible, vu que les concentrations sont faibles. Ceci va déplacer l'équilibre dans le sens des produits, favorisant une forte conversion. Pour la forte concentration en A en entrée, pour  $\Delta v < 0$ , le dénominateur du quotient de réaction domine, lui faisant prendre une valeur faible, et provoquant un déplacement de l'équilibre vers les produits. La conversion est donc élevée. En revanche pour  $\Delta v > 0$ , une forte valeur de concentration en C et en D, et donc une forte conversion placerait le numérateur en position dominante sur le dénominateur, et augmenterait la valeur du quotient de réaction, déplaçant l'équilibre vers les réactifs. Ainsi la conversion ne peut être élevée. Ces résultats sont résumés en tableau 2.2.

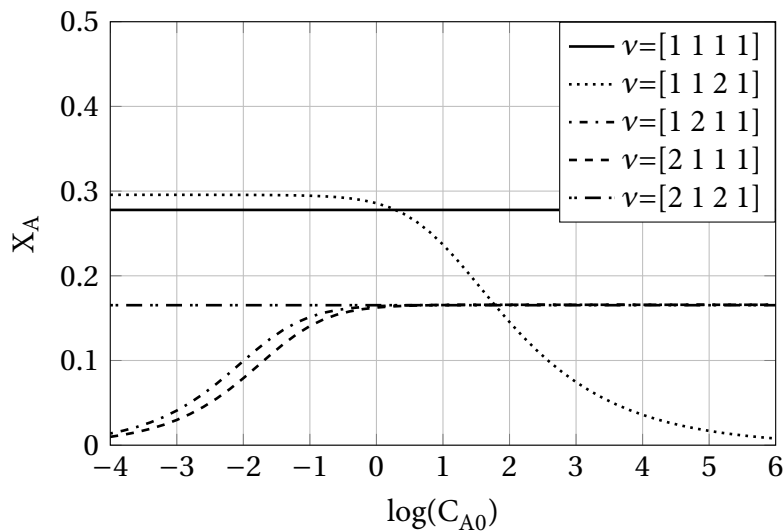
**Tableau 2.2** – Influence de la concentration de l'espèce A dans son débit pur sur sa conversion en fonction de la stœchiométrie

	$C_{A0} \ll 1$	$C_{A0} \gg 1$
$\Delta v > 0$	$C_C, C_D \gg 1$ $Q_r \ll 1$ $X_A \nearrow 1$	$C_C, C_D \ll 1$ $Q_r \gg 1$ $X_A \searrow 0$
$\Delta v < 0$	$C_C, C_D \ll 1$ $Q_r \gg 1$ $X_A \searrow 0$	$C_C, C_D \gg 1$ $Q_r \ll 1$ $X_A \nearrow 1$

La figure 2.5 présente les conversions du système précédent, mais pour un nombre de Damköhler de  $Da^{(1)} = 1$  loin de l'équilibre.

Les tendances décrites précédemment sont conservées, mais la conversion des systèmes où le coefficient de l'un des deux réactif est supérieur à l'autre est beaucoup plus faible que celle des autres systèmes. Le comportement du système  $\nu = [2, 1, 2, 1]$  est similaire, pour  $C_{A0} > 1$  à celui de  $\nu = [2, 1, 1, 1]$  puisqu'on est à faible Damköhler, ce que l'on avait montré en figure 2.2.

L'analyse se passe de la même façon que pour les conversions à l'équilibre, sauf que l'on se base maintenant sur la cinétique et non le quotient de réaction. À faible concentration d'entrée en A, dans le cas  $\Delta v > 0$  les ordres partiels des produits sont plus élevés et donc c'est la cinétique directe qui domine, favorisant la conversion. Pour  $\Delta v < 0$  les ordres partiels des réactifs sont supérieurs à ceux des produits. La concentration étant faible c'est la réaction inverse qui domine et qui limite donc la conversion. A forte concentration en A c'est le phénomène inverse qui se produit. Pour  $\Delta v > 0$ , avoir une forte conversion reviendrait à avoir une cinétique inverse dominante, ce qui en fait limite la conversion. Pour  $\Delta v < 0$ , la forte concentration en A associée aux ordres élevés des réactifs favorisent la cinétique directe, et augmentent donc la conversion.



**Figure 2.5** – Influence de la concentration  $C_{A0}$  d'entrée dans le système en espèce A sur la conversion en espèce A en sortie de RPA -  $Da^{(1)} = 1$ ,  $M = \nu_B/\nu_A$ ,  $R = 1$ ,  $K_{eq} = 1$ .

La définition du Damköhler donnée par l'équation 2.38 implique le ratio molaire  $M$  à la puissance  $\nu_B$ . Lorsque l'on considère les cas  $\nu = [2, 1, 1, 1]$ ,  $\nu = [1, 2, 1, 1]$  et  $\nu = [2, 1, 2, 1]$ , le ratio molaire varie puisqu'il est égal à  $\nu_B/\nu_A$ . Ceci implique que pour conserver l'égalité des nombres de Damköhler, le temps de passage du système change. En passant d'un cas où  $\nu_A = 2$  et  $\nu_B = 1$  à  $\nu_A = 1$  et  $\nu_B = 2$ , le temps de passage est divisé par 8. Cette grande diminution explique le fait que les trois cas partagent la même conversion aux fortes valeurs de la concentration d'entrée en A.

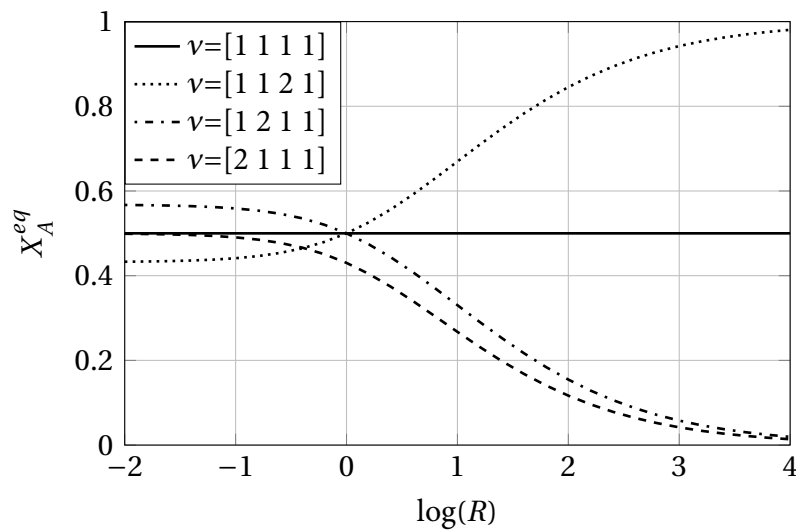
### Influence du ratio volumique $R$

Le ratio de débits volumiques entre les espèces A et B,  $R$ , influe grandement sur la conversion en espèce A en sortie de RPA. Dans un premier temps, la conversion à l'équilibre est représentée en fonction de ce ratio de débits volumiques en figure 2.6, pour des conditions stoechiométriques, une constante d'équilibre de 1, un nombre de Damköhler de 1 et une concentration initiale en A de  $1 \text{ mol.m}^{-3}$ .

La conversion à l'équilibre  $X_A^{eq}$  pour la réaction la plus simple avec une stoechiométrie de  $\Delta\nu = 0$  ( $\nu = [1, 1, 1, 1]$ ) ne dépend toujours pas du paramètre étudié,  $R$ , puisqu'il est présent à un facteur  $-\Delta\nu$  dans l'équation 2.33 donnant la conversion à l'équilibre. Le profil correspondant à  $\nu = [2, 1, 2, 1]$  n'est donc pas représenté.

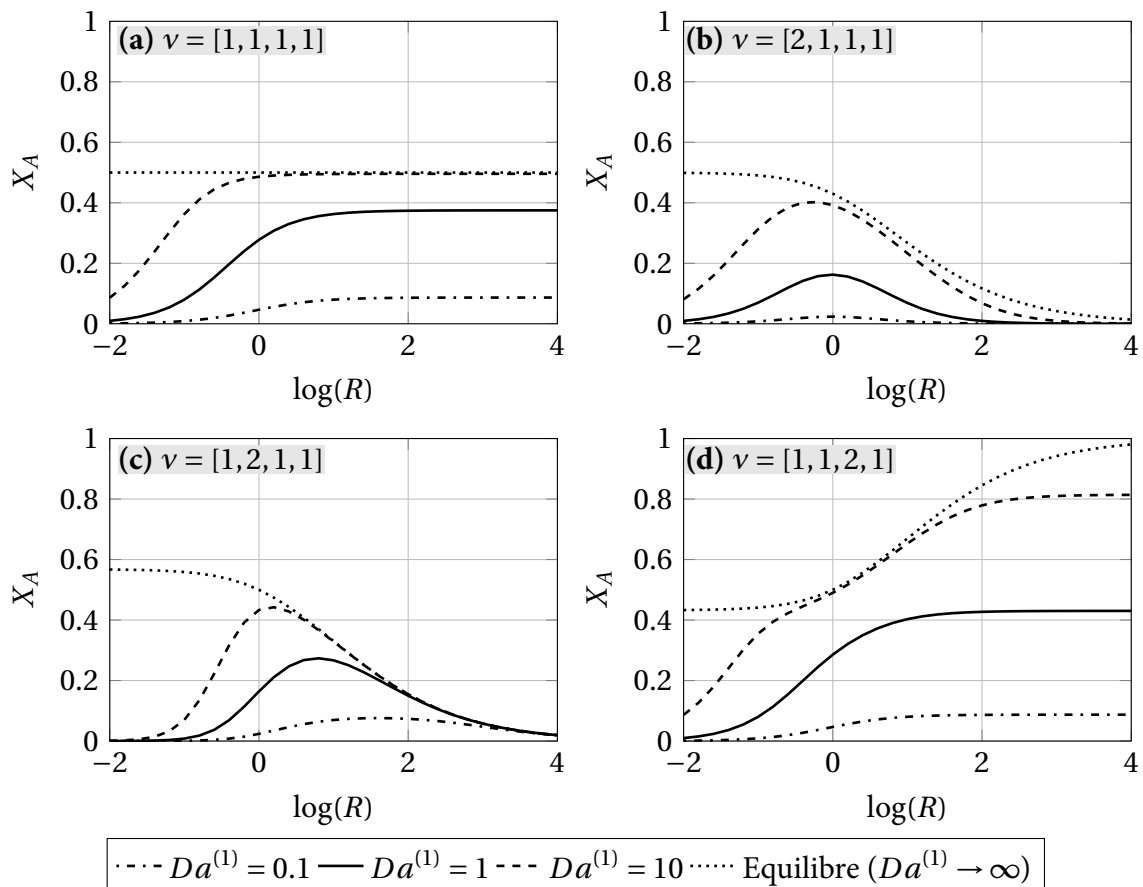
Le comportement des conversions pour les différentes stoechiométries dépend à nouveau de la valeur de  $\Delta\nu$ , et évolue en fonction de  $R$  de façon inverse par rapport à l'évolution en fonction de  $C_{A0}$ . Lorsque  $\Delta\nu > 0$ , la conversion augmente avec le ratio volumique  $R$ , comme le montre le cas  $\nu = [1, 1, 2, 1]$ . En revanche lorsque  $\Delta\nu < 0$ , alors la conversion diminue quand  $R$  augmente. Ceci s'explique par le fait que lorsque  $R$  augmente, la concentration  $C_{A0'} = \frac{C_{A0}}{1+R}$  en entrée du réacteur diminue de par un effet de dilution de A dans B, le flux de B étant plus important que celui de A. L'augmentation du ratio volumique  $R$  est donc équivalent à la diminution de la concentration d'entrée  $C_{A0}$ .

Lorsque l'on considère les réacteurs hors équilibre, la valeur du nombre de Damköhler du système a une influence sur le comportement du système et sa conversion. La figure 2.7 illustre ce phénomène en représentant la conversion  $X_A$  en sortie de réacteur en fonction du ratio volumique  $R$  pour trois nombres de Damköhler différents ainsi qu'à l'équilibre thermodynamique.



**Figure 2.6** – Influence du ratio de débits volumiques  $R$  sur la conversion en espèce  $A$  à l'équilibre thermodynamique -  $M = \nu_B/\nu_A$ ,  $C_{A0} = 1$ ,  $Da^{(1)} = 1$ ,  $K_{eq} = 1$ .

Les autres paramètres restent inchangés.



**Figure 2.7** – Influence du ratio de débits volumiques  $R$  sur la conversion en espèce  $A$  en sortie de réacteur pour différents nombre de Damköhler et pour les différentes stœchiométries (a)  $\nu = [1, 1, 1, 1]$ , (b)  $\nu = [2, 1, 1, 1]$ , (c)  $\nu = [1, 2, 1, 1]$ , (d)  $\nu = [1, 1, 2, 1]$  -  $M = 1$ ,  $C_{A0} = 1$ ,  $K_{eq} = 1$ .

Le raisonnement est similaire à celui mené pour l'influence de  $C_{A0}$ . En effet, pour les grandes valeurs de  $R$ , on se retrouve dans un système équivalent à une faible concentration en  $A$ , par

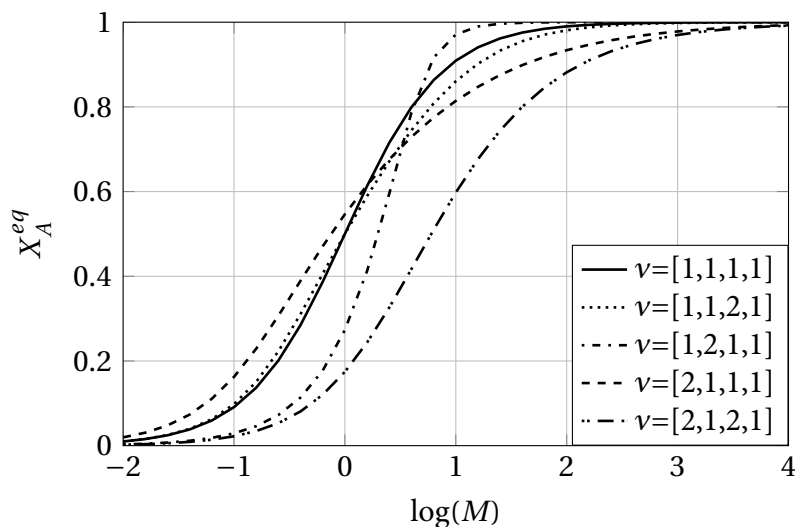
un effet de dilution par le débit de B. Ainsi les conclusions sur la cinétiques tirés pour  $C_{A0} < 1$  sont valables pour  $R > 1$ . En revanche pour les faibles valeurs de  $R$  on se retrouve dans une autre position. En effet, on a montré que la concentration d'entrée dans le réacteur en A est dépendante de  $R$  avec l'équation 2.32. Ainsi si  $R$  est faible,  $C_{A0'}$  sera élevée. De plus, on peut obtenir une expression de la concentration en B en entrée de réacteur, qui est :

$$C_{B0'} = \frac{\alpha R C_{B0}}{1 + \alpha R} \quad (2.69)$$

Cette concentration en B diminue fortement lorsque  $R$  diminue. En effet, diminuer  $R$  revient à diluer B dans A. Cette dilution a pour effet de ralentir la cinétique directe, ce qui explique que toutes les conversions hors équilibre soient faibles à faible  $R$ . En ce qui concerne l'équilibre, quelle que soit la stœchiométrie, le quotient de réaction est dominé par le dénominateur où se situe la concentration en A, résultant en une valeur faible. La conversion est donc relativement élevée.

### Influence du ratio molaire $M$

On avait jusqu'ici considéré un ratio  $M = \nu_B / \nu_A$  égal à la stœchiométrie afin de limiter son impact sur la conversion et d'observer plus facilement l'influence des autres paramètres. Ce ratio va maintenant varier afin de voir les conséquences de l'excès de l'un ou l'autre des réactifs. La figure 2.8 montre la conversion en espèce A à l'équilibre en fonction du ratio molaire  $M$  pour  $C_{A0} = 1 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $K_{eq} = 1$  et  $R = 1$ .



**Figure 2.8** – Influence du ratio molaire d'entrée  $M$  sur la conversion en espèce A à l'équilibre thermodynamique -  $R = 1$ ,  $C_{A0} = 1 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $K_{eq} = 1$ .

L'augmentation du ratio molaire permet l'augmentation de la conversion en espèce A à l'équilibre thermodynamique jusqu'à conversion totale. On retrouve le déplacement d'équilibre « classique ». Pour des valeurs de ratio molaires inférieures à 1 c'est l'espèce A qui est en large excès, ce qui mène à une conversion totale en B (qui est proportionnelle à  $X_A / M$ ) et une conversion très faible en A au vu du large excès de cette espèce.

La stœchiométrie importe peu quand au comportement général du système vis-à-vis de l'excès de réactif.

L'influence générale de paramètres sur le système non soumis à un étagement a été étudiée ici. Les paramètres de ratio volumique  $R$ , ratio molaire  $M$ , temps de passage  $\tau_g$  (par l'intermédiaire du nombre de Damköhler  $Da^{(1)}$ ) ainsi que la concentration d'entrée en espèce A,  $C_{A0}$ , ont

été considérés dans cette étude préliminaire. On retiendra en particulier l'influence du ratio de débit volumique  $R$  pour le cas d'une stœchiométrie de type  $\Delta\nu > 0$  avec des coefficients stœchiométriques supérieurs pour les produits de la réaction. On a en effet remarqué qu'un optimum dans la conversion en espèce A en fonction de ce ratio  $R$  pouvait être présent à partir d'une valeur minimale du nombre de Damköhler.

Nous allons maintenant étudier l'influence que l'étagement en réactif B peut avoir sur la conversion en espèce A en fonction des différents paramètres déjà évoqués ici pour les mêmes stœchiométries. Nous nous attacherons tout particulièrement à la détermination des conditions optimales que le système doit remplir pour obtenir un optimum dans la conversion lors de cet étagement.

#### 1.4.2 Influence des paramètres usuels sur l'apparition d'un optimum en conversion en espèce A dans un système composé de deux réacteurs étagés

On considère le système décrit précédemment en figure 2.1 soumis à la cinétique décrite par l'équation 2.26. On se place dans le cas le plus simple d'une série de deux RPAs. L'étagement entre les deux réacteurs est possible pour l'espèce B.

Dans un premier temps, afin de se concentrer sur l'influence de l'étagement sur le système, le ratio molaire d'entrée  $M$  sera fixé à la stœchiométrie  $M = \nu_B/\nu_A$  comme précédemment. Dans ce cas, on se retrouve avec trois types de configurations possibles d'un point de vue du ratio volumique  $R$  d'après la relation donnée en équation 2.6 :

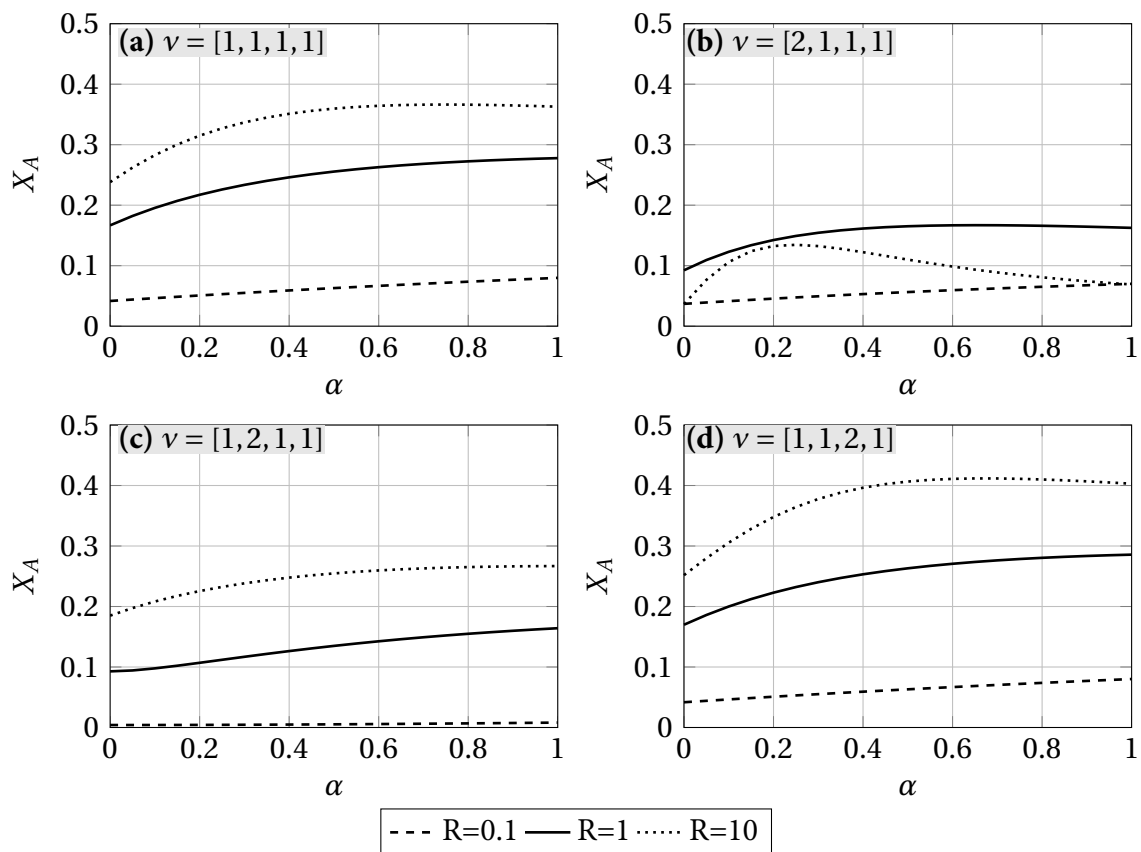
- $R > 1$ , donc  $Q_{B0} > Q_{A0}$  et  $\nu_A C_{A0} > \nu_B C_{B0}$
- $R = 1$ , donc  $Q_{B0} = Q_{A0}$  et  $\nu_A C_{A0} = \nu_B C_{B0}$
- $R < 1$ , donc  $Q_{B0} < Q_{A0}$  et  $\nu_A C_{A0} < \nu_B C_{B0}$

En figure 2.9 est tracée la conversion en A globale en sortie du système,  $X_A$ , en fonction du paramètre d'étagement en produit B,  $\alpha$ , pour différentes stœchiométries et différentes valeurs du ratio volumique d'alimentation  $R$ . Pour une valeur de  $\alpha = 0$  l'intégralité de B est introduite dans le deuxième réacteur seulement, et pour  $\alpha = 1$  l'espèce B est introduite en totalité dès le premier réacteur.

La figure 2.9 montre l'influence du ratio volumique sur l'apparition d'un optimum hors  $\alpha = 1$  dans la conversion lors de l'étagement en réactif B. Quelle que soit la stœchiométrie considérée, on s'aperçoit que le ratio volumique  $R$  doit être relativement élevé pour qu'un optimum puisse apparaître. En effet, sur toutes les figures présentées, lors de l'étagement en réactif B pour un ratio volumique  $R$  de 0.1 aucun optimum n'apparaît. Un optimum est présent dans trois cas pour  $R = 10$  à des valeurs de  $\alpha = 0.75$  pour  $\nu = [1, 1, 1, 1]$ ,  $\alpha = 0.25$  pour  $\nu = [2, 1, 1, 1]$  et  $\alpha = 0.675$  pour  $\nu = [1, 1, 2, 1]$ , et on remarque même en figure 2.9 (b), qui correspond à  $\nu = [2, 1, 1, 1]$  que pour  $R = 1$  un léger optimum apparaît à  $\alpha = 0.65$ . La stœchiométrie  $\nu = [1, 2, 1, 1]$  ne conduit pas à un optimum, quelle que soit la valeur de  $R$ .

Les valeurs détaillées des conversions maximales obtenues pour chaque cas illustré en figure 2.9 sont données dans le tableau 2.3.

L'évolution de la valeur de la conversion avec le ratio volumique  $R$  dépend de la stœchiométrie du système. En effet, pour la stœchiométrie  $\nu = [2, 1, 1, 1]$ , la conversion semble augmenter avec  $R$  pour ensuite diminuer à partir d'une certaine valeur du paramètre. On pouvait prévoir ce comportement à partir des figures 2.7. La diminution de la conversion pour de fortes valeurs de  $R$  est donc également attendue pour la stœchiométrie  $\nu = [1, 2, 1, 1]$ , à cause de la dilution de A. L'apparition d'un optimum dans les valeurs de conversions en revanche ne semble possible que pour des valeurs de ratio volumique  $R$  relativement élevées. La valeur à partir de laquelle un optimum peut être observé semble dépendre de la stœchiométrie du système, puisque pour  $R = 1$ , seule la stœchiométrie  $\nu = [2, 1, 1, 1]$  présente un optimum.



**Figure 2.9** – Conversion en espèce A en fonction de l'étagement pour différentes valeurs de  $R$  et différentes stœchiométries (a)  $\nu = [1, 1, 1, 1]$ , (b)  $\nu = [2, 1, 1, 1]$ , (c)  $\nu = [1, 2, 1, 1]$ , (d)  $\nu = [1, 1, 2, 1]$  en sortie du deuxième RPA -  $M = \nu_B/\nu_A$ ,  $Da^{(1)} = 1$ ,  $C_{A0} = 1 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $K_{eq} = 1$ .

**Tableau 2.3** – Valeurs en % des conversions maximales en espèce A,  $X_{A_r}$ , en sortie des deux réacteurs RPAs pour différentes stœchiométries, pour  $\alpha = 1$  et pour l'optimum si présent -  $M = \nu_B/\nu_A$ ,  $Da^{(1)} = 1$ ,  $C_{A0} = 1 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $K_{eq} = 1$

	$R = 0.1$	$R = 1$		$R = 10$	
		$\alpha = 1$	$\alpha_{max}$	$\alpha = 1$	$\alpha_{max}$
$\nu = [1, 1, 1, 1]$	7.97	27.78	-	36.28	36.63
$\nu = [2, 1, 1, 1]$	7.00	16.25	16.69	6.89	13.45
$\nu = [1, 2, 1, 1]$	0.08	16.41	-	26.68	-
$\nu = [1, 1, 2, 1]$	8.01	28.57	-	40.3	41.17

Le tableau 2.4 présente des valeurs relatives des temps de passages dans le premier et deuxième réacteurs,  $\tau_1$  et  $\tau_2$  par rapport au temps de passage global  $\tau_g$  ainsi que les valeurs relatives des nombres de Damköhler de chaque réacteur  $Da_1^{(1)}$  et  $Da_2^{(1)}$  par rapport au nombre de Damköhler global  $Da^{(1)}$  dans le cas de la stœchiométrie  $\nu = [1, 1, 1, 1]$  représentée en figure 2.9 (a). Ces valeurs sont obtenues à l'aide des équations 2.24, 2.25, 2.50 et 2.52

On remarque tout d'abord que quelle que soit la valeur de l'étagement, le temps de passage dans le deuxième réacteur,  $\tau_2$ , est constant et égal à la moitié du temps de passage global. Le nombre de Damköhler du deuxième réacteur,  $Da_2^{(1)}$ , ne dépend principalement que du ratio volumique, avec une influence très faible de l'étagement. Lorsque le paramètre d'étagement prend une valeur de 1, le temps de passage du premier réacteur ainsi que son nombre de Damköhler sont égaux respectivement à ceux du deuxième réacteur. Les paramètres du premier réacteur sont



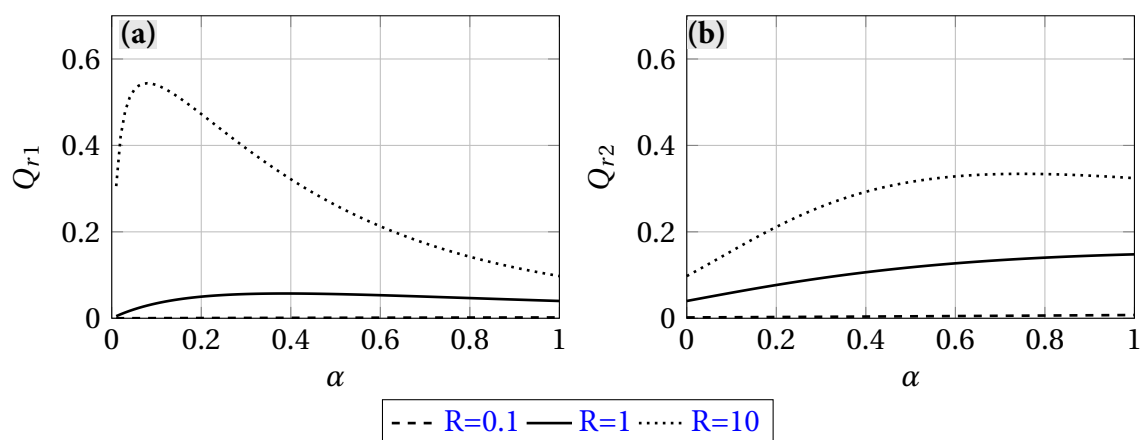
**Tableau 2.4** – Valeurs relatives des temps de passages et nombres de Damköhler en sortie de chaque réacteurs RPA pour différentes valeurs du paramètre d'étagement et différentes valeurs du ratio volumique d'alimentation pour  $\nu = [1, 1, 1, 1]$  -  $M = 1$ ,  $Da^{(1)} = 1$ ,  $C_{A0} = 1 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $K_{eq} = 1$

$\alpha$	$R = 0.1$		$R = 1$		$R = 10$	
	0.2	0.8	0.2	0.8	0.2	0.8
$\tau_1/\tau_g$	0.54	0.51	0.83	0.56	1.83	0.61
$\tau_2/\tau_g$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
$Da_1^{(1)}/Da^{(1)}$	0.011	0.038	0.14	0.25	1.22	0.54
$Da_2^{(1)}/Da^{(1)}$	0.045	0.044	0.23	0.21	0.39	0.34

donc les paramètres clés qui conduisent ou non à une apparition de l'optimum en conversion en A lors de l'étagement de l'espèce B.

Quand la valeur de  $R$  est faible, quelle que soit la valeur du paramètre d'étagement, l'influence de ce dernier sur les nombres de Damköhler et les temps de passage du premier réacteur est faible. L'étagement n'influe donc pas lorsque  $R$  est faible, et l'introduction de l'intégralité des réactifs dès le premier réacteur est nécessaire pour atteindre la meilleure conversion possible. Plus on augmente le ratio  $R$ , plus la différence de temps de passage entre les deux valeurs du paramètre d'étagement augmente, augmentant la conversion dans le premier réacteur. Effectivement, pour  $R = 10$ , le temps de passage dans le premier réacteur est trois fois plus élevé à faible  $\alpha$ , proche de l'optimum, qu'à fort  $\alpha$ . Le nombre de Damköhler est lui multiplié par 2.5. La diminution du paramètre d'étagement améliore donc les paramètres du premier réacteur. Cependant, ces effets ne sont pas suffisants pour expliquer la présence des optima. Ces effets peuvent laisser penser qu'il suffit de diminuer le paramètre d'étagement le plus possible afin d'améliorer l'efficacité du premier réacteur. Cependant ceci revient à ne plus faire passer de B dans ce réacteur. Ainsi, une valeur optimale de  $\alpha$  est nécessaire, où d'autres paramètres, comme l'équilibre réactionnel, seront avantagés.

Ces effets d'équilibre sont identifiables par le biais du calcul du quotient de réaction. La figure 2.10 présente le quotient de réaction  $Q_r$  aux différentes valeurs du ratio volumique d'alimentation  $R$  en fonction du paramètre d'étagement  $\alpha$  en sortie des deux RPAs dans les mêmes conditions que précédemment pour la stœchiométrie  $\nu = [1, 1, 1, 1]$ . Le premier quotient de réaction n'est pas défini mathématiquement en  $\alpha = 0$ , mais prend une valeur de 0 pour tous les cas par continuité.



**Figure 2.10** – Quotients de réaction en fonction de l'étagement pour différentes valeurs de  $R$  pour la stœchiométrie  $\nu = [1, 1, 1, 1]$  en sortie du premier (a) et du deuxième RPA (b) -  $Da^{(1)} = 1$ ,  $C_{A0} = 1 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $K_{eq} = 1$ .

On remarque que différents optima sont présents. Pour le premier réacteur on observe un

optimum pour les courbes  $R \geq 1$ . Ils sont situés à  $\alpha = 0.08$  pour  $R = 10$  et  $\alpha = 0.39$  pour  $R = 1$ . Pour le deuxième réacteur, seul  $R = 10$  conduit à un optimum en  $\alpha = 0.75$ , valeur où l'optimum en conversion est observé. Ainsi, d'un point de vue de l'équilibre, le deuxième réacteur est celui où l'étagement joue un rôle. En effet, bien que par étagement l'équilibre soit déplacé dans le premier réacteur pour  $R = 1$ , on observe pas d'optimum sur la conversion puisque les temps de passage et nombres de Damköhler ne sont pas suffisamment impactés par l'étagement. En revanche pour  $R = 10$ , on a un impact sur les temps de passage et nombre de Damköhler dans le premier réacteur et une dilution optimale conduisant à une meilleure valeur du quotient de réaction dans le deuxième réacteur. Combiner l'effet sur les deux réacteurs, en ayant une faible amélioration de  $\tau_1$ ,  $Da_1^{(1)}$  et de  $Q_{r2}$  est plus intéressant que d'avoir les deux effets combinés sur le premier avec une forte amélioration de  $\tau_1$ ,  $Da_1^{(1)}$  et de  $Q_{r1}$ , laissant un deuxième réacteur peu efficace.

Les profils des quotients de réactions pour les trois autres stœchiométries sont similaires à ceux de  $\nu = [1, 1, 1, 1]$ . Des optima sont présents dans le premier réacteur à des valeurs de  $\alpha$  différentes de celles de la conversion, et les optima du deuxième réacteur sont situés à des valeurs égales à celles conduisant à un optimum de conversion.

L'obtention d'un optimum semble être lié à une combinaison d'effets cinétiques et d'équilibre. Les trois cas évoqués précédemment sont désormais considérés comme étant, d'un point de vue de l'étagement : favorables pour  $R > 1$ , défavorables pour  $R < 1$  et indéfini pour  $R = 1$ . Ainsi, on considère qu'un système avec  $R > 1$  sera plus enclin à présenter un optimum dans la conversion en A en étagant l'espèce B sur les deux réacteurs alors qu'un système avec  $R \leq 1$  n'est, a priori, pas un système qui permettra l'obtention d'un optimum. L'inversion des réactifs A et B pourra alors dans ce cas peut-être conduire à un optimum en conversion à une valeur de  $\alpha$  différente de l'unité. Ces valeurs sont arbitraires, principalement basées sur les observations faites pour les stœchiométries considérées ici, et peuvent ne pas être adaptées à toutes stœchiométries.

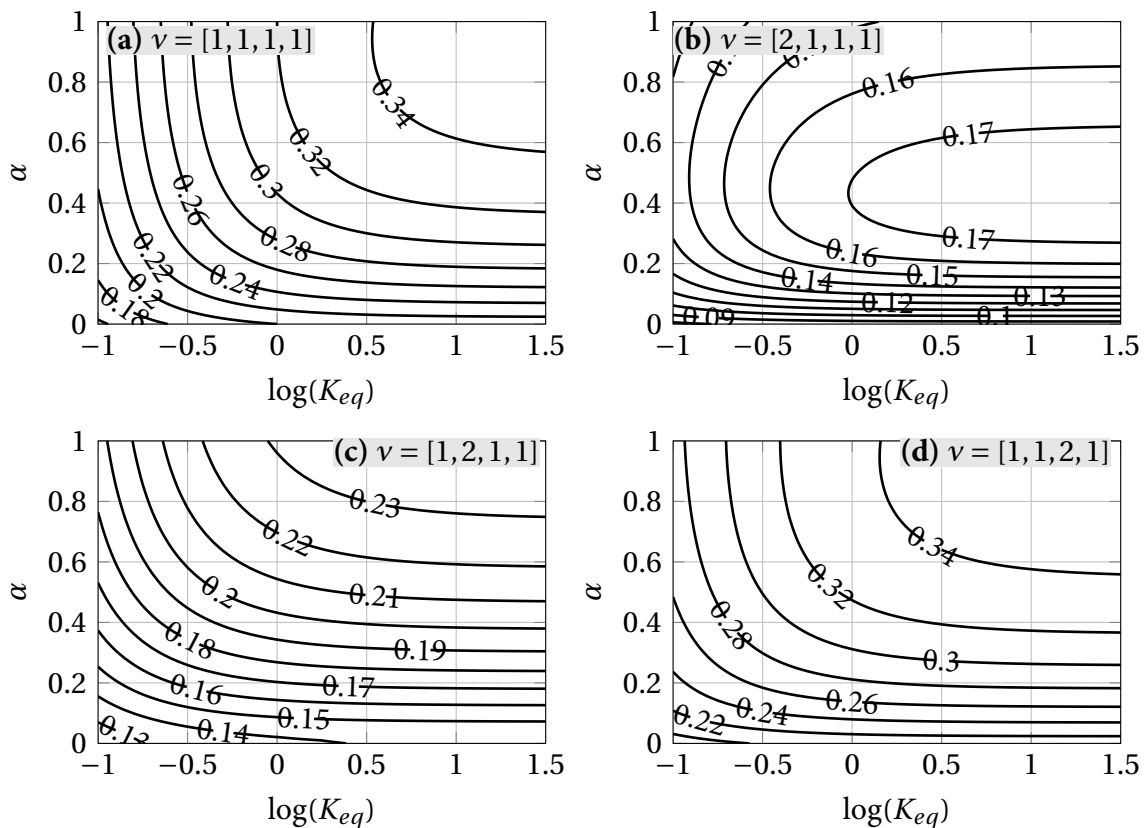
L'influence des différents paramètres évoqués en section 1.4.1 va maintenant être étudiée, de façon à observer leur impact sur un système soumis à un étagement en espèce B.

### Influence de la constante d'équilibre de la réaction $K_{eq}$

La figure 2.11 présente les conversions en espèce A pour différentes stœchiométries en fonction du paramètre d'étagement  $\alpha$  et de la constante d'équilibre  $K_{eq}$  en sortie du système de deux RPAs avec alimentations étagées en espèce B. On se place dans les conditions d'alimentation stœchiométriques,  $M = \nu_B/\nu_A$ , avec  $Da^{(1)} = 1$ . On choisit  $R = 2$  afin de favoriser l'apparition d'un optimum.

Dans le cas  $\Delta\nu = 0$  (figures 2.11 (a) ), la constante d'équilibre se doit d'être supérieure à une valeur minimale afin d'obtenir un optimum en  $X_A$ , qui n'apparaît que très légèrement sur la courbe d'iso-conversion  $X_A = 0.34$ . Dans le cas où l'espèce étagée est celle possédant le plus faible coefficient stœchiométrique entre les réactifs (figure 2.11 (b)), un optimum semble être possible quelle que soit la constante d'équilibre. En revanche, dans le cas de l'étagement de l'espèce possédant le plus fort coefficient parmi les réactifs (figure 2.11 (c)) on observe aucun optimum dans les conditions présentées ici. Dans le cas d'une constante d'équilibre élevée, l'intégralité de B doit être introduite dans le premier réacteur pour maximiser la conversion.

Pour certaines stœchiométries, même pour une valeur de constante d'équilibre élevée un optimum apparaît, ce qui semble indiquer que l'amélioration de la conversion par étagement pour une réaction totale est possible. Ces figures viennent conforter l'idée que l'amélioration de la conversion par étagement n'est pas uniquement liés aux limitations liées à l'équilibre du système.



**Figure 2.11** – Conversion en espèce A en sortie du deuxième RPA,  $X_A$ , en fonction du paramètre d'étagement en espèce B,  $\alpha$ , et de la constante d'équilibre de la réaction  $K_{eq}$  pour différentes stœchiométries (a)  $\nu = [1, 1, 1, 1]$ , (b)  $\nu = [2, 1, 1, 1]$ , (c)  $\nu = [1, 2, 1, 1]$ , (d)  $\nu = [1, 1, 2, 1]$  en conditions stœchiométriques-  $M = \nu_B / \nu_A$ ,  $Da^{(1)} = 1$ ,  $R = 2$ ,  $C_{A0} = 1 \text{ mol.m}^{-3}$ .

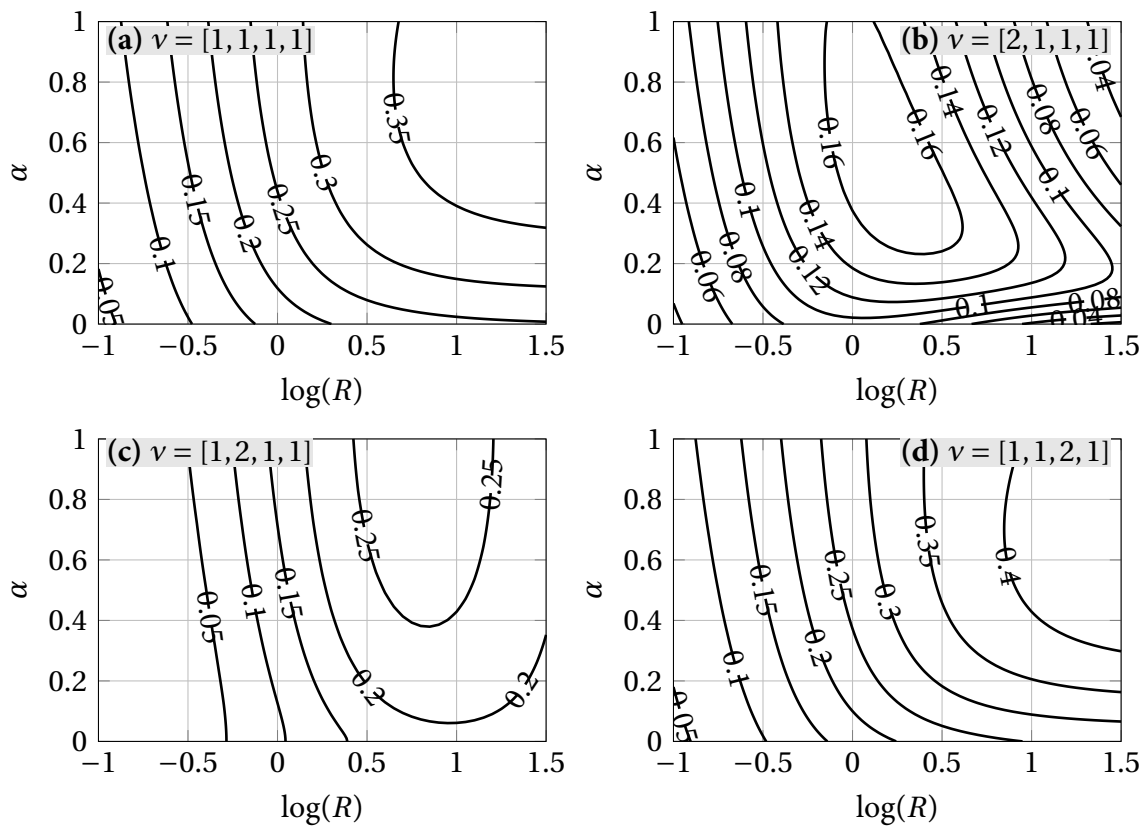
### Influence du ratio volumique des alimentations $R$

Pour certaines stœchiométries le ratio volumique  $R$  a une influence même sans introduire l'étagement d'une des espèces comme il a été vu en figure 2.7. De plus, il semble d'après les premières conclusions tirées de la figure 2.9 que ce ratio est un des paramètres clés pour l'obtention d'un optimum dans la conversion  $X_A$  lors de l'étagement de l'espèce B.

La figure 2.12 présente les conversions en espèce A en sortie du système de deux RPAs avec alimentations étagées en espèce B pour différentes stœchiométries en fonction du paramètre d'étagement  $\alpha$  et du ratio volumique d'entrée  $R$ . On se place dans les conditions d'alimentation stœchiométriques,  $M = \nu_B / \nu_A$ , avec  $Da^{(1)} = 1$  et  $K_{eq} = 1$ .

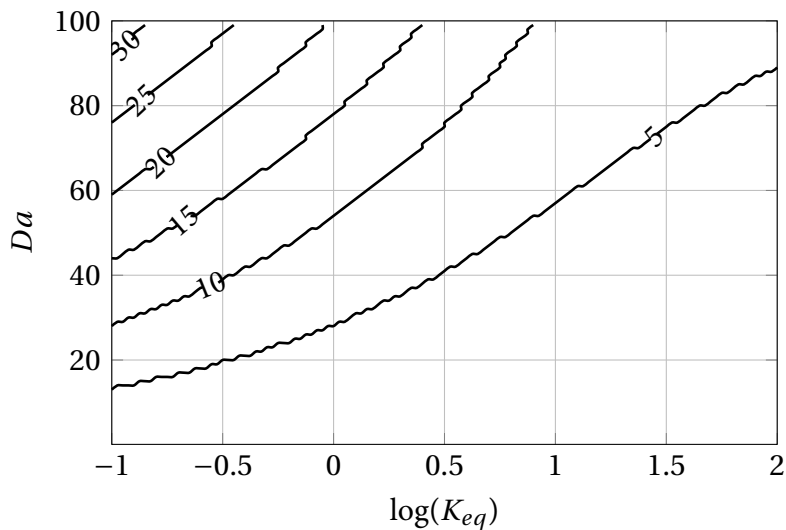
La figure confirme l'influence du ratio volumique. Augmenter ce dernier au dessus d'une certaine valeur permet d'obtenir un optimum dans la conversion en espèce A lors de l'étagement de l'espèce B pour  $\nu = [1, 1, 1, 1]$ ,  $\nu = [2, 1, 1, 1]$  et  $\nu = [1, 1, 2, 1]$ . Plus  $R$  augmente, plus l'optimum sera marqué. Le comportement observé en figure 2.7 est conservé ici. Ainsi, le cas  $\Delta\nu = 0$  voit sa conversion augmenter avec  $R$  alors que dans les cas  $\Delta\nu > 0$ , la conversion passe par un maximum lorsque  $R$  augmente. Pour la stœchiométrie  $\nu = [2, 1, 1, 1]$  présentée en figure 2.12 (b) on observe un léger optimum même pour des valeurs de  $R$  inférieures à l'unité. Ainsi on confirme que même avec un ratio volumique inférieur à 1, selon la stœchiométrie, un optimum léger est possible. L'obtention d'un optimum semble plus difficile dans le cas où l'espèce étagée est celle avec le plus fort coefficient stœchiométrique comme le montre la figure (c), qui ne présente en effet pas d'optimum avec l'étagement pour les valeurs de paramètre sélectionnées.

La figure 2.13 présente les valeurs minimales  $R_{\min}$  du ratio volumique d'alimentation



**Figure 2.12** – Conversion en espèce A en sortie du deuxième RPA,  $X_A$ , en fonction du paramètre d'étagement en espèce B,  $\alpha$ , et du ratio volumique d'alimentation  $R$  pour différentes stœchiométries (a)  $\nu = [1, 1, 1, 1]$ , (b)  $\nu = [2, 1, 1, 1]$ , (c)  $\nu = [1, 2, 1, 1]$ , (d)  $\nu = [1, 1, 2, 1]$  en conditions stœchiométriques-  $M = \nu_B/\nu_A$ ,  $Da^{(1)} = 1$ ,  $C_{A0} = 1 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $K_{eq} = 1$ .

nécessaire à l'obtention d'un optimum différent de  $\alpha = 1$  pour la conversion en espèce A à la sortie du système, aussi faible soit-il relativement à la valeur en  $\alpha = 1$  pour la stœchiométrie de  $\nu = [2, 1, 1, 1]$ .

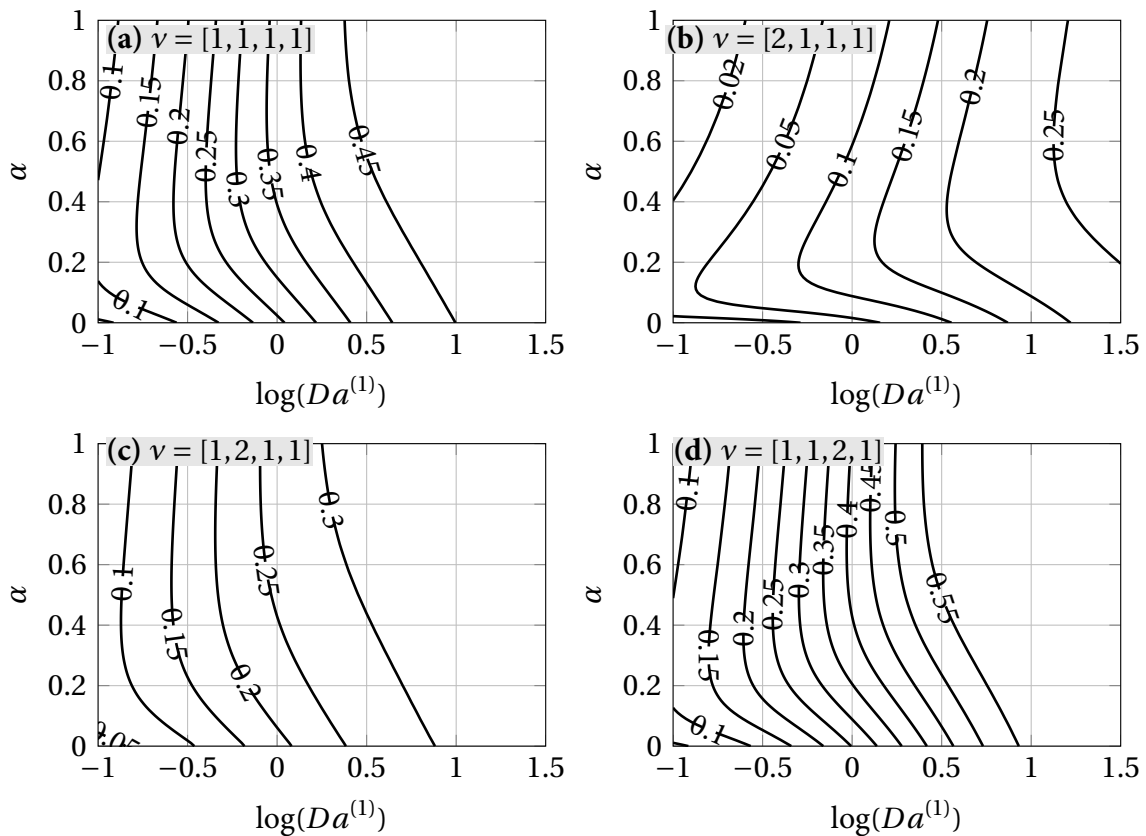


**Figure 2.13** – Valeur minimale  $R_{min}$  du ratio volumique d'alimentation nécessaire pour l'obtention d'un optimum en conversion en A en sortie du système lors de l'étagement en espèce B à une position différente de  $\alpha = 1$  pour les conditions stœchiométriques  $\nu = [2, 1, 1, 1]$  -  $M = 1/2$ ,  $C_{A0} = 1$ .

On observe ici une évolution croissante avec  $Da$  mais décroissante avec  $K_{eq}$  de la valeur minimale du ratio volumique d'alimentation nécessaire à l'obtention d'un optimum. On n'a représenté ici que la stœchiométrie  $\nu = [2, 1, 1, 1]$  puisque les trois autres présentent une évolution beaucoup trop rapide en fonction de  $Da$ . En effet, dès que le nombre de Damköhler dépasse une valeur de 10,  $R_{min}$  augmente extrêmement rapidement jusqu'au point où un optimum ne peut plus être atteint.

### Influence du nombre de Damköhler de la réaction directe $Da^{(1)}$

On rappelle que le nombre de Damköhler de la réaction directe  $Da^{(1)}$  regroupe l'influence du temps de passage et de la cinétique de cette réaction directe. En figure 2.14 sont représentées les conversions en espèce A en sortie du système de deux RPAs avec alimentation étagée en espèce B pour différentes stœchiométries en fonction du paramètre d'étagement  $\alpha$  et du nombre de Damköhler de la réaction directe  $Da^{(1)}$ . On se place pour cette figure dans le cas  $R = 10$  pour s'assurer d'un éventuel optimum, aux conditions stœchiométriques d'alimentation  $M = \nu_B/\nu_A$ ,  $C_{A0} = 1 \text{ mol.m}^{-3}$  et  $K_{eq} = 1$ .



**Figure 2.14** – Conversion en espèce A,  $X_A$ , en fonction du paramètre d'étagement en espèce B,  $\alpha$ , et du nombre de Damköhler de la réaction directe  $Da^{(1)}$  pour différentes stœchiométries (a)  $\nu = [1, 1, 1, 1]$ , (b)  $\nu = [2, 1, 1, 1]$ , (c)  $\nu = [1, 2, 1, 1]$ , (d)  $\nu = [1, 1, 2, 1]$  en sortie du deuxième RPA en conditions stœchiométriques -  $M = \nu_B/\nu_A$ ,  $R = 10$ ,  $C_{A0} = 1 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $K_{eq} = 1$ .

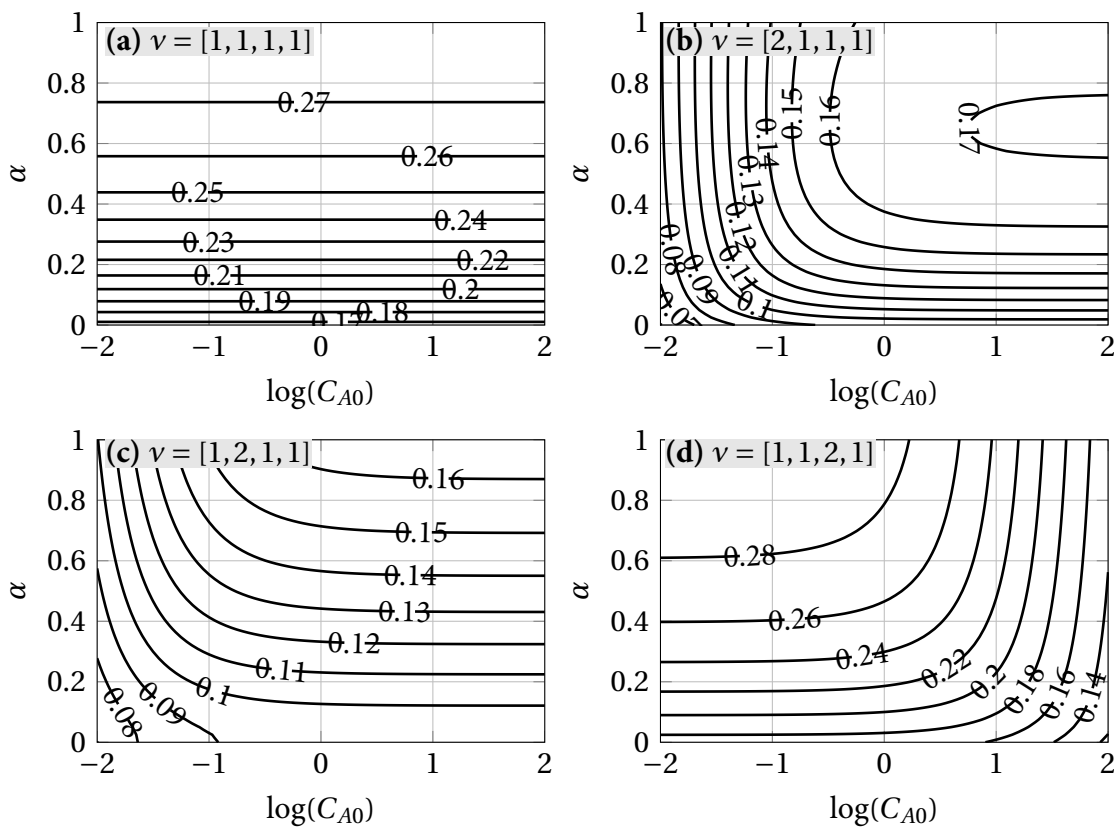
La figure 2.14 montre que, quelle que soit la stœchiométrie de la réaction, l'augmentation du nombre de Damköhler de la réaction directe conduit à l'augmentation de la conversion globale en A. En effet l'augmentation du nombre de Damköhler traduit l'augmentation du ratio entre temps de passage et temps de réaction. Ainsi, si le nombre de Damköhler augmente, le temps de passage devient supérieur au temps de réaction, les réactifs peuvent réagir et la conversion augmente. Cependant, à faible Damköhler, un optimum en conversion d'espèce A est possible.

Plus le nombre de Damköhler diminue, plus l'optimum va être marqué, et ce quelle que soit la stœchiométrie considérée.

Une fois encore les conversions sont plus basses lorsque les coefficients stœchiométriques des réactifs sont plus élevés que ceux des produits. Malgré une conversion globalement faible pour la stœchiométrie  $\nu = [2, 1, 1, 1]$ , représentée en figure 2.14 (b), les optima obtenus sont les plus marqués.

### Influence de la concentration en A en entrée du système $C_{A0}$

En figure 2.15 sont représentées les conversions en espèce A en sortie du système de deux RPAs avec alimentation étagée en espèce B pour différentes stœchiométries en fonction du paramètre d'étagement  $\alpha$  et de la concentration en A du flux en entrée du système  $C_{A0}$ . On se place pour cette figure aux conditions stœchiométriques d'alimentation  $M = \nu_B/\nu_A$ ,  $R = 1$ ,  $Da^{(1)} = 1$  et  $K_{eq} = 1$ .



**Figure 2.15** – Conversion en espèce A,  $X_A$ , en fonction du paramètre d'étagement en espèce B,  $\alpha$ , et de la concentration en A du flux en entrée du système,  $C_{A0}$  pour différentes stœchiométries (a)  $\nu = [1, 1, 1, 1]$ , (b)  $\nu = [2, 1, 1, 1]$ , (c)  $\nu = [1, 2, 1, 1]$ , (d)  $\nu = [1, 1, 2, 1]$  en sortie du deuxième RPA en conditions stœchiométriques -  $M = \nu_B/\nu_A$ ,  $R = 1$ ,  $Da^{(1)} = 1$ ,  $K_{eq} = 1$ .

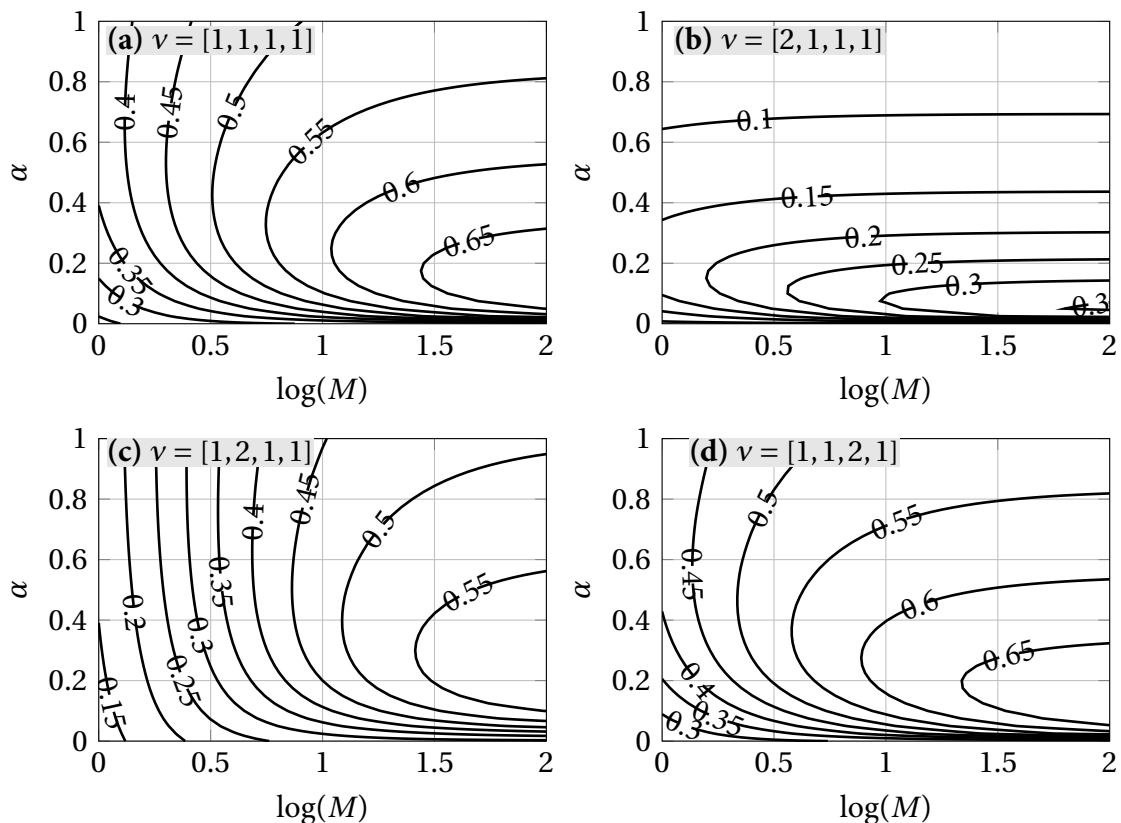
La concentration en espèce A à l'entrée du système n'influence en rien l'apparition d'un optimum dans le cas  $\Delta\nu = 0$  comme on le voit en figure 2.15 (a). En revanche, lorsque la concentration est suffisamment élevée, elle permet d'obtenir un optimum en conversion lors de l'étagement pour le cas de la stœchiométrie  $\nu = [2, 1, 1, 1]$  où le réactif étagé est celui avec le plus faible coefficient stœchiométrique, comme vu en figure 2.15 (b). Dans le cas inverse où l'espèce étagée possède le coefficient le plus élevé, comme présenté en figure 2.15 (c), plus la concentration en A en entrée du système est élevée plus la conversion sera élevée. L'étagement n'apporte alors rien. Cependant dans le cas où la concentration est faible on s'approche d'un système dans

lequel quelle que soit la valeur du paramètre d'étagement on obtient la même conversion. La concentration en A est tellement faible qu'un seul réacteur suffit à convertir l'espèce A jusqu'à l'équilibre.

Enfin, le cas où les coefficients stœchiométriques des produits sont plus élevés, présenté en figure 2.15 (d), induit un comportement inverse. Ainsi lorsque  $C_{A0}$  est élevée, un seul réacteur suffit à convertir A puisque même à  $\alpha = 0$  on va tendre vers un système qui atteint le maximum de conversion, alors que dans le cas d'une faible concentration il est nécessaire d'introduire tout B en entrée du premier réacteur.

### Influence du ratio molaire d'alimentation $M$

Jusqu'ici le système était considéré comme étant à la stœchiométrie au niveau de l'alimentation afin de s'affranchir de l'influence d'un excès de réactif. La figure 2.16 présente l'évolution de la conversion en espèce A en sortie du système de deux RPAs avec alimentation étagée en espèce B pour différentes stœchiométries en fonction du paramètre d'étagement  $\alpha$  et du ratio molaire d'alimentation  $M$ . On se place dans le cas  $R = 10$ ,  $K_{eq} = 1$ ,  $Da^{(1)} = 1$  et  $C_{A0} = 1 \text{ mol.m}^{-3}$ .



**Figure 2.16** – Conversion en espèce A,  $X_A$ , en fonction du paramètre d'étagement en espèce B,  $\alpha$ , et du ratio molaire d'alimentation  $M$  pour différentes stœchiométries (a)  $v = [1, 1, 1, 1]$ , (b)  $v = [2, 1, 1, 1]$ , (c)  $v = [1, 2, 1, 1]$ , (d)  $v = [1, 1, 2, 1]$  en sortie du deuxième RPA -  $Da^{(1)} = 1$ ,  $R = 10$ ,  $C_{A0} = 1 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $K_{eq} = 1$ .

Le ratio volumique est ici égal à  $R = 10$ , ce qui assure la présence d'un optimum quelle que soit la stœchiométrie. À l'évidence, plus le ratio molaire augmente et plus la conversion globale en espèce A augmente. Toutes les stœchiométries sont en mesure ici de conduire à un optimum en fonction du ratio d'alimentation choisi. Plus celui ci augmente et plus le système répondra positivement à l'étagement de l'espèce B, ce pour toutes les stœchiométries. Les optima les plus marqués sont à nouveau ceux obtenus dans le cas où l'espèce non étagée présente le coefficient stœchiométrique le plus élevé,  $v = [2, 1, 1, 1]$ , en figure 2.16 (b).



## 1.5 Conclusions sur l'étagement de l'espèce B

Cette section nous a permis d'observer l'influence de différents paramètres sur l'obtention d'un optimum dans la conversion en espèce A lors de l'étagement de l'espèce B. Les résultats sont résumés dans le tableau 2.5.

**Tableau 2.5** – Influence (positive : +, négative : -) de la valeur des différents paramètres sur la possibilité d'apparition d'un optimum différent de  $\alpha = 1$  en conversion de l'espèce A par étagement de l'espèce B.

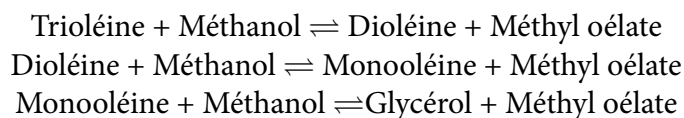
Paramètre	Da	$K_{eq}$	R	M	$C_{A0}$	$\Delta v$
Valeur élevée	-	+	+	+	+	-
Valeur faible	+	-	-	-	-	+

**En plus des résultats présentés dans ce tableau, un système où l'espèce étagée présente un coefficient stœchiométrique moins élevé que l'autre réactif sera plus favorable à l'obtention d'un optimum par étagement.** Ainsi il semblerait que quels que soient les paramètres du système ( $Da$ ,  $K_{eq}$ ,  $R$ ,  $M$ ) la conversion de l'espèce A puisse être améliorée par l'étagement de B dans ce cas. Le cas  $\Delta v > 0$ , où les produits ont des coefficients stœchiométriques plus élevés que les réactifs, ne semble pas différencier grandement du cas équivalent  $\Delta v = 0$  avec les coefficients des réactifs similaires. La conversion est globalement plus élevée pour l'espèce A, mais l'obtention d'un possible optimum n'est pas influencée. L'augmentation du ratio molaire et du ratio volumique,  $M$  et  $R$  respectivement, augmente la probabilité d'obtention d'un optimum. On peut noter que pour les cas  $\Delta v < 0$ , l'augmentation de  $R$  au delà d'une valeur optimale réduit la conversion globale du système, sans cependant avoir d'incidence sur la présence d'un optimum lors de l'étagement.

## 2 Etude de l'impact de la séparation du glycérol et du nombre d'étages de réaction-séparation sur réaction de transestérification d'huiles végétales

### 2.1 Présentation du système et du modèle d'étude de la séparation

La séparation s'avère avantageuse pour effectuer un déplacement d'équilibre et augmenter la conversion en réactifs dans un système réactionnel. L'étude va ici porter sur le système de la transesterification de la trioléine, qui suit les trois réactions parallèles successives suivantes :



Ce système présente, comme vu dans le chapitre 1, selon les conditions une ou deux phases liquides en équilibre thermodynamique. Lors de la présence de deux phases, les espèces présentes en phase huile (phase organique, apolaire) ne peuvent être séparées les unes des autres, et seul le glycérol, par un procédé séparant également le méthanol, peut être retiré du mélange global afin de déplacer le troisième équilibre dans le sens direct. Le système étant un système parallèle successif, ce déplacement de la dernière réaction permet de déplacer également les deux autres équilibres.

Nous allons dans cette partie utiliser le terme de glycérol lié. Ce terme fait référence à la possibilité de chaque molécule de glycéride de libérer un glycérol. Ainsi le glycérol lié est une

## 2 - Etude de l'impact de la séparation du glycérol et du nombre d'étages de réaction-séparation sur réaction de transestérification d'huiles végétales

appellation commune désignant l'intégralité des glycérides. Les expressions de la fraction molaire et massique en glycérol lié sont données en équations 2.70 et 2.71.

$$z_{G,\text{lié}} = z_T + z_D + z_M \quad (2.70)$$

et

$$w_{G,\text{lié}} = w_T \frac{M_G}{M_T} + w_D \frac{M_G}{M_D} + w_M \frac{M_G}{M_M} \quad (2.71)$$

avec  $z_i$  la composition molaire en espèce  $i$ ,  $w_i$  la composition massique en espèce  $i$  et  $M_i$  la masse molaire de l'espèce  $i$ . Un exemple est donné en tableau 2.6.

**Tableau 2.6** – Exemple des teneurs en glycérol lié pour une huile de composition donnée.

	Trioléine	Dioléine	Monooléine	Glycérol lié
$w_i$	0.6	0.2	0.2	0.144
$z_i$	0.43	0.21	0.36	1.0

Idéalement, un procédé de transestérification conduirait à une conversion en glycérol lié, c'est à dire en glycérides, de 100 %. On va donc observer cette conversion pour notre étude, et chercher à la maximiser.

L'étude est réalisée sur Aspen Plus, V8.4, où est simulée une série de plusieurs réacteurs d'équilibre thermodynamique entre lesquels prend place une séparation du glycérol. À chaque sortie de réacteur l'équilibre thermodynamique est atteint. La séparation considérée ici est celle utilisée dans le procédé *Esterfp-H*, décrit en chapitre 1. Ainsi, l'évaporation du méthanol, puis la séparation liquide-liquide du glycérol de la phase huile est mise en œuvre entre chaque étage réactionnel. Cette séparation s'avère coûteuse, puisque l'énergie libérée à cause de l'évaporation du méthanol est difficilement valorisable de part son niveau de température relativement bas. L'objectif est ici d'étudier si la diminution du ratio molaire d'entrée, en gardant l'objectif de sortie de conversion totale du glycérol lié est possible grâce à ces séparations, et également si cette série de réacteurs est énergétiquement viable. On espère que la diminution du ratio et donc de l'excès de méthanol dans la charge permettra de limiter les pertes énergétiques dues à la séparation en diminuant le volume à séparer.

En figure 2.17 est représenté un étage de réaction-séparation comme simulé sous Aspen Plus.

Les réacteurs sont simulés par des réacteurs d'équilibre, R1, où prennent place les 3 réactions équilibrées. On considère que l'équilibre thermodynamique est systématiquement atteint en sortie. La séparation s'effectue en plusieurs étapes. Le premier étage, constitué de la vanne V1, l'échangeur ECH1 et le flash liquide-liquide-vapeur F1 sépare le méthanol, en le vaporisant, du mélange réactionnel qui sera alors constitué des glycérides non converties, et de l'oléate de méthyle dans une phase apolaire et du glycérol et méthanol restant dans une deuxième phase liquide, polaire. La phase liquide est ensuite refroidie dans ECH22 et séparée dans le décanteur D1. Le glycérol recueilli lors de cette décantation est ensuite détendu dans la vanne V2 et réchauffé dans ECH22 pour séparer le méthanol restant dans le flash F2. Cette séparation du méthanol résiduel dépend des conditions de température et de pression de la première évaporation du méthanol. Le méthanol sortant des flashes liquide-vapeur F1 et F2 sous forme vapeur est refroidi jusqu'à condensation totale dans les échangeurs ECH2 et ECH3 avant d'être comprimé par les pompes P1 et P2 jusqu'à 50 bar. La phase huile est comprimée par la pompe P3 jusqu'à 50 bar. La phase huile et le méthanol sont mélangés dans le mélangeur M1 et envoyés vers l'étage suivant, où ils sont chauffés à 180 °C par ECH0. Les conditions de température et de pression de chaque séparateur sont données dans le tableau 2.7.

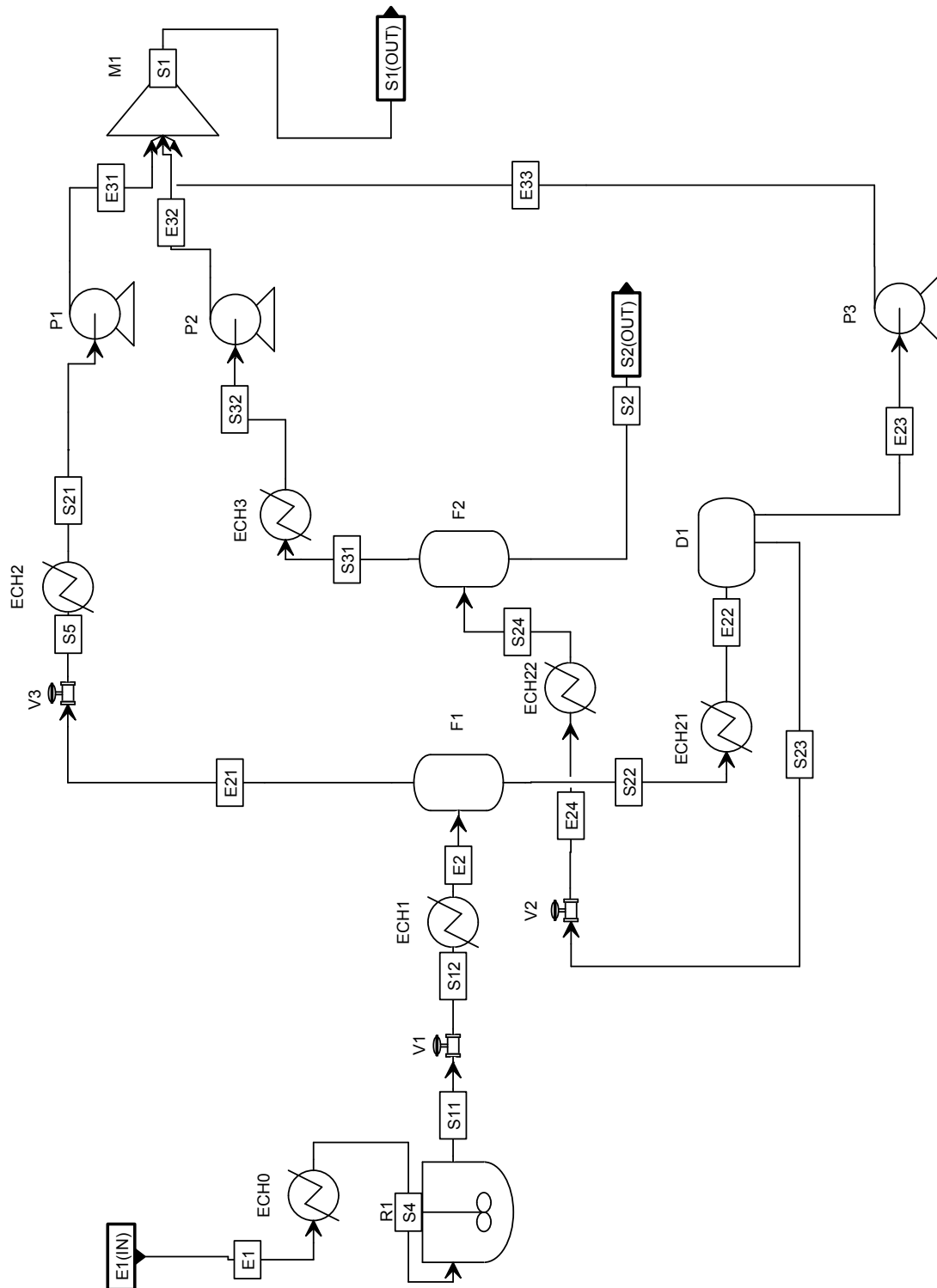


Figure 2.17 – Étage de réaction/séparation considéré dans l'étude de l'impact de la séparation du glycérol.

## 2 - Etude de l'impact de la séparation du glycérol et du nombre d'étages de réaction-séparation sur réaction de transestérification d'huiles végétales

**Tableau 2.7** – Conditions de température et pression utilisé à chaque étage pour la séparation du glycérol.

	F1	D1	F2
T (°C)	130	60	130
P (bar)	2	2	1

L'entrée est considérée à 25 °C et 50 bar. Plusieurs étages comme celui représenté en figure 2.17 peuvent être mis bout à bout afin d'obtenir une succession de réacteurs séparateurs. Dans le cas d'un bloc représentant le dernier étage de réaction-séparation, ou encore si on ne considère qu'un étage seul, il n'est pas nécessaire de mélanger, réchauffer et comprimer les fluides après leur séparation. Ainsi, le schéma se modifie en supprimant ce qui se trouve en aval des courants S21, S3 et S32. Il faut de plus rajouter une vanne de détente V3 afin de ramener le méthanol sortant de F1 à la même pression que celui sortant de F2. On obtient alors la figure 2.18, qui comporte 3 sorties : S1 pour le méthanol, S2 pour le glycérol et S3 pour la phase grasse.

Afin de faciliter la simulation on simplifie le système considéré. En effet, le procédé réel est un procédé de transestérification des huiles végétales. Or celles-ci sont majoritairement composées d'un mélange de triglycérides variées. On trouve ainsi généralement dans une huile des glycérides composées de chaînes palmitiques, stéariques, oléiques, linoléiques et linoléiques. Afin de faciliter la modélisation, on simplifie le système en ne considérant qu'une espèce, la trioléine, triester de l'acide oléique, dont la formule développée est donnée en figure 2.19.

Les di et monoglycérides correspondants sont donc la dioléine et la monooléine. L'ester ainsi formé par réaction de transestérification avec le méthanol est l'oléate de méthyle (ou methyl oleate), dont la formule développée est donnée en figure 2.20.

Pour la simulation, les composés choisis sont les six « vrais » composés de la transestérification de la trioléine par le méthanol. Ces composés sont présents dans la base de donnée du logiciel. On trouvera en tableau 2.8 les informations sur les composés tels qu'ils sont simulés.

**Tableau 2.8** – Composés utilisés sous Aspen Plus V8.4 pour la simulation.

Composé	CAS	Alias	Base de données
Trioléine	122-32-7	C57H104O6	APV84.PURE28
Dioléine	2465-32-9	C39H72O5	APV84.PURE28
Monooléine	111-03-5	C21H40O4	APV84.PURE28
Oléate de méthyle	112-62-9	C19H36O2	APV84.PURE28
Méthanol	67-56-1	CH4O	APV84.PURE28
Glycérol	56-81-5	C3H8O3	APV84.PURE28

Le modèle thermodynamique choisi est le modèle UNIFAC-LL. C'est le modèle qui sera utilisé par la suite sous Matlab pour procéder à l'optimisation du procédé considérant la cinétique, la thermodynamique et les limitations physico-chimiques en chapitre 6. La phase vapeur est modélisée par l'équation d'état de Redlich-Kwong. Les constantes thermodynamiques de la réaction, calculées à 180°C et 50 bar ont été fournies par l'IFPen et implémentées sous Aspen dans les réacteurs d'équilibre thermodynamique. La première réaction possède une constante  $K_{eq,1} = 0.17$ , la deuxième  $K_{eq,2} = 2.51$  et la troisième  $K_{eq,3} = 2.63$ . Les ordres partiels pour chaque réactif et produit dans les réactions sont considérés comme égaux à l'unité.

Ce modèle relativement simple du procédé va nous permettre de tirer des premières conclusions sur l'efficacité de la séparation de glycérol en terme de pureté du produit principal, l'ester méthylique, et du produit secondaire, le glycérol, mais aussi en terme de consommation énergétique.

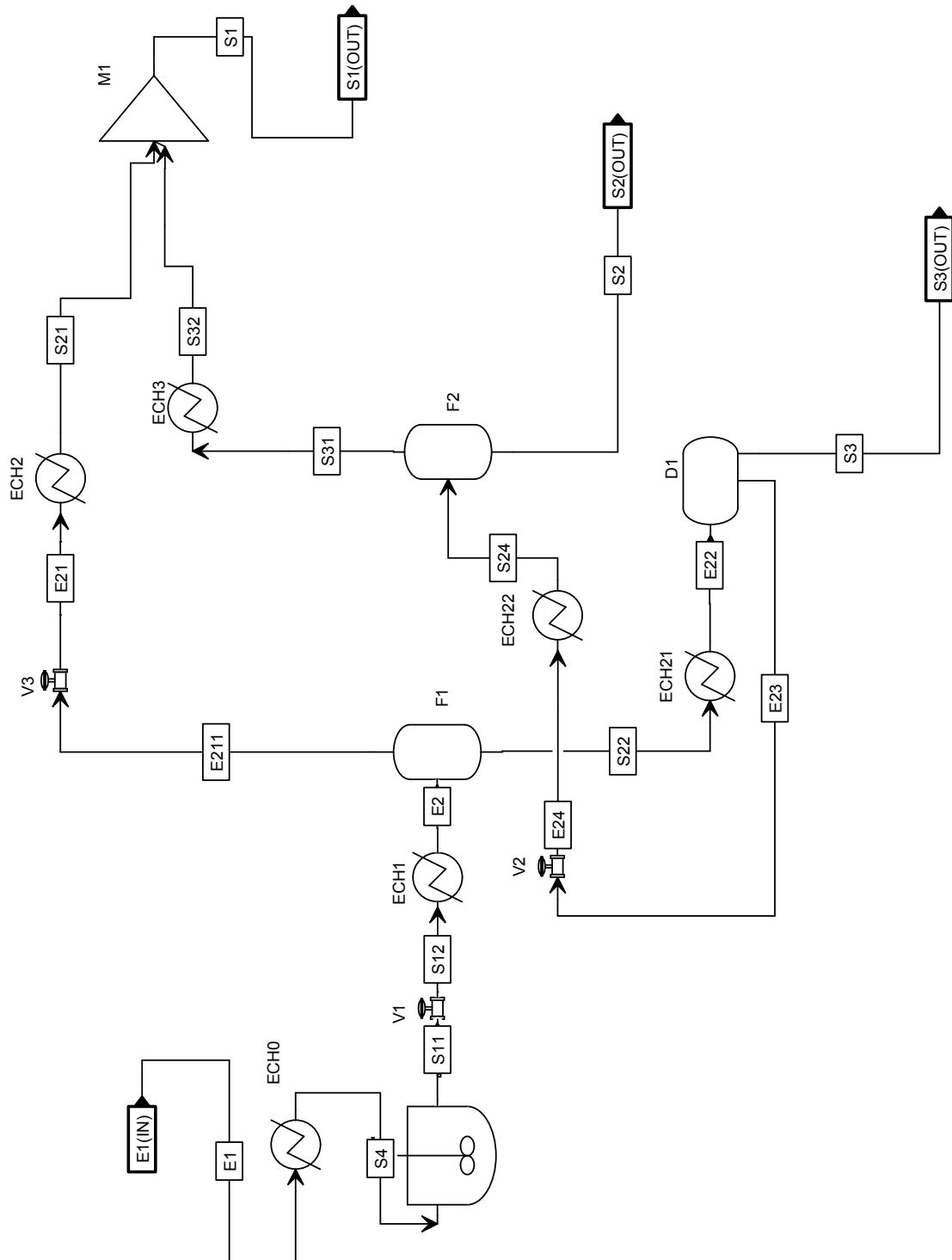


Figure 2.18 – Étage final ou unique de réaction/séparation considéré dans l'étude de l'impact de la séparation du glycérol.

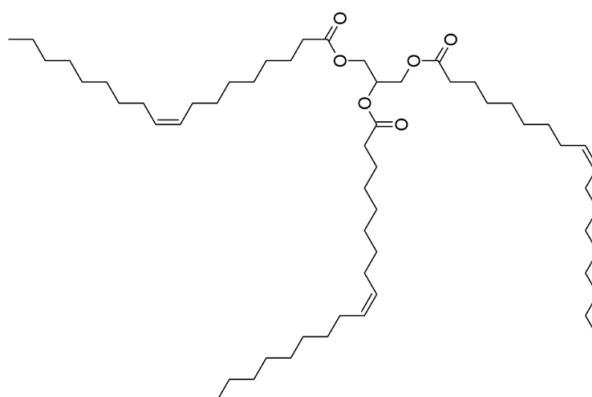


Figure 2.19 – Formule développée de la trioléine.

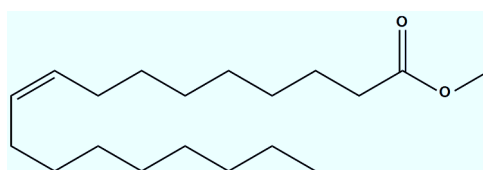


Figure 2.20 – Formule développée de l'oléate de méthyle.

*Note :* Dans l'ensemble des cas évoqués, on observe une énergie non négligeable libérée par le réacteur, alors que la réaction est généralement considérée comme étant athermique dans la littérature et par retour d'expérience. Cette erreur est probablement liée à des problèmes de calculs d'enthalpies selon le modèle. Afin de mieux respecter les conditions observées expérimentalement, les énergies dégagées par les réacteurs ne seront pas considérées dans les calculs. Les réactions étant considérées exothermique sous Aspen Plus, et l'étude portant sur l'énergie à fournir au procédé sans intégration, les énergies produites par les réactions n'influencent de toute façon pas les résultats.

## 2.2 Étude de l'impact de la séparation sur les performances et la consommation énergétique.

L'objectif de cette partie de l'étude est de déterminer si il est possible de réduire l'excès de méthanol dans la charge du procédé *Esterfip-H* de transesterification de la trioléine tout en conservant les objectifs de conversion et de rendement en sortie du procédé en procédant à une séparation du glycérol entre les étages réactifs et en multipliant ce nombre d'étages. On cherchera de plus à voir si les pertes énergétiques induites par cette séparation peuvent être réduites par cette multiplication d'étages et cette réduction du taux de méthanol dans la charge.

Dans l'optique de comparer efficacement les différentes configurations qui seront envisagées dans cette partie, certains paramètres se doivent d'être fixés. On a déjà fixé précédemment les conditions de température et pression des réacteurs, du flux d'entrée et des étages de séparation. On considère en plus une charge d'huile constante égale à 25 tonnes/h, qui correspond à la charge classique du procédé *Esterfip-H* en conditions industrielles. La charge de méthanol est ajustée de façon à obtenir le ratio molaire désiré à l'entrée du système.

Afin de procéder à l'étude, nous allons définir certaines grandeurs. La conversion en glycérol lié  $X_{G,lié}$  sera un paramètre clé de l'étude. Elle est définie comme suit :

$$X_{G,lié} = \frac{F_{T,e} + F_{D,e} + F_{M,e} - F_{T,s} - F_{D,s} - F_{M,s}}{F_{T,e} + F_{D,e} + F_{M,e}} \quad (2.72)$$

avec  $F_{i,e}$  le débit molaire de l'espèce  $i$  en entrée du procédé Esterfip et  $F_{i,s}$  le débit molaire de sortie. Il s'agit de la conversion des glycérides globale. Le terme glycérol lié se réfère au fait que chaque glycéride est susceptible de libérer un glycérol si elle réagit jusqu'à la troisième réaction.

La conversion de la trioléine  $X_T$  est également importante pour évaluer l'avancement de la première réaction. Elle est définie comme suit :

$$X_T = \frac{F_{T,e} - F_{T,s}}{F_{T,e}} \quad (2.73)$$

### 2.2.1 Étude d'un étage unique de réaction-séparation simulé sous Aspen Plus

On se place dans un cas avec un ratio molaire d'entrée de  $M = 27.63$  entre le méthanol et la phase huile, ici uniquement composée de trioléine. Ce ratio correspond à un ratio massique de 1. Les résultats de la simulation sont donnés en tableau 2.9. On notera la trioléine T, dioléine D, monooléine M, glycérol G et l'ester formée, le méthyl-oléate E. Le méthanol est noté MeOH.

**Tableau 2.9** – Température, pression et débits massiques des entrée et sortie du système représenté en figure 2.18 pour un ratio molaire d'entrée de  $M = 27.63$

Flux	E1	S1	S2	S3
T (°C)	180	64.2	25	60
P (bar)	50	1	1	2
Débit massique (kg/h)				
T	25000	<0.01	0	0.22
MeOH	25000	21849.4	209.8	234.8
D	0	0	<0.01	1.5
M	0	<0.01	0.26	87.0
G	0	39.04	2528.1	10.3
E	0	26.24	0.2	25013.1
Total	50000	21914.6	2738.36	25347

On observe une conversion presque totale de la trioléine, de  $X_T = 99.99\%$  et une conversion du glycérol lié de  $X_{G,lié} = 99.13\%$ . Le glycérol séparé présente une pureté de 92.32 %w/w. Dans la phase huile, l'ester est pur à 98.68 %w/w. Le tableau 2.10 donne les puissances thermiques fournies et libérées lors de chaque étape clé du procédé. On note par un signe positif les puissance à fournir au procédé. Le total présenté représente simplement la somme des puissances.

**Tableau 2.10** – Températures d'entrée  $T_e$ , de sortie  $T_s$ , pressions  $P$  et puissances thermiques  $\mathcal{Q}$  des étapes clés du système représenté en figure 2.18 pour un ratio molaire d'entrée de  $M = 27.63$ .

Opération	ECH0	ECH1	ECH21	ECH22	ECH2	ECH3	Total
$T_e$ (°C)	25	88	130	60	129	130	
$T_s$ (°C)	180	130	60	130	64	64	
P (bar)	2	2	2	1	1	1	
$\mathcal{Q}$ (kW)	6325	3057	-1281	254	-7182	-122	1051

Un premier résultat est la nécessité de réchauffer le fluide avant l'entrée dans le premier flash F1. En effet, devant le fort débit de méthanol, le passage de 50 bar à 2 bar entraîne une chute importante de température de 180 °C à 88 °C dans le cas d'une détente adiabatique. Le flash opérant à 130 °C, il est nécessaire de réchauffer le courant jusqu'à cette température.



2 - Etude de l'impact de la séparation du glycérol et du nombre d'étages de réaction-séparation sur réaction de transestérification d'huiles végétales

Étant données les températures mises en œuvre ici, il n'y a que très peu d'énergie qui puisse être réutilisée pour une intégration thermique sur le procédé. En effet, les niveaux de température sont faibles et difficilement valorisables. Une partie de l'énergie de l'échangeur ECH2 pourrait être réutilisée pour alimenter ECH1 ou ECH0 comme proposé dans la littérature [19]. La diminution du ratio molaire et du débit de méthanol pourrait limiter cette perte d'énergie difficilement valorisable en limitant le débit à condenser, mais risquerait de diminuer la conversion globale en glycérol lié.

On se place maintenant dans le cas d'un excès de méthanol plus faible, avec  $M = 9$ . Les résultats sont donnés dans les tableaux 2.11 et 2.12.

**Tableau 2.11** – Température, pression et débits massiques des entrée et sortie du système représenté en figure 2.18 pour un ratio molaire d'entrée de  $M = 9$

Flux	E1	S1	S2	S3
T (°C)	180	64.2	25	60
P (bar)	50	1	1	2
Débit massique (kg/h)				
T	25000	0.04	0	14.03
MeOH	8140	5011.5	206.4	242.9
D	0	0	<0.01	23.83
M	0	<0.01	0.96	342.216
G	0	9.67	2485.9	11.04
E	0	5.8	0.2	24785.6
Total	33140	5024.01	2693.41	25347

**Tableau 2.12** – Températures d'entrée  $T_e$ , de sortie  $T_s$ , pressions  $P$  et puissances thermiques  $\mathcal{Q}$  des étapes clés du système représenté en figure 2.18 pour un ratio molaire d'entrée de  $M = 9$ .

Opération	ECH0	ECH1	ECH21	ECH22	ECH2	ECH3	Total
$T_e$ (°C)	25	140	130	60	129	130	
$T_s$ (°C)	180	130	60	130	64	64	
P (bar)	50	2	2	1	1	1	
$\mathcal{Q}$ (kW)	3684	-259	-1281	250	-1555	-120	719

La baisse du flux de méthanol, diminué d'un facteur 3 en entrée, est effectivement favorable à une baisse de l'énergie libérée dans le procédé, en particulier de par le fait qu'en sortie de la première vanne de détente la température est toujours supérieure à 130°C, n'imposant pas de réchauffer le flux entrant dans le premier flash F1. On passe alors d'une puissance de 3057 kW à une puissance de -259 kW. De plus, moins de méthanol signifie moins de perte énergétique lors de la condensation du flux de méthanol gazeux dans l'échangeur ECH2. Ce flux est diminué par un facteur 4, passant de près de 22 tonne/h à 5 t/h. On diminue ainsi la puissance libérée par la condensation de -7182 kW à -1555 kW. D'un autre côté, bien que la production en ester soit relativement similaire, avec un débit massique de 24.785 t/h contre 25.013 t/h à  $M = 27,63$ , la pureté n'est pas aussi bonne. En effet les flux de monoglycéride, diglycéride et triglycéride sont plus élevés dans le cas d'un plus faible ratio molaire d'alimentation. On passe pour  $M = 27,63$ , de  $X_{G,lié} = 99,13\%$  à  $X_{G,lié} = 96,41\%$  pour  $M = 9$ . La mise en place d'une série de réacteurs-séparateurs va maintenant être étudiée.

### 2.2.2 Étude d'une série de réacteurs-séparateurs simulés sous Aspen Plus

Une série de réacteurs-séparateurs va maintenant être simulée. On utilise comme référence pour chaque étage la figure 2.17, et pour le dernier étage la figure 2.18, données en pages 72 et 74 respectivement. Le but est ici d'observer l'influence du ratio molaire d'entrée sur la production de méthyl-ester, sa pureté et l'efficacité énergétique du procédé considéré.

Dans un premier temps on considère trois étages, avec un ratio d'alimentation global en entrée de  $M = 4$ . Les résultats sont donnés en tableau 2.13, 2.14, 2.15 et 2.16. En plus de ces résultats, il faut noter que la pompe P3 nécessite à chaque étage environ 70kW pour comprimer l'huile.

**Tableau 2.13** – Température, pression et flux massique des entrée et sortie du système à trois étages de réaction-séparation pour un ratio molaire d'entrée de  $M = 4$

	Etage 1			Etage 2		Etage 3		
	E1	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S3
T (°C)	180	180	25	180	25	64.2	25	60
P (bar)	50	50	1	50	1	1	1	2
Débits massique (kg/h)								
T	25000	965.56	0	522.23	0	0.05	0	235.81
MeOH	3614	981.95	174.71	796.08	27.53	403.4	7.82	327.4
D	0	377.81	<0.01	136.7	<0.01	0	<0.01	54.18
M	0	1253.66	2.74	303.93	0.16	<0.01	0.02	105.76
G	0	15.98	2103.26	11.54	331.58	0.76	94.2	9.8
E	0	22738.15	0.16	24203.35	0.03	0.47	<0.01	24734.11
Total	28614	26333.12	2280.89	25973.83	359.29	404.69	102.03	25467.11

**Tableau 2.14** – Températures d'entrée  $T_e$ , de sortie  $T_s$ , pressions  $P$  et puissances thermiques  $\mathcal{Q}$  des étapes clés du premier étage du système à trois étages de réaction-séparation pour un ratio molaire d'entrée de  $M = 4$ .

Opération	ECH0	ECH1	ECH21	ECH22	ECH2	ECH3	Total
$T_e$ (°C)	25	177	130	60	130	130	
$T_s$ (°C)	180	130	60	130	83	64	
P (bar)	2	2	2	1	1	1	
$\mathcal{Q}$ (kW)	2939	-1015	-1266	215	-124	-105	644

**Tableau 2.15** – Températures d'entrée  $T_e$ , de sortie  $T_s$ , pressions  $P$  et puissances thermiques  $\mathcal{Q}$  des étapes clés du deuxième étage du système à trois étages de réaction-séparation pour un ratio molaire d'entrée de  $M = 4$ .

Opération	ECH0	ECH1	ECH21	ECH22	ECH2	ECH4	Total
$T_e$ (°C)	61	175	130	60	130	130	
$T_s$ (°C)	180	130	60	130	83	64	
P (bar)	50	2	2	1	1	1	
$\mathcal{Q}$ (kW)	2060	-855	-1151	41	-131	-24	-60

La production de méthyl-oléate est équivalente dans cette configuration à celle obtenue avec un seul réacteur à  $M = 9$ . On passe en effet d'une production de 24.785 tonne/h pour l'étage unique fonctionnant à  $M = 9$  à 24.734 tonne/h dans le cas de 3 étages fonctionnant à  $M = 4$ . La conversion en glycérol lié passe de 96.41% à 97.67% respectivement. On améliore donc la conversion en glycérol lié lors de l'étagement, et ce malgré la baisse du ratio d'alimentation. On

## 2 - Etude de l'impact de la séparation du glycérol et du nombre d'étages de réaction-séparation sur réaction de transestérification d'huiles végétales

**Tableau 2.16** – Températures d'entrée  $T_e$ , de sortie  $T_s$ , pressions  $P$  et puissances thermiques  $\mathcal{Q}$  des étapes clés du **troisième étage** du système à trois étages de réaction-séparation pour un ratio molaire d'entrée de  $M = 4$ .

Opération	ECH0	ECH1	ECH21	ECH22	ECH2	ECH3	Total
$T_e$ (°C)	62	176	130	60	129	130	
$T_s$ (°C)	180	130	60	130	64	64	
P (bar)	50	2	2	1	1	1	
$\mathcal{Q}$ (kW)	2017	-836	-1134	13	-127	-8	-75

remarque cependant un changement dans la distribution des glycérides restantes. En effet, dans le cas des trois étages, c'est la trioléine qui est majoritaire parmi ces trois espèces, alors qu'il s'agissait de la monoglycéride dans le cas de l'étage seul. La production de glycérol est identique lorsque l'on ajoute les trois sorties de glycérol présentes sur le procédé à trois étages.

L'intérêt des trois étages et de la séparation du glycérol entre chacun de ces étages réactionnel est de déplacer l'équilibre thermodynamique de la troisième réaction dans le sens des produits, ce qui va également déplacer les deux autres. Ce déplacement d'équilibre est nécessaire pour améliorer la conversion en glycérol lié afin de s'approcher au plus près d'un ester pur. Ainsi, bien que peu d'ester soit produit dans le troisième étage, à hauteur d'environ  $500 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ , on passe d'une conversion en glycérol lié de  $X_{G,lié,2} = 93.99\%$  dans le deuxième étage à  $X_{G,lié,3} = 97.67\%$  dans le troisième.

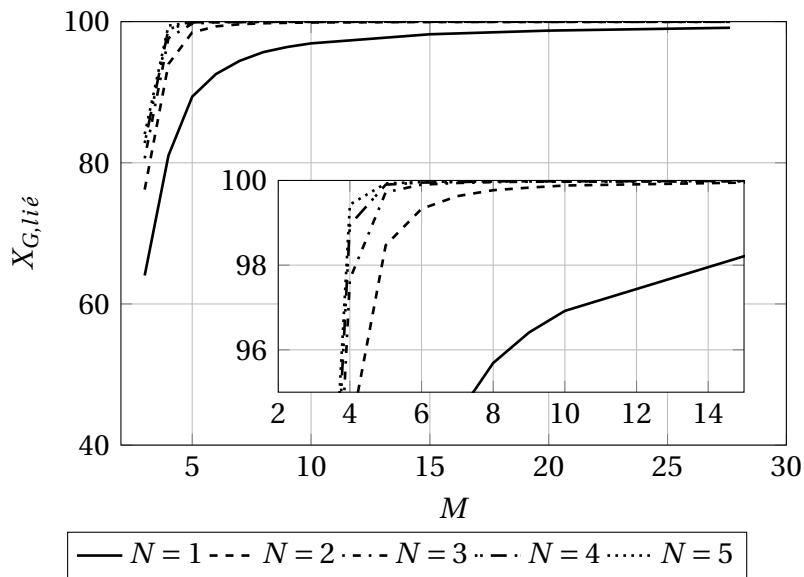
L'échangeur ECH1 refroidit le fluide en sortie du réacteur R1 jusqu'à  $130^\circ\text{C}$ . La diminution de la quantité de méthanol permet de récupérer ici de l'énergie comme dans le cas d'un seul étage à  $M = 9$  et contrairement au cas  $M = 27, 63$ . L'échangeur ECH4 est présent pour réchauffer le mélange réactionnel jusqu'à  $180^\circ\text{C}$  avant de le réinjecter dans le réacteur suivant. C'est cette étape qui s'avère la plus limitante dans le cas de l'ajout d'étages. Cette énergie est en effet principalement dépendante de la proportion de la phase grasse présente. C'est en effet cette phase qui présente le plus fort coefficient calorifique et qui va nécessiter de l'énergie pour être réchauffée. L'énergie libérée dans le premier étage dans le réacteur R1 et l'échangeur ECH1 suivant peut être réutilisée afin de réchauffer le mélange réactionnel dans ECH4 sur ce même étage. En revanche, plus on avance dans les étages et moins l'énergie libérée dans le réacteur et l'échangeur ECH1 est élevée, limitant l'intégration thermique. C'est sur ce point que l'étagement perd en intérêt. Une étude exergetique rapide est menée plus loin afin d'évaluer le potentiel de l'ajout d'étage de réaction-séparation.

### 2.2.3 Étude de l'influence de la séparation sur la conversion en glycérol lié

Des simulations similaires sont réalisées pour différents ratios molaire d'alimentation et différents nombre d'étages. Le critère de comparaison utilisé sera la conversion du glycérol lié, c'est à dire la conversion de l'ensemble des tri, di et monoglycérides. On cherche en effet à atteindre une conversion totale de ces espèces. On observera également l'exergie du procédé par étage, afin de comparer facilement et d'observer quelle configuration s'avère être la plus avantageuse en terme de consommation énergétique.

La figure 2.21 donne les conversions en glycérol lié,  $X_{G,lié}$  défini en équation 2.72, pour chaque étage d'un procédé composé de 1 à 5 étages de réaction-séparation, en fonction du ratio molaire d'alimentation.

Il apparait sur la figure 2.21 que plus le ratio molaire augmente plus la conversion augmente, mais aussi que plus le nombre d'étages augmente et plus la conversion augmente. On voit donc qu'une fois passé le ratio molaire de 10, la conversion en glycérol lié stagne quel que soit le nombre d'étages. On peut également atteindre une conversion de plus de 99% avec un ratio



**Figure 2.21** – Conversion en glycérol lié,  $X_{G,lié}$ , en sortie de l'étage  $N$  d'un procédé composé de 5 étages de réaction-séparation en fonction du ratio molaire d'alimentation  $M$ .

de  $M = 5$  si l'on utilise 5 étages. On voit donc ici l'impact de la séparation en glycérol sur l'avancement de la réaction de transestérification. Les conclusions tirées ici sont liées à la valeur de la constante d'équilibre de la troisième réaction conduisant au glycérol. L'influence de cette dernière est étudiée plus loin dans ce chapitre.

Le plateau atteint au delà de  $M = 10$  à partir du deuxième étage pour la conversion en glycérol lié permet déjà de supposer que dans le cas industriel, où l'excès important de méthanol est nécessaire à une bonne conversion, les réacteurs ne sont pas à l'équilibre thermodynamique en sortie. En effet, travailler à  $M = 10$  suffirait d'un point de vue thermodynamique à produire convenablement le méthyl-oléate. D'autres limitations sont donc à attendre, d'un point de vue physique, comme des limitations diffusionnelles ou aux interfaces, ou encore d'un point de vue cinétique. En effet, l'excès de méthanol va augmenter sa concentration et donc accélérer les réactions, ce qui contre ces limitations. On peut aussi s'attendre à ce que cet excès de méthanol facilite la diffusion en abaissant la viscosité du milieu. De plus l'excès de méthanol favorise l'apparition d'une phase liquide unique. On voit donc ici la limite de cette étude préliminaire qui ne s'attarde que sur les problèmes de limitations par la thermodynamique. L'étude expérimentale menée au court de cette thèse permettra de déterminer la cinétique et l'étendue des limitations physico-chimiques, afin de procéder à nouveau à cette étude pour un système plus fidèle à la réalité.

Il faut maintenant voir l'impact du nombre d'étages sur l'énergie nécessaire pour le fonctionnement du procédé.

#### 2.2.4 Étude de la séparation sur le rendement énergétique du procédé

Afin d'évaluer l'impact du nombre d'étages sur le procédé, un calcul d'exergie va être effectué. L'exergie,  $\mathcal{B}$ , exprime le travail minimum nécessaire à la production de matière dans un état spécifique à partir de matière présente dans l'environnement de manière réversible, l'échange thermique n'ayant lieu qu'avec l'environnement à une température de référence  $T_0$  [71]. Un bilan d'exergie s'exprime comme suit [81] :

$$\mathcal{B}_f = \mathcal{B}_r + \Delta\mathcal{B}_s + \sum \Delta\mathcal{B}_Q + \mathcal{W} + \delta\mathcal{B} \quad (2.74)$$

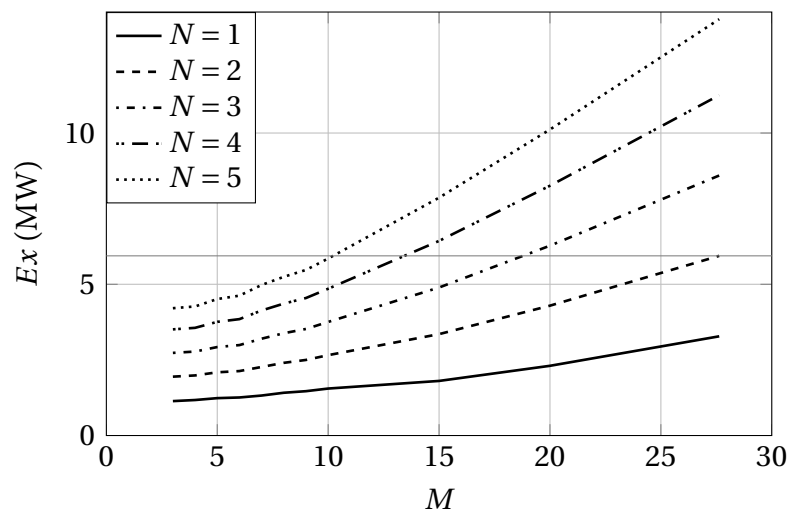
avec  $\mathcal{B}_f$  et  $\mathcal{B}_r$  l'exergie fournie et retirée au système,  $\Delta\mathcal{B}_s$  l'augmentation d'exergie du système,  $\Delta\mathcal{B}_Q$  l'augmentation d'exergie des sources de chaleur en contact avec le système,  $\mathcal{W}$  le travail fourni par le système et  $\delta\mathcal{B}$  l'exergie perdue à cause de l'irréversibilité du système.

Les calculs seront ici basés sur la puissance et non le travail fourni ou à fournir. Le calcul de l'exergie à fournir au procédé au travers des pompes et échangeurs,  $Ex$ , est ainsi basé sur l'équation suivante :

$$Ex = \sum_i \mathcal{Q}_{ech,i} \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) + \sum_i \dot{\mathcal{W}}_i \quad (2.75)$$

avec  $T_0 = 293.15K$  une température de référence,  $\mathcal{Q}_{ech,i}$  la puissance nécessaire au fonctionnement d'un échangeur  $i$ ,  $T_i$  la température en sortie de cet échangeur et  $\dot{\mathcal{W}}_i$  la puissance nécessaire au fonctionnement d'une pompe  $i$ . On ne considère que les puissances à fournir au procédé. Les échangeurs considérés ne sont donc que les échangeurs réchauffant le mélange réactionnel.

La figure 2.22 présente l'évolution de l'exergie à fournir au procédé, cumulée par étage, en fonction du ratio molaire d'entrée, toujours sur le même principe d'un procédé à 5 étages de réaction-séparation.



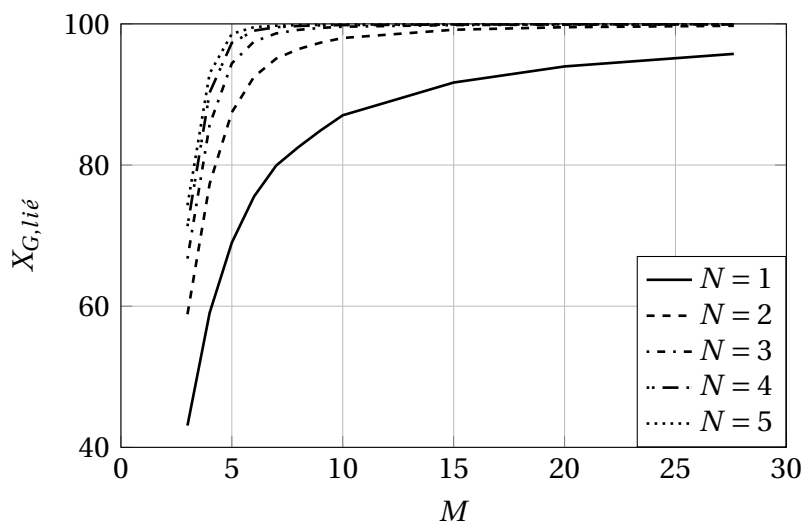
**Figure 2.22** – Exergie,  $Ex$  (MW), cumulée par étage d'un procédé composé de 5 étages de réaction-séparation en fonction du ratio molaire d'alimentation  $M$ .

Plus le ratio molaire est élevé en entrée, plus l'exergie à fournir au système sera élevée. En effet, passé un ratio molaire de 10, la détente en sortie de réacteur R1 refroidit le mélange réactionnel en dessous de la température du flash F1 de  $130^\circ\text{C}$ , ce qui entraîne une augmentation de l'énergie à apporter au procédé puisqu'il faut réchauffer le fluide à  $130^\circ\text{C}$ . De plus, l'augmentation du ratio molaire augmente le débit de méthanol et donc le travail requis par la pompe P1, ce qui augmente également l'exergie. L'augmentation de l'exergie à fournir est régulière entre chaque étage.

D'après la figure 2.22, l'exergie à fournir à un procédé à 2 étages fonctionnant à  $M = 27.63$  est la même que celle d'un procédé à 3 étages à  $M = 18.5$ , d'un procédé à 4 étages à  $M = 13.5$  ou encore d'un procédé à 5 étages et  $M = 10$ . D'après la figure 2.21, ces configurations conduisent à des conversions en glycérol lié proches, voire égales. On peut donc considérer ces configurations comme équivalentes. La figure 2.21 montrait également qu'une fois passée la valeur de  $M = 15$  en entrée de premier réacteur, la conversion en glycérol lié atteint un palier, ne nécessitant pas une augmentation plus importante du ratio. La diminution du ratio de 27.63 à 15 diminuerait l'exergie à fournir au procédé de 2 MW environ.

### 2.2.5 Influence de la valeur de la constante d'équilibre de la réaction produisant le glycérol

L'impact de la constante d'équilibre de la troisième réaction, la réaction conduisant à la formation du glycérol, est ici étudié. On l'a considéré jusqu'ici égale à  $K_{eq,3} = 2.63$ , soit la constante la plus élevée du schéma réactionnel de la transesterification de la trioléine. Cette valeur est modifiée dans ce paragraphe de façon à observer son impact sur la conversion en glycérol lié en sortie de chaque étage d'un procédé composé de 5 étages de réaction-séparation. On utilise désormais une valeur de  $K_{eq,3} = 1$ , inférieure à la valeur définie précédemment afin d'en étudier l'influence. On cherche à voir ici si une réaction plus limitée peut être aussi efficacement influencée par l'ajout de séparations intermédiaires. On retrouve en figure 2.23 l'évolution de la conversion en glycérol lié en fonction du ratio molaire d'entrée à la sortie de chaque étage.



**Figure 2.23** – Conversion en glycérol lié,  $X_{G,lié}$ , en sortie de l'étage  $N$  d'un procédé composé de 5 étages de réaction-séparation en fonction du ratio molaire d'alimentation  $M$ .  $K_{eq,3} = 1$ .

En réduisant la constante d'équilibre de la troisième réaction on en limite l'avancement, et on va donc diminuer la conversion en glycérol lié. La séparation du glycérol du milieu réactionnel va continuer à déplacer l'équilibre global vers les produits, mais d'une façon moins prononcée, ce qui augmente le nombre d'étages nécessaires pour obtenir une conversion convenable en glycérol lié avec de faibles ratios molaires. S'il s'avère que la constante d'équilibre de cette réaction est effectivement plus faible que celle annoncée, alors la séparation du glycérol n'aura pas autant d'impact et il sera plus difficile d'utiliser ce système d'étages avec séparation pour déplacer l'équilibre. L'étude expérimentale du système nous permettra de déterminer la valeur de cette constante d'équilibre, ainsi que celle des autres réactions.

## 3 Conclusion de l'étude préliminaire

Ce chapitre visait dans un premier temps à effectuer une étude préliminaire de faisabilité et d'intérêt de l'étagement d'un réactif dans le cas d'une réaction élémentaire équilibrée entre deux réactifs conduisant à deux produits. Les coefficients stœchiométriques ont pu être modifiés et les ordres partiels de la cinétique par rapport à chaque constituant étaient égaux à ces coefficients stœchiométriques. Les équations permettant d'obtenir les conversions en espèce A en sortie de réacteurs et en sortie du système lors de l'étagement en espèce B dans le cas de réacteurs parfaitement agités et de réacteurs pistons ont été établies à partir des bilans en espèce A. Les

équations ont de plus été simplifiées pour une stœchiométrie de  $\nu = [1, 1, 1, 1]$  afin d'obtenir les expressions analytiques des conversions en A dans le cas de la série de réacteurs parfaitement agités.

L'influence du ratio molaire d'alimentation  $M$ , du ratio volumique d'alimentation  $R$ , de la constante d'équilibre  $K_{eq}$ , de la concentration initiale en A  $C_{A0}$ , et du nombre de Damköhler de la réaction directe  $Da^{(1)}$  a été étudiée en présence ou non de l'étagement en espèce B. Sans étagement il s'est avéré que dans le cas d'une stœchiométrie de type  $\Delta\nu > 0$ , une certaine valeur du ratio volumique d'alimentation conduisait à une conversion en A optimale tant que l'on était loin de l'équilibre thermodynamique, c'est à dire à des nombres de Damköhler relativement faibles. Il s'avère de plus que c'est ce ratio volumique  $R$  qui joue un rôle primordial dans la possibilité d'obtention d'un optimum en conversion en A lors de l'étagement de B. **Il faut effectivement que la valeur de  $R$  soit relativement élevée pour que l'optimum apparaisse. De plus, cet optimum est plus facilement obtenu pour un système avec un faible nombre de Damköhler et une constante d'équilibre suffisamment élevée. Un système répondra d'autant plus facilement et avec un fort optimum lors de l'étagement si l'espèce étagée présente un coefficient stœchiométrique plus faible que l'espèce non étagée.** La présence d'un coefficient stœchiométrique plus élevé pour l'un des produits ne semble pas affecter grandement la possibilité d'un optimum en conversion.

Dans le cas de la réaction de transestérification de la trioléine, on travaille généralement à fort ratio molaire en faveur du méthanol. Ces forts ratios molaires en méthanol ont tendance à conduire à des valeurs du ratio volumique supérieures à l'unité. Dans la réaction globale, le coefficient stœchiométrique du méthanol est en revanche plus élevé que celui de la trioléine. On ne peut pas conclure sur les valeurs des nombres de Damköhler et des constantes d'équilibres avant la détermination des paramètres cinétiques. On ne possède donc ici pas suffisamment d'éléments nous permettant de déterminer si la transestérification de la trioléine sera capable de répondre positivement à un étagement.

La séparation d'un produit de réaction permet d'améliorer les performances d'une réaction équilibrée. On a en effet remarqué lors de simulations Aspen sur le cas d'étude de la transestérification de la trioléine par le méthanol, que le ratio molaire entre méthanol et trioléine pouvait être diminué en entrée tout en conservant la conversion globale des réactifs si on utilisait plusieurs étages réactionnels avec séparation du glycérol entre chacun de ces étages. En revanche, l'insertion de la séparation, qui requiert une chute de température et de pression pour être efficace, génère un besoin en énergie puisqu'il faut réchauffer et comprimer le fluide avant de l'injecter dans les étages suivants. La séparation va de plus provoquer une perte d'énergie liée à la condensation du méthanol après séparation par évaporation, énergie difficilement valorisable. La diminution de la quantité de méthanol en entrée permet de diminuer l'énergie perdue lors de cette séparation. **En se plaçant uniquement dans un contexte de limitation par les équilibres thermodynamiques, il semblerait possible, en utilisant plusieurs étages de réaction-séparation et un ratio d'alimentation entre méthanol et huile relativement faible, d'obtenir un produit de bonne pureté, avec une conversion en glycérol liée aussi élevée que lors de l'utilisation d'un fort excès de méthanol sur deux étages sans trop de sacrifices du point de vue énergétique.**





---

---

## CHAPITRE 3

---

# PRÉSENTATION DU PILOTE, DE LA MÉTHODE D'ANALYSE ET DU PLAN D'EXPÉRIENCE

La mise en place et l'utilisation d'une unité pilote s'avère cruciale dans le cas de l'étude de concepts d'agencement de réacteurs ainsi que pour la détermination de cinétiques de réactions. Le pilote modulable mis en place au LRGP afin de mener l'étude de la transestérification de la trioléine par le méthanol est décrit dans ce chapitre, ainsi que toutes les procédures de mise en marche et d'arrêt. Ce pilote développé au LRGP permet l'identification des phénomènes limitant la productivité, ainsi que la mise en place de stratégies pour contrer ces limitations. La modularité du pilote permet de mettre en place ces stratégies de manière aisée. On peut ainsi l'utiliser dans le but de déterminer les constantes cinétiques de réactions, leur constantes thermodynamiques et les coefficients de diffusion. Ces expériences et les coefficients ainsi déterminés nous permettent de mettre en place un modèle numérique de simulation du procédé de transestérification représentant le plus fidèlement possible les limitations du système.

Les échantillons obtenus au cours des expériences ont été analysés par chromatographie en phase gaz. La méthodologie qui aura été suivie au cours de cette thèse s'inspire de la norme EN 14105 et sera décrite au cours de ce chapitre. Cette méthode est utilisée pour sa simplicité mais les résultats expérimentaux sont tels que le domaine de validité tel qu'il est précisé dans la méthode n'est pas toujours respecté. L'étalonnage du chromatographe sera expliqué et les droites d'étalonnage ainsi que leurs équations pour le glycérol, monooléine, dioléine et trioléine seront présentées. Les calculs nécessaires à l'obtention des compositions dans le mélange global seront détaillés. L'analyse de l'huile fournie pour les manipulations ainsi que de l'ester servant au rinçage du pilote sera faite, afin de connaître précisément les conditions dans lesquelles le pilote fonctionne, facilitant ainsi les étapes d'exploitation des résultats. On trouvera en plus le plan d'expériences retenu avec les raisons derrière chaque série d'expériences en faisant partie. Les paramètres température, ratio molaire d'entrée entre le méthanol et la trioléine, temps de passage dans les réacteurs et taille moyenne du catalyseur ont été pris en compte dans ce plan d'expérience.

## 1 Présentation du pilote développé au LRGP

### 1.1 Intérêts et avantages du pilote

Le pilote développé par le LRGP depuis 2009 vise à permettre de déterminer les phénomènes limitant une réaction catalytique en phase liquide. De par sa grande modularité, il est possible de facilement faire varier des paramètres tels que la quantité de catalyseur utilisé, la vitesse du fluide, la température, la pression, le temps de passage, la fraction recyclée de fluide, ... Les phénomènes limitant la productivité peuvent ainsi être déterminés facilement et le procédé peut être adapté en fonction. La réaction test retenue est la réaction de transestérification de la trioléine par le méthanol en catalyse hétérogène à haute température et haute pression. Le pilote va nous permettre de déterminer les cinétiques de réaction après vérification de l'inactivité thermique des parois du pilote, ainsi que les coefficients de diffusion. On cherchera ensuite évaluer l'impact des différents phénomènes de limitation classique (limitation au transfert de matière interne et externe entre autres) en faisant varier différents paramètres.

### 1.2 Présentation du fonctionnement du pilote

On trouve en figure 3.1 un PFD du pilote présent au LRGP. Le tableau 3.1 fournit les principales informations sur les dimensions du pilote et les propriétés du catalyseur et de la phase fluide.

**Tableau 3.1** – Dimensions du pilote développé au LRGP et propriétés du catalyseur. Longueurs en m.

Dimensions du pilote (m)	
Longueur d'un réacteur	$210 \times 10^{-3}$
Diamètre interne d'un réacteur	$6 \times 10^{-3}$
Diamètre de tube interne	$1.4 \times 10^{-3}$
Longueur du mélangeur	$80 \times 10^{-3}$
Diamètre interne du mélangeur	$6 \times 10^{-3}$
Longueur de tuyaux avant le mélangeur	0.89
Longueur de tuyaux entre mélangeur et réacteur 1	0.51
Longueur de tuyaux entre les deux réacteurs	2.66
Longueur de tuyaux après le deuxième réacteur	4.64
Propriétés du catalyseur	
Diamètre (mm)	$200 - 900 \times 10^{-3}$
Masse volumique structurale ( $kg.m^{-3}$ )	3300
Porosité interne	0.64
Masse volumique de grain ( $kg.m^{-3}$ )	1188

Trois réservoirs contenant le méthanol, la trioléine et l'ester d'huile de colza servant au rinçage sont placés en amont du pilote. Ces trois réservoirs sont balayés par un flux constant d'azote à 1.2 bar afin d'assurer une pression suffisante pour que les pompes puissent faire circuler les fluides. Cette différence de pression est particulièrement importante pour la circulation de la trioléine, qui présente une viscosité importante de  $\eta = 0.59 Pa.s^{-1}$ . La circulation du méthanol est assurée par une pompe Gilson 307, PM1, et celle des deux corps gras est assuré par une seconde pompe, de même modèle, notée PH1. Les débits sont assurés par deux débitmètres de modèles différents. Le débit méthanol est régulé par un débitmètre « liquid-flow » de Bronkhorst, fonctionnant dans une gamme allant de 1 à 15 g/h. Le débitmètre régulant la phase grasse est quant à lui un débitmètre « mini corri-flow » à effet Coriolis, fonctionnant dans la gamme 1 à

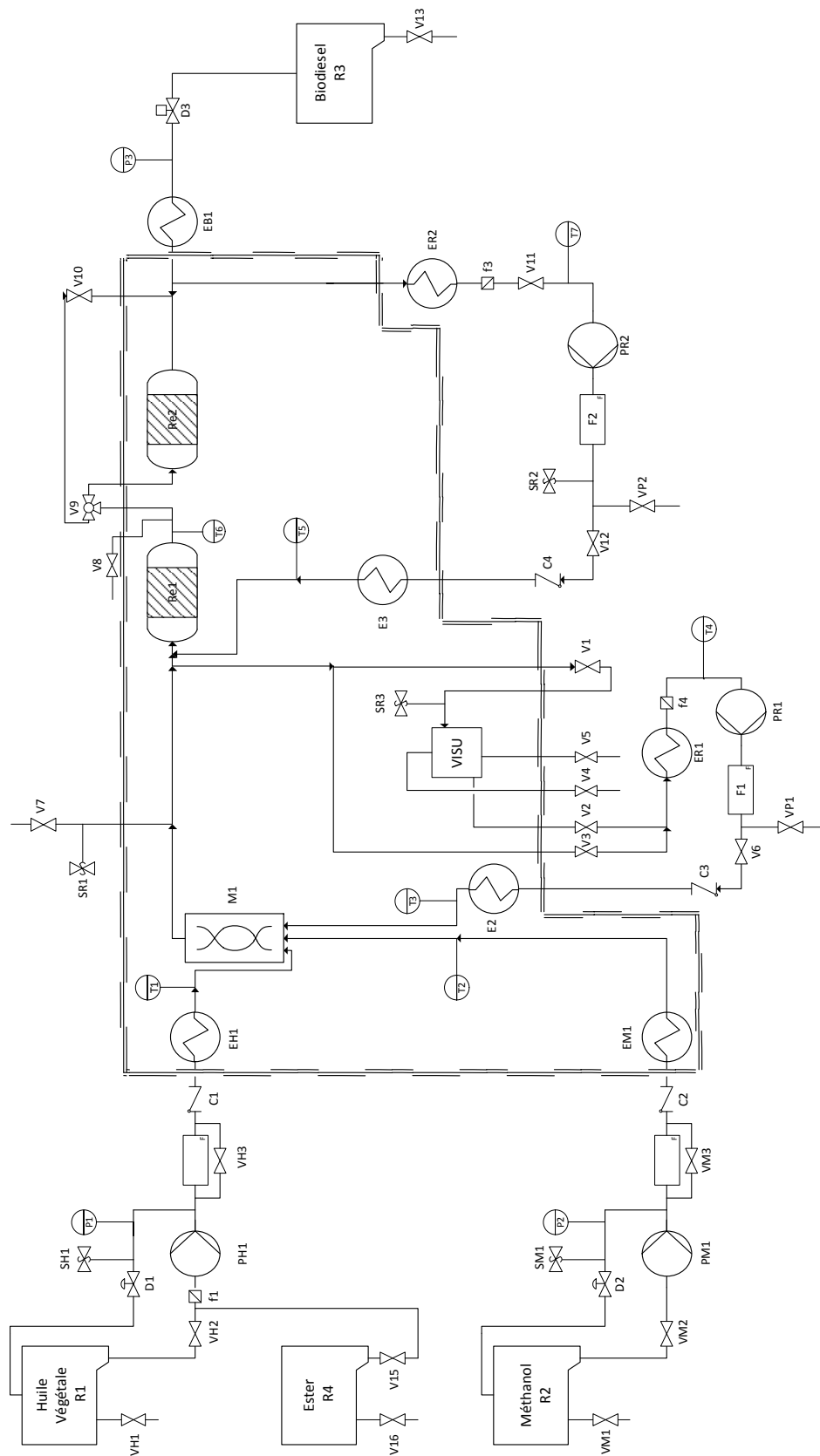
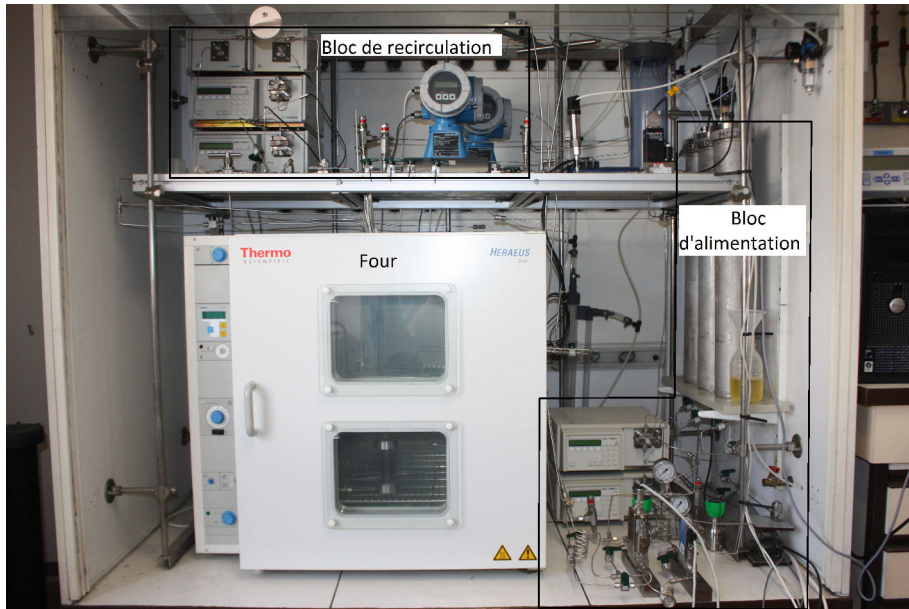


Figure 3.1 – PFD du pilote développé au LRGP.

20 g/h. Une perte de charge de 15 bar est appliquée sur chaque débitmètre à l'aide de déverseurs Swagelock, D1 et D2, afin d'assurer le bon fonctionnement des débitmètres. La pression globale au sein du montage est réglée à l'aide d'un régulateur Brooks 5866, D3, contrôlé par un boîtier de commande indépendant.

Trois photographies présentant le pilote dans sa globalité, le bloc d'alimentation et l'intérieur du four sont présentées en figures 3.2, 3.3 et 3.4.



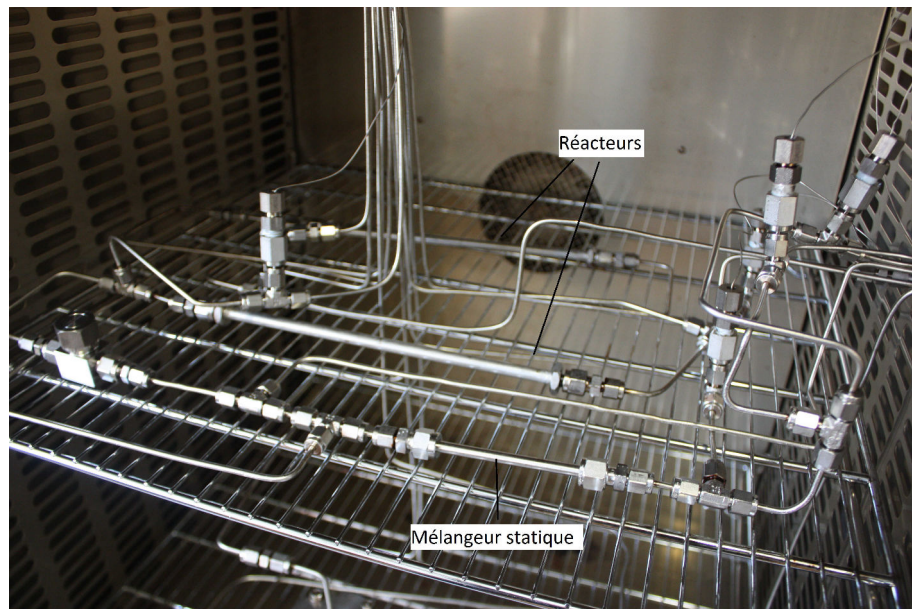
**Figure 3.2** – Photographie du pilote dans sa globalité.

Le méthanol et la trioléine circulent dans le four Heraeus de Thermo Scientific, dont l'enceinte est représentée par les doubles traits sur le PID en figure 3.1, et sont mélangés à l'aide d'un mélangeur statique, M1, constitué d'un simple tube en acier inoxydable de 10cm de longueur totale et 6mm de diamètre interne rempli de SiC de diamètre de l'ordre de  $500\mu\text{m}$ . Ce mélangeur statique peut être remplacé par d'autres types de micro-mélangeurs. Le fluide est ensuite envoyé dans une série de deux réacteurs, Re1 et Re2, tubulaires à lits fixes. Chaque réacteur est composé d'un tube en acier inoxydable de diamètre interne 6 mm, de longueur totale 250 mm et de volume 6 mL. Le catalyseur est à base d'aluminate de Zinc en spinelle  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Fourni sous forme d'extrudés cylindriques de longueur 2,5 mm, il est broyé pour atteindre une taille moyenne plus faible, de quelques centaines de micromètres. Ce catalyseur est retenu dans le réacteur à l'aide de grilles en acier inoxydable, ainsi qu'une faible quantité de laine de quartz présents à l'entrée et à la sortie des réacteurs. Le mélange réactionnel peut être dirigé dans une cellule de visualisation avant son entrée dans le réacteur, afin d'observer l'état biphasique ou monophasique du mélange. Le deuxième réacteur peut être by-passé afin de contrôler le volume de catalyseur sur lequel a lieu la réaction. Un prélèvement peut être effectué sur la cellule de visualisation ou entre les deux réacteurs, à l'aide des vannes V5 et V8. La sortie des réacteurs peut être recyclée via la pompe PR1 vers l'entrée du premier afin de faire varier le temps de séjour du mélange. Les prélèvements principaux sont effectués en sortie du circuit après le contrôleur de pression D3.

Les échangeurs thermiques symbolisés sur le PID ne sont en réalité que les canalisations dans lesquelles circule le fluide. Celles ci sont en effet suffisamment longues et de diamètre suffisamment faible pour que les températures désirées soient atteintes, aussi bien en terme de chauffage dans le four que de refroidissement en sortie. Le diamètre interne de la tuyauterie est de 1/8 de pouce et les vannes, raccords et clapets sont de marque Swagelock.



**Figure 3.3** – Photographie rapprochée du bloc d'alimentation du pilote.



**Figure 3.4** – Intérieur du four du pilote.

Le four utilisé permet de chauffer de façon homogène les réacteurs sans provoquer de points chauds sur les parois, ce qui mènerait à des problèmes locaux de surchauffe et de possible activité thermique de ces parois.



Le pilote est contrôlé depuis une interface Labview développée au LRGP sur un ordinateur DELL Optiplex 740. Cette interface est présentée en figure 3.5.

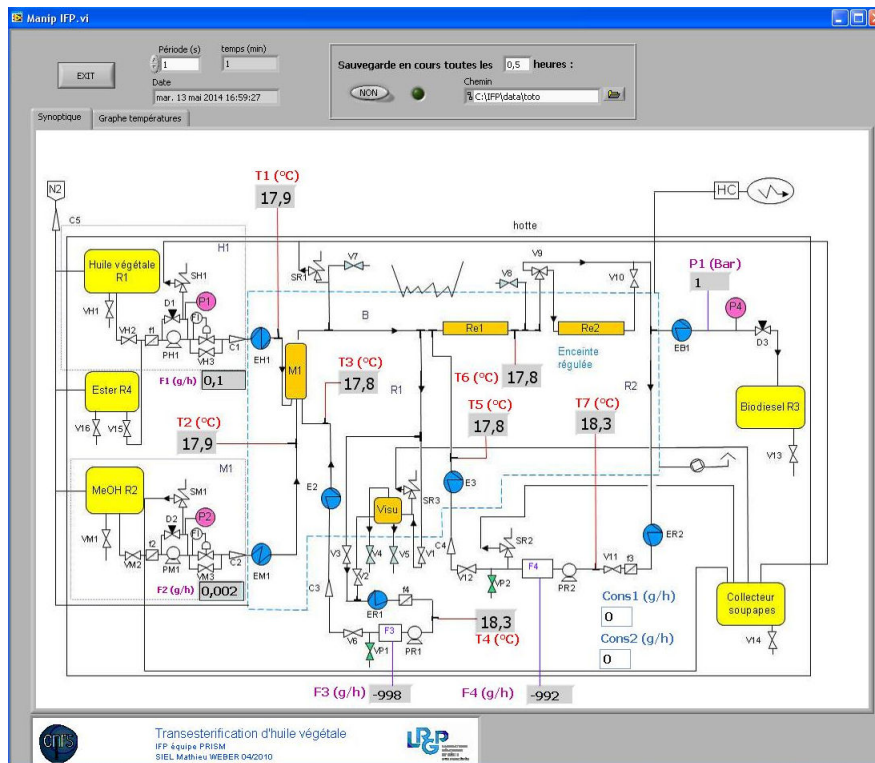


Figure 3.5 – Interface Labview de contrôle de l'unité pilote de transestérification de trioléine du LRGP.

On retrouve sur cette fenêtre d'interface les points de contrôle de température présents sur le PID, les débits consignés en Cons1 et Cons2 correspondant au débits d'huile et de méthanol respectivement, les débits appliqués F1 et F2 par les débitmètres D1 et D2 ainsi que la pression en sortie du système, notée P4 sur cette interface (P3 sur le PID en figure 3.1). Un enregistrement est possible pour contrôler l'évolution de ces paramètres au cours d'une manipulation, avec un pas de temps variable.

### 1.3 Manipulations et sécurité

D'un point de vue de la sécurité, le pilote est doté de nombreux clapets anti-retours et de soupapes de sécurité au cas où une surpression apparaîtrait en raison d'un bouchage ou d'une mauvaise manipulation. Ces soupapes mènent toutes vers un pot de récupération. Le pilote est entièrement placé sous hotte. Le four est sous balayage permanent d'azote dès lors que la manipulation est lancée pour s'assurer de la non explosivité si une fuite de méthanol venait à se produire dans son enceinte. De plus un détecteur de gaz est présent dans la hotte afin de contrôler en permanence la présence de vapeurs de méthanol.

L'utilisation du pilote nécessite certaines précautions étant donnés les produits présents. Les espèces utilisées lors des manipulations sur le pilote sont les suivantes :

Réactifs :

- Méthanol, CAS 67-56-1, fourni par Sigma Aldrich,
- Trioléine, CAS 122-32-7, fourni par l'IFPen,
- Ester méthylique d'huile de Colza, fourni par l'IFPen.

Produits :

- Glycérol, CAS 56-81-5,



- Dioléine, CAS 2465-32-9,
- Monooléine, CAS 111-03-5,
- Oléate de méthyle, CAS 112-62-9.

Les fiches de données de sécurité sont disponibles sur le site de Sigma Aldrich. Il faut noter en particulier que le méthanol est classé CMR. Ainsi lors du chargement des pots de stockages, le port d'un masque spécial en plus des équipements classiques (blouse, gants lunettes) s'avère nécessaire en cas de déversement important, sur le sol par exemple.

### 1.4 Problèmes rencontrés

Dans le cadre de la mise en place de ce pilote, la nécessité de pouvoir monter en pression a été cruciale, puisque les manipulations devaient se dérouler à des pressions de l'ordre de 50 bar. Lors des essais, la pression ne pouvait pas être stabilisée correctement avec un déverseur en raison de la nature biphasique du mélange huile/alcool en sortie. Le contrôleur de pression, compatible avec ce type de mélange liquide-liquide, a donc été introduit afin de stabiliser cette pression. La haute pression pose un problème de fuites récurrentes, en particulier après les phases de nettoyage des réacteurs. Le démontage et remontage ainsi que la montée en température et en pression favorisent en effet ces fuites.

De plus, les périodes d'inactivité du pilote peuvent mener à des bouchages des tuyaux, en particulier si les températures sont basses dans l'enceinte du pilote, l'huile ayant tendance à figer.

Les débitmètres utilisés étaient adaptés à notre gamme de débits d'huile et de méthanol. Cependant, le débitmètre du méthanol a nécessité un étalonnage, l'application de la consigne ne conduisant pas au débit annoncé. La courbe d'étalonnage est donnée en figure 3.6.

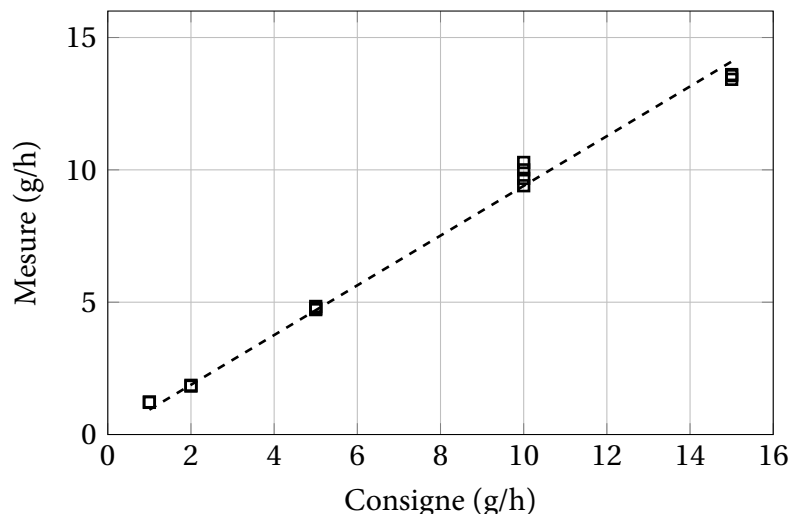


Figure 3.6 – Droite d'étalonnage du débitmètre de méthanol.  $y = 0.9395x$ ,  $R^2 = 0.9909$

### 1.5 Séchage du catalyseur

Lors du changement de catalyseur, son séchage, ou déshydratation, est nécessaire afin de pouvoir effectuer la réaction sans être limité dans les premières manipulations. En effet, le catalyseur adsorbe l'eau facilement lors de son stockage et si on ne procède pas à une déshydratation, la dynamique du système sera ralentie par la désorption de l'eau. C'est pour cette raison qu'un protocole est mis en place à chaque remplacement du catalyseur.

Une fois le réacteur rempli et remis en place, le circuit est balayé en méthanol. On prélève du méthanol dans le pot d'alimentation et on l'analyse au Karl-Fisher afin de déterminer sa teneur

en eau qui nous servira de référence. C'est cette valeur que l'on visera en sortie du pilote. Le pilote est alimenté en méthanol continuellement pendant 24 heures environ. Des prélèvements en sortie permettent de suivre l'évolution de la teneur en eau du méthanol. Lorsque cette dernière atteint la valeur de celle du méthanol à l'entrée on considère le catalyseur comme étant déshydraté et les expériences peuvent reprendre. On trouvera en figure 3.7 un exemple d'un tel suivi où le méthanol d'entrée était à une concentration en eau de  $2.417 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{ech}}$ .

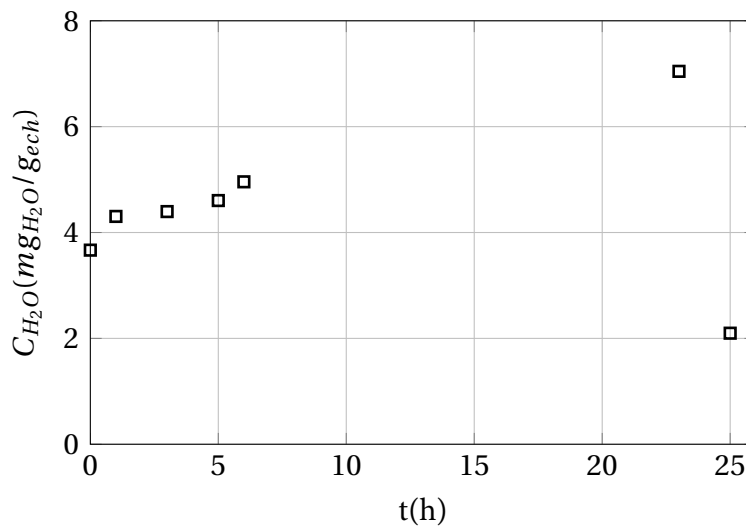


Figure 3.7 – Teneur en eau du débit de méthanol en sortie de pilote lors de la déshydratation du catalyseur

On trouvera en annexe B les procédures d'arrêt et de démarrage des manipulations.

## 2 Présentation du pilote IFPen

Comme évoqué précédemment, le procédé *Esterfip-H* ayant été développé à l'IFPen, des essais ont été réalisés sur pilote en amont de cette thèse. Le pilote développé consistait en un réacteur tubulaire à lit fixe de catalyseur extrudé de 2.5 mm de diamètre et de longueur variable, d'environ 5 à 10 mm, avec des zones de pré-mélange garnies de SiC de diamètre 1.6 mm. La longueur du lit catalytique était de 12 cm et les garnissages de SiC en amont et aval avaient une longueur de 6 cm chacun. Cette longueur totale de 24 cm était chauffée et on trouvait en amont comme en aval 5 mm de laine de roche, servant de filtre. On trouvera en figure 3.8 un schéma du réacteur pilote de l'IFPen. Les dimensions sont également regroupées dans le tableau 3.2.

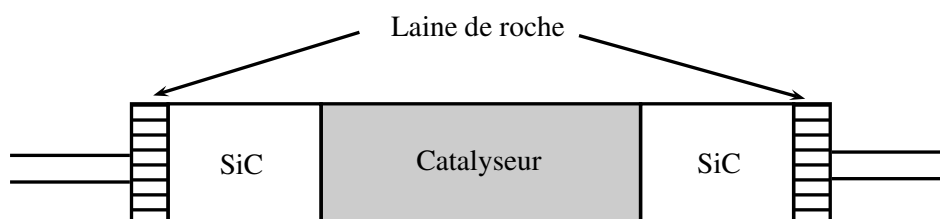


Figure 3.8 – Schéma du réacteur catalytique de l'unité pilote de l'IFPen.

Certains résultats nous ont été fournis afin de démarrer les recherches sur la cinétique sans attendre que notre pilote soit entièrement opérationnel.

**Tableau 3.2** – Dimensions caractéristiques du pilote IFPen.

Longueur totale du réacteur (m)	$250 \times 10^{-3}$
Longueur chauffée du réacteur (m)	$240 \times 10^{-3}$
Longueur de lit catalytique (m)	$120 \times 10^{-3}$
Diamètre interne du réacteur (m)	$15 \times 10^{-3}$
Longueur de SiC en amont/aval (m)	$60 \times 10^{-3}$
Longueur de laine de roche en amont/aval (m)	$50 \times 10^{-3}$
Longueur des extrudés catalytiques (mm)	$5 - 10 \times 10^{-3}$
Diamètre des extrudés catalytiques (mm)	$2.5 \times 10^{-3}$

### 3 Procédure de séparation et d'analyse chromatographique des échantillons

Les échantillons obtenus en sortie de pilote sont composés de deux phases, une phase polaire contenant majoritairement le méthanol et le glycérol, et une phase apolaire contenant l'ester et les mono, di et triglycérides qui n'ont pas réagi ainsi qu'une partie du glycérol solubilisé. L'analyse effectuée porte sur les teneurs en monoglycérides, diglycérides et triglycérides ainsi qu'en glycérol miscible en phase grasse. La teneur en ester est obtenue par différence. L'analyse ne peut donc être effectuée qu'après séparation de la phase alcool du mélange obtenu en sortie.

#### 3.1 Séparation du méthanol

La séparation du méthanol du mélange recueilli en sortie de pilote est nécessaire à l'analyse. En effet, seule la phase grasse est analysée par chromatographie gazeuse. De plus, le méthanol est susceptible de détériorer la colonne chromatographique et de fausser les résultats d'analyse. On va donc séparer la phase alcool par évaporation. Seul le méthanol sera évaporé, le glycérol étant moins volatil. Après cette évaporation le glycérol toujours présent restera cependant en majorité dans la phase alcool puisque même en absence de méthanol il n'est pas facilement miscible avec la phase grasse. Le glycérol va de plus décanter puisque sa densité est plus élevée que celle de la phase huile. Les monoglycérides ont de plus tendance à être partagé entre les phases alcool et huile, et cette séparation permet de les faire repasser intégralement dans la phase huile à analyser.

L'évaporation de la phase alcool peut être effectuée de diverses manières. Dans un premier temps le mélange était placé dans un évaporateur rotatif sous 300 mbar de pression et une température de 60 °C pendant 15 minutes. Cette technique s'avère contraignante et chronophage puisqu'un seul échantillon peut être traité à la fois.

Devant le nombre important d'échantillons, une autre méthode a été envisagée. On utilise un évaporateur TurboVap LV de la marque CaperLife Science, où les échantillons sont placés dans un bain d'eau à température donnée sous un balayage d'azote pour des durées d'évaporation variables. Ces deux méthodes possèdent le même désavantage, à savoir que le méthanol séparé ne peut être conservé. Celui-ci est définitivement perdu. La masse évaporée est en revanche connue et permet de vérifier les bilans massiques globaux après analyse.

Afin de vérifier la validité et l'efficacité de l'évaporation avec le TurboVap LV, des comparaisons ont été effectuées. Différents échantillons contenant un mélange de méthanol, glycérol, mono, di, triglycérides et d'ester ont été homogénéisés puis séparés en 2 tubes à essais chacun. Ces tubes ont été placés au TurboVap LV sous un flux d'azote à 15 psi et une température de 45 °C pour des durées d'évaporation d'une ou deux heures. Le contenu résiduel de chaque tube a ensuite été placé à l'évaporateur rotatif afin d'évaporer les possibles traces de méthanol non séparés par le TurboVap. Après une heure dans le système d'évaporation à balayage d'azote, environ 3 %

massique de chaque échantillon pouvait encore être évaporé à l'évaporateur rotatif. Après 2 heures, moins de 1 % massique de chaque échantillon était encore évaporable à l'évaporateur rotatif. On peut donc considérer une équivalence en terme de séparation du méthanol entre les deux méthodes dès lors que l'on dépasse les 2 heures d'évaporation sous balayage d'azote. La méthode d'évaporation par TurboVap a donc été validée lorsque l'échantillon est placé pendant une durée supérieure à 2 h. Les résultats détaillés de cette étape de validation de la séparation sont présentés en tableau 3.3.

**Tableau 3.3** – Valeurs de masses avant et après passage à l'évaporateur rotatif. Validation de la méthode d'évaporation du méthanol par TurboVap LV. Rotavap : évaporateur rotatif.

	Echantillon 1		Echantillon 2	
	Tube 1	Tube 2	Tube 1	Tube 2
Durée d'évaporation TurboVap	1 h	2 h	1 h	2 h
Masse Avant Rotavap (g)	2.7312	2.3791	2.8369	2.5901
Masse Après Rotavap (g)	2.649	2.3504	2.7348	2.5867
$\Delta m$ (%w)	3.01	0.874	3.59	0.131

Cette validation nous permet de procéder à la séparation du méthanol du mélange réactionnel à l'aide d'un TurboVap LV avec un flux d'azote à 15 psi et une température de 45 °C maintenus pendant 3 heures. Les échantillons sont pesés avant et après évaporation afin de connaître la masse de méthanol évaporée. Une fois séparés les échantillons sont stockés à 4 °C en attendant l'analyse chromatographique.

### 3.2 Analyse chromatographique des teneurs en glycérides et glycérol libre de la phase grasse

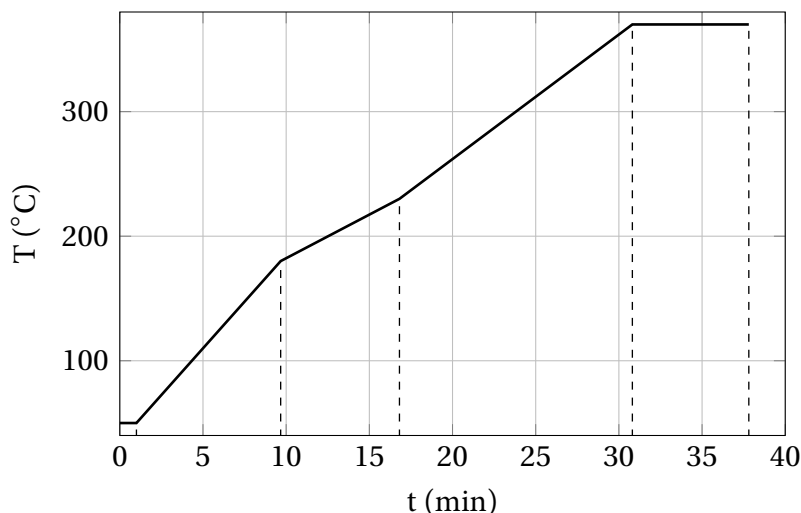
La technique retenue est l'analyse par chromatographie en phase gaz, ou CPG. La méthodologie utilisée est adaptée des normes EN 14105 datant de 2003 et 2011 [2, 3]. La norme de 2003 préconise l'utilisation de l'hélium comme gaz vecteur. Mais pour des raisons économiques et de gestion des ressources, l'hydrogène est favorisé dans la mise à jour de 2011. C'est ce dernier qui a été utilisé lors de nos analyses au laboratoire. Les étalons internes permettant la quantification des espèces ont également été modifiés entre 2003 et 2011. Dans les deux versions de la norme, le glycérol est quantifié par l'intermédiaire du butanetriol. Dans la norme de 2003 un seul étalon, la tricaprine, est utilisé pour les glycérides. Cependant, trois étalons sont préconisés dans la norme de 2011 pour cette quantification :

- le glycérid mononadécanoate pour les monoglycérides,
- le glycérid dinadécanoate pour les diglycérides,
- le glycérid trinadécanoate pour les triglycérides.

Nous avons choisi de n'utiliser que deux étalons internes pour analyser nos échantillons, le butanetriol et la tricaprine, puisque ceux préconisés par la norme de 2011 étaient difficiles à obtenir.

L'analyse a été effectuée sur un appareil Agilent 7890A avec plateau automatisé de préparation et d'injection d'échantillon, équipé d'un injecteur « Cool-On-Column » ou COC et d'un détecteur à ionisation de flamme, ou FID. L'appareil est interfacé avec un PC et le logiciel ChemStation. La colonne utilisée, conformément aux normes EN 14105 était une colonne capillaire Agilent J&W DB5HT de 10 m × 0.32 mm × 0.1 μm. Le gaz vecteur, H<sub>2</sub> est envoyé dans la colonne à 5 mL/min. On travaille donc à débit constant et la pression variera dans la colonne avec la température, contrairement aux normes où il est préconisé de travailler à pression constante de 80 kPa. Le volume d'échantillon injecté est de 1 μL. Le four suit une rampe de

température bien précise. La température est tout d'abord fixée à 50 °C pendant une minute, puis elle est augmentée à 180 °C à une vitesse de 15 °C/min, puis elle est élevée à 230 °C à une vitesse de 7 °C/min pour enfin être augmentée à 370 °C à une vitesse de 10 °C/min, où elle est ensuite maintenue constante pendant 7 minutes. La température de l'injecteur est fixée à 3 °C au dessus de celle du four. Le profil de température est donné en figure 3.9. Le FID est chauffé à 180 °C.



**Figure 3.9** – Profil de température dans le four au cours de l'analyse chromatographique.

### 3.2.1 Étalonnage de la colonne

Avant de procéder à l'analyse de chaque échantillon obtenu, un étalonnage de la colonne est réalisé. Quatre solutions standards de compositions connues achetées chez Agilent ont été injectées afin de déterminer les droites de corrélation entre étalons et espèces pour la colonne utilisée. Les compositions des standards sont données en tableau 3.4.

**Tableau 3.4** – Concentrations en µg/mL en espèce pour chaque standard d'étalonnage.

	STD1	STD2	STD3	STD4
Glycérol	5	20	35	50
Butanetriol	80	80	80	80
Monooléine	250	600	950	1250
Tricaprine	800	800	800	800
Dioléine	50	200	350	500
Trioléine	50	150	300	400

Chaque échantillon est injecté 3 fois afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats. Les résultats de chaque standard sont donnés en tableau 3.5.

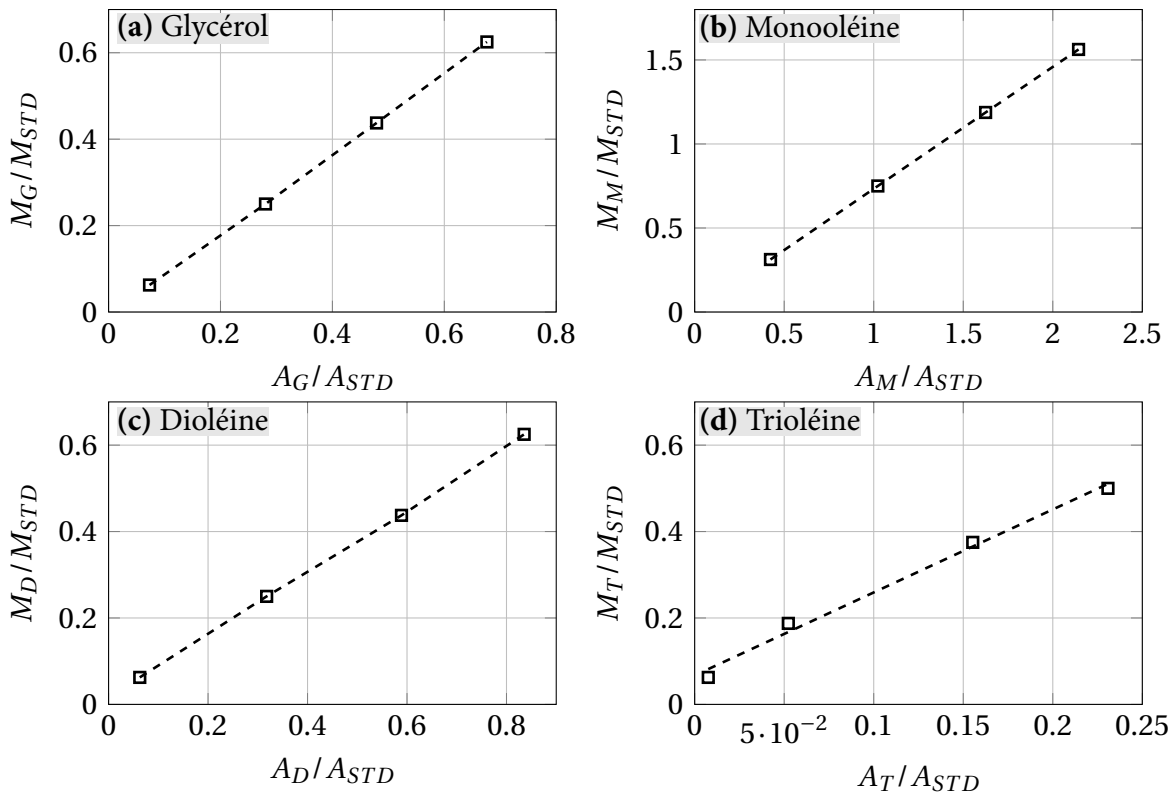
Les droites d'étalonnage obtenues sont présentées en figures 3.10. Leurs équations sont données en équations 3.1 à 3.4.

**Glycérol :**

$$\frac{M_G}{M_{ET}} = 0.9341 \frac{A_G}{A_{ET}} - 0.0085, \quad R^2 = 0.9999 \quad (3.1)$$

**Tableau 3.5** – Ratios d'aires Espèce/Étalon  $A_i / A_{ET}$  pour les 4 standards.

	Injection 1	Injection 2	Injection 3	Moyenne	Écart moyen
Standard 1					
Glycérol/Butanetriol	0.071966	0.074187	0.073463	0.07320	1.13 %
Monooléine/Tricaprine	0.41973	0.42498	0.42553	0.42341	0.58 %
Dioléine/Tricaprine	0.059687	0.065582	0.062853	0.06271	3.21 %
Trioléine/Tricaprine	0.006816	0.008230	0.007611	0.007552	6.5 %
Standard 2					
Glycérol/Butanetriol	0.27928	0.28124	0.28067	0.28039	0.26 %
Monooléine/Tricaprine	1.02126	1.02452	1.02324	1.02300	0.11 %
Dioléine/Tricaprine	0.31559	0.31992	0.31782	0.31778	0.46 %
Trioléine/Tricaprine	0.054803	0.052432	0.049701	0.052312	3.33 %
Standard 3					
Glycérol/Butanetriol	0.47782	0.47778	0.48116	0.47892	0.31 %
Monooléine/Tricaprine	1.62259	1.62544	1.62646	1.62483	0.09 %
Dioléine/Tricaprine	0.58701	0.58626	0.59330	0.58886	0.50 %
Trioléine/Tricaprine	0.16123	0.15361	0.15119	0.15534	2.53 %
Standard 4					
Glycérol/Butanetriol	0.67479	0.67726	0.67612	0.67606	0.12 %
Monooléine/Tricaprine	2.15096	2.14196	2.13878	2.14389	0.22 %
Dioléine/Tricaprine	0.84031	0.83513	0.83114	0.83553	0.38 %
Trioléine/Tricaprine	0.25825	0.22477	0.20932	0.23078	7.93 %



**Figure 3.10** – Droites d'étalonnage du ratio des masses en fonction du ratio d'aire pour chaque espèce.

**Monooléine :**

$$\frac{M_M}{M_{ET}} = 0.7266 \frac{A_M}{A_{ET}} + 0.0057, \quad R^2 = 1 \quad (3.2)$$

**Dioléine :**

$$\frac{M_D}{M_{ET}} = 0.7239 \frac{A_D}{A_{ET}} + 0.0171, \quad R^2 = 0.9997 \quad (3.3)$$

**Trioléine :**

$$\frac{M_T}{M_{ET}} = 1.9203 \frac{A_T}{A_{ET}} + 0.0671, \quad R^2 = 0.9915 \quad (3.4)$$

avec  $M_i$  la masse de l'espèce  $i$  dans l'échantillon injecté,  $M_{ET}$  la masse injectée de l'étalon correspondant à l'espèce  $i$ ,  $A_i$  l'aire du pic de l'espèce  $i$  et  $A_{ET}$  l'aire du pic de l'étalon correspondant à l'espèce  $i$ .

L'étalonnage est très satisfaisant, avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0.99. La trioléine possède le moins bon des coefficients de corrélation, qui prend une valeur de 0.9915, ce qui s'observe facilement sur la figure 3.10 (d). De plus les valeurs d'écart moyen pour la trioléine sont relativement élevées comme le montre le tableau 3.5.

Il faut de plus noter que cette méthode de quantification des composés de la phase grasse est valable sur un certain domaine de compositions. La norme précise ces domaines, qui sont rapportés dans le tableau 3.6.

**Tableau 3.6** – *Domaine de validité de la quantification par chromatographie en phase gaz selon la norme EN 14105, [2].*

Composé	Rapport de masses	Teneur (%w)
Glycérol	0.06 - 0.62	0.005 - 0.05
Monoglycérides	0.31 - 1.56	0.25 - 1.25
Diglycérides	0.06 - 0.62	0.05 - 0.5
Triglycérides	0.06 - 0.5	0.05 - 0.4

Le domaine de validité est relativement restreint, ce qui introduira des incertitudes sur toutes les mesures effectuées en dehors de ce domaine. Malheureusement, de telles mesures seront nombreuses puisque pour effectuer une détermination de constantes cinétiques, les conditions sont telles que l'équilibre thermodynamique est loin d'être atteint et la conversion peut être faible. De plus, les mesures réalisées en régime transitoire risquent elles aussi d'être à forte teneurs en glycérides. On risque alors d'être en dehors des zones de validité de la norme, en particulier pour les triglycérides.

On teste un échantillon préparé au laboratoire, composé de 20 % en masse de triglycérides variées et de 80 % d'ester. La teneur obtenue par analyse chromatographique est de 30 % en triglycérides environ. L'analyse d'un mélange à 10 % en masse en triglycéride conduit à une estimation de 13 % de triglycérides. On observe donc que au delà des 20 % en masse de triglycérides, les résultats risquent d'être grandement faussés.

### 3.2.2 Préparation des étalons internes et échantillons

Les étalons internes retenus sont ceux de la norme EN 14105 datant de 2003 [2] : la tricaprine pour les glycérides et le butanetriol pour le glycérol. Les solutions de chaque étalon sont préparées en amont de l'analyse. 16 mg de tricaprine sont pesés et solubilisés dans 2 mL de pyridine. Cette première solution de 8 mg/mL de tricaprine est stable pendant une semaine. 10 mg de butanetriol sont pesés et solubilisés dans 10 mL de pyridine. Cette deuxième solution de 1 mg/mL



de butanetriol est stable durant un mois. Au cours des expériences et des analyses effectuées, les étalons ont toujours été remplacés avant la fin de leur période de validité.

Après séparation du méthanol, 10 mg d'échantillon sont prélevés à l'aide d'une micro-pipette et placés dans un vial de 1,5 mL. Le prélèvement est réalisé sans mélanger le glycérol présent dans le reste de phase alcool. La préparation des échantillons est ensuite réalisée automatiquement par le préparateur d'échantillons monté sur le chromatographe Agilent 7890A. 10  $\mu$ L de la solution de butanetriol ainsi que 8  $\mu$ L de la solution de tricaprène sont ajoutés à l'échantillon. 10  $\mu$ L de N-méthyl-N-triméthylsilyltrifluoroacétamide (MSTFA) sont ensuite ajoutés, puis l'échantillon est agité 5 minutes à 2400 rpm avant d'être laissé au repos pendant 30 minutes. 800  $\mu$ L de n-heptane sont ensuite ajoutés avant d'agiter la solution à nouveau pendant 30 secondes à 2400 rpm. La préparation peut ensuite être injectée dans la colonne.

Le MSTFA est un agent dérivatisant qui va transformer les mono, di et triglycérides en dérivés silylés plus volatils, ce qui améliore la séparation et la lecture du chromatogramme. La quantité de MSTFA à ajouter à l'échantillon peut varier en fonction des conditions opératoires dans lesquelles il a été obtenu. Ainsi un échantillon présentant une conversion faible, dont le taux en glycéride sera plus élevé nécessitera une quantité plus élevée de MSTFA pour parvenir à une dérivatisation de tous les glycérides présents.

### 3.3 Interprétation et exploitation des résultats chromatographiques

La chromatographie en phase gazeuse nous permet d'obtenir les compositions massiques en mono, di et triglycérides et en glycérol libre, le tout dans la phase grasse. La composition en ester est ensuite obtenue par différence, en supposant qu'il n'y a aucune trace de méthanol dans la phase grasse après évaporation. La détermination des compositions globales dans le mélange comprenant le méthanol repose sur des bilans de matières. Les calculs permettant de convertir les compositions massiques en phase grasse en compositions molaires dans le mélange sont données en annexe C.

Certaines expériences réalisées conduisent à des conversions tellement faibles que les triglycérides ne peuvent être quantifiés par chromatographie. On exploite alors les masses de méthanol évaporées lors de la séparation ainsi qu'un bilan en régime permanent sur le méthanol afin de déterminer la quantité de triglycérides consommée. Les détails de calcul sont donnés en annexe C.

### 3.4 Présentation d'un chromatogramme type et méthode d'intégration

Les chromatogrammes obtenus sont tous similaires à celui présenté en figure 3.11. On définit sur cette figure les différentes zones du chromatogramme où se situent les différentes espèces.

Les glycérides n'étant pas purs, les pics à intégrer sont multiples. Les zones à considérer sont, pour les monoglycérides la zone 12-14 minutes, pour les diglycérides la zone 21.5-24 minutes et pour les triglycérides la zone 28-31 minutes. Le standard de référence pour ces trois groupes, la tricaprène, apparaît à 19-20 minutes. Le glycérol est quantifié à l'aide du butanetriol. Ils apparaissent respectivement à 4.5 minutes et 3.5 minutes.

On peut en plus observer sur ce chromatogramme la présence des esters de stérol vers 27 minutes, ainsi que des esters formant le biodiesel vers 9 minutes. Les esters de stérol sont formés par estérification entre les acides gras et les stérols présents en faible quantité dans les huiles végétales. Ces espèces ne sont pas dosées directement, l'ester étant quantifié par différence avec le mono, di, triglycéride et le glycérol, sur la base d'une absence du méthanol.

Les pics intégrés sont observables sur la figure 3.11. On trouve 5 pics de triglycérides, 4 pics de diglycérides et 4 pics de monoglycérides. Chaque triglycéride conduisant à une di et une

### 3 - Procédure de séparation et d'analyse chromatographique des échantillons

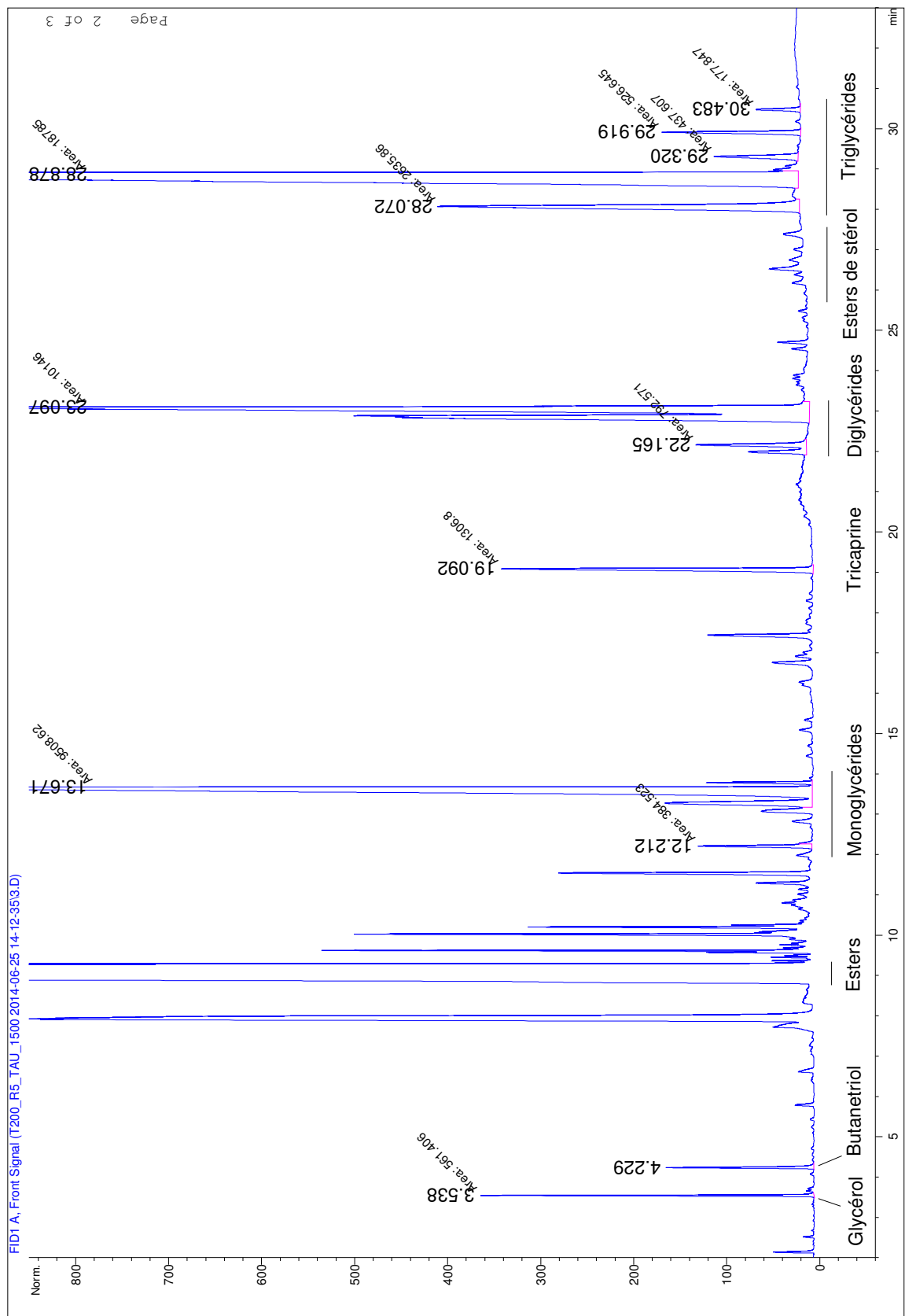


Figure 3.11 – Chromatogramme type obtenu lors de l'analyse d'un échantillon de la phase huile en sortie du pilote.

monoglycéride qui lui est propre, on doit s'attendre à obtenir 5 pics pour les diglycérides et 5 pics pour les monoglycérides. Cependant les pics sont sans doute trop rapprochés pour être distingués, ce qui laisse penser qu'il n'y en a que 4.

### 3.5 Analyse de l'huile utilisée dans la charge

La trioléine utilisée, fournie par l'IFPen, a été analysée afin de déterminer avec précision sa composition. La connaissance de cette composition s'avère cruciale dans la détermination des paramètres cinétiques qui sera effectuée par la suite. Le chromatogramme obtenu est donné en figure 3.12.

La quantification directe des triglycérides n'est pas possible, ce que l'on pouvait attendre étant donné que la méthode d'analyse n'est pas destinée à analyser des quantités élevées de triglycérides dans une huile. En revanche, on observe des traces de monoglycérides et de diglycérides. Ces composés sont quantifiables, et en supposant que le complément est uniquement constitué de triglycérides, on arrive à obtenir la composition de l'huile. Elle est donnée dans le tableau 3.7.

**Tableau 3.7** – Composition de l'huile de charge du pilote.

Espèce $i$	$w_i$ (% masse)
Triglycérides	98.5
Diglycérides	1.46
Monoglycérides	0.04

On remarque sur le chromatogramme une déformation du signal après le pic des diglycérides. Cette déformation sera retrouvée sur un certain nombre d'échantillons, principalement à faible conversion. On suppose qu'elle est due à la présence d'acides gras libres dans l'huile. En revanche, une titration à la potasse sur l'huile a établi que le titre en acide gras de l'huile n'était que de 0.15  $mg_{KOH}/g$ . La valeur sensible étant aux alentours de 0.5  $mg_{KOH}/g$ , ces acides gras sont supposés ne pas poser de problèmes.

### 3.6 Analyse de l'ester méthylique d'huile de colza utilisé pour le rinçage du pilote

Tout comme la trioléine a été analysée, l'ester servant au rinçage du pilote est passé au chromatographe afin d'en déterminer les teneurs en mono, di et triglycérides ainsi qu'en possible glycérol. L'ester utilisé nous a été fourni par l'IFPen. Il s'agit d'un ester méthylique d'huile de colza. Le chromatogramme est présenté en figure 3.13. La composition est donnée en tableau 3.8.

**Tableau 3.8** – Composition de l'ester méthylique d'huile de colza utilisé pour le rinçage du pilote.

Espèce $i$	$w_i$ (% masse)
Triglycérides	0.00
Diglycérides	0.11
Monoglycérides	0.78
Glycérol	0.00
Ester	99.11

L'ester est pur à 99.11%w/w. Cette composition sera utile lors de la simulation du régime transitoire par le modèle hétérogène. Elle permet en effet d'avoir la composition à l'intérieur des réacteurs à l'instant initial puisque leur rinçage est effectué à l'aide de cet ester.

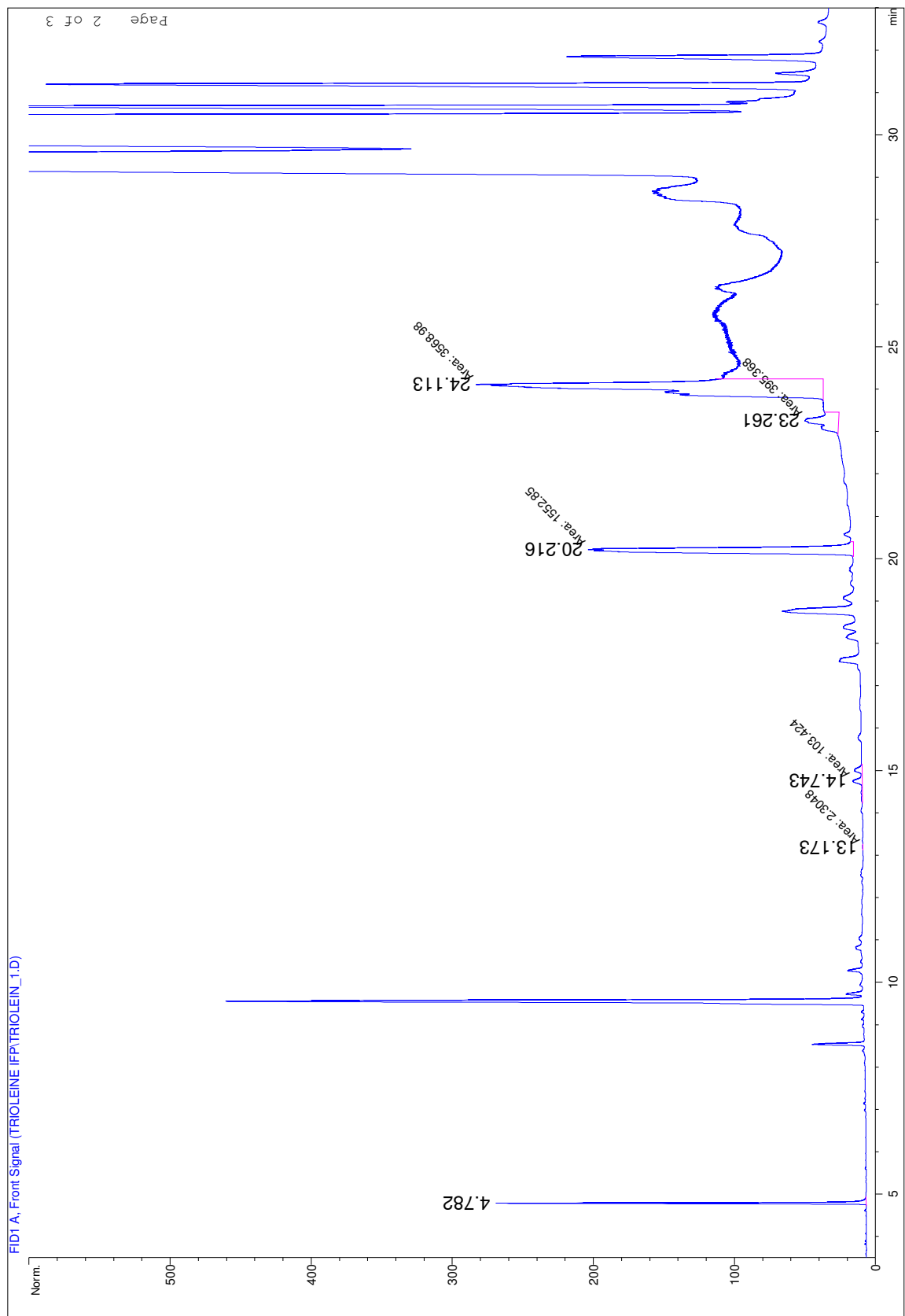


Figure 3.12 – Chromatogramme de l'huile utilisée en entrée du pilote.

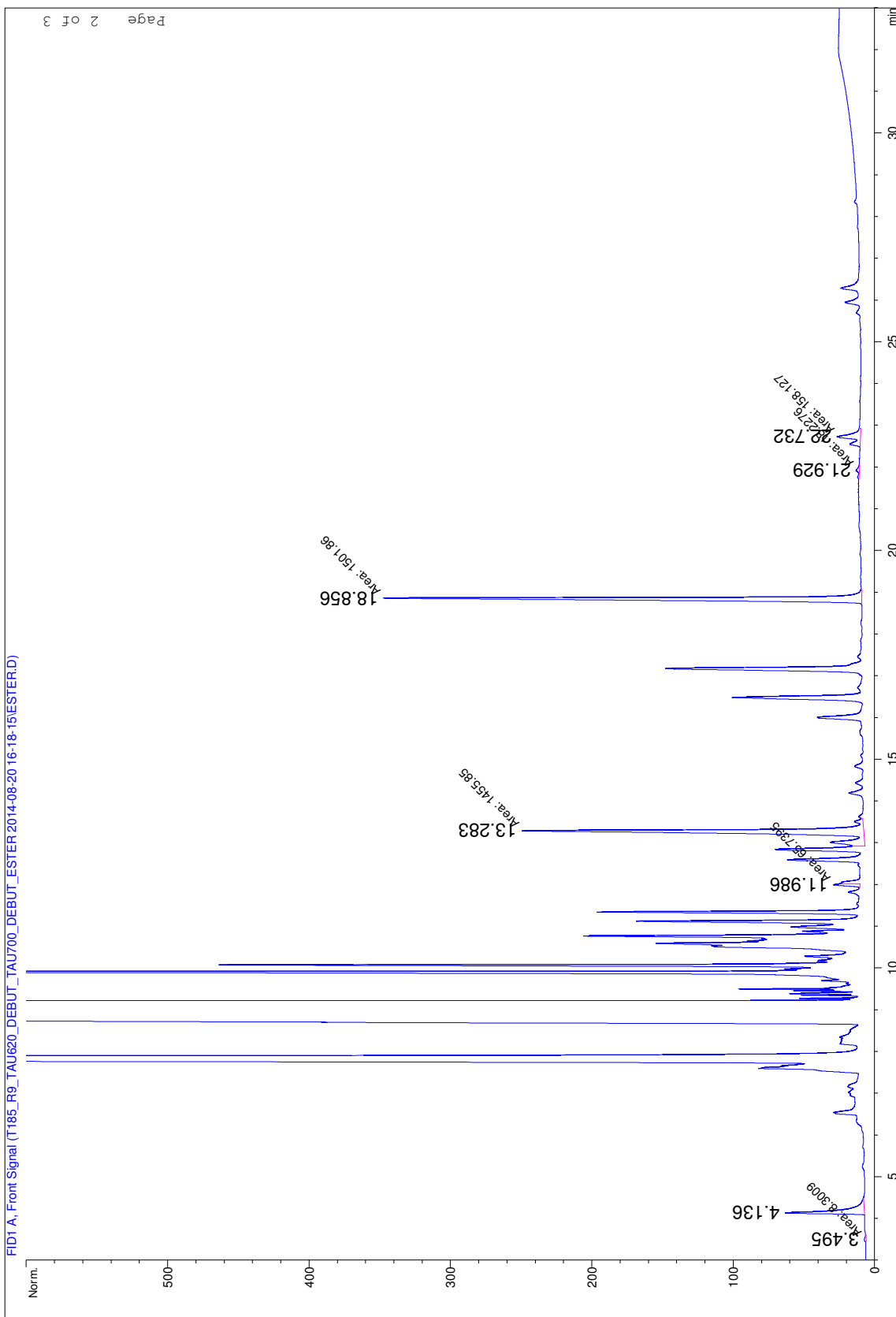


Figure 3.13 – Chromatogramme de l'ester méthylique d'huile de colza utilisé pour le rinçage du pilote.

## 4 Obtention du plan d'expérience

Un certain nombre de paramètres ont été étudiés afin d'en observer l'influence sur le comportement de la réaction, mais aussi pour évaluer les constantes cinétiques sur une gamme la plus large possible tout en restant dans les bornes que nous accorde le pilote et le système étudié. Ces expériences nous permettront de déterminer la cinétique de la réaction par optimisation sur les résultats expérimentaux en régime permanent, mais aussi les coefficients de diffusion moléculaire des espèces dans le système en utilisant les résultats en régime transitoire. Les paramètres retenus sont la température, le temps de passage sur le lit catalytique, le ratio molaire méthanol/trioléine d'entrée et la taille moyenne du catalyseur.

**La température** joue un rôle primordial dans toute réaction. Elle sera comprise entre 160 °C et 200 °C. Une température trop faible risquerait de provoquer la démixtion des phases grasse et alcool, entraînant une chute dans la conversion et une complexité accrue de la modélisation, mettant en œuvre un système liquide-liquide-solide. Une température trop élevée risquerait d'activer trop fortement les réactions parasites évoquées en chapitre 1. Les produits de ces réactions n'étant pas analysables au laboratoire, elles seront évitées et la température sera donc maintenue en dessous de la barre des 200 °C.

**Le temps de passage** est un paramètre crucial dans tout procédé industriel. Sa variation conduit généralement au même type de résultats avec une augmentation des conversions lorsque le temps de passage augmente. L'étude de ce paramètre visera à vérifier cette affirmation ainsi qu'à en observer les possibles autres influences. Les temps de passage seront ici pour la plupart relativement courts afin de ne pas atteindre l'équilibre thermodynamique et d'obtenir des points permettant la détermination des constantes cinétiques. Les valeurs maximales et minimales atteignables sont limitées par les débitmètres. Les bornes sont situées aux alentours de 700 s et 300 s. Pour un ratio molaire fixé ses valeurs maximales et minimales varient.

**Le ratio molaire** d'entrée entre le méthanol et l'huile,  $M$ , est un paramètre clé de la réaction de transestérification de la trioléine, aussi bien en catalyse homogène que hétérogène. La stœchiométrie de la réaction se situe à un ratio méthanol/trioléine de 3, seulement ce ratio semble dans tous les cas ne pas être adapté de part les limitations du système. On cherche donc à déterminer les conversions atteignables à faible ratio et observer l'évolution et l'apparition de la limite supérieure de conversion lors de l'augmentation de ce paramètre. Ce ratio joue un rôle dans la cinétique de réaction en augmentant la concentration en méthanol, mais également dans la thermodynamique des phases en favorisant la mixité des deux phases alcool et grasse. De plus son augmentation va également diminuer la viscosité du fluide en diluant la phase grasse dans le méthanol, moins visqueux. Il faut bien faire attention au fait que l'huile introduite dans le pilote n'est pas constituée de trioléine uniquement, mais possède des traces de mono et diglycérides. Ainsi le ratio d'alimentation  $M$  ne correspond pas exactement au ratio molaire méthanol/trioléine.

Enfin le dernier paramètre, **la taille moyenne du catalyseur**, nous permettra d'observer si les limitations diffusionnelles suspectées sont effectivement présentes. On s'attend en effet à ce que l'augmentation de cette taille moyenne provoque une chute de conversion par limitation à la diffusion. La taille des molécules de glycérides peut poser problème quant à la diffusion à l'intérieur du catalyseur. De plus la formation de glycérol, espèce très visqueuse, à l'intérieur des pores de catalyseur limiterait l'accès au méthanol et aux autres espèces réactives, entraînant une chute d'activité. La troisième réaction du schéma réactionnel est généralement soupçonnée d'être la réaction la plus limitante thermiquement, alors que la première semble limiter la conversion par voie catalytique, comme évoqué au chapitre 1. Ces expériences nous permettront de déterminer quelle réaction est effectivement limitante, et de voir quelle type de limitation est

observée (thermodynamique, cinétique ou physique).

La majorité des expériences sont effectuées à un diamètre de catalyseur de 375  $\mu\text{m}$ . Ce choix est effectué afin de se situer en régime chimique pour déterminer la cinétique. Une étude précédente, menée sur ce catalyseur et présentée en chapitre 1 confirme le fonctionnement en régime chimique du système dans le cas de l'utilisation de tels diamètres. Des vérifications a posteriori seront effectuées à l'aide des modèles mathématiques développés afin de confirmer cette hypothèse.

Le plan d'expérience retenu est donné dans le tableau 3.9.

**Tableau 3.9** – Plan d'expérience

Référence	$\tau$ (s)	M	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	taille de cata. ( $\mu\text{m}$ )	Réacteurs
Th1	1200	6	160	-	R1
Th2	720	12	180	-	R1
Th3	720	12	200	-	R1
1	3075	27.6	180	355-400	R1+R2
2	1260	18.4	180	355-400	R1+R2
3	1130	23	180	355-400	R1+R2
4	1025	27.6	140	355-400	R1+R2
5	1025	27.6	160	355-400	R1+R2
6	1025	27.6	180	355-400	R1+R2
7	1025	27.6	200	355-400	R1+R2
8	1025	27.6	180	355-400	R1
9	790	2	200	355-400	R1
10	740	20	200	355-400	R1
11	740	9	185	355-400	R1
12	790	2	185	355-400	R1
13	750	3	185	355-400	R1
14	740	20	185	355-400	R1
15	2160	4	200	355-400	R1
16	840	5	200	355-400	R1
17	2640	5	200	355-400	R1
R1	740	13	185	355-400	R1
R2	740	4	185	355-400	R1
T1	740	9	170	355-400	R1
T2	740	9	200	355-400	R1
Tau1	1200	5	200	355-400	R1
Tau2	1800	5	200	355-400	R1
dp1	740	9	185	200-355	R1
dp2	740	9	185	560-630	R1
dp3	740	9	185	800-900	R1
Retour11	620	9	185	355-400	R1
RetourT2	620	9	185	355-400	R1

Un certain nombre de ces expériences (expériences 9-17) ont été sélectionnées par un programme développé au LRGP [57], visant à minimiser le nombre d'expérience tout en maximisant leur pertinence vis-à-vis de l'obtention des constantes cinétiques. Ainsi ces expériences sont obtenues à partir des constantes cinétiques initialement fournies par l'IFPen et d'un modèle pseudo-homogène intégré au programme. Un algorithme permet alors d'obtenir des expériences



optimales, qui une fois réalisées permettront d'obtenir des constantes cinétiques présentant un minimum d'incertitude.

Les expériences 1 à 8 ont été réalisées avant l'obtention de ce plan d'expérience afin d'affiner au préalable les constantes cinétiques fournies par l'*IFPen* et de vérifier leur pertinence par rapport au pilote du LRPG. Cette initialisation est de plus nécessaire à l'établissement du plan d'expérience à l'aide du programme utilisé.

Les expériences Th1 à Th2 visent à déterminer l'activité thermique des parois du pilote. Comme annoncé précédemment, le chauffage homogène du four, qui évite l'apparition de points chauds, laisse présager la faible activité thermique, mais cela reste à prouver grâce à ces trois expériences, effectuées à différentes températures.

Les expériences R1, R2, T1, T2, Tau1 et Tau,2 viennent compléter d'autres expériences du plan obtenu par le logiciel, afin de tracer des profils d'au moins trois points expérimentaux de compositions en fonction des différents paramètres température, ratio molaire et temps de passage.

Les points dp1 à dp3 visent à déterminer l'impact du diamètre du catalyseur et à évaluer la présence de limitations à la diffusion dans le catalyseur. On cherche également avec ces trois points à valider l'absence de ces limitations pour les faibles diamètres, ce qui constitue une hypothèse importante du modèle pseudo-homogène servant à l'obtention des cinétiques et qui sera décrit dans le chapitre suivant.

Les deux derniers points enfin viennent apporter une évaluation des erreurs expérimentales. On reproduit en effet deux expériences (la T1 et T2) afin de vérifier la stabilité du pilote et de quantifier les erreurs possibles lors de la manipulation et de l'analyse chromatographique.

Le balayage de tous ces paramètres nous permettra d'observer les influences directes sur les résultats comme la conversion en trioléine et en glycérol lié ou le rendement en ester, de déterminer les constantes de plusieurs modèles de cinétiques ainsi que les coefficients de diffusions des espèces présentes.

Ce plan d'expérience ne nous permet pas de déterminer l'influence du transfert de matière externe. En effet, la détermination d'expériences permettant d'en observer l'influence a été envisagée, cependant il est alors nécessaire de découpler les différents paramètres. Ainsi pour observer l'influence du transfert de matière externe, le paramètre principal à modifier est la vitesse du fluide. Cependant, afin de comparer efficacement les résultats, il est nécessaire que lorsque cette vitesse est modifiée, le temps de passage et la masse de catalyseur soient conservés. En passant d'un réacteur à deux, on peut conserver le temps de passage global en multipliant la vitesse du fluide par deux. Cependant la masse de catalyseur utilisée est elle aussi multipliée par deux. Une solution est de remplacer une partie du catalyseur par du SiC dans les réacteurs afin de conserver le volume global de réacteur mais de réduire la masse de catalyseur en créant un mélange homogène entre SiC et catalyseur. Cependant, la mise en pratique ne s'est pas avérée possible, le placement homogène du catalyseur et du SiC dans le réacteur n'étant pas possible de par la taille du réacteur.

## 5 Conclusion

Une installation pilote a été développée au LRGP dans le but d'évaluer rapidement et facilement les limitations principales d'un système réactionnel liquide/solide. L'exemple sur lequel est basé ce travail est la réaction de transestérification en catalyse hétérogène de la trioléine par le méthanol sur un catalyseur  $ZnAl_2O_4$ . De nombreux paramètres peuvent être modifiés aussi bien dans le but de déterminer les cinétiques de la réaction mais aussi pour déterminer quels sont les phénomènes limitants dans cette réaction afin d'optimiser le procédé. La détermination

de la cinétique passe par une étape de quantification des résultats. Ces mesures des teneurs en mono, di et triglycérides de la phase grasse ainsi que du glycérol libre ont été effectuées par une méthode chromatographique en phase gaz inspirée des normes européennes EN 14105 [2, 3]. Il a fallu au préalable séparer les phases alcool et grasse, séparation effectuée à l'aide d'un évaporateur TurboVap LV, moins contraignant qu'un évaporateur rotatif. Les calculs nécessaires à l'obtention des compositions globales à partir des résultats de chromatographie ont été obtenus via un certain nombre de calculs liés aux bilans de matière sur les phases. Un plan d'expérience a été retenu. Obtenu en partie à partir d'un algorithme d'optimisation d'expériences réalisé au laboratoire [57] et visant à observer l'influence de différents paramètres comme la température, le ratio molaire d'entrée entre méthanol et trioléine, le temps de passage dans les réacteurs ainsi que la taille moyenne du catalyseur, ce plan d'expériences de 28 manipulations couvre un large domaine de paramètres. Il nous permettra de régresser les constantes cinétiques de la réaction de transestérification de la trioléine par le méthanol ainsi que les coefficients de diffusion des espèces, conduisant à une identification des phénomènes limitant ce système.

---

---

# CHAPITRE 4

---

## MODÉLISATION

L'étape de modélisation s'avère cruciale dans l'évaluation des cinétiques et la compréhension du fonctionnement d'une réaction et d'un procédé dans son ensemble. Regroupant les phénomènes de transfert de matière, de cinétique et de thermodynamique, les modèles développés ici vont être présentés de manière détaillée. Différents modèles de réacteurs ont été développés afin de procéder aux différents ajustements des paramètres des modèles cinétiques à partir des données expérimentales : un modèle pseudo-homogène considérant une phase liquide unique sans limitations au transfert de matière nous permettra de déterminer les constantes cinétiques et thermodynamiques du système, et un modèle hétérogène en régime transitoire prenant en compte la dispersion axiale, la diffusion dans le catalyseur où a lieu la réaction ainsi que le transfert entre la phase liquide unique et la phase solide, nous permettra de déterminer les coefficients de diffusion moléculaire des espèces dans le mélange pour le catalyseur considéré. Ce deuxième modèle permettra de plus de modéliser des réacteurs dans des configurations industrielles, avec un catalyseur de taille élevée, afin d'évaluer les performances en fonction de divers paramètres comme le ratio entre méthanol et trioléine en entrée, la température, le temps de passage. Un modèle thermodynamique d'équilibre liquide-liquide-vapeur est également mis en place afin de modéliser la séparation des espèces dans les étapes correspondantes sur le procédé ainsi que pour calculer les coefficients d'activités pour une prise en compte de la non idéalité dans les cinétiques. L'algorithme  $\varphi - \varphi$  de résolution d'équilibres de phases est basé sur les équations de Peng et Robinson ou de Soave, Redlich et Kwong avec une règle de mélange de Wong-Sandler et un calcul d'activité par la méthode UNIFAC-LLE. Ces trois modèles sont des modèles « locaux » qui, une fois combinés nous permettent de simuler l'intégralité du procédé avec autant d'étapes de réaction et de séparation que désirées.

Dans ce chapitre les modèles seront présentés et leurs équations seront données en détails. Les modèles de réacteurs seront évoqués en premier, avec pour commencer le modèle pseudo-homogène et ensuite le modèle hétérogène. On présentera ensuite la modélisation du pilote expérimental, prenant en compte la tuyauterie et le mélangeur afin de simuler la phase transitoire. Le modèle thermodynamique sera ensuite présenté avec l'algorithme de résolution. Enfin la mise en place de la simulation du procédé global par combinaison des différents modèles sera présentée.

## 1 Modélisation des réacteurs

Le choix d'un modèle de réacteur dépend en grande partie de la réaction et du réacteur que l'on désire simuler. La compréhension des phénomènes régissant un type de réacteur ainsi qu'une réaction particulière est absolument nécessaire pour la mise en place d'un modèle efficace. Ce travail s'oriente en deux parties, qui mettront en avant deux modèles de réacteurs différents, dédiés à deux utilisations différentes, et intervenant à des étapes différentes du travail réalisé.

Dans un premier temps on s'attachera au modèle pseudo-homogène, ne prenant pas en compte les limitations au transfert de matière, dont la principale utilité sera de déterminer les cinétiques des réactions de transestérification de la trioléine à partir des résultats expérimentaux obtenus en régime chimique, sans limitations de transfert. On obtiendra également les constantes d'équilibre thermodynamique de ces réactions. Ce modèle pseudo-homogène est extrêmement rapide en terme de résolution numérique. Le modèle hétérogène sera ensuite présenté. Plus fidèle à la réalité en termes de phénomènes physiques, mais plus lent en terme de résolution numérique, il est développé en régime transitoire et prend en compte la dispersion axiale, la diffusion interne au catalyseur ainsi que le transfert entre phase liquide et solide. Il permettra de déterminer les coefficients de diffusion moléculaire des espèces, toujours à partir des résultats expérimentaux grâce au régime transitoire. On sait effectivement que la réaction de transestérification de la trioléine est soumise à des limitations. C'est un système de réactions réversibles prenant place dans un catalyseur hétérogène. On peut donc se trouver face à des limitations cinétiques, thermodynamiques ou encore diffusionnelles. La détermination de ces différents paramètres nous permettra de déterminer quelles sont les limitations les plus importantes en fonction des conditions opératoires.

Les deux modèles développés peuvent prendre en compte différentes géométries. Il est en effet possible de simuler l'unité pilote développée au LRGP, celle développée à l'IFP en amont de cette thèse, qui ont toutes les deux été présentées en chapitre 3, ou d'une unité typique représentant le procédé *Esterfip-H*. Les dimensions sont données dans le tableau 4.1.

**Tableau 4.1** – Dimension des différentes configurations considérées dans les modèles développés

	LRGP	IFP	Esterfip-H
Longueur du lit catalytique L (m)	$210 \times 10^{-3}$	$120 \times 10^{-3}$	16
Diamètre du réacteur $d_t$ (m)	$6 \times 10^{-3}$	$15 \times 10^{-3}$	2
Taille caractéristique du catalyseur $d_p$ (m)	$0.2 - 0.9 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-3}$

### 1.1 Modèle pseudo-homogène

Le premier modèle développé est le modèle pseudo-homogène, isotherme et isobare. On suppose le modèle isotherme en vue de la faible exothermicité observée dans la littérature et par retour d'expérience sur le procédé *Esterfip-H* pour les trois réactions considérées de transestérification de la trioléine. On suppose le modèle comme étant isobare devant la nature liquide/solide, et donc incompressible, du problème à traiter. Les pertes de charge sont négligées, mais seront tout de même calculées par la relation d'Ergun afin de vérifier la validité de cette hypothèse à tout moment.

### 1.1.1 Description du modèle et mise en équation

Le modèle pseudo-homogène développé ici repose sur les hypothèses suivantes :

- réacteur à écoulement piston sans dispersion axiale,
- régime permanent,
- réacteur isotherme et isobare,
- phase liquide idéale incompressible,

Ces deux dernières hypothèses conduisent à une vitesse de fluide constante et indépendante de la position  $z$  dans le tube. Le système est schématisé en figure 4.1.

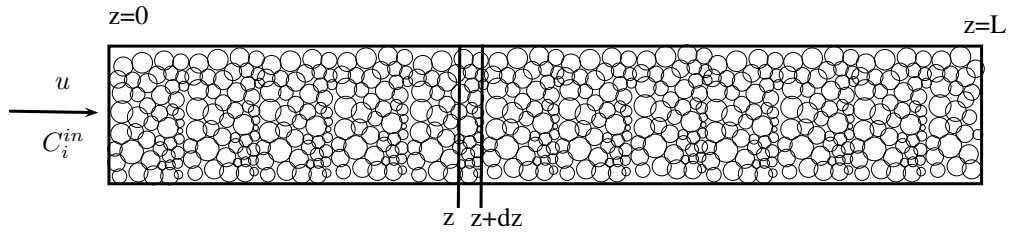


Figure 4.1 – Schéma de réacteur catalytique à lit fixe.

L'équation régissant ce modèle est basée sur un bilan de matière en une espèce  $i$  en régime permanent sur un élément de volume de longueur  $dz$  et de section  $\Omega_R$  du réacteur [87] :

$$\frac{duC_i}{dz} = \sum_i \nu_{ij} \eta r_{V,j} \quad (4.1)$$

avec  $\nu_{ij}$  le coefficient stœchiométrique de l'espèce  $i$  (positif pour un produit, négatif pour un réactif) dans la réaction  $j$ ,  $r_{V,j}$  la vitesse de réaction  $j$  rapportée au volume du lit,  $\eta$  le facteur d'efficacité du catalyseur et  $u$  la vitesse en fût vide.

Les conditions initiales de ce modèle sont les suivantes :

$$z = 0 \quad C_i = C_i^{\text{in}} \quad (4.2)$$

avec  $C_i^{\text{in}}$  les concentrations d'entrée du système, qui varient en fonction des conditions opératoires.

L'évolution de la pression dans le réacteur, calculée afin de vérifier l'hypothèse du réacteur isobare, est estimée par la relation d'Ergun :

$$\frac{dP}{dz} = - \frac{150\mu_f(1-\varepsilon_l)^2 u}{\varepsilon_l^3 d_p^2} - \frac{1.75(1-\varepsilon_l)\rho_f u^2}{\varepsilon_l^3 d_p} \quad (4.3)$$

avec  $\mu_f$  la viscosité dynamique du fluide,  $\rho_f$  sa masse volumique et  $\varepsilon_l$  la fraction de vide du lit catalytique.

Dans le cas d'un catalyseur de faible diamètre, le facteur d'efficacité sera considéré égal à l'unité, négligeant ainsi les limitations au transfert de matière.

## 1.2 Modèle hétérogène

Le modèle hétérogène est introduit dans le but de simuler de façon plus précise l'évolution des concentrations en sortie du pilote au cours du temps, en prenant en compte les phénomènes de diffusion et de transfert de matière externe. Afin de décrire conformément la dynamique de

l'unité pilote du LRGP, le modèle hétérogène a dû être agrémenté d'une simulation de mélangeurs et de la tuyauterie, qui induisent un retard et une dispersion non négligeables. La discrétisation des équations par la méthode des volumes finis sera abordée et l'algorithme de résolution utilisé sous Matlab sera présenté.

### 1.2.1 Description du modèle et des équations mises en place

On considère un réacteur catalytique à lit fixe représenté en figure 4.1.

Les hypothèses du modèle utilisé sont les suivantes :

- réacteur isotherme et isobare,
- écoulement piston avec dispersion axiale pour le liquide avec prise en compte des transferts interne et externe de matière,
- dispersion radiale négligée.
- phase liquide idéale,

À nouveau, les hypothèses d'isobaricité, ainsi que celle d'une phase liquide idéale induisent une vitesse de fluide constante et indépendante de la position dans le tube.

L'hypothèse du réacteur isobare sera vérifiée au cours des calculs par une évaluation des pertes de charges le long du réacteur à l'aide de la relation d'Ergun en équation 4.3. Pour la phase solide catalytique, on se base sur l'hypothèse de particules de catalyseur uniformes, sphériques, et isothermes. De plus, à chaque volume discrétisé du liquide on associe une particule solide, uniformément entourée par le fluide aux conditions de ce volume.

#### Phase liquide :

On effectue un bilan en phase liquide sur le composé  $i$  sur un élément de volume de réacteur  $dV_R$  situé entre  $z$  et  $z + dz$  représenté en figure 4.1. On obtient alors l'équation de dispersion suivante :

$$\left( vC_i^f - D_{A,i} \frac{\partial C_i^f}{\partial z} \right) \Big|_z \varepsilon_l \Omega_R = \left( vC_i^f - D_{A,i} \frac{\partial C_i^f}{\partial z} \right) \Big|_{z+dz} \varepsilon_l \Omega_R + k_{l,i} a_s (C_i^f - C_{i,r_p}^s) dV_R + \frac{\partial C_i^f}{\partial t} dV_L \quad (4.4)$$

$a_s$  désigne l'aire interfaciale du catalyseur, égale à  $\frac{6(1-\varepsilon_l)}{d_p}$  dans le cas d'un catalyseur sphérique,  $dV_L = (\varepsilon_l + (1-\varepsilon_l)\varepsilon_p)dV_R$  le volume de liquide,  $\varepsilon_l$  et  $\varepsilon_p$  les porosités du lit et du catalyseur respectivement,  $\Omega_R$  la section de réacteur,  $v = u/\varepsilon_l$  la vitesse interstitielle,  $k_{l,i}$  le coefficient de transfert de matière liquide/solide de l'espèce  $i$ ,  $D_{A,i}$  la dispersion axiale,  $C_{i,r_p}^s$  la concentration en espèce  $i$  la surface du solide et  $C_i^f$  la concentration en espèce  $i$  dans le fluide.

Le calcul de  $\varepsilon_l$  se fait à l'aide de la corrélation de Dixon [28] :

$$\varepsilon_l = 0.4 + 0.05 \frac{d_p}{D_t} + 0.412 \left( \frac{d_p}{D_t} \right)^2 \quad (4.5)$$

avec  $D_t$  le diamètre du tube et  $d_p$  le diamètre du catalyseur.

Cette équation est accompagnée de deux conditions aux limites pour chaque espèce. À ces conditions aux limites, il faut ajouter le fait que le fluide n'est pas en contact avec le catalyseur à l'entrée et en sortie du réacteur. Le terme  $k_{l,i} a_s (C_i^f - C_{i,r_p}^s) dV_R$  est donc supprimé de l'équation

4.4 en  $z = 0$  et  $z = L$ . Pour  $z = 0$  on a pour chaque espèce  $i$  :

$$uC_{in,i}^f = uC_i^f - D_{A\epsilon l} \left. \frac{\partial C_i^f}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (4.6)$$

Pour  $z = L$  on a la condition de Neumann :

$$\left. \frac{\partial C_i^f}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (4.7)$$

Les conditions initiales à  $t = 0$  sont basées sur la composition de la solution de rinçage utilisée, qui remplit intégralement le réacteur :

$$C_i^f(z, t = 0) = C_i^0 \quad \forall z \quad (4.8)$$

avec  $C_i^0$  la concentration initiale en espèce  $i$  définie par :

$$C_i^0 = \frac{F_i^0}{Q_0} \quad (4.9)$$

avec  $Q_0$  le débit volumique dans le réacteur à  $t=0$  et  $F_i^0$  le débit molaire en espèce  $i$  dans le réacteur à  $t=0$  défini par :

$$F_i^0 = \frac{Q_{m,tot} w_i^0}{M_{mol,i}} \quad (4.10)$$

avec  $Q_{m,tot}$  le débit massique total dans le réacteur à  $t=0$  et  $w_i^0$  la composition massique initiale en espèce  $i$ .

### Phase solide :

On considère le grain de catalyseur sphérique illustré en figure 4.2.

On considère qu'en tout point du réacteur existe un de ces grains de catalyseur, parfaitement sphérique entouré uniformément par la phase liquide présente en ce point aux conditions  $C_i^f$ . On effectue un bilan sur l'espèce  $i$  dans un élément de volume de catalyseur  $dV$  compris entre  $r$  et  $r - dr$  :

$$-D_{\text{eff},i} \left( S \frac{\partial C_i^s}{\partial r} \right) \Big|_r + \sum_j \nu_{ij} r_j \rho_{\text{cata}} dV = -D_{\text{eff},i} \left( S \frac{\partial C_i^s}{\partial r} \right) \Big|_{r-dr} + \epsilon_p \frac{\partial C_i^s}{\partial t} dV \quad (4.11)$$

$D_{\text{eff},i}$  désigne la diffusivité effective de l'espèce  $i$  dans le catalyseur,  $\nu_{i,j}$  le coefficient stœchiométrique de l'espèce  $i$  dans la réaction  $j$ ,  $r_j$  la vitesse de la réaction  $j$  rapportée à la masse de catalyseur,  $\rho_{\text{cata}}$  la masse volumique apparente du catalyseur,  $C_i^s$  la concentration en espèce  $i$  dans le solide et  $\epsilon_p$  la porosité interne du catalyseur.

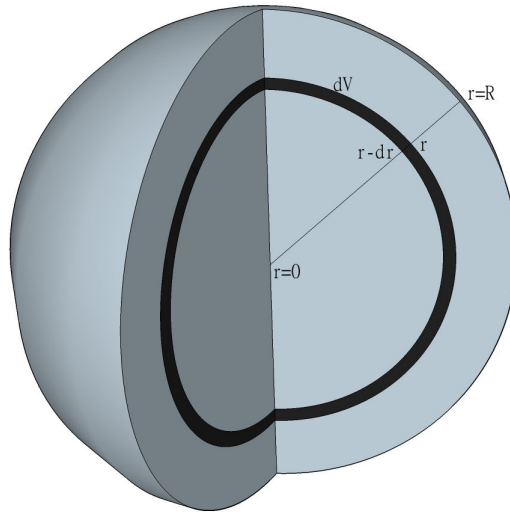
La diffusivité effective est évaluée par la relation suivante :

$$D_{\text{eff},i} = \frac{D_{m,i} \epsilon_p}{\tau_p} \quad (4.12)$$

avec  $D_{m,i}$  la diffusivité moléculaire de l'espèce  $i$  dans le mélange et  $\tau_p$  la tortuosité du catalyseur.

Cette équation est accompagnée de deux conditions aux limites pour chaque espèce  $i$ . Au





**Figure 4.2** – Grain de catalyseur.

centre du catalyseur, en  $r = 0$  on a :

$$\left. \frac{dC_i^s}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad (4.13)$$

et à sa surface, en  $r = r_p$  on a :

$$D_{\text{eff},i} \left. \frac{\partial C_i^s}{\partial r} \right|_{r=r_p} = k_{l,i} (C_i^s - C_{i,r_p}^f) \quad (4.14)$$

Les conditions initiales à  $t = 0$  sont, comme pour le liquide, basées sur la composition de la solution de rinçage, qui remplit intégralement le grain de catalyseur :

$$C_i^s(r, t = 0) = C_i^0 \quad \forall r \quad (4.15)$$

Les équations présentées ici vont maintenant être discrétisées par la méthode des volumes finis afin d'implémenter une résolution sous Matlab.

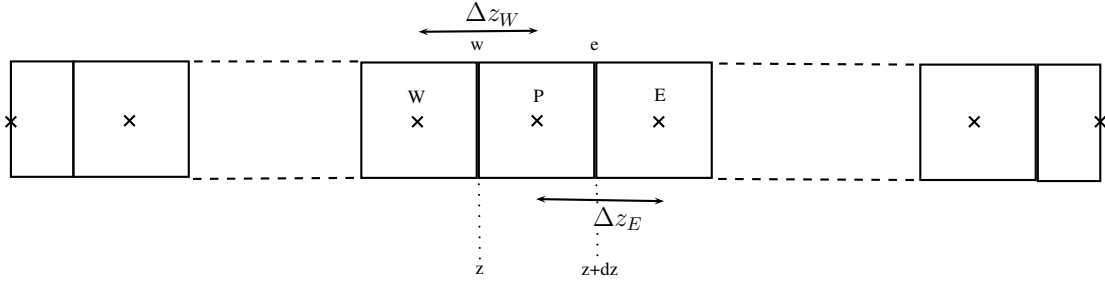
### 1.2.2 Discrétisation des équations par la méthode des volumes finis

La mise en place de la discrétisation des équations 4.4 et 4.11 ainsi que des conditions initiales et conditions aux limites est développée ici. On présente les schémas de discrétisation implicites nécessaires à l'établissement des équations.

#### Phase liquide :

Le schéma de discrétisation est donné en figure 4.3. Le tube est découpé en  $nbz$  volumes. Les deux volumes d'entrée et de sortie sont en réalité des demis volumes qui ne sont pas en contact avec le catalyseur. La distance entre le centre de chacune de ces sections n'est pas nécessairement constante, conduisant le pas de distance  $\Delta z$  à ne pas être constant. On note alors le pas en amont du bloc P, entre P et W,  $\Delta z_W$  et celui en aval, entre P et E  $\Delta z_E$ . Ces pas variables peuvent permettre de porter une plus grande attention à la simulation d'une section du réacteur en particulier, par exemple si on sait que certains phénomènes y sont fortement accentués. On note la concentration

en chaque point P, W et E,  $C_P^f$ ,  $C_W^f$  et  $C_E^f$  respectivement dans le fluide et  $C_P^s$  à la surface du solide au point P.



**Figure 4.3** – Schéma de discrétisation de la phase fluide pour la méthode des volumes finis.

La discrétisation s'effectue selon un schéma upwind du premier ordre. Cette discrétisation du premier ordre a pour avantage de ne pas introduire d'oscillations dans les solutions, mais peut provoquer une dispersion numérique, à cause de l'approximation sur le terme convectif, dont le coefficient est le suivant [68] :

$$D_{\text{num}} = \frac{u\Delta z}{2} \quad (4.16)$$

Cette dispersion numérique prend généralement place lorsque la dispersion n'est pas en alignement avec le maillage, ce qui ne pose pas beaucoup de problème dans le cas d'un schéma à une dimension. Elle peut être bénéfique dans le cas de Péclet de cellules relativement élevés, en corrigeant les erreurs numériques. L'utilisation d'un schéma Cell-centered permettrait de palier à ce problème de diffusion numérique, mais nécessite une discrétisation très fine du système puisqu'elle provoque des oscillations lorsque le nombre de Péclet de cellule  $Pe_c = \frac{u\Delta z}{D_m}$  est supérieur à 2. Cette condition entraîne une conséquente augmentation du temps de calcul à cause de la discrétisation spatiale nécessaire.

Les différentielles présentes sont discrétisées comme suit :

$$\frac{\partial C_i^f}{\partial t} \Rightarrow \frac{C_P(t + \Delta t) - C_P(t)}{\Delta t} \quad (4.17)$$

$$vC_i^f \Big|_z = vC_W(t + \Delta t) = vC_W(t + \Delta t) \quad (4.18)$$

$$D_A \frac{\partial C_i^f}{\partial z} \Big|_z \Rightarrow D_A \frac{C_P(t + \Delta t) - C_W(t + \Delta t)}{\Delta z_W} \quad (4.19)$$

$$vC_i^f \Big|_{z+dz} = vC_E(t + \Delta t) = vC_P(t + \Delta t) \quad (4.20)$$

$$D_A \frac{\partial C_i^f}{\partial z} \Big|_{z+dz} \Rightarrow D_A \frac{C_E(t + \Delta t) - C_P(t + \Delta t)}{\Delta z_E} \quad (4.21)$$

Une fois l'équation 4.4 discrétisée de manière implicite en suivant la méthode des volumes

finis à l'aide des équations 4.17, 4.18, 4.19, 4.20 et 4.21, on obtient :

$$\begin{aligned}
 C_W^f(t + \Delta t) + a_w \left[ C_W^f(t + \Delta t) - C_P^f(t + \Delta t) \right] = & C_P^f(t + \Delta t) + a_e \left[ C_P^f(t + \Delta t) \right. \\
 & \left. - C_E^f(t + \Delta t) \right] \\
 & + b(C_P^f(t + \Delta t) - C_P^s(t)) \\
 & + c(C_P^f(t + \Delta t) - C_P^f(t))
 \end{aligned} \tag{4.22}$$

avec :

$$\begin{aligned}
 a_e &= \frac{D_a \varepsilon_l}{u \Delta z_E} \\
 a_w &= \frac{D_a \varepsilon_l}{u \Delta z_W} \\
 b &= \frac{(\Delta z_W / 2 + \Delta z_E / 2) k_l a_s}{u} \\
 c &= \frac{(\varepsilon_l + (1 - \varepsilon_l) \varepsilon_p) (\Delta z_W / 2 + \Delta z_E / 2)}{u \Delta t}
 \end{aligned}$$

L'indice  $i$  désignant l'espèce est volontairement omis par soucis de clarté. L'équation 4.22 se réarrange comme suit :

$$\begin{aligned}
 C_P^f(t) = \left( \frac{-a_e}{c} \right) C_E^f(t + \Delta t) + \left( \frac{1 + a_e + a_w + b + c}{c} \right) C_P^f(t + \Delta t) \\
 - \left( \frac{1 + a_w}{c} \right) C_W^f(t + \Delta t) - \left( \frac{b}{c} \right) C_P^s(t)
 \end{aligned} \tag{4.23}$$

Pour les conditions aux limites, en substituant les équations 4.6 et 4.7 dans l'équation 4.4, en considérant sur ces premiers et derniers volumes qu'il n'y a pas de contact avec le solide ( $b=0$ ) et en prenant en compte le demi volume utilisé pour chaque extrémité, on obtient après discrétisation pour  $z = 0$  :

$$C_P^f(t) = \left( \frac{-2a_e}{c} \right) C_E^f(t + \Delta t) + \left( \frac{2 + 2a_e + c}{c} \right) C_P^f(t + \Delta t) - \left( \frac{2}{c} \right) C_{in}^f \tag{4.24}$$

et pour  $z = L$  :

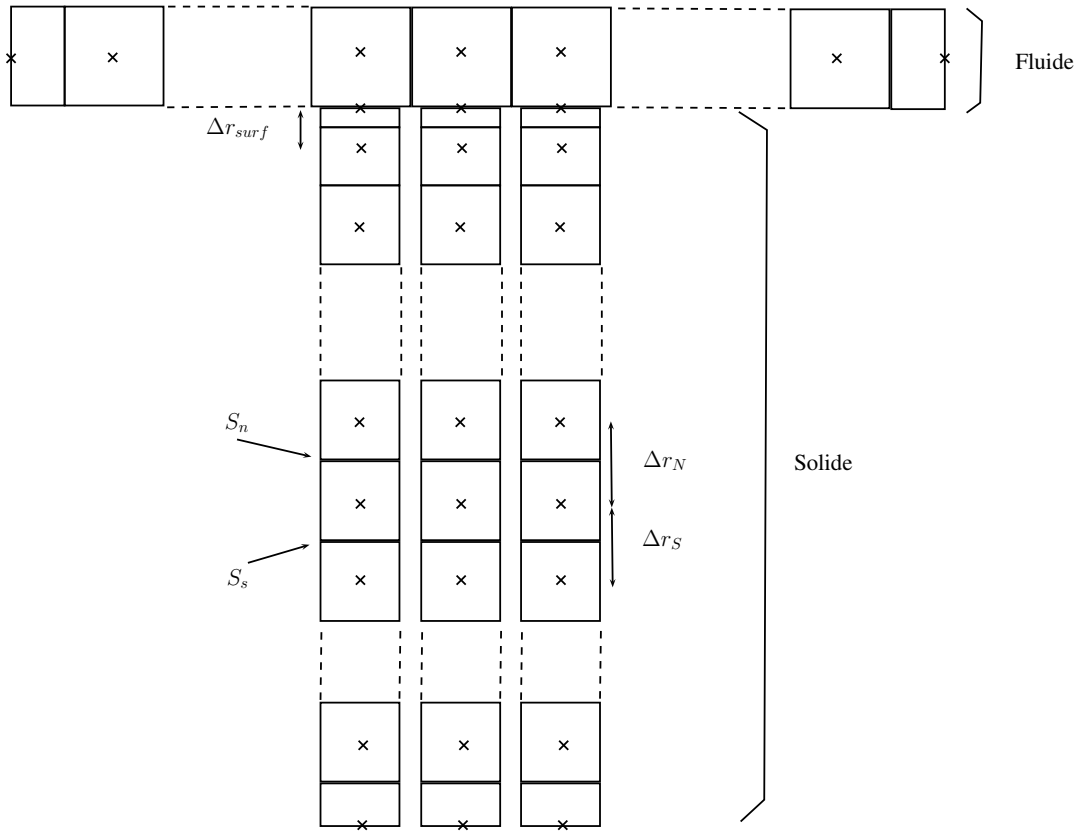
$$C_P^f(t) = \left( \frac{2 + 2a_w + c}{c} \right) C_P^f(t + \Delta t) - \left( \frac{2 + 2a_w}{c} \right) C_W^f(t + \Delta t) \tag{4.25}$$

Le paragraphe suivant aborde la discrétisation implicite des équations régissant la phase solide.

### Phase solide :

Le schéma de discrétisation est donné en figure 4.4. Pour chaque volume de fluide, on associe une série de volumes représentant une particule de solide. Seuls les points en entrée sont en contact avec la phase fluide, au travers d'une couche limite représentée par un demi volume. Le point au centre du grain n'est représenté que par un demi volume lui aussi, en raison de la symétrie en ce point du modèle sphérique de particule considéré. Ces particules solides sont supposées isolées les unes des autres (horizontalement sur le schéma de la figure 4.4). Le

phénomène de transport de matière n'a donc lieu que dans une direction seulement,  $r$  (direction horizontale sur le schéma en figure 4.4).



**Figure 4.4** – Schéma de discrétisation du lit catalytique pour la méthode des volumes finis.

La discrétisation s'effectue sur des intervalles constants en terme de rayon. Les volumes de contrôle sont donc différents en fonction du point considéré. On les calcule comme suit, à partir de  $r = 0$ , le centre du catalyseur :

$$\Delta V_P = \frac{4\pi}{3} ((r + \Delta r_N/2)^3 - (r - \Delta r_S/2)^3) \quad (4.26)$$

sauf pour  $r = 0$  et  $r = R$  où l'on a respectivement. On a alors :

$$\Delta V_{P,0} = \frac{4}{3} \pi (\Delta r_N/2)^3 \quad (4.27)$$

et

$$\Delta V_{P,R} = \frac{4}{3} \pi r_p^3 - \frac{4}{3} \pi (r_p - \Delta r_{surf})^3 \quad (4.28)$$

avec  $\Delta r_{surf}$  le pas de rayon représentant la surface de la particule où a lieu le transfert entre les deux phase. Les surfaces de contact entre les différents éléments ne sont pas non plus constantes en raison du changement de rayon. Elles sont donc notées  $S_n$  et  $S_s$  et sont définies comme suit :

$$\begin{aligned} S_n &= 4\pi \left( r + \frac{\Delta r_N}{2} \right)^2 \\ S_s &= 4\pi \left( r - \frac{\Delta r_S}{2} \right)^2 \end{aligned} \quad (4.29)$$

L'utilisation d'un volume de contrôle  $\Delta V_{p,R}$  afin de simuler l'interface n'est pas exactement correcte. Cette interface devrait être simulée par une surface, sans volume. Pour pallier ce problème,  $\Delta r_{\text{surf}}$  sera pris relativement faible, avec une valeur cinquante fois inférieure à celle de  $\Delta r$ .

La discrétisation implicite de l'équation 4.11 par la méthode des volumes finis donne :

$$C_p^s(t) = -So(C_p^s(t)) - a_n C_N^s(t + \Delta t) + (1 + a_n + a_s) C_p(t + \Delta t) - a_s C_S^s(t + \Delta t) \quad (4.30)$$

avec :

$$a_n = \frac{D_{\text{eff}} S_n \Delta t}{\varepsilon_p \Delta V_p \Delta r_N}$$

$$a_s = \frac{D_{\text{eff}} S_s \Delta t}{\varepsilon_p \Delta V_p \Delta r_S}$$

$$So = \sum_j v_{ij} r_j \frac{\rho_{\text{cata}} \Delta t}{\varepsilon_p}$$

avec  $\rho_{\text{cata}}$  la masse volumique apparente du catalyseur. On notera que le terme source  $So(C_p^s(t))$  n'est pas linéarisé et est donc évalué au temps  $t$  à la place du temps  $t + \Delta t$ .

Cette équation est accompagnée par deux conditions aux limites. Pour  $r = 0$  :

$$C_p^s(t) = -So(C_p^s(t)) + (1 + a_n) C_p^s(t + \Delta t) - a_n C_N^s(t + \Delta t) \quad (4.31)$$

et pour  $r = R$ , où a lieu le transfert entre les deux phases :

$$C_p^s(t) = -So(C_p^s(t)) + (1 + a_{s,R} + f) C_p^s(t + \Delta t) - a_{s,R} C_S^s(t + \Delta t) - b C^f(t + \Delta t) \quad (4.32)$$

avec :

$$a_{s,R} = \frac{D_{\text{eff}} S_{s,R} \Delta t}{\varepsilon_p \Delta V_{p,R} \Delta r_{\text{surf}}}$$

$$f = \frac{k_l S_R \Delta t}{\varepsilon_p \Delta V_{p,R}}$$

$$S_R = 4\pi r_p^2$$

$$S_{s,R} = 4\pi (r_p - \Delta r_{\text{surf}})^2$$

La résolution du système présenté va maintenant être abordée. Une méthode relativement simple peut être mise en œuvre étant donnée la configuration du système.

### 1.2.3 Résolution du système d'équations

Une fois les équations présentées et discrétisées, la résolution du système se fait à l'aide d'un logiciel de calcul. Matlab a été utilisé dans notre cas. Les équations vont tout d'abord être mises sous forme matricielles, et la résolution par un algorithme TDMA est donnée.

#### Mise en forme matricielle du problème :

Le système proposé peut être posé sous forme matricielle. Si on désigne par **F** la matrice de la phase fluide :

$$\begin{bmatrix} 2+2a_e+c & -2a_e & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ -1-a_w & 1+a_e+a_w+b+c & -a_e & & & & \vdots \\ 0 & -1-a_w & \ddots & & & & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & & & \vdots \\ \vdots & & & & \ddots & -a_e & \vdots \\ \vdots & & & & -1-a_w & 1+a_e+a_w+b+c & -a_e \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & -2-2a_w & 2+2a_w+c \end{bmatrix}$$

et si on définit les vecteurs

$$\mathbf{C}_{t+\Delta t}^f = [C_1^f(t+\Delta t) \quad C_2^f(t+\Delta t) \quad \dots \quad C_{nbz}^f(t+\Delta t)]^T$$

$$\mathbf{C}_t^f = [C_1^f(t) \quad C_2^f(t) \quad \dots \quad C_{nbz}^f(t)]^T$$

$$\mathbf{C}_{s,t}^s = [0 \quad C_{2,s}^s(t) \quad \dots \quad C_{nbz-1,s}^s(t) \quad 0]^T$$

$$\mathbf{C}_{in} = [C_{in}(t) \quad 0 \quad \dots \quad 0]^T$$

on peut définir le système de la phase fluide comme suit :

$$\mathbf{F} \times \mathbf{C}_{t+\Delta t}^f = c\mathbf{C}_t^f + b\mathbf{C}_{s,t}^s + 2\mathbf{C}_{in} \quad (4.33)$$

Les chiffres 2 apparaissant sont liés aux demis volumes utilisés aux extrémités du réacteur.

De la même façon, si on nomme  $\mathbf{S}$  la matrice de la phase solide :

$$\begin{bmatrix} 1+a_{s,R}+b & -a_{s,0} & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ -a_n & 1+a_s+a_n & -a_s & & & & \vdots \\ 0 & -a_n & 1+a_s+a_n & -a_s & & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & & & & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & & & \vdots \\ \vdots & & & & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & & & & -a_n & 1+a_s+a_n & -a_s \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & -a_n & 1+a_n \end{bmatrix}$$

et si on définit les vecteurs

$$\mathbf{C}_{t+\Delta t}^s = [C_1^s(t+\Delta t) \quad C_2^s(t+\Delta t) \quad \dots \quad C_{nbr}^s(t+\Delta t)]^T$$

$$\mathbf{C}_t^s = [2C_1^s(t) \quad C_2^s(t) \quad \dots \quad C_{nbr}^s(t)]^T$$

$$\mathbf{C}_{k,t+\Delta t}^f = [C_k^f(t+\Delta t) \quad 0 \quad \dots \quad 0]^T$$

on peut définir le système solide comme suit :

$$\mathbf{S} \times \mathbf{C}_{t+\Delta t}^s = \mathbf{C}_t^s + So(\mathbf{C}_t^s) + b\mathbf{C}_{k,t+\Delta t}^f \quad (4.34)$$

À chaque itération dans le temps, on résout le système d'équations en phase liquide et dans un second temps, celui en phase solide pour chaque volume de liquide. Les matrices étant des matrices tridiagonales, on peut utiliser l'algorithme « TDMA » (TriDiagonal Matrix Algorithm) pour résoudre le système, évitant ainsi l'inversion de matrices.

### Algorithme TDMA :

Considérons le système de  $n$  équations de type :

$$a_i x_{i-1} + b_i x_i + c_i x_{i+1} = d_i$$

En considérant  $a_0 = c_n = 0$ , on peut écrire le système sous la forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} b_1 & c_1 & & & 0 \\ a_2 & b_2 & c_2 & & \\ & a_3 & b_3 & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & c_{n-1} \\ 0 & & & a_n & b_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \\ \vdots \\ d_n \end{bmatrix}$$

Ce système peut être résolu simplement, en commençant par modifier les coefficients  $c_i$  et  $d_i$ . On note les nouveaux coefficients  $c'_i$  et  $d'_i$ .

$$c'_i = \begin{cases} \frac{c_i}{b_i} & i = 1 \\ \frac{c_i}{b_i - c'_{i-1} a_i} & i = 2, 3, \dots, n-1 \end{cases}$$

et

$$d'_i = \begin{cases} \frac{d_i}{b_i} & i = 1 \\ \frac{d_i - d'_{i-1} a_i}{b_i - c'_{i-1} a_i} & i = 2, 3, \dots, n-1 \end{cases}$$

On obtient ainsi :

$$\begin{aligned} x_n &= d'_n \\ x_i &= d'_i - c'_i x_{i+1} \quad ; i = n-1, n-2, \dots, 1 \end{aligned}$$

Cette méthode de résolution étant relativement simple, elle permet d'obtenir facilement la solution aux équations 4.33 et 4.34 pour chaque pas de temps.

### 1.3 Détermination des propriétés des espèces et du fluide réactionnel

Afin de simuler correctement l'intégralité du procédé, il est nécessaire de connaître les propriétés physico-chimiques de l'ensemble des espèces présentes, et de déterminer les corrélations qui seront utilisées pour déterminer les propriétés de mélange. On liste dans cette partie les valeurs obtenues des masses volumiques et viscosités obtenues de la littérature et on donne les corrélations utilisées afin de calculer les coefficients de diffusion, de transfert de matière liquide-solide, la viscosité de mélange et le coefficient de dispersion axiale.



### 1.3.1 Diffusivités moléculaires

Plusieurs corrélations existent et sont utilisées dans le calcul de coefficients de diffusion moléculaire d'espèces dans un fluide. Afin de calculer les coefficients de diffusion dans le mélange, on utilise dans un premier temps une version modifiée de la corrélation de Wilke et Chang [70] :

$$D_{m,i} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{\sqrt{\phi M T}}{\mu_{\text{mel}} v_{m,i}^{0.6}} \quad (4.35)$$

où

$$\phi M = \sum_{j \neq i} x_j \phi_j M_j$$

avec  $D_{m,i}$  le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce  $i$  dans le solvant,  $\phi_j$  la constante d'associativité de l'espèce  $j$ ,  $M_j$  la masse molaire de l'espèce  $j$ ,  $\mu_{\text{mel}}$  la viscosité dynamique du mélange en  $cP$  et  $v_{m,i}$  le volume molaire à la température normale d'ébullition en  $cm^3 \cdot mol^{-1}$  de l'espèce  $i$ .  $\phi_j$  est égale à l'unité pour les solvants non associatifs, 1.9 pour le méthanol et 1.78 pour le glycérol [58].

Les volumes molaires nécessaires au calcul des coefficients de diffusion ont été calculés par la méthode additive de Schroeder [70]. Ils sont donnés pour la température de  $T = 185^\circ C$  en tableau 4.2.

**Tableau 4.2** – Volumes molaires des espèces calculés par la méthode additive de Schroeder.

$i$	T	MeOH	D	M	G	E
$v_{m,i} (cm^3 \cdot mol^{-1})$	1232	49	840	469	98	413

On trouve dans le tableau 4.3 des valeurs de coefficients de diffusion pour un mélange de composition donné :

**Tableau 4.3** – Valeurs de coefficients de diffusion pour une composition type à  $T = 185^\circ C$ .

Espèce	T	MeOH	D	M	G	E
$x_i$	0.1	0.6	0.05	0.05	0.05	0.15
$D_m \times 10^9 (m^2 \cdot s^{-1})$	2.57	20.37	3.76	5.51	14.42	5.55

On observe une tendance à avoir des valeurs plus élevées de diffusivité moléculaire pour les alcools, ce qui semble logique de par leur plus petite taille. On observe de plus une augmentation du coefficient de diffusion lors du passage de la trioléine à la dioléine et à la monooléine. Cette dernière à un coefficient relativement proche de celui de l'ester, qui s'explique par leurs géométries similaires. La corrélation de Wilke et Chang nous permettra de déterminer les temps caractéristiques de transfert de matière interne afin d'évaluer le régime dans lequel nos expériences sont effectuées.

On utilisera dans un second temps les résultats expérimentaux afin de déterminer les coefficients de diffusion des espèces par régression.

### 1.3.2 Coefficients de transfert de matière liquide-solide

L'évaluation du coefficient de transfert de matière à l'interface liquide-solide est importante dans le modèle hétérogène mettant en œuvre les échanges entre ces deux phases. Il est obtenu

pour chaque composé à l'aide de la corrélation de Ranz et Levenspiel fournissant le nombre de Sherwood [87] :

$$Sh = 2.0 + 1.8Re^{0.5} Sc^{1/3} \quad (4.36)$$

avec  $Re$  le nombre de Reynolds de particule et  $Sc$  le nombre de Schmidt.

$$Re = \frac{ud_p\rho_f}{\mu_f} \quad (4.37)$$

$$Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f D_m} \quad (4.38)$$

avec  $u$  la vitesse en fût vide,  $d_p$  le diamètre de catalyseur,  $\rho_f$  la masse volumique du fluide,  $\mu_f$  la viscosité dynamique du fluide et  $D_m$  la diffusivité moléculaire de l'espèce considérée.

Le coefficient de transfert entre la phase liquide et solide pour l'espèce  $i$ ,  $k_{l,i}$ , est obtenu par la définition du nombre de Sherwood de l'espèce  $i$ ,  $Sh_i$  :

$$k_{l,i} = \frac{Sh_i D_{m,i}}{d_p} \quad (4.39)$$

### 1.3.3 Masses volumiques

Les expressions des masses volumiques en fonction de la température du milieu réactionnel sont issues de la littérature [29] et sont données dans le tableau 4.4.

**Tableau 4.4** – Masses volumiques des différents constituants de la simulation.  $T$  en K.

Espèce	Masse volumique ( $kg.m^{-3}$ )
Trioléine	1113-0.684 T
Méthanol	1079 -0.971 T
Dioléine	1042-0.42 T
Monoléine	1108-0.543 T
Glycérol	1453-0.656 T
Oléate de Méthyle	1082-0.712T

### 1.3.4 Viscosités

Les viscosités des différentes espèces ont été rapportées dans la littérature [29]. Le tableau 4.5 regroupe les valeurs des viscosités dynamiques et la température à laquelle elles ont été évaluées :

**Tableau 4.5** – Viscosité des espèces et température de référence [29].

Espèce	T	MeOH	D	M	G	E
$\mu$ ( $mPa.s^{-1}$ )	45.1	0.55	68	91.5	1500	5.2
$T_{ref}$ (K)	313	298	313	313	293	313

Afin de déterminer les viscosité à la température d'étude, on utilise la corrélation de Lewis et Squires [70] :

$$\mu(T)^{-0.2661} = \mu(T_{ref})^{-0.2661} + \frac{T - T_{ref}}{233} \quad (4.40)$$

avec  $\mu$  en  $cP$  ou  $mPa.s^{-1}$ .

La viscosité du mélange  $\mu_{\text{mel}}$  est ensuite déterminée en  $cP$  à l'aide de la corrélation de Teja et Rice [70] :

$$\ln(\mu_{\text{mel}}\xi_{\text{mel}}) = \ln(\mu\xi)^{(\text{Ref1})} + [\ln(\mu\xi)^{(\text{Ref2})} - \ln(\mu\xi)^{(\text{Ref1})}] \frac{\omega_{\text{mel}} - \omega^{(\text{Ref1})}}{\omega^{(\text{Ref2})} - \omega^{(\text{Ref1})}} \quad (4.41)$$

avec  $\omega$  le facteur acentrique, Ref1 et Ref2 deux liquides de références contenus dans le mélange (on prendra le méthanol et l'ester respectivement), et  $\xi$  un paramètre :

$$\xi = \frac{V_c^{2/3}}{(T_c M_{\text{mol}})^{1/2}}$$

avec  $M_{\text{mol}}$  la masse molaire en  $g.mol^{-1}$ ,  $T_c$  la température critique et  $V_c$  le volume critique. Les paramètres des mélange sont définis comme suit :

$$\omega_{\text{mel}} = \sum_i x_i \omega_i$$

$$M_{\text{mel}} = \sum_i x_i M_{\text{mol},i}$$

$$V_{c,\text{mel}} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{c,i,j}$$

$$T_{c,\text{mel}} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j T_{c,i,j} V_{c,i,j}}{V_{c,\text{mel}}}$$

avec :

$$V_{c,i,j} = \frac{(V_{c,i}^{1/3} + V_{c,j}^{1/3})^3}{8}$$

$$T_{c,i,j} V_{c,i,j} = \psi_{ij} (T_{c,i} T_{c,j} V_{c,i} V_{c,j})^{1/2}$$

avec  $\psi_{ij}$  un paramètre à régresser sur les données expérimentales, proche de l'unité. Il sera dans notre cas pris égal à l'unité.

Les viscosités de références  $\mu^{(\text{Ref1})}$  et  $\mu^{(\text{Ref2})}$  ne sont pas calculées à la température du système mais à  $\frac{T T_{c,i}}{T_{c,\text{mel}}}$ .

### 1.3.5 Propriétés critiques des espèces

Les propriétés critiques (température, pression, volume, facteur acentrique) des espèces sont nécessaires à de nombreux calculs. On les trouvera en tableau 4.6 [35, 70].

**Tableau 4.6** – Température, pression et volume critiques des composés [35, 70].

	T	MeOH	D	M	G	E
$T_c$ (K)	998	512	900	885	850	764
$P_c$ (bar)	3.34	80.97	7.92	12.4	75	12.8
$V_c$ ( $cm^3.mol^{-1}$ )	325	118	225.2	125.4	264	106
$\omega$	1.9782	0.565	2.581	1.254	0.516	1.0494

### 1.3.6 Dispersion axiale

Afin de discuter de la dispersion axiale, il faut définir deux nombres de Péclet distincts. Le nombre de Péclet moléculaire  $Pe_m$ , qui fait référence à la dispersion moléculaire, et le nombre de Péclet axial,  $Pe_A$ , qui fait référence à la dispersion axiale. Ils sont définis comme suit :

$$Pe_m = \frac{d_p u}{\varepsilon_l D_m} \quad (4.42)$$

$$Pe_A = \frac{d_p u}{\varepsilon_l D_A}$$

avec  $u$  la vitesse en fût vide,  $\varepsilon_l$  la porosité du lit de particules,  $D_m$  et  $D_A$  les dispersions moléculaire et axiale respectivement et  $d_p$  le diamètre de particules du lit.

Il est généralement considéré dans le cas d'un écoulement laminaire de liquide que le nombre de Péclet axial prend une valeur de 0.5 [77]. Cependant, des travaux ont montré une grande dépendance du Péclet axial non seulement à la valeur de  $Pe_m$  mais aussi à la valeur du nombre de Schmidt [25], comme observé en figure 4.5.

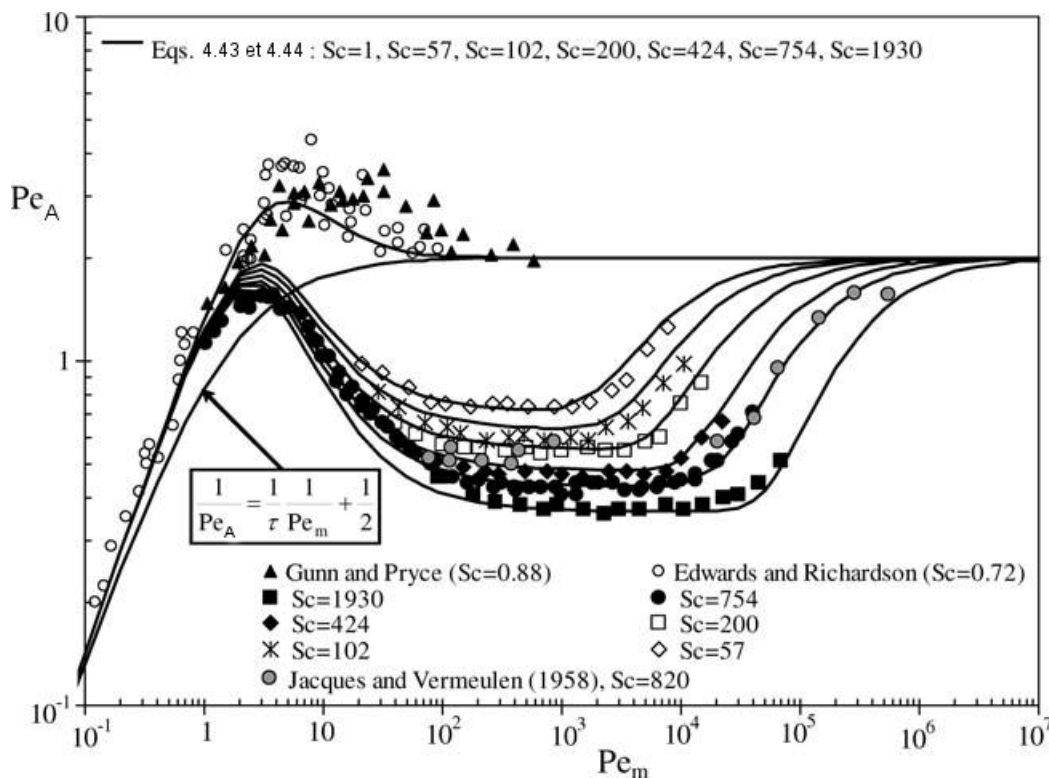


Figure 4.5 – Influence du  $Sc$  sur la relation entre  $Pe_m$  et  $Pe_A$ . Adapté de [25].

On remarque entre que pour un nombre de Péclet moléculaire moyen, le nombre de Péclet axial augmente sensiblement lorsque le nombre de Schmidt diminue.

Dans notre cas, on peut déjà estimer rapidement une valeur typique du nombre de Schmidt, défini en équation 4.38, que l'on rencontrera dans notre modèle. On trouvera ces valeurs dans le tableau 4.7.

On remarque ainsi des valeurs du nombre de Schmidt relativement faibles, impliquant une valeur de Péclet axial différente de 0.5. C'est pourquoi on utilise la corrélation de Gunn [37]

**Tableau 4.7** – Exemple de valeurs des nombres de Schmidt dans le modèle du pilote pour une composition donnée.

Espèce	T	MeOH	D	M	G	E
$x_i$	0.1	0.6	0.05	0.05	0.05	0.15
Sc	130	17	85	59	21	61

ajustée [25], représentée en figure 4.5 pour des nombres de Schmidt allant de 1 à 1930 :

$$\frac{1}{Pe_A} = \frac{Pe_m}{5}(1-p)^2 + \frac{Pe_m^2}{25}p(1-p)^3 \left( \exp\left(-\frac{5}{p(1-p)Pe_m} - 1\right) \right) + \frac{1}{\tau_l Pe_m} \quad (4.43)$$

avec  $\tau_l$  la tortuosité du lit, égale à  $\sqrt{2}$  pour des particules sphériques et

$$p = \frac{0.48}{Sc^{0.15}} + \left( \frac{1}{2} - \frac{0.48}{Sc^{0.15}} \right) \exp\left(-\frac{75Sc}{Pe_m}\right) \quad (4.44)$$

Ce modèle se base sur l'existence de deux régions de dispersion dans le lit de particules, avec un région à la circulation rapide et une seconde où le fluide est presque stagnant [37].

On trouvera dans le tableau 4.8 des exemples de valeurs de nombre de Reynolds, de Péclet axial et moléculaires évalués pour différentes conditions expérimentales du plan d'expérience exposé dans le tableau 3.9. Le Péclet moléculaire est basé sur un coefficient diffusion moléculaire calculé par la relation de Wilke et Chang présentée en équation 4.35.

**Tableau 4.8** – Nombres de Reynolds, Péclet axial et moléculaire pour différentes conditions expérimentales, à un diamètre de catalyseur de 375  $\mu\text{m}$ .

M	$\tau$ (s)	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Re	$Pe_A$	$Pe_m$
9	740	185	0.52	0.7 - 1.5	13 - 113
5	2640	200	0.16	0.9 - 2.2	2.6 - 30
20	740	185	0.64	0.8 - 1.5	14 - 82

Les valeurs les plus élevées des nombres de Péclet moléculaire correspondent à la trioléine, les plus faibles au méthanol et glycérol. Inversement, les valeurs les plus faibles du nombre de Péclet axial correspondent à la trioléine et les plus élevées aux alcools.

La modélisation des réacteurs ayant été décrite, la partie suivante s'attachera à la modélisation du pilote expérimental dans son ensemble.

## 2 Modélisation du pilote expérimental en régime transitoire

Il est important de pouvoir modéliser correctement le pilote expérimental afin de pouvoir exploiter pleinement les résultats expérimentaux obtenus. En particulier, les résultats obtenus en régime transitoire peuvent nous conduire à des informations sur la diffusion dans le mélange réactionnel. Le pilote doit donc pouvoir être simulé rigoureusement en régime transitoire.

Cette simulation en régime transitoire se fait par l'intermédiaire du modèle hétérogène. Ainsi, afin de pouvoir reproduire les profils des espèces en sortie en fonction du temps comme obtenus lors de l'expérience, la prise en compte de la tuyauterie et du mélangeur d'entrée est nécessaire en plus du réacteur décrit en section 1.2.

Le pilote sera considéré comme étant composé d'un mélangeur cylindrique, remplis de particules de SiC de diamètre 500 $\mu\text{m}$ , d'une certaine longueur de tuyauterie, des 2 réacteurs

puis à nouveau d'une longueur de tuyauterie. Ces longueurs sont données dans le tableau 3.1. La figure 4.6 présente schématiquement le pilote tel qu'il est simulé. Le PFD du pilote a été donné en figure 3.1. Les boucles de recyclage ne sont pas utilisées sur le pilote et ne sont donc pas simulées. On ne considère pour la simulation que la voie principale de circulation des fluides.

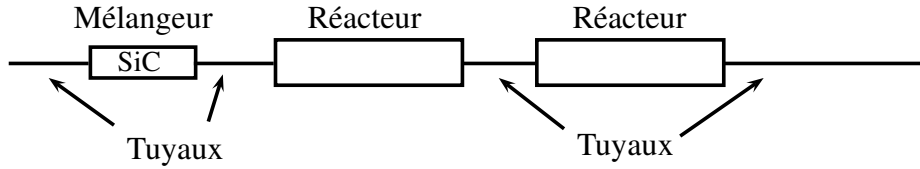


Figure 4.6 – Pilote simulé par le modèle hétérogène.

Les réacteurs peuvent soit être remplis de catalyseur, soit de SiC. Les longueurs de tuyaux ont été mesurées et données dans le chapitre 3 en tableau 3.1.

## 2.1 Modélisation de la tuyauterie du pilote

Afin de simuler la tuyauterie, l'équation de convection-diffusion est utilisée. On effectue un bilan sur une section  $dV$  du tuyaux, vide de tout catalyseur, compris entre les abscisses  $z$  et  $z+dz$ .

$$\left( vC_i^f - D_A \frac{\partial C_i^f}{\partial z} \right) \Big|_z \Omega_R = \left( vC_i^f - D_A \frac{\partial C_i^f}{\partial z} \right) \Big|_{z+dz} \Omega_R + \frac{\partial C_i^f}{\partial t} dV \quad (4.45)$$

Les conditions aux limites sont les mêmes que dans le cas du réacteur, données en équations 4.6 et 4.7.

L'évaluation de la dispersion axiale est faite par l'intermédiaire de la corrélation de Taylor et Aris nous donne [77] :

$$D_A = D_m + \frac{u^2 d_t^2}{192 D_m} \quad (4.46)$$

avec  $d_t$  le diamètre interne du tube et  $u$  la vitesse du fluide dans le tuyaux en fût vide.

La dispersion axiale dans les tuyaux dépend donc de chaque espèce, ce qui n'est pas le cas de la dispersion dans le réacteur.

L'équation 4.45 est discrétisée de la même façon que les équation du réacteur hétérogène.

## 2.2 Modélisation du mélangeur

Le pilote possède en entrée un mélangeur statique, composé d'un tube de diamètre interne 6 mm et de longueur 8 cm. Il est rempli de particule de SiC de diamètre moyen 500  $\mu\text{m}$ . On utilise à nouveau l'équation de convection diffusion en effectuant un bilan sur un volume  $dV$  du mélangeur, situé entre  $z$  et  $z+dz$  :

$$\left( vC_i^f - D_A \frac{\partial C_i^f}{\partial z} \right) \Big|_z \varepsilon_l \Omega_R = \left( vC_i^f - D_A \frac{\partial C_i^f}{\partial z} \right) \Big|_{z+dz} \varepsilon_l \Omega_R + \frac{\partial C_i^f}{\partial t} \varepsilon_l dV \quad (4.47)$$

La porosité  $\varepsilon_l$  est évaluée à l'aide de la corrélation de Dixon en équation 4.5. La dispersion axiale est ici, comme pour le réacteur, déterminée à l'aide de la corrélation donnée en équation 4.43.

Les conditions aux limites sont les mêmes que dans le cas du réacteur et de la tuyauterie, données en équations 4.6 et 4.7.

La discrétisation est effectuée à nouveau comme pour l'équation concernant la phase fluide du réacteur hétérogène en section 1.2.

### 2.3 Modélisation d'un réacteur remplis de SiC

Lors de certaines manipulations, le premier réacteur est en réalité rempli de SiC à la place du catalyseur. L'équation 4.47 est donc appliquée en place des équations 4.4 et 4.11.

Une fois cette modélisation effectuée, les expériences peuvent être reproduites à l'aide du modèle hétérogène. Chaque partie du procédé est résolue successivement afin de reproduire les profils de compositions en sortie en fonction du temps. Ces différents éléments de tuyauterie et le mélangeurs peuvent également être soumis à la cinétique thermique si celle-ci n'est pas négligeable. Elle n'est pas introduite ici en vue des résultats qui sont présentés en chapitre 5 qui la considère effectivement négligeable sur notre pilote.

La modélisation du pilote expérimental effectuée, la partie suivante expose le modèle thermodynamique utilisé dans la simulation du procédé et le calcul des coefficients d'activité.

## 3 Modèle thermodynamique

Un modèle thermodynamique doit être utilisé dans le but d'obtenir les coefficients d'activité des différentes espèces au cours de la réaction, mais aussi afin de quantifier la séparation des différentes phases. Ces coefficients d'activité sont nécessaires à la résolution de l'algorithme de flash intervenant lors des étapes de séparations du procédé. Ils permettent également de prendre en compte la non idéalité d'une solution et d'utiliser les activités en place des concentrations dans les cinétiques. Il est de plus nécessaire au calcul des puissances requises par certaines opérations de séparation dans le procédé.

Dans un premier temps, le calcul des coefficients d'activité est présenté. On se base sur la méthode UNIFAC-LLE, simple à mettre en œuvre et bien documentée. Ensuite, un algorithme de flash liquide-liquide-vapeur est présenté, basé sur un algorithme  $\varphi - \varphi$  et sur le calcul des coefficients d'activité. Afin de régresser les coefficients de partage de différentes espèces, des données de la littérature sont recueillies. Différents diagrammes ternaire des espèces Méthanol-Glycérol-Ester sont présentés, ces trois espèces étant les plus documentées.

### 3.1 Calcul des coefficients d'activité par la méthode UNIFAC-LLE

Le coefficient d'activité de l'espèce  $i$ ,  $\gamma_i$ , est composé de deux termes : la contribution des formes moléculaires ( $\gamma_i^C$ ) et un terme résiduel qui tient compte des interactions moléculaires ( $\gamma_i^R$ ). La corrélation UNIFAC [56] est utilisée pour le calcul de ces termes. Les équations 4.48 à 4.59 décrivent les calculs relatifs à la méthode UNIFAC.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (4.48)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 5q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j^{nS} x_j l_j \quad (4.49)$$

où  $x_i$  représente la fraction molaire de l'espèce  $i$ ,  $\Phi_i$  la fraction volumique moléculaire de l'espèce  $i$  et  $\theta_i$  la fraction surfacique moléculaire de l'espèce  $i$ . On a de plus :

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j^{nS} x_j q_j} \quad (4.50)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j^{nS} x_j r_j} \quad (4.51)$$

$$l_i = 5(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (4.52)$$

avec  $r_i$  et  $q_i$  le volume et l'aire surfaciale moléculaire de Van der Waals de l'espèce  $i$  respectivement.

$$r_i = \sum_k^{nG} v_k^i R_k \quad (4.53)$$

$$q_i = \sum_k^{nG} v_k^i Q_k \quad (4.54)$$

avec  $R_k$  la contribution volumique du groupe  $k$  pour la méthode UNIFAC-LLE. Les valeurs de  $R_k$ ,  $Q_k$ ,  $v_k$  et  $a_{ij}$  sont données dans les tableaux 4.9 à 4.11.

**Tableau 4.9** – Valeurs des paramètres de volume et d'aires surfaciale de la méthode UNIFAC-LLE pour chaque groupe  $k$  [56].

	OH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH	CH=CH	CH <sub>2</sub> COO
$R_k$	1	0.9011	0.6744	0.4469	1.1167	1.6764
$Q_k$	1.2	0.848	0.54	0.228	0.867	1.42

**Tableau 4.10** – Nombre  $v_k^i$  de groupe  $k$  pour chaque molécule  $i$  dans la méthode UNIFAC-LLE.

	OH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH	CH=CH	CH <sub>2</sub> COO
T	0	3	41	1	3	3
MeOH	1	1	0	0	0	0
D	1	2	28	1	2	2
M	2	1	15	1	1	1
G	3	0	2	1	0	0
E	0	2	13	0	1	1

**Tableau 4.11** – Paramètre d'interaction  $a_{km}$  entre les groupes  $k$  et  $m$  pour la méthode UNIFAC-LLE [56].

	OH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH	CH=CH	CH <sub>2</sub> COO
OH	0	328.2	328.2	328.2	470.7	195.6
CH <sub>3</sub>	644.6	0	0	0	74.54	972.4
CH <sub>2</sub>	644.6	0	0	0	74.54	972.4
CH	644.6	0	0	0	74.54	972.4
CH=CH	724.4	292.3	292.3	292.3	0	-577.5
CH <sub>2</sub> COO	180.6	-320.1	-320.1	-320.1	485.6	0

Le terme résiduel est donné en équation 4.55 :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k^{nG} v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (4.55)$$



où  $\Gamma_k$  et  $\Gamma_k^i$  sont les coefficients d'activité résiduels du groupe  $k$  et les coefficients d'activité résiduels du groupe  $k$  dans une solution ne comprenant que l'espèce  $i$ ,  $nG$  le nombre total de groupes dans le mélange et  $\nu_k^i$  le nombre de groupes  $k$  dans la molécule  $i$ .

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left\{ 1 - \ln \left( \sum_m^{nG} \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m^{nG} \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_j^{nG} \theta_j \Psi_{jm}} \right\} \quad (4.56)$$

$$\Psi_{km} = \exp \left( -\frac{a_{km}}{T} \right) \quad (4.57)$$

$$\theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_j^{nG} X_j Q_j} \quad (4.58)$$

$$X_m = \frac{\sum_i^{nS} \nu_m^i x_i}{\sum_i^{nS} \sum_j^{nG} \nu_j^i x_i} \quad (4.59)$$

avec  $T$  la température,  $a_{km}$  le paramètre d'interaction de groupe entre les groupes  $k$  et  $m$  et  $Q_k$  surface du groupe  $k$ ,  $nG$  le nombre total de groupes,  $\theta_m$  la fraction surfacique du groupe  $m$  et  $X_m$  la fraction du groupe  $m$ .

Le calcul des coefficients d'activité détaillé, on peut procéder à la présentation du flash liquide-liquide-vapeur.

### 3.2 Flash liquide-liquide-vapeur en résolution $\varphi - \varphi$

Le procédé incluant des étapes de séparation, le développement d'un algorithme de flash liquide-liquide-vapeur s'avère important. La séparation vise à obtenir trois phases : une phase vapeur, riche en méthanol, une phase liquide riche en glycérol et une deuxième phase liquide, riche en ester. Ce flash se doit d'être relativement rapide en étant également suffisamment fiable. La méthode UNIFAC est choisie pour sa facilité de mise en place. Les paramètres LLE sont choisis afin de mieux simuler les équilibres liquide-liquide qui prennent place lors de la séparation. Le diagramme en figure 4.7 présente l'algorithme utilisé lors de la résolution. Les étapes vont être détaillées dans les paragraphes qui suivent.

On note par convention la phase liquide 1, L1, comme étant la phase la plus riche en glycérol. La phase liquide 2, L2, est quant à elle la phase la plus riche en ester et V la phase vapeur. On désigne par  $z_i$  les compositions molaires globales à l'entrée du flash,  $x_{i,1}$ ,  $x_{i,2}$  et  $y_i$  les compositions en espèce  $i$  de chaque phase L1, L2 et V respectivement.  $K_{i,1}$  et  $K_{i,2}$  désignent les coefficients de partage de l'espèce  $i$  entre les phases L1 et V et L2 et V respectivement et sont définis comme suit :

$$\begin{aligned} K_{i,1} &= \frac{y_i}{x_{i,1}} = \frac{\varphi_{i,1}}{\varphi_{i,V}} \\ K_{i,2} &= \frac{y_i}{x_{i,2}} = \frac{\varphi_{i,2}}{\varphi_{i,V}} \end{aligned} \quad (4.60)$$

Les fugacités de l'espèce  $i$  dans chaque phase sont respectivement notées  $\varphi_{i,1}$ ,  $\varphi_{i,2}$  dans les phases liquides L1 et L2 et  $\varphi_{i,V}$  dans la phase vapeur.

Si on pose le bilan matière du flash, on a :

$$F = V + L^I + L^{II} \quad (4.61)$$

avec  $F$  le débit molaire total dans le flash,  $L^I$  le débit molaire composant la phase liquide L1,  $L^{II}$  le débit molaire composant la phase liquide L2 et  $V$  le débit molaire composant la phase vapeur.

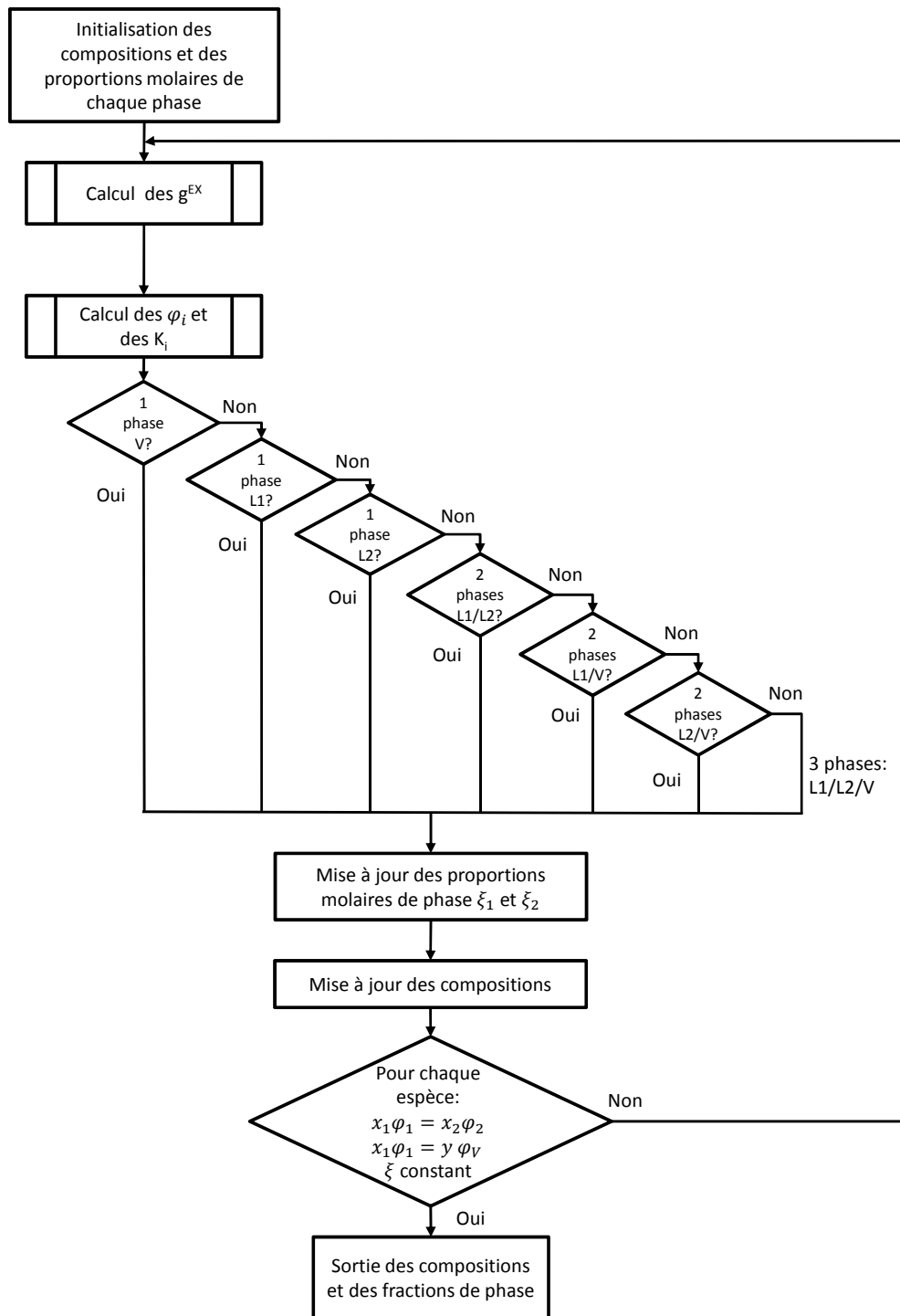


Figure 4.7 – Algorithme de résolution du flash liquide-liquide-vapeur développé sous Matlab.

$\xi_1$  et  $\xi_2$  désignent les proportions molaires des phases L1 et L2 respectivement. On a alors :

$$\xi_1 = \frac{L^I}{F}$$

$$\xi_2 = \frac{L^{II}}{F}$$
(4.62)

On choisit de procéder à une résolution par la méthode  $\varphi - \varphi$  étant donné les conditions de haute pression et haute température que le système peut atteindre, l'autre méthode de résolution possible,  $\gamma - \varphi$ , étant plus appropriée aux faibles pressions.

### 3.2.1 Initialisation des compositions et des proportions molaires de phase de chaque phase

L'initialisation des coefficients de partage est une étape importante dans le bon déroulement des calculs. Une mauvaise initialisation peut entraîner un calcul laborieux voir divergent. On se place ainsi pour calculer les  $K_{i,1}$  dans le cas d'une dilution infinie des espèces dans le glycérol à la pression de vapeur saturante du glycérol. La pression de vapeur saturante est calculée en Pa à l'aide de l'équation d'Antoine :

$$\log\left(\frac{P_i^{\text{sat}}}{P^0}\right) = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (4.63)$$

avec  $A_i$ ,  $B_i$  et  $C_i$  des coefficients spécifiques à chaque espèce, obtenus sur la base de données du NIST [21] et  $P^0$  la pression standard de 100000 Pa.

À l'aide de l'équation d'état choisie (Peng-Robinson ou Soave-Redlich-Kwong dans notre cas) on détermine les volumes molaires de chaque phase L1 et V, puis on en déduit les  $\varphi_{i,1}$  et  $\varphi_{i,V}$ . Le coefficient de partage est donc obtenu par le rapport des deux fugacités et est réajusté à la pression de calcul  $P$  :

$$K_{i,1}^{\text{ini}} = \frac{\varphi_{i,1}(T, P_G^{\text{sat}}) P_G^{\text{sat}}}{\varphi_{i,V}(T, P_G^{\text{sat}}) P} \quad (4.64)$$

On procède de même pour la phase L2, où l'on suppose une dilution infinie des espèces dans l'ester à sa pression de saturation.

$$K_{i,2}^{\text{ini}} = \frac{\varphi_{i,2}(T, P_E^{\text{sat}}) P_E^{\text{sat}}}{\varphi_{i,V}(T, P_E^{\text{sat}}) P} \quad (4.65)$$

Les détails des calculs de fugacité seront donnés dans un paragraphe suivant. L'initialisation des proportions molaires de phase  $\xi_1$  et  $\xi_2$  dépend de celle des coefficients de partage. On pose :

$$\xi_1^{\text{ini}} = \frac{2 - \max(K_{i,1}^{\text{ini}}) - \min(K_{i,1}^{\text{ini}})}{2 \left(1 - \max(K_{i,1}^{\text{ini}})\right) \left(1 - \min(K_{i,1}^{\text{ini}})\right)} \quad (4.66)$$

Si le calcul mène à une valeur supérieure à l'unité alors on pose  $\xi_1^{\text{ini}} = 0.5$  et si on obtient une valeur négative alors  $\xi_1^{\text{ini}} = 0$ . On procède de la même façon pour  $\xi_2^{\text{ini}}$  :

$$\xi_2^{\text{ini}} = \frac{2 - \max(K_{i,2}^{\text{ini}}) - \min(K_{i,2}^{\text{ini}})}{2 \left(1 - \max(K_{i,2}^{\text{ini}})\right) \left(1 - \min(K_{i,2}^{\text{ini}})\right)} \quad (4.67)$$

Une fois l'initialisation effectuée, l'entrée dans la boucle globale est possible.

### 3.2.2 Calcul des $g^{\text{EX}}$

Les coefficients d'activité de chaque espèce dans chaque phase sont calculés à l'aide des équations 4.48 à 4.54.

La règle de mélange choisie pour l'algorithme est la règle de Wong-Sandler [67]. Cette règle nécessite le calcul de l'énergie de Gibbs d'excès  $g^{\text{EX}}$ . On a par définition dans chaque phase :

$$g^{\text{EX}} = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (4.68)$$

### 3.2.3 Calcul des $\varphi_{i,j}$ et des $K_{i,j}$

Les calculs vont ici être réalisés sur la base de l'équation d'état de Peng-Robinson. L'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong a également été considérée dans ces travaux, et les détails des calculs concernant cette équation sont disponibles en annexe D. Les deux équations ont été considérées afin de les comparer et de déterminer laquelle est la plus apte à représenter notre système.

Afin de connaître la fugacité de chaque composé dans une phase, le volume molaire de cette phase doit être déterminé. On se sert pour cela d'une équation d'état. L'équation de Peng-Robinson pour les mélanges est la suivante :

$$P = \frac{RT}{v_{\text{mol}} - b_{\text{mel}}} - \frac{a_{\text{mel}}}{v_{\text{mol}}(v_{\text{mol}} + b_{\text{mel}}) + b_{\text{mel}}(v_{\text{mol}} - b_{\text{mel}})} \quad (4.69)$$

Les paramètres de mélange  $a_{\text{mel}}$  et  $b_{\text{mel}}$  sont définis dans la règle de Wong-Sandler comme suit :

$$b_{\text{mel}} = \frac{RT \sum_i \sum_j x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{RT - \left[ \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g^{\text{EX}}}{C} \right]} \quad (4.70)$$

$$a_{\text{mel}} = b_{\text{mel}} RT \left[ \frac{g^{\text{EX}}}{RTC} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right] \quad (4.71)$$

avec  $a_i$  et  $b_i$  des constantes fonctions des espèces pures définies en fonction de l'équation d'état choisie et  $C$  une constante dépendante elle aussi de l'équation d'état.  $x_i$  désigne la composition dans la phase considérée (L1, L2 ou V) de l'espèce  $i$  et l'équation 4.69 doit donc être résolue pour chacune des phases. Pour l'équation de Peng-Robinson, les coefficients sont définis comme suit :

$$\begin{aligned} m_i &= 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \\ a_i &= 0.457235 \frac{(RT_{c,i})^2}{P_{c,i}} (1 + m_i(1 - \sqrt{T_{r,i}}))^2 \\ b_i &= 0.077796R \frac{T_{c,i}}{P_{c,i}} \\ C &= \ln(\sqrt{2} - 1) / \sqrt{2} = -0.62323 \end{aligned}$$

avec  $\omega_i$  le facteur acentrique,  $T_{c,i}$  la température critique,  $P_{c,i}$  la pression critique et  $T_{r,i} = \frac{T}{T_{c,i}}$  la température réduite correspondant à l'espèce  $i$ .

Plusieurs règles de combinaison peuvent être utilisées pour calculer le terme  $\left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}$  de l'équation 4.70 :

$$\left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2}(b_i + b_j) - \frac{\sqrt{a_i a_j}}{RT} (1 - k_{ij}) \quad (4.72)$$

$$\left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} = \frac{1}{2} \left( \left(b_i - \frac{a_i}{RT}\right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT}\right) \right) (1 - k_{ij}) \quad (4.73)$$

avec  $k_{ij}$  le coefficient d'interaction binaire entre espèce  $i$  et  $j$ . Tout comme pour les équations d'état, les deux formes sont considérées afin de déterminer laquelle est la plus apte à décrire notre problème.

On résout l'équation d'état 4.69 pour chaque phase. Plusieurs solutions pour le volume molaire sont possibles. On conserve la plus élevée pour le cas de la phase vapeur et la plus faible pour les phases liquides. On obtient alors  $Z$  :

$$Z = \frac{P v_{\text{mol}}}{RT} \quad (4.74)$$

La fugacité dans une phase (on omet ici l'indice correspondant par soucis de clarté) pour l'espèce  $i$  est donnée par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i = & \frac{(\partial N b_{\text{mel}} / \partial N_i)_{T, N_{j \neq i}}}{b_{\text{mel}}} (Z - 1) - \ln \left( \frac{P}{RT} (v_{\text{mol}} - b_{\text{mel}}) \right) \\ & + \frac{a_{\text{mel}}}{2\sqrt{2} b_{\text{mel}} RT} \left\{ \left[ \frac{\frac{1}{N} (\partial N^2 a_{\text{mel}} / \partial N_i)_{T, N_{j \neq i}}}{a_{\text{mel}}} \right] - \frac{(\partial N b_{\text{mel}} / \partial N_i)_{T, N_{j \neq i}}}{b_{\text{mel}}} \right\} \\ & \times \ln \left[ \frac{v_{\text{mol}} + (1 - \sqrt{2}) b_{\text{mel}}}{v_{\text{mol}} + (1 + \sqrt{2}) b_{\text{mel}}} \right] \end{aligned} \quad (4.75)$$

avec  $N$  le nombre total de mole dans le mélange et  $N_i$  le nombre total de mole de l'espèce  $i$  dans le mélange. Les calculs des dérivées sont disponibles en annexe D.

On obtient à l'aide de cette équation 4.75 les fugacités de chaque espèce  $i$  dans chaque phase. Le flash étant basé sur un algorithme  $\varphi - \varphi$ , les coefficients de partages  $K_{i,j}$  sont obtenus par ratio des fugacités des phases liquides et vapeur, comme montré en équation 4.60.

### 3.2.4 Détermination du nombre de phases et mise à jour des proportions molaires de phases

Le flash développé est capable de déterminer les compositions et proportions molaires des phases pour un équilibre liquide-liquide-vapeur. Cependant le calcul triphasique est laborieux et il est bon de déterminer à l'avance le nombre de phases présentes lors de l'équilibre calculé. Une série de tests est menée pour tester la métastabilité des phases, basé sur les valeurs de  $K_i$  déterminés à l'étape précédente. Ce test est issu d'un article par P.A. Nelson [61] bien qu'il en existe d'autres. On trouvera dans la publication d'origine les détails de calcul et les raisons qui appuient ces tests.

Dans un premier temps, le système est testé pour vérifier la présence d'une phase unique. Les tests sont alors :

– Phase vapeur seule :

$$\sum_i \frac{z_i}{K_{i,1}} < 1 \text{ et } \sum_i \frac{z_i}{K_{i,2}} < 1$$

– Phase liquide 1 seule :

$$\sum_i z_i K_{i,1} < 1 \text{ et } \sum_i z_i \frac{K_{i,1}}{K_{i,2}} < 1$$

– Phase liquide 2 seule :

$$\sum_i z_i K_{i,2} < 1 \text{ et } \sum_i z_i \frac{K_{i,2}}{K_{i,1}} < 1$$

l'indice  $i$  désignant l'espèce  $i$ . Si l'un de ces tests est concluant, alors  $\xi_1$  et  $\xi_2$  prennent les valeurs de 1 si leur phase est celle retenue, et de 0 autrement. Ainsi dans le cas d'une phase vapeur unique, les deux fractions  $\xi_1$  et  $\xi_2$  sont nulles. Si ces tests ne sont pas concluants, de nouveaux tests sont pratiqués pour vérifier la présence de deux phases. Deux fonctions doivent pour cela être introduites. Elles sont issues des bilans matières de chaque phase L1, L2 et V. Les deux fonctions considérées sont les suivantes :

$$Q_1(\xi_1, \xi_2) = \sum_i \frac{z_i K_{i,2}(1 - K_{i,1})}{K_{i,1}K_{i,2} + \xi_1 K_{i,2}(1 - K_{i,1}) + \xi_2 K_{i,1}(1 - K_{i,2})} \quad (4.76)$$

$$Q_2(\xi_1, \xi_2) = \sum_i \frac{z_i K_{i,1}(1 - K_{i,2})}{K_{i,1}K_{i,2} + \xi_1 K_{i,2}(1 - K_{i,1}) + \xi_2 K_{i,1}(1 - K_{i,2})} \quad (4.77)$$

Les tests à réaliser afin de déterminer l'existence de deux phases seules et stables sont les suivants :

– Phases liquide 1 et vapeur :

$$\sum_i \frac{z_i}{K_{i,1}} > 1 \text{ et } \sum_i z_i K_{i,1} > 1$$

et  $Q_2(\xi_1, 0) < 0$  là où  $Q_1(\xi_1, 0) = 0$ ,

– Phases liquide 2 et vapeur :

$$\sum_i \frac{z_i}{K_{i,2}} > 1 \text{ et } \sum_i z_i K_{i,2} > 1$$

et  $Q_1(0, \xi_2) < 0$  là où  $Q_2(0, \xi_2) = 0$ ,

– Phases liquide 1 et liquide 2 :

$$\sum_i z_i \frac{K_{i,1}}{K_{i,2}} > 1 \text{ et } \sum_i z_i \frac{K_{i,2}}{K_{i,1}} > 1$$

et  $Q_1(\xi_1, 1 - \xi_1) > 0$  (ou  $Q_2(\xi_1, 1 - \xi_1) > 0$ ) là où  $Q_1(\xi_1, 1 - \xi_1) - Q_2(\xi_1, 1 - \xi_1) = 0$ .

Si un de ces tests est concluant, alors les valeurs de  $\xi_1$  et  $\xi_2$  sont celles auxquelles le test concluant a été effectué. En revanche, si ces tests ne sont pas concluants, alors on a à faire à un système triphasique liquide 1, liquide 2 et vapeur. Il faut dans ce cas résoudre le système suivant pour les inconnues  $\xi_1$  et  $\xi_2$  :

$$\begin{cases} Q_1(\xi_1, \xi_2) = 0 \\ Q_2(\xi_1, \xi_2) = 0 \end{cases} \quad (4.78)$$

On a ainsi déterminé les valeurs de  $\xi_1$  et  $\xi_2$ , les proportions molaires de phases. On peut maintenant passer à la mise à jour des compositions.

### 3.2.5 Mise à jour des compositions de chaque phase

Une fois  $K_{i,1}$ ,  $K_{i,2}$ ,  $\xi_1$  et  $\xi_2$  déterminés, il faut recalculer les compositions des phases. Les nouvelles compositions sont données par le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} y_i = \frac{z_i K_{i,1} K_{i,2}}{K_{i,1} K_{i,2} + \xi_1 K_{i,2} (1 - K_{i,1}) + \xi_2 K_{i,1} (1 - K_{i,2})} \\ x_{i,1} = \frac{y_i}{K_{i,1}} \\ x_{i,2} = \frac{y_i}{K_{i,2}} \end{cases} \quad (4.79)$$

Ces nouvelles compositions sont ensuite normalisées. Ce calcul s'effectue sur l'intégralité des phases et ce même si il a été déterminé qu'il n'y avait qu'une ou deux phases.

Afin de valider le résultat, on compare ces nouvelles compositions et les valeurs de  $\xi_1$  et  $\xi_2$  à celles de l'itération précédente. Une fois la précision désirée atteinte, on peut sortir de la boucle itérative. Les fractions  $\xi_1$  et  $\xi_2$  nous permettent ensuite de déterminer les débits de chaque phase liquide et de la phase vapeur. Il faut noter qu'au cours du calcul, le nombre de phase peut être amené à changer si l'initialisation n'était pas suffisamment précise.

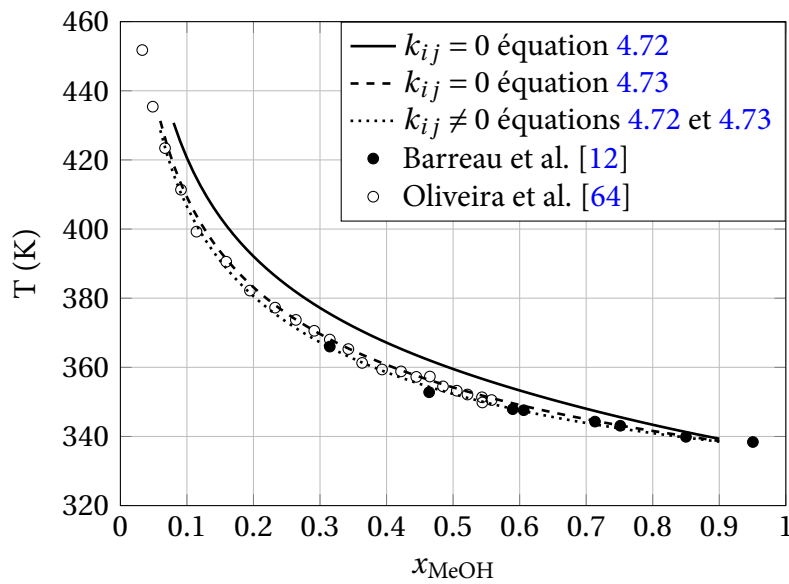
La détermination des compositions et des proportions molaires de phase lors d'une séparation est donc désormais possible. Ce flash sera appliqué aux calculs liés à la séparation dans le procédé de transestérification de la trioléine. Ainsi, il est nécessaire de calculer les coefficients d'interactions binaires  $k_{i,j}$  entre les espèces. C'est ce calcul qui va maintenant être abordé pour le cas de l'équation de Peng-Robinson. Le cas SRK est encore une fois abordé en annexe D.

### 3.3 Coefficients d'interactions binaires et diagrammes ternaire entre méthanol, oléate de méthyle et glycérol

La mise en place d'un flash a été présentée, et il est désormais possible de pouvoir l'utiliser avec les espèces présentes lors de la transestérification de la trioléine. On a vu en chapitre 1 que des études thermodynamiques ont été menées sur ce système, et principalement sur le ternaire méthanol-oléate de méthyle-glycérol. Ce sont ces trois espèces qui sont généralement majoritaires lors des étapes de séparation, et nous nous attarderons ici sur la détermination des coefficients d'interactions binaires  $k_{ij}$  entre ces trois espèces. Ces coefficients apparaissent dans la règle de mélange de Wong-Sandler .

Des données ont été recueillies dans la littérature [6, 12, 60, 64, 65] concernant les équilibres entre méthanol, oléate de méthyle et glycérol. Une optimisation sur les coefficients d'interactions binaires  $k_{ij}$  entre ces 3 composés a alors été effectuée, à l'aide d'un algorithme de pression de bulle ou d'un calcul de flash direct en fonction des conditions dans lesquelles les données avaient été acquises. En effet, les données de Barreau et al. [12] ont été obtenues à la pression de bulle du système alors que celles de Andreatta et al. [6] et Negi et al. [60] ont été obtenues à pression fixée.

Dans un premier temps, le coefficient d'interaction  $k_{ij}$  entre le méthanol et le glycérol a été régressé sur les données d'équilibre liquide-vapeur de la littérature [12, 64] par l'intermédiaire d'un algorithme de température de bulle. On trouve en figure 4.8 le diagramme de température de bulle à pression atmosphérique pour l'équilibre méthanol-glycérol pour l'équation d'état de Peng-Robinson et la règle de mélange de Wong-Sandler avec et sans le coefficient d'interaction. Le critère d'optimisation est ici la somme des moindres carrés des températures expérimentales et calculées. Deux méthodes de calcul sont utilisables pour le terme d'interaction comme le montre les équations 4.72 et 4.73. La régression des  $k_{ij}$  est donc effectuée pour chacune de ces équations.



**Figure 4.8** – Équilibre liquide-vapeur à la température de bulle entre méthanol et glycérol à  $P=1$  atm pour l'équation d'état de Peng-Robinson et la règle de mélange de Wong-Sandler pour différentes méthodes de calcul de  $k_{ij}$

Une fois ce coefficient obtenu, on se place dans le cas de l'équilibre liquide-liquide-vapeur du système ternaire méthanol-oléate de méthyle-glycérol afin de régresser les deux autres coefficients. Le critère d'optimisation  $\sigma$  fixé est basé sur la pression et les compositions :

$$\sigma = \sum_{\text{nbexp}} (1 - P/P_{\text{exp}})^2 + \sum_{nS} (1 - w_i/w_{i,\text{exp}})^2 \quad (4.80)$$

avec  $w$  la fraction massique en espèce  $i$ .

La pression n'influence ainsi pas le résultat dans le cas des expériences à pression fixée, mais intervient pour les expériences effectuées à la pression de bulle. Les valeurs obtenues pour les paramètres d'interaction binaires sont données dans le tableau 4.12. Les calculs ont été effectués pour les deux méthodes de calculs des équations 4.72 et 4.73.

**Tableau 4.12** – Valeurs des paramètres d'interactions binaires du système méthanol-oléate de méthyle-glycérol pour l'équation de Peng-Robinson et la règle de mélange de Wong-Sandler pour les deux méthodes de calcul possibles des  $k_{ij}$  et valeur du critère de convergence  $\sigma$

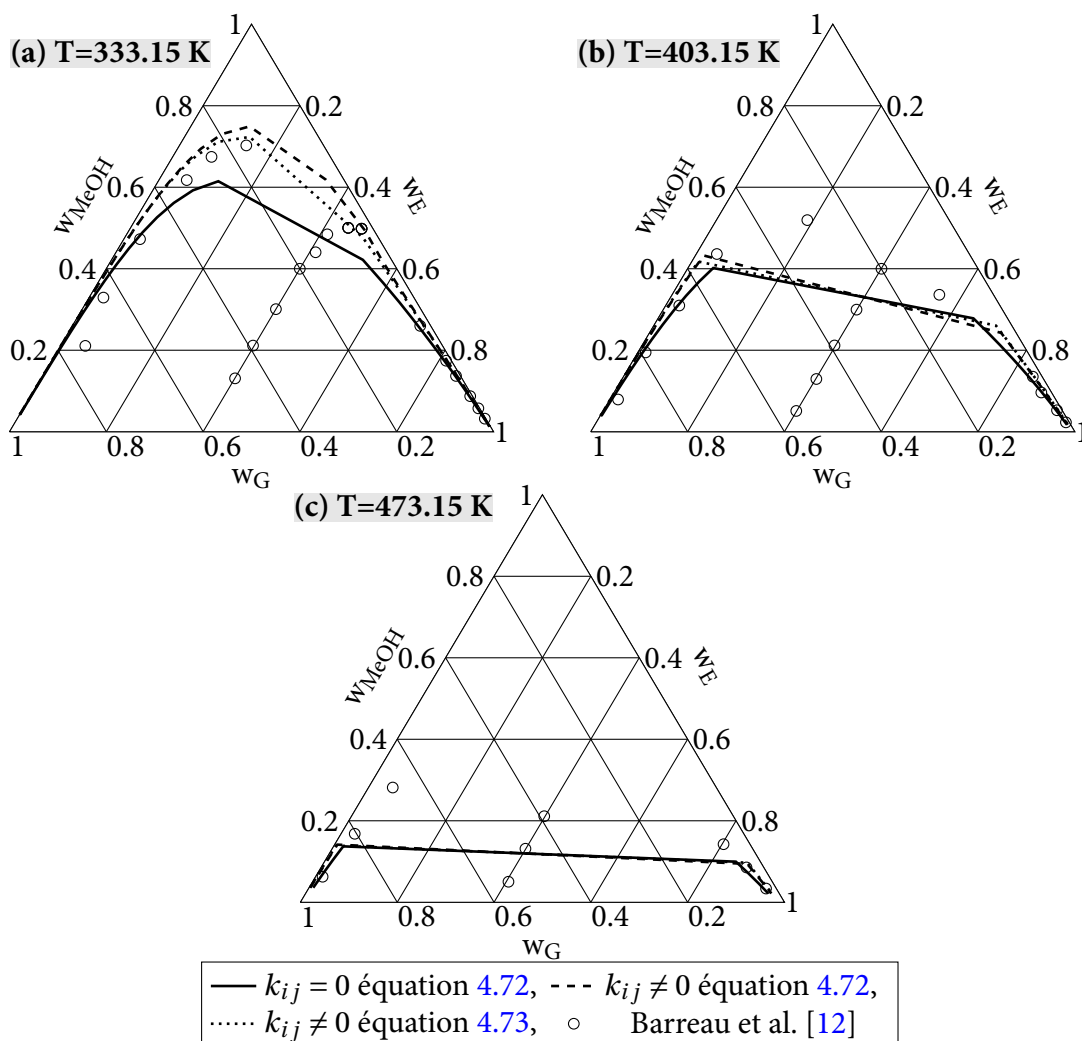
	$k_{\text{MeOH}/G}$	$k_{E/G}$	$k_{\text{MeOH}/E}$	$\sigma$
Equation 4.72	0.0779	0.1272	0.2487	69.92
Equation 4.73	0.2796	0.6565	0.5296	72.2

Les résultats obtenus à l'aide de l'équation de Soave-Redlich-Kwong ne sont pas aussi satisfaisants, avec un  $\sigma$  de l'ordre de 450. C'est pour cette raison que l'équation de Peng-Robinson est retenue pour nos travaux.

On retrouve en figure 4.9 les diagrammes ternaires en composition massique à pression de bulle obtenus avec notre modèle pour des valeurs de paramètres d'interactions binaires nulles et optimisées pour les différentes équations à différentes températures. Dans le cas de  $k_{ij} = 0$ , seuls les résultats avec la règle de combinaison de l'équation 4.72 sont affichés. En effet, pour l'autre règle, les calculs n'étaient pas possible à  $k_{ij}$  nuls sur ce système.

On remarque une meilleure coïncidence des points expérimentaux avec le modèle lors de





**Figure 4.9** – Diagrammes d'équilibre liquide-liquide du ternaire méthanol-glycérol-oléate de méthyle pour l'équation de Peng-Robinson et pour différentes valeurs des  $k_{ij}$  - (a)  $T=333.15$  K, (b)  $T=403.15$  K, (c)  $T=473.15$  K

l'ajout des coefficients d'interactions, surtout à basse température. En revanche, même avec  $k_{ij} \neq 0$ , il y a un problème au niveau de la solubilité de l'ester dans le glycérol. En effet, à forte teneur en glycérol, pour la température de 333 K l'ester devrait être plus soluble dans la phase alcool que ne le prédit le modèle. Ceci est dû à la simplicité du modèle thermodynamique. La règle de mélange de Wong-Sandler favorise cette solubilité par rapport à une règle de Van der Waals classique, mais sans pour autant être capable de reproduire l'expérience. À haute température les coefficients d'interactions binaires n'apportent pas beaucoup de changement sur le diagramme ternaire. Les droites conjuguées prédites par le modèle suivent bien celles obtenues expérimentalement, particulièrement pour le modèle utilisant l'équation 4.72.

En comparaison avec le modèle GC-PPC-SAFT développé par Barreau et al. [12], dont les diagrammes ternaires aux mêmes conditions sont donnés en figure 1.11, les domaines liquide-liquide sont restreints dans le modèle UNIFAC-LLE pour les températures de 403 K et 473 K. En revanche la solubilité de l'ester dans le glycérol évoqué précédemment n'est pas beaucoup mieux représentée par le GC-PPC-SAFT.

Le choix de l'équation calculant le terme de mélange  $\left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij}$  n'influence que très peu les résultats comme le montre la quasi égalité des deux critères de convergence et les courbes en figure 4.9. L'équation 4.72 sera préférée dans la règle de mélange de Wong-Sandler pour l'équation

de Peng-Robinson.

### 3.4 Calcul des capacités calorifiques

Dans les calculs de puissances que l'on sera amené à effectuer lors de la simulation du procédé, il est nécessaire d'estimer les capacités calorifiques des espèces, aussi bien en phase gaz qu'en phase liquide. On se base pour cela sur des corrélations.

#### 3.4.1 Capacités calorifique des gaz, $C_{p,i}^{id}$

Les capacités calorifiques des gaz, considérés comme des gaz parfaits, sont obtenus à partir de la corrélation de Rihani et Doraiswamy [38]. C'est une méthode de contributions de groupes, basée sur les mêmes groupes que la méthode UNIFAC-LLE.

On obtient la capacité calorifique du gaz  $i$ , considéré idéal avec l'équation suivante :

$$C_{p,i}^{id} = \sum_j N_j a_j + \sum_j N_j b_j T + \sum_j N_j c_j T^2 + \sum_j N_j d_j T^3 \quad (4.81)$$

avec  $N_j$  le nombre de groupe  $j$  dans la molécule  $i$ ,  $a_j$ ,  $b_j$ ,  $c_j$  et  $d_j$  des coefficients spécifiques au groupe  $j$ , donnés en tableau 4.13.

**Tableau 4.13** – Valeurs des paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , et  $d$  pour la corrélation de Rihani et Doraiswamy [38].

Groupe $i$	$a_i$	$b_i \times 10^2$	$c_i \times 10^4$	$d_i \times 10^6$
CH <sub>3</sub>	0.6087	2.1433	-0.0852	0.01135
CH <sub>2</sub>	0.3945	2.1363	-0.1197	0.002596
CH	-3.5232	3.4158	-0.2816	0.008015
CH=CH	-3.121	3.806	-0.2359	0.005504
CH <sub>2</sub> COO	2.7350	1.0751	0.0667	-0.00923
OH	6.5128	-0.1347	0.0414	-0.001623

#### 3.4.2 Capacités calorifiques des liquides $C_{p,i}^L$

Les capacités calorifiques liquides sont obtenues par la corrélation de Rowlinson-Bondi [70] à partir des capacités calorifiques des gaz parfaits :

$$\frac{C_{p,i}^L - C_{p,i}^{id}}{R} = 1.45 + \frac{0.45}{1 - T_{r,i}} + 0.25\omega_i \left( 17.11 + \frac{25.2 \sqrt[3]{1 - T_{r,i}}}{T_{r,i}} + \frac{1.742}{1 - T_{r,i}} \right) \quad (4.82)$$

Le modèle thermodynamique a été présenté. Son utilisation va principalement être faite lors de la simulation du procédé *Esterfip-H* dans les étapes de séparation. C'est cette modélisation du procédé qui va être détaillée dans la partie suivante.

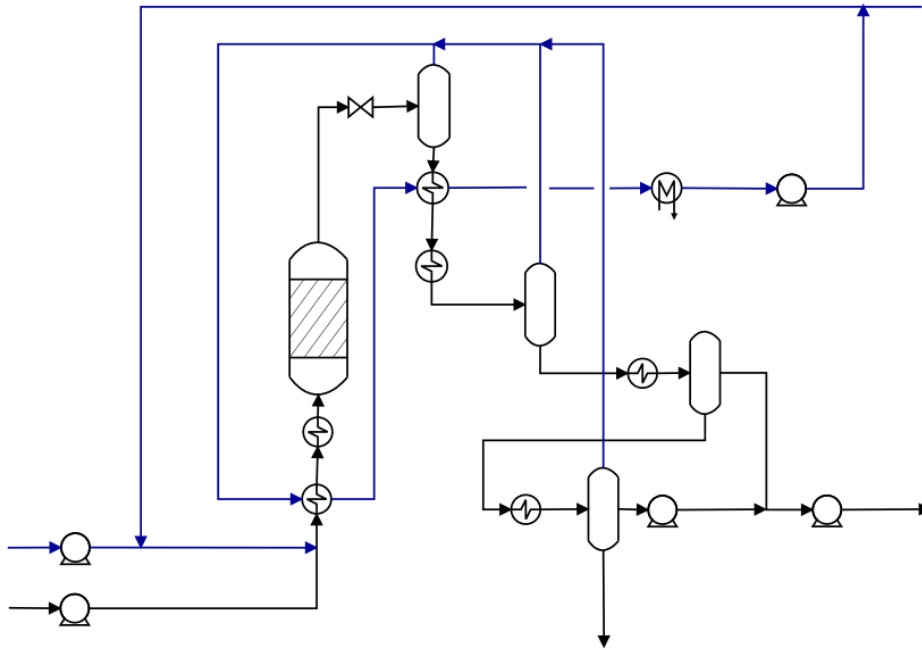
## 4 Modélisation du procédé

Maintenant que les différentes étapes nécessaires à la simulation du procédé sont développées, il est possible de les assembler afin de développer le procédé dans son ensemble. Cette partie va s'attacher à l'explication de la mise en place du modèle global du procédé multi-étage de transestérification de trioléine avec séparation du glycérol et recyclage du méthanol.

#### 4.1 Présentation du procédé *Esterfip-H* tel que simulé sous Matlab

Le choix de la modélisation d'un procédé complet sous Matlab est principalement motivé par l'idée d'une identification précise des phénomènes prenant place dans un réacteur de type industriel, où les limitations, particulièrement les limitations diffusionnelles dans notre cas, sont importantes. L'utilisation de Matlab nous permet de simuler un réacteur où les phénomènes de transfert de matière sont importants, et nous permettra d'observer précisément comment les réacteurs réagissent aux modifications des conditions opératoires.

Le procédé *Esterfip-H* repose sur une succession de réacteurs et de séparateurs regroupés en étages auxquels on se référencera en parlant d'étage de réaction-séparation. Un étage type est représenté en figure 4.10. Il sera simulé en régime permanent étant donné que le modèle de flash utilisé est développé sans prendre en compte sa dynamique. Le modèle de réacteur utilisé est le modèle hétérogène afin de prendre en compte les phénomènes de transfert de matière pouvant limiter l'efficacité du réacteur.



**Figure 4.10** – Schéma détaillé du premier étage de réaction-séparation tel que simulé sous Matlab. En bleu, les flux composés majoritairement de méthanol.

La boucle de recycle observée sur la figure 4.10 est la même pour tous les étages et peut être ignorée si on le souhaite. Un appoint en méthanol est possible à l'entrée de chacun des étages. Le schéma permet d'observer les différents échangeurs considérés, ainsi que l'intégration thermique.

Pour la séparation en sortie de réacteur, une vanne adiabatique permet la détente du mélange, évaporant du méthanol dans le premier flash. On procède ensuite à une deuxième évaporation. Le liquide est ensuite décanté, afin de séparer le glycérol. Ce glycérol est purifié par évaporation du méthanol restant. Il est possible que trois phases se forment lors de la dernière étape de séparation du glycérol. La phase huile obtenue est alors renvoyée vers le flux principal. Le glycérol est directement dirigé vers la sortie une fois séparé. On ajoute en sortie du dernier étage un flash sous vide afin de séparer les dernières traces de méthanol.

Certains éléments ne sont pas pris en compte lors de la simulation. Ainsi on néglige l'énergie de compression nécessaire à l'uniformisation de la pression des différents flux de méthanol. Ces pressions sont situées entre 0.3 bar pour le flash sous vide et 2.5 bars pour le méthanol sortant de la vanne. C'est cette dernière qui est appliquée à tous les courants de méthanol pour les calculs. On ne considère pas non plus les chutes de pression entre les flashes pour la phase liquide. On applique l'intégration thermique utilisant l'énergie du flux de méthanol gazeux pour réchauffer l'entrée du réacteur à chaque étage et pour réchauffer le mélange en sortie de la vanne. Cette intégration n'est bien sûr prise en compte que si la température de ce flux de méthanol permet de chauffer le mélange réactionnel. Dans le cas contraire les échangeurs sont ignorés. La colonne à distiller n'est pas non plus prise en compte. Cette dernière est normalement présente pour retirer une partie de l'eau du procédé afin de ne pas empoisonner le catalyseur, mais notre modèle n'en considère pas.

Le nombre d'étages considérés est modulable. Les énergies consommées et libérées par les étapes de séparation ainsi que par les compressions de fluide et les échangeurs de chaleurs sont calculées sous certaines hypothèses. Le calcul des puissances et des températures de mélange est détaillé dans les paragraphes suivants.

## 4.2 Description des calculs de puissance libérée et consommée

Le but principal du modèle développé étant d'observer l'impact du nombre d'étages de réaction-séparation et de la diminution des ratios molaires méthanol/huile sur les performances et la consommation énergétique du procédé, le calcul des énergies consommées et libérées par le procédé au cours de différentes étapes est nécessaire. Un certain nombre d'énergies peut être calculé simplement : les énergies consommées ou fournies par les pompes, les flashes, les condenseurs les échangeurs de chaleurs. Les températures de mélange lors de la rencontre de deux courants doivent également être calculées, tout comme la température de sortie d'une vanne adiabatique. Tous les calculs effectués sont idéaux.

### 4.2.1 Calcul de température de mélange

Le mélange de fluide peut être effectué sur des courants liquides ou gazeux. On résout l'équation suivante pour la température de mélange  $T_{\text{mel}}$  lors de la rencontre de différents courants liquides :

$$\sum_j^{n_{\text{courants}}} \sum_i^{n_S} \int_{T_{\text{ref}}}^{T_j} F_{i,j} C_{p,i}^L(T) dT = \sum_i^{n_S} \int_{T_{\text{ref}}}^{T_{\text{mel}}} F_i C_{p,i}^L(T) dT \quad (4.83)$$

avec  $C_{p,i}^L$  la capacité calorifique liquide molaire de l'espèce  $i$  et  $T_{\text{ref}}$  une température de référence.

Dans le cas d'un mélange de gaz on considère la capacité calorifique du gaz  $C_{p,i}^d$ .

### 4.2.2 Calcul de la puissance consommée ou libérée dans un échangeur

Ce calcul est effectué sans connaître le fluide réchauffant ou refroidissant. On cherche uniquement à connaître l'énergie fournie ou récupérée lors du passage de la température  $T_1$  en entrée à  $T_2$  en sortie. La puissance est obtenue par l'équation suivante dans le cas d'un échangeur en phase liquide :

$$P_{\text{ech}} = \sum_i^{n_S} \int_{T_1}^{T_2} F_i C_{p,i}^L(T) dT \quad (4.84)$$

Pour un échangeur en phase vapeur on a :

$$P_{\text{ech}} = \sum_i^{n_S} \int_{T_1}^{T_2} F_i C_{p,i}^{\text{id}}(T) dT \quad (4.85)$$

Dans le cas des échangeurs où le fluide caloporteur est le méthanol évaporé, on considère l'échangeur comme idéal et les températures de sortie comme égales pour les deux courants. Cependant il est possible qu'une partie du méthanol se condense. Le calcul est alors effectué pour le méthanol comme dans un condenseur, prenant en compte ce changement de phase.

### 4.2.3 Calcul de la puissance libérée dans un condenseur

Les phases vapeurs des flashes sont condensées avant d'être mélangées et réintroduites par la boucle de recyclage dans le procédé en phase liquide. On se place ici dans une transformation isobare d'un point  $(T_1, P)$  à un point  $(T_2, P)$ . On considère les fluides comme idéaux, et le flux comme étant entièrement constitué de méthanol pour le calcul de l'enthalpie de vaporisation. La puissance  $P_{\text{cond}}$  libérée par cette condensation isobare est calculée comme suit :

$$P_{\text{cond}} = \sum_i^{n_S} L_i \int_{T^{\text{eb}}}^{T_2} C_{p,i}^{\text{L}}(T) dT + \sum_i^{n_S} V_i \int_{T_1}^{T^{\text{eb}}} C_{p,i}^{\text{id}}(T) dT + L_{\text{MeOH}} \Delta H_{\text{MeOH}}^{\text{vap}} \quad (4.86)$$

avec  $T^{\text{eb}}$  la température d'ébullition à la pression  $P$ ,  $C_{p,i}^{\text{L}}$  la capacité calorifique molaire du liquide,  $L_{\text{MeOH}}$  le débit de liquide condensé en méthanol et  $\Delta H_{\text{MeOH}}^{\text{vap}}$  l'enthalpie de vaporisation du méthanol.

### 4.2.4 Calcul de la température de sortie d'une vanne isenthalpique

On considère en certains points du procédé des vannes permettant de baisser la pression afin de vaporiser le méthanol. Ces vannes sont considérées isenthalpiques. Leur température de sortie sera inférieure ou égale à leur température d'entrée.

La vanne étant isenthalpique on résout l'équation suivante afin de déterminer la température de sortie  $T_2$  :

$$P_{\text{vanne}} = \sum_i^{n_S} \int_{T_1}^{T_2} L_i C_{p,i}^{\text{L}}(T) dT + V_{\text{tot}} \Delta H_{\text{MeOH}}^{\text{vap}} + \sum_i^{n_S} V_i C_{p,i}^{\text{id}}(T^{\text{sat}}) = 0 \quad (4.87)$$

avec  $L_i$  le débit molaire d'espèce  $i$  dans la phase liquide,  $V_i$  le débit molaire vaporisé,  $T^{\text{sat}}$  la température de saturation dépendant de la pression.

On considère comme pour le condenseur, que la phase vapeur est intégralement constituée de méthanol pour le calcul de l'enthalpie de vaporisation.

### 4.2.5 Calcul de la puissance requise par une pompe

Les étapes de séparation nécessitent une chute radicale de la pression du système, qui passe de 60 bar dans les réacteurs à 1.5 bar après la séparation. On se retrouve donc obligé de remonter les fluides en pression, aussi bien le méthanol que l'huile, pour les réintroduire dans le réacteur. La puissance de la pompe est calculée comme suit :

$$P_{\text{pompe}} = Q \Delta P \quad (4.88)$$

avec  $Q$  le débit volumique passant par la pompe et  $\Delta P$  la différence de pression entre entrée et sortie.

L'intégralité des puissances libérées ou consommées par le procédé est donc calculée grâce à ces équations. Il est à noter que dans le procédé réel, une colonne à distiller purifie le méthanol en évacuant l'eau qui peut apparaître (réactions parasites, eau dans la charge...), mais cette colonne n'est pas prise en compte ici.

### 4.3 Détail de la simulation du procédé avec séparation et boucle de recyclage

La simulation sous matlab d'un procédé mettant en œuvre une boucle de recyclage et des séparations dont les flux de sortie dépendent des flux d'entrée s'effectue au moyen d'un algorithme de calcul précis. On trouve en figure 4.11 l'organigramme de résolution du programme permettant de simuler le procédé.

Cet organigramme va être détaillé dans les paragraphes suivants.

#### 4.3.1 Déclaration des paramètres, calcul des débits et concentrations initiaux

Afin de procéder au calcul conduisant aux diverses conversions, rendements, énergies consommées et libérées, etc... il est nécessaire d'initialiser le système.

On considère en entrée une huile de pureté variable pouvant contenir tri, di, monoglycérides et ester, dont la composition massique est renseignée par l'utilisateur. On déclare les différents paramètres tels que les ratios molaires méthanol/huile désirés en entrée chaque étage réactionnel, les températures de chaque réacteurs ainsi que les conditions de température et de pression de tous les flashes présents. Le débit massique d'huile total est également entré. Le débit de méthanol est initialisé de façon à ce que dans un premier temps le ratio d'entrée du premier réacteur soit respecté sans recyclage de méthanol.

#### 4.3.2 Calcul des concentrations en sortie du réacteur i

Le calcul des concentrations en sortie de chaque réacteur est effectué en résolvant le modèle hétérogène décrit en section 1.2 de ce chapitre. On obtient alors les profils de concentration au sein du réacteur, et les valeurs de ces dernières en sortie. Les débits sont ensuite envoyés vers le sous-programme permettant la résolution du flash liquide-liquide-vapeur.

#### 4.3.3 Calcul des débits de sortie des flashes et du méthanol disponible

Les débits d'entrée du premier flash, qui correspondent aux débits de sortie du réacteur, sont donnés au sous-programme. Par l'algorithme détaillé en section 3.2 on obtient les compositions des différentes phases ainsi que leurs débits respectifs. On obtient en sortie une phase liquide et une phase vapeur. La phase liquide est envoyée vers un deuxième flash afin de séparer les phases liquides alcool et grasse. La phase grasse est renvoyée vers la suite du procédé et la phase alcool subit une deuxième séparation. On purifie ici le glycérol qui est séparé et retiré du procédé. Le méthanol est envoyé vers la boucle de recycle. Les phases vapeur recueillies sont regroupées afin de connaître la quantité de méthanol dont on dispose dans la boucle de recyclage.

Dans le dernier étage de réaction-séparation considéré dans le programme, un évaporateur sous vide est considéré afin de retirer les dernières traces de méthanol du biodiesel. La phase vapeur est alors rajoutée à la boucle de recyclage et la phase liquide constitue la sortie du procédé.

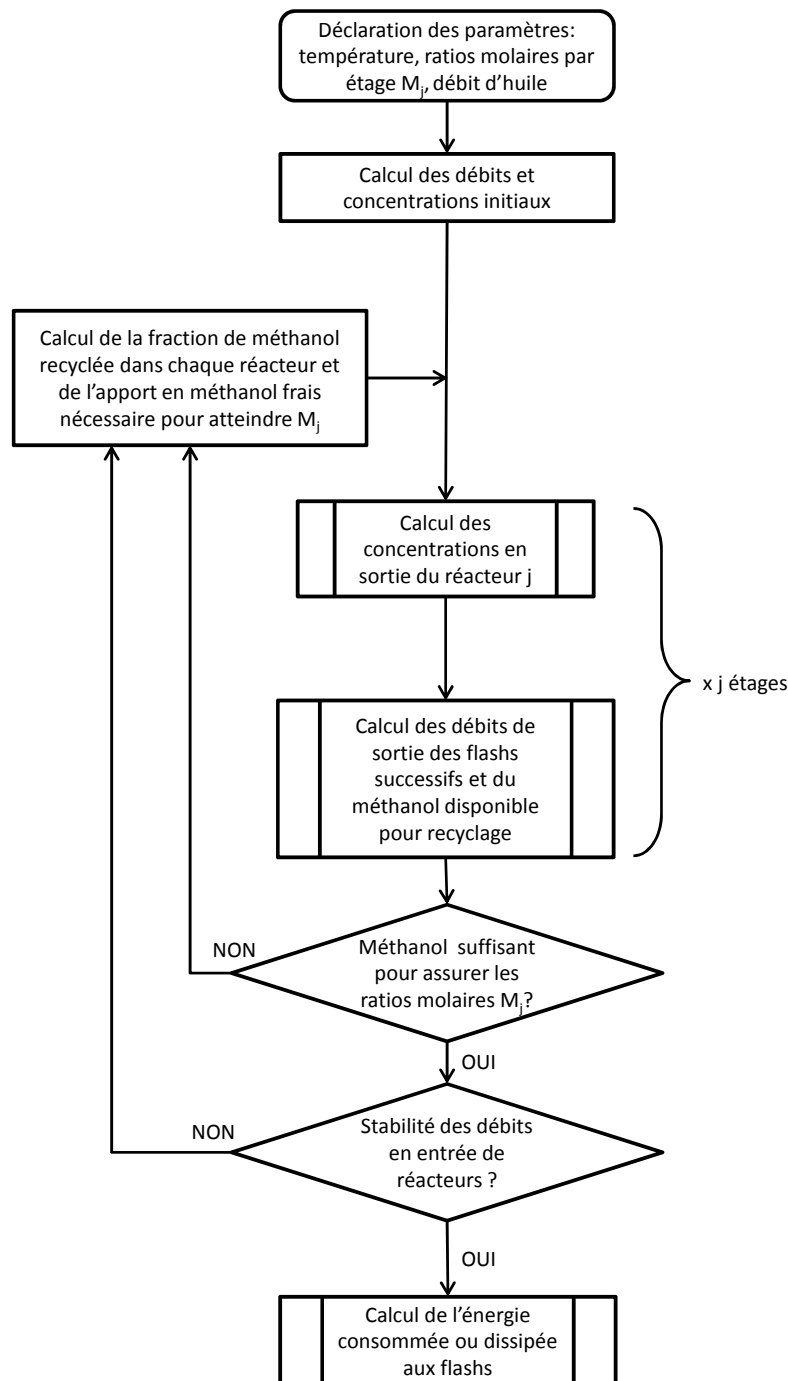


Figure 4.11 – Algorithme de résolution du procédé de transestérification de la trioléine développé sous Matlab.

#### 4.3.4 Calcul du débit de méthanol frais nécessaire pour assurer les ratios molaires

Un ratio molaire d'entrée est fourni en initialisation pour chaque étage de réaction. Ce dernier doit être respecté à chaque étage, le méthanol pouvant provenir de la boucle de recyclage ou bien de l'alimentation fraîche. On considère bien que le ratio entré en initialisation est le ratio molaire entre le méthanol et la phase huile, au total, et non juste du méthanol et de la trioléine. On a

donc :

$$M_j = \frac{F_{MeOH,j}}{F_{T,j} + F_{D,j} + F_{M,j} + F_{E,j}} \quad (4.89)$$

où les débits molaires en chaque espèce sont une combinaison du débit provenant du recyclage de méthanol, qui peut contenir les autres espèces, et du débit de sortie d'huile du flash de séparation liquide-liquide. On note ces débits  $F_{iV}$  et  $F_{i,Rj}$  respectivement pour l'espèce  $i$  entrant dans le réacteur  $j$ . Le débit de recyclage est un débit global, qui est divisé entre chaque réacteur par la fraction de recyclage  $\psi_j$ . On a alors :

$$\psi_j = \frac{M_j(F_{T,Rj} + F_{D,Rj} + F_{M,Rj} + F_{E,Rj}) - F_{MeOH,Rj}}{F_{MeOH,V} - M_i(F_{T,V} + F_{D,V} + F_{M,V} + F_{E,V})} \quad (4.90)$$

Cette relation n'est pas valable pour le premier réacteur où l'on impose une fraction  $\psi_1$  égale à :

$$\psi_1 = 1 - \sum_{i=2}^{nbr} \psi_i \quad (4.91)$$

Cette équation est nécessaire afin d'assurer une somme des fractions égale à l'unité. Le débit d'entrée en méthanol dans le procédé est ensuite corrigé de façon à atteindre le ratio molaire fixé dans le premier réacteur, grâce à l'équation suivante :

$$F_{MeOH,0} = M_1(F_{T,0} + F_{D,0} + F_{M,0} + F_{E,0} + \psi_1(F_{T,V} + F_{D,V} + F_{M,V} + F_{E,V})) - \psi_1 F_{MeOH,V} \quad (4.92)$$

*Note :* La fraction recyclée dans le premier réacteur peut se retrouver négative de part l'équation 4.91. Les réacteurs ont alors besoin de plus de méthanol qu'il n'y en a de disponible dans le système. Ceci a alors pour conséquence d'augmenter le méthanol dans le flux d'entrée, en suivant la même relation 4.92 afin d'approvisionner le système avec plus de méthanol.

Une fois ces ratios molaires stables et le système suffisamment alimenté en méthanol, la convergence des débits des réacteurs doit être vérifiée.

Dans le cas où le recyclage n'est pas pris en compte, l'intégralité du méthanol extrait est réinjecté dans l'étage suivant. Le ratio molaire est alors induit par la conversion du réacteur précédent et non imposé par l'utilisateur. Le système n'a pas à respecter de critère de convergence sur les débits d'entrée qui ne sont pas modifiés.

### 4.3.5 Critère de convergence : stabilité des débits d'entrée du premier réacteur

L'algorithme de calcul utilisé se base sur une boucle de calcul faisant varier le débit d'entrée du système en méthanol. Cette variation à chaque itération entraîne des modifications dans les sorties de réacteurs et de flashes. Une fois la bonne quantité de méthanol trouvée par l'étape précédente, il faut vérifier la convergence du système. Pour ce faire, on compare les valeurs du débit d'entrée dans le premier réacteur entre deux itérations de calcul  $k-1$  et  $k$ . Une fois la valeur de méthanol stabilisée, les sorties de réacteurs et de flashes ne doivent plus varier de façon trop importante, ce qui permet une stabilisation de la boucle. On utilise le critère suivant pour assurer la convergence :

$$\sigma = \text{Max} \left( \left| 1 - \frac{F_{i,R1}^{k-1}}{F_{i,R1}^k} \right| \right) \quad (4.93)$$



La convergence est considérée atteinte lorsque  $\sigma$  atteint une valeur de  $1 \times 10^{-3}$ . On vérifie a posteriori le bilan matière global.

Si le débit d'entrée du premier réacteur est stable, la boucle de recycle l'est également, et les autres débits le sont également.

## 5 Conclusion

La simulation d'un procédé dans son ensemble requiert la mise en place de différents modèles afin de simuler les opérations unitaires. On a dans ce chapitre présenté les modèles de réacteurs qui pourront être utilisés à différentes fins ainsi que le modèle thermodynamique utilisé. Le tableau 4.14 résume les utilisations qui seront faites de ces modèles ainsi que leurs caractéristiques.

Le modèle hétérogène, complexe mais étant le plus à même de décrire fidèlement les phénomènes de limitations prenant place dans le réacteur repose sur une phase fluide où prennent place les phénomènes de dispersion axiale, et un solide où ont lieu les différentes réactions catalytiques ainsi que la diffusion des espèces. Le transfert entre les deux phases est également modélisé. Ce modèle permet d'évaluer les limitations au transfert ainsi que l'impact des effets diffusionnels. Il fonctionne de plus en régime transitoire, ce qui nous permettra d'optimiser les constantes de diffusion moléculaire des espèces dans le mélange en se basant sur les résultats en régime transitoire du pilote. Sa capacité de prise en compte de tous ces phénomènes fait qu'il sera utilisé lors de la simulation du procédé industriel.

Le modèle pseudo-homogène développé est un modèle très simple et facile à mettre en œuvre. Il sera particulièrement utile pour la détermination des constantes cinétiques lorsque la géométrie du système n'introduit pas de limitations.

Un modèle thermodynamique a également été mis en place et optimisé pour notre cas d'étude. Basé sur la méthode UNIFAC-LLE pour le calcul des coefficients d'activité et sur la méthode  $\varphi - \varphi$  à l'aide de l'équation d'état de Peng-Robinson et la règle de mélange de Wong-Sandler pour les calculs d'équilibres thermodynamique, on est grâce à lui en mesure de déterminer les compositions des phases lors des étapes de séparations, ainsi que les énergies requises ou libérées lors des différentes étapes du procédé. Le calcul des coefficients d'activité peut également permettre de supprimer l'hypothèse d'idéalité de la phase fluide dans les modèles réactionnel et ainsi d'introduire les activités des espèces en place de leur concentrations.

Le modèle présenté, son exploitation va par la suite être développée avec l'optimisation dans un premier temps des constantes cinétiques des réactions de transestérification de la trioléine par le méthanol et des constantes de diffusion des espèces, puis dans un second temps l'optimisation du procédé de transestérification de la trioléine dans son ensemble.

**Tableau 4.14** – *Modèles développés et leur utilisation.*

Modèle développé	Particularités	Objectifs
Modèle de réacteur pseudo-homogène	Modèle rapide, ne prenant pas en compte la dispersion axiale, la diffusion ou le transfert externe.	Détermination des cinétiques de réactions à partir de résultats en régime permanent des expériences à faible diamètre de catalyseur et non limités par la diffusion.
Modèle de réacteur hétérogène	Modèle complexe incluant le régime transitoire et les phénomènes de transfert de matière au sein du liquide et du solide. Temps de calcul élevé.	Détermination des coefficients de diffusion des espèces par optimisation sur les résultats en régime transitoire. Utilisation dans le modèle de procédé afin de prendre en compte les limitations diffusionnelles.
Modèle thermodynamique	Calcul par méthode $\varphi$ - $\varphi$ des équilibres prenant place dans un flash liquide-liquide-vapeur à l'aide de l'équation d'état de Peng-Robinson et de la règle de mélange de Wong-Sandler. Calcul des activités des espèces par méthode UNIFAC-LLE.	Calcul des débits des liquides et de la vapeur lors des étapes de séparation du procédé. Utilisation des activités dans les expressions cinétiques.
Modèle de procédé	Simulation modulable d'un procédé de synthèse par catalyse hétérogène, pouvant prendre en compte un grand nombre d'étages de réaction/séparation ainsi qu'une boucle de recyclage.	Optimisation du procédé de transestérification d'huiles végétales en terme de rendement en esters méthyliques d'acides gras et de diminution des coûts de production.

---

---

## CHAPITRE 5

---

# PRÉSENTATION ET EXPLOITATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'obtention de données expérimentales est un point important dans le développement d'un modèle fiable, et a été rendu possible par le développement de l'unité pilote de transesterification de la trioléine du LRGP. Les résultats expérimentaux vont nous permettre au cours de ce chapitre d'évaluer les constantes cinétiques et diffusionnelles du système. Nous allons pouvoir ainsi déterminer les étapes limitantes du système en fonction des conditions opératoires.

Dans un premier temps, les influences des divers paramètres expérimentaux seront observées. L'influence du temps de passage, de la température, du ratio molaire d'entrée méthanol/huile et de la taille du catalyseur sur les compositions de la phase grasse et du mélange en sortie seront ainsi considérées. Les influences sur les conversions en trioléine, en glycérol lié et sur le rendement en ester en seront déduites afin de déterminer quels types de limitations sont présents dans ce système.

L'ensemble des résultats expérimentaux sera présenté dans le tableau 5.1. Ces résultats expérimentaux seront ensuite utilisés dans le but de déterminer à l'aide du modèle pseudo-homogène une cinétique adaptée pour la transesterification de la trioléine par le méthanol sur un catalyseur d'aluminate de zinc  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Différentes lois de vitesse seront considérées, certaines prenant en compte l'adsorption d'espèces sur le catalyseur. L'utilisation des activités dans les expressions de cinétique de réaction sera également considérée et l'intérêt d'une telle addition aux différents modèle de cinétiques sera évaluée.

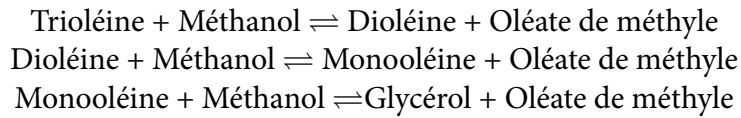
Enfin, les résultats expérimentaux en régime transitoire ayant été obtenus dans certaines conditions, ils seront utilisés afin de déterminer les coefficients de diffusion des espèces dans le réacteur à l'aide du modèle hétérogène décrit en chapitre 4.

### 1 Détermination des teneurs en glycérides par chromatographie en phase gazeuse

La méthode d'analyse décrite dans le chapitre 3 permet d'obtenir les compositions en phase grasse en sortie de l'unité pilote. Les compositions dans le mélange global sont ensuite obtenues à l'aide des calculs détaillés en annexe C. Les compositions de l'huile utilisée pour la réaction et de l'ester de rinçage du pilote ont été présentées en chapitre 3. L'intégralité des résultats expérimentaux bruts sous forme de tableau général est présentée ici. Ces résultats regroupent

les compositions en phase huile, les compositions converties dans le mélange, et les masses de méthanol évaporé pour chaque échantillon, ce qui permet de calculer les bilans massiques.

Le schéma réactionnel considéré dans le cadre de l'étude de la transestérification de la trioléine est rappelé :



### 1.1 Résultats bruts : teneurs en glycérides, ester et glycérol de la phase huile et bilans matières expérimentaux

L'intégralité des résultats expérimentaux obtenus est présentée ici sous forme de tableaux. Les compositions en régime permanent pour les différentes conditions expérimentales sont données. Le tableau 5.1 présente les compositions massiques de la phase huile,  $w_i$ , et les compositions molaires dans le mélange total,  $z_i$ .

Le tableau est divisé en différentes parties. La première (Th1-Th3) regroupe les expériences portant sur la détermination de la cinétique thermique. La seconde (1-8) porte sur les expériences réalisées en Juillet 2013, qui ont été effectuées avant l'établissement du plan d'expérience, afin de pouvoir déterminer ce dernier comme expliqué en chapitre 3. La troisième partie (9-17) est composée des points du plan d'expérience tel que déterminé par le programme évoqué en chapitre 3. La quatrième (R1-Tau2) présente des expériences permettant l'établissement de graphes représentatifs des influences des paramètres. En cinquième partie (dp1-dp3) se trouvent les expériences portant sur l'influence du diamètre de catalyseur, et enfin en dernière partie (Retour11 et RetourT2) se trouve les points de répétitions, servant à évaluer la répétabilité des expériences. Pour chaque point l'intégralité des paramètres (nombre de réacteurs  $n_{\text{reac}}$ , temps de passage global sur le lit catalytique  $\tau_g$ , ratio molaire d'entrée  $M$ , température  $T$ , diamètre  $d_p$  et masse totale de catalyseur  $m_{\text{cata}}$ ) est fournie, ainsi que les compositions massiques en phase grasse  $w_i$  et les compositions molaires dans le mélange  $z_i$ .

Dans le tableau 5.2 sont également données les masses théoriques et expérimentales moyennes des échantillons de produit récupéré en sortie du pilote en régime permanent sur une durée d'une heure, ainsi qu'une évaluation des erreurs expérimentales commises. Ces données permettent de vérifier les bilans de matière expérimentaux, et dans certains cas de remonter aux compositions des échantillons si la conversion est trop faible pour analyse chromatographique complète.

Les définitions des variables du tableau 5.2 sont les suivantes :

- $m_{\text{co}}^e$  : masse théorique d'un échantillon sur un prélèvement d'une heure, calculée à partir des consignes des débit-mètres lors de la manipulation,
- $m_{\text{exp}}^s$  : masse expérimentale moyenne des échantillons sur un prélèvement d'une heure, mesurée en sortie,
- $\varepsilon_{m_{\text{exp}}} = \frac{m_{\text{co}}^e - m_{\text{exp}}^s}{m_{\text{exp}}^s}$  : erreur sur les masses d'échantillons relative aux débitmètres et au temps de mesure,
- $m_{\text{MeOH,co}}^e$  : masse théorique de méthanol en entrée sur une période d'une heure, d'après la consigne du débit-mètre,
- $m_{\text{MeOH,calc}}^s = w_{\text{MeOH}}^s m_{\text{co}}^e$  : masse théorique de méthanol en sortie dans un prélèvement d'une heure, calculée à partir des compositions obtenues par chromatographie et du débit total consigné en entrée,
- $m_{\text{MeOH}}^{\text{evap}}$  : masse de méthanol évaporée expérimentalement,

**Tableau 5.1** – Compositions massiques de l'huile  $w_i$  et compositions molaires globales  $z_i$  en sortie du pilote, en %.

Ref.	$n_{\text{reac}}$	$\tau$ (s)	M	T (°C)	$d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$m_{\text{cata}}$ (g)	Wt	WD	WM	WG	WE	$z_T$	$z_{\text{MeOH}}$	$z_D$	$z_M$	$z_G$	$z_E$
Th1	1	1200	6	160	-	0	93.49	2.47	0.11	0.02	3.93	13.28	84.05	0.50	0.04	0.47	1.66
Th2	1	720	12	180	-	0	94.04	3.56	0.14	0.0	2.26	7.19	91.79	0.39	0.03	0.08	0.52
Th3	1	720	12	200	-	0	56.92	6.35	0.41	0.004	36.31	4.39	83.94	0.7	0.08	2.53	8.36
1	2	3070	27.6	180	355-400	6.19	0.31	0.11	2.03	0.08	97.465	0.01	86.33	0.01	0.18	3.30	10.18
2	2	1260	18.4	180	355-400	6.19	6.16	3.65	4.39	0.15	85.69	0.32	81.58	0.27	0.57	4.00	13.27
3	2	1025	23	180	355-400	6.19	3.87	2.44	3.69	0.17	89.83	0.16	84.60	0.15	0.38	3.47	11.24
4	2	1025	27.6	140	355-400	6.19	36.95	13.29	5.14	0.17	44.44	1.31	91.82	0.67	0.45	1.07	4.69
5	2	1025	27.6	160	355-400	6.19	17.31	9.97	6.34	0.33	66.04	0.61	89.52	0.5	0.56	1.82	6.99
6	2	1025	27.6	180	355-400	6.19	10.03	5.57	4.8	0.22	79.38	0.35	88.15	0.28	0.42	2.44	8.36
7	2	1025	27.6	200	355-400	6.19	0.52	0.17	1.73	0.09	97.49	0.02	86.33	0.01	0.15	3.32	10.18
8	2	1025	27.6	180	355-400	3.57	3.86	2.44	3.69	0.17	89.83	0.14	87.08	0.12	0.32	2.91	9.42
9	1	790	2	200	355-400	4.36	56.14	9.89	8.45	0.47	25.05	19.05	41.28	4.79	7.12	2.37	25.39
10	1	740	20	200	355-400	4.36	0.08	0.29	2.47	0.69	96.78	0.004	81.40	0.02	0.294	4.445	13.833
11	1	740	9	185	355-400	4.36	21.58	6.17	6.25	0.996	65.01	2.19	70.27	0.92	1.65	5.24	19.73
12	1	790	2	185	355-400	4.36	53.56	10.33	5.64	0.40	30.07	18.08	36.35	4.97	4.73	5.55	30.32
13	1	760	3	185	355-400	4.36	57.73	10.73	7.18	0.29	24.06	14.64	56.77	3.88	4.52	1.96	18.23
14	1	740	20	185	355-400	4.36	6.15	2.38	3.64	0.32	87.51	0.29	82.7	0.16	0.43	3.87	12.53
15	1	2160	4	200	355-400	4.36	5.15	2.50	7.92	0.46	83.98	1.05	29.04	0.72	4.00	14.23	50.96
16	1	840	5	200	355-400	4.36	21.14	5.94	7.67	0.49	64.76	3.58	50.56	1.44	3.23	8.42	32.77
17	1	2640	5	200	355-400	4.36	0.55	1.25	7.57	0.33	90.31	0.09	37.77	0.30	3.17	13.10	45.57
R1	1	740	13	185	355-400	4.36	6.60	3.59	4.33	0.47	84.004	0.48	74.72	0.37	0.96	5.34	18.14
R2	1	740	4	185	355-400	4.36	34.88	9.61	8.03	0.53	46.96	7.11	51.42	2.79	4.06	6.04	28.58
T1	1	740	9	170	355-400	4.36	36.21	11.83	7.35	0.33	44.28	3.68	76.56	1.71	1.81	2.75	13.44
T2	1	740	9	200	355-400	4.36	10.59	2.39	5.52	0.43	81.08	1.07	65.51	0.34	1.39	7.20	24.49
Tau1	1	1200	5	200	355-400	4.36	12.74	3.48	7.89	0.33	75.57	2.15	45.17	0.84	3.31	10.36	38.17
Tau2	1	1800	5	200	355-400	4.36	6.20	1.95	7.23	0.4	84.22	1.05	40.83	0.47	3.03	12.11	42.50
dp1	1	740	9	185	200-355	4.36	65.05	10.54	4.69	0.51	19.21	49.90	84.20	1.52	1.18	0.72	5.80
dp2	1	740	9	185	560-630	4.36	54.20	10.54	5.46	0.52	29.28	5.49	81.14	1.52	1.38	1.61	8.86
dp3	1	740	9	185	800-900	4.36	58.65	10.08	5.48	0.46	25.29	6.15	82.96	1.46	1.38	1.02	7.04
Retour11	1	740	9	185	355-400	4.36	18.86	6.51	6.45	1.541	66.64	1.92	69.49	0.94	1.63	5.51	20.51
RetourT2	1	740	9	200	355-400	4.36	8.48	2.43	5.53	0.43	83.13	0.86	64.89	0.35	1.39	7.40	25.11

- $\varepsilon_{m_{\text{MeOH}}} = \frac{m_{\text{MeOH}}^{\text{evap}} - m_{\text{MeOH,calc}}^s}{m_{\text{MeOH}}^{\text{evap}}}$  : erreur sur le méthanol présent dans l'échantillon en sortie dans un prélèvement d'une heure,
- $\Delta m_{\text{MeOH}} = m_{\text{MeOH,co}}^e - m_{\text{MeOH}}^{\text{evap}}$  : masse moyenne de méthanol consommé au cours de la réaction dans un prélèvement d'une heure, calculée par différence entre l'entrée théorique et la sortie réelle.

Les points 1 à 8 ayant été effectués avant le changement de méthode de séparation, ils ont été passés à l'évaporateur rotatif pour retirer le méthanol. Les masses n'ont pas été conservées.

Les erreurs sur les masses d'échantillons  $\varepsilon_{m_{\text{exp}}}$  relatives aux débit-mètres sont faibles. Cela atteste de la fiabilité des débit-mètres utilisés et assure une déviation mineure sur les ratios molaires d'entrée et les temps de passages lors des manipulations. En revanche, les erreurs sur les masses de méthanol présentes dans l'échantillon,  $\varepsilon_{m_{\text{MeOH}}}$ , sont beaucoup plus importantes. En effet  $m_{\text{MeOH}}^{\text{evap}}$ , la masse de méthanol évaporée expérimentalement, est généralement moins importante que la masse théorique présente dans l'échantillon  $m_{\text{MeOH,th}}^s$ . Cette différence peut être liée à la méthode d'évaporation. Il est en effet possible que malgré la validation effectuée au chapitre 3, l'évaporateur utilisé ne permette pas l'évaporation totale du méthanol. Il est également possible que ce dernier soit rempli d'une trop grande quantité d'eau, servant de liquide caloporteur, lors des évaporations. La température de 45 °C risque de provoquer une formation de vapeur d'eau, qui vient alors se condenser sur le capot recouvrant l'évaporateur, pouvant ensuite tomber sous forme de gouttes dans les échantillons. Cette dernière possibilité pourrait également expliquer l'apparence trouble de certains échantillons en sortie de l'évaporateur.

Les points Th1, Th2, Th3 et 9 ne sont pas suffisamment convertis pour permettre la quantification des triglycérides et de l'ester. Leurs compositions ont donc été déterminées à l'aide de l'équation C.36 présentée en annexe C qui permet le calcul des compositions des échantillons peu convertis. Les masses de méthanol théoriques en sortie ne sont ainsi pas présentées puisqu'elles découlent directement de celles obtenues expérimentalement. Leurs valeurs sont donc égales, mais non significatives des erreurs expérimentales. Les compositions obtenues pour ces points devront être utilisées avec précaution étant données les erreurs importantes observées sur les masses de méthanol évaporées. Ces erreurs conduisent à des valeurs de composition qui peuvent être incorrectes.

L'échantillon 12 semble poser problème étant donné que sa conversion est plus élevée que celle de l'échantillon 9, qui a été réalisé aux mêmes conditions mais à une température plus élevée. L'échantillon 9 devrait donc avoir, comme le montrera l'étude de l'influence de la température, une conversion plus élevée que celle du 12. Les compositions de cet échantillon 12 ayant été déterminées à l'aide de la masse de méthanol évaporée, il ne sera pas pris en compte, la marge d'erreur étant trop importante.

## 1.2 Détermination des erreurs expérimentales à l'aides des expériences répétées

Les deux manipulations de répétabilité, Retour11 et retourT2 donnent accès aux erreurs expérimentales globales, qui peuvent provenir de la manipulation elle-même, de par les débit-mètres, mais aussi de la chromatographie. Ainsi, grâce à ces deux points, une estimation de l'erreur générale est obtenue. Elle est basée sur le calcul des écarts type  $\sigma_{w,i}$  et  $\sigma_{z,i}$  [11] pour les compositions massiques en phase grasse et molaires dans le mélange respectivement pour

**Tableau 5.2** – Masses moyennes expérimentales et masses théoriques des échantillons en régime permanent prélevés pendant une heure. Masses en g.

Ref.	$m_{co}$	$m_{exp}$	$\varepsilon_{m_{exp}}$ (%)	$m_{MeOH,co}^e$	$m_{MeOH,th}^s$	$m_{MeOH}^{evap}$	$\varepsilon_{m_{MeOH}}$ (%)	$\Delta m_{MeOH}$
Th1	13.9	13.6	0.31	2.5	-	2.45	-	-
Th2	22.4	22.07	1.49	6.8	-	6.73	-	-
Th3	22.4	22.33	0.30	6.8	-	6.22	-	-
1	5.00	-	-	5.00	-	-	-	-
2	25.00	-	-	10.00	-	-	-	-
3	27.50	-	-	12.50	-	-	-	-
4	30.00	-	-	15.00	-	-	-	-
5	30.00	-	-	15.00	-	-	-	-
6	30.00	-	-	15.00	-	-	-	-
7	30.00	-	-	15.00	-	-	-	-
8	15.00	-	-	7.50	-	-	-	-
9	21.45	21.09	1.73	1.45	0.90	0.69	31.73	0.76
10	21.05	21.14	0.44	8.84	7.59	5.13	47.80	3.71
11	21.93	22.13	0.89	5.39	4.22	3.07	37.45	2.32
12	21.45	21.24	1.01	1.45	0.79	0.79	0.57	0.66
13	22.17	22.18	0.05	2.17	1.65	1.49	10.77	0.68
14	21.05	20.63	2.05	8.84	7.71	5.83	32.19	3.01
15	7.79	7.66	1.76	1.00	0.36	0.36	1.32	0.64
16	19.86	19.85	0.05	3.04	1.86	0.8	132.17	2.24
17	6.32	6.22	1.61	0.97	0.44	0.44	1.49	0.53
R1	21.46	21.27	0.91	7.22	5.55	4.75	16.79	2.47
R2	22.57	22.26	1.41	2.85	1.85	1.11	66.29	1.74
T1	21.93	21.56	1.72	5.39	4.61	3.47	32.78	1.92
T2	21.93	21.67	1.18	5.39	3.94	1.70	131.94	3.69
Tau1	13.91	13.51	2.96	2.13	1.16	0.60	94.50	1.53
Tau2	9.27	8.99	3.14	1.42	0.70	0.43	91.87	0.99
dp1	21.93	21.59	1.57	5.39	5.07	2.45	106.83	2.94
dp2	21.93	21.56	1.72	5.39	4.96	2.89	71.86	2.5
dp3	21.93	21.20	3.47	5.39	4.91	2.93	67.83	2.54
Retour11	21.93	21.15	3.70	5.39	4.18	2.31	81.94	3.08
RetourT2	21.93	21.40	2.49	5.39	3.91	2.82	38.66	2.57

chaque conditions  $M$ ,  $R$  et  $\tau$  que l'on a répété.

$$\sigma_{w,i} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (w_{i,j} - \bar{w}_i)^2}$$

$$\sigma_{z,i} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (z_{i,j} - \bar{z}_i)^2}$$
(5.1)

avec  $\bar{z}$  et  $\bar{w}$  les valeurs moyennes des compositions et  $n = 2$  pour notre cas où l'on a seulement 2 répétitions. L'erreur  $\varepsilon_{w,i}$  et  $\varepsilon_{z,i}$  par rapport à la valeur moyenne des mesures [11], relatives aux compositions massiques et molaire définies en équation 5.2 est ensuite calculée. Afin de prendre en compte le peu d'expériences disponible, le coefficient de Student,  $t$ , paramètre utilisé dans les calculs statistiques permettant la correction des résultats lors d'un nombre faible d'échantillons, est introduit dans le calcul de l'erreur :

$$\varepsilon_{w,i} = 100 \frac{t\sigma_{w,i}/\sqrt{2}}{\bar{w}_i}$$

$$\varepsilon_{z,i} = 100 \frac{t\sigma_{z,i}/\sqrt{2}}{\bar{z}_i}$$
(5.2)

Le coefficient de Student prend une valeur de 1.84 pour 2 expériences.

L'erreur générale est calculée par une moyenne des erreurs calculées sur chaque répétition, ou en conservant l'erreur maximale pour chaque espèce. Les résultats sont donnés dans les tableaux 5.3 et 5.4.

**Tableau 5.3** – Écart types et erreurs expérimentales sur les compositions massiques en phase grasse.

Espèce $i$		T	D	M	G	E
$M = 9, T = 185^\circ\text{C}, \tau = 740\text{s}$	$\sigma_{w,i}$ (%w/w)	1.9	0.2	0.1	0.4	1.2
	$\varepsilon_{w,i}$ (%)	12.4	4.9	2.9	40.5	1.3
$M = 9, T = 200^\circ\text{C}, \tau = 740\text{s}$	$\sigma_{w,i}$ (%w/w)	1.5	0.03	0.01	0.0	1.4
	$\varepsilon_{w,i}$ (%)	20.4	1.5	0.2	0.0	2.3
Erreur moyenne	$\varepsilon_{w,i}$ (%)	16.4	3.2	1.5	19.7	2.3
Erreur maximale	$\varepsilon_{w,i}$ (%)	20.4	4.9	2.9	40.5	2.3

**Tableau 5.4** – Écart types et erreurs expérimentales sur les compositions molaires globales.

Espèce $i$		T	MeOH	D	M	G	E
$M = 9, T = 185^\circ\text{C}, \tau = 740\text{s}$	$\sigma_{z,i}$ (%mol/mol)	0.2	0.5	0.01	0.01	0.2	0.6
	$\varepsilon_{z,i}$ (%)	12.1	1.0	1.9	1.1	4.6	3.6
$M = 9, T = 200^\circ\text{C}, \tau = 740\text{s}$	$\sigma_{z,i}$ (%mol/mol)	0.1	0.4	0.01	0.0	0.1	0.4
	$\varepsilon_{z,i}$ (%)	20.0	0.9	2.7	0.0	2.5	2.3
Erreur moyenne	$\varepsilon_{z,i}$ (%)	16.1	1.0	2.3	0.6	3.6	2.9
Erreur maximale	$\varepsilon_{z,i}$ (%)	20.0	1.0	2.7	1.1	4.6	3.6

Ces erreurs laissent transparaître un comportement déjà observé lors de l'étalonnage du chromatographe dans le chapitre 3, à savoir qu'il y a une incertitude relativement élevée sur les teneurs en trioléine. En effet, une valeur d'erreur moyenne de  $\pm 16\%$  et maximale de  $\pm 20\%$  pour



cette espèce est observable. Les erreurs calculées sur l'ester sont relativement faibles. Cependant, cette espèce étant déterminée par différence avec les teneurs en tri, di monoglycérides et glycérol, son erreur absolue est en réalité la somme des erreurs absolues des autres espèces. C'est ainsi qu'elle sera représentée par la suite.

### 1.3 Stabilité et répétabilité des expériences

14 expériences ont été effectuées entre les expériences 11 et son point retour, retour11. Les résultats obtenus sont cependant stables, indiquant une stabilité du catalyseur sur une durée de un mois. Ces expériences de répétabilité permettent également de confirmer que les expériences effectuées sont représentatives des conditions opératoires auxquelles elles ont été réalisées.

### 1.4 Problèmes rencontrés lors de l'analyse chromatographique

Lors de cette étape d'analyse, de nombreux problèmes ont été rencontrés. Sans évoquer les problèmes de matériel, le simple protocole de préparation des échantillons pouvait modifier les résultats de façon drastique. Il faut en effet noter que les triglycérides ont tendance à figer en l'absence de méthanol lorsque la température est basse, aux alentours de 4 °C. Il était donc nécessaire de solubiliser les triglycérides en réchauffant brièvement les échantillons avant le prélèvement pour chromatographie. Cependant, ceci n'assure pas l'homogénéité de l'échantillon après que les cristaux de triglycérides aient disparus. L'échantillon doit donc être homogénéisé, tout du moins sa phase grasse. Une agitation légère est donc nécessaire. Il faut cependant bien prendre note que la phase alcool encore présente, très majoritairement constituée de glycérol, est légèrement miscible dans la phase grasse. Chauffer et agiter l'échantillon à donc pour conséquence de favoriser la solubilité du glycérol dans la phase grasse, ce qui potentiellement peut fausser les résultats de la chromatographie.

La présence d'eau de part la méthode de séparation est également possible lors de l'analyse. Cette espèce risque alors de contaminer la colonne chromatographique et de fausser les résultats obtenus. Les solutions étalons de tricaprine et de butanetriol utilisées lors de l'analyse étaient changées régulièrement, lorsque leurs durées limite de validité préconisées par la norme étaient atteintes. Le MSTFA, agent dérivatisant, était lui aussi régulièrement remplacé. Ces précautions nous ont permis d'éviter certaines sources d'erreurs.

## 2 Influence des paramètres sur le rendement en ester, les conversions en trioléine et glycérol lié et la distribution des produits de réaction

Les résultats expérimentaux obtenus permettent dans un premier temps de procéder à une étude de l'influence des différents paramètres étudiés sur les teneurs en glycérides et en ester en sortie de l'unité pilote. Ainsi l'influence du temps de passage, de la température, du ratio molaire MeOH/Trioléine d'entrée et de la taille du catalyseur sur la conversion, le rendement et les compositions va être étudiée.

Il est rappelé que l'on appelle glycérol lié la somme des glycérides, qui peuvent donc libérer un glycérol au cours de la réaction. Une conversion totale en glycérol lié correspond à une conversion complète des glycérides (mono, di et triglycérides). La conversion en glycérol lié,  $X_{G,lié}$  est rappelée :

$$X_{G,lié} = \frac{F_{T,e} + F_{D,e} + F_{M,e} - F_{T,s} - F_{D,s} - F_{M,s}}{F_{T,e} + F_{D,e} + F_{M,e}} \quad (2.72)$$

La définition de la conversion en triglycéride est donnée par :

$$X_T = \frac{F_{T,e} - F_{T,s}}{F_{T,e}} \quad (2.73)$$

et le rendement en ester :

$$Y_E = \frac{F_E^s - F_E^e}{3F_T^e} \quad (5.3)$$

Les compositions molaires seront notées %mol/mol et les compositions massiques %w/w.

## 2.1 Influence de la température

L'influence de la température sur le système va être effectuée en deux parties, avec dans un premier temps l'influence sur la cinétique catalytique, puis sur la cinétique thermique liée aux réactions de parois.

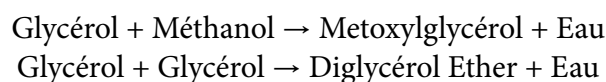
### 2.1.1 Influence de la température sur la réaction catalysée

La température exerce une influence sur le comportement du système en terme de performances. En figure 5.1 et 5.2 sont tracées respectivement les compositions massiques en phase grasse et les compositions molaires dans le mélange pour les expériences 4 à 7 en régime permanent. La figure 5.3 fournit les conversions en triglycéride, glycérol lié et les rendements en ester en régime permanent. Les conditions expérimentales de ces 4 expériences sont rappelées :  $M = 27.63$ ,  $\tau = 854$  s,  $d_p = 355 - 400$   $\mu\text{m}$ , et  $m_{\text{cata}} = 6.19$  g répartis sur 2 réacteurs.

En figures 5.4 et 5.5 sont tracées les compositions massiques en phase grasse et les compositions molaires dans le mélange pour les expériences 11, T1, T2, Retour11 et RetourT2 en régime permanent. La figure 5.6 fournit les conversions en trioléine, glycérol lié et les rendements en ester en régime permanent. Les conditions de ces 4 expériences sont les suivantes :  $M = 9$ ,  $\tau = 740$  s,  $d_p = 355 - 400$   $\mu\text{m}$ , et  $m_{\text{cata}} = 4.36$  g dans un seul réacteur.

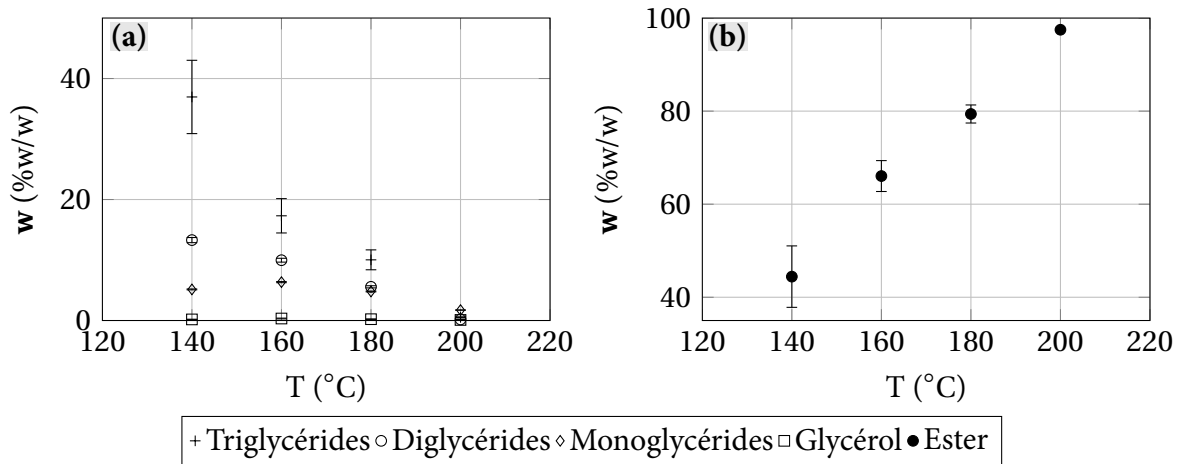
Ces figures permettent de conclure facilement quant à l'impact de la température. En effet, dans les deux sets d'expériences, une augmentation constante des conversions et du rendement, atteignant 99.5 % de conversion en triglycéride et 99.3 % de rendement en ester à 200 °C pour le premier set de paramètres est observable. Dans le cas du deuxième set, la conversion atteint 91.2 % et le rendement 85.6 %. Ces valeurs plus faibles sont liées à un plus faible temps de passage et un plus faible ratio molaire d'entrée, ainsi qu'à une masse de catalyseur plus faible, le premier set ayant été réalisé sur deux réacteurs. L'augmentation en température favorise donc l'avancement de chacune des trois réactions. À 140 °C, pour le premier set de paramètres, une conversion relativement importante de 61.8 % en triglycéride et un rendement en ester de 45.8 % sont atteints. En revanche, la conversion en glycérol lié n'atteint que 30.5 %, montrant une efficacité globale limitée à faible température, là où le système n'est pas nécessairement monophasique. La chute importante des teneurs en trioléine avec l'élévation de la température montre une forte dépendance de la première réaction à ce paramètre.

La littérature laisse suggérer, que, comme vu dans le chapitre 1, l'élévation trop importante de la température (au delà des 200 °C) peut entraîner l'activation de réactions parasites d'estérification du glycérol et de déshydratation du méthanol :

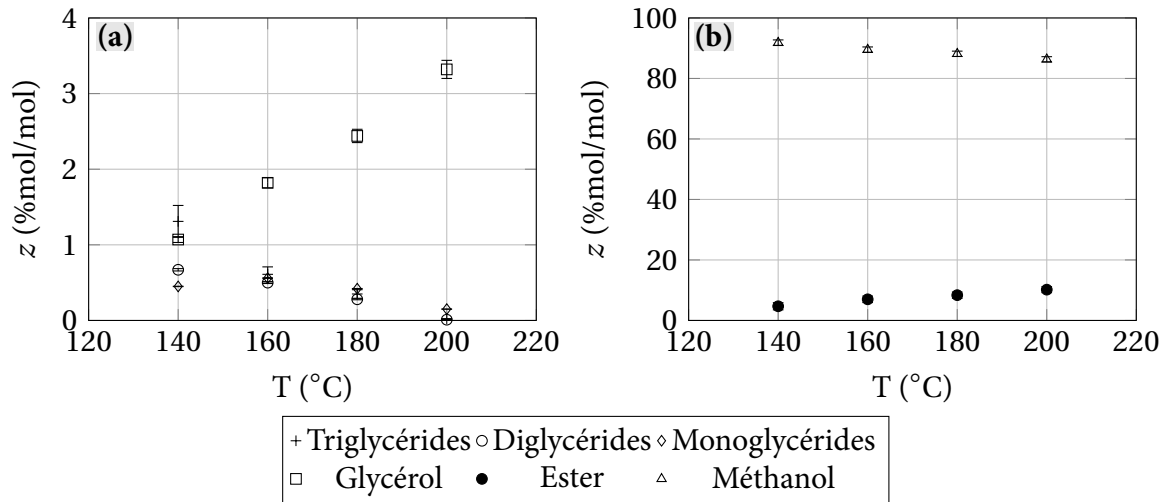


Les espèces formées par ces réactions ne pouvant être quantifiées au laboratoire, la température n'a pas été élevée au delà de 200 °C.

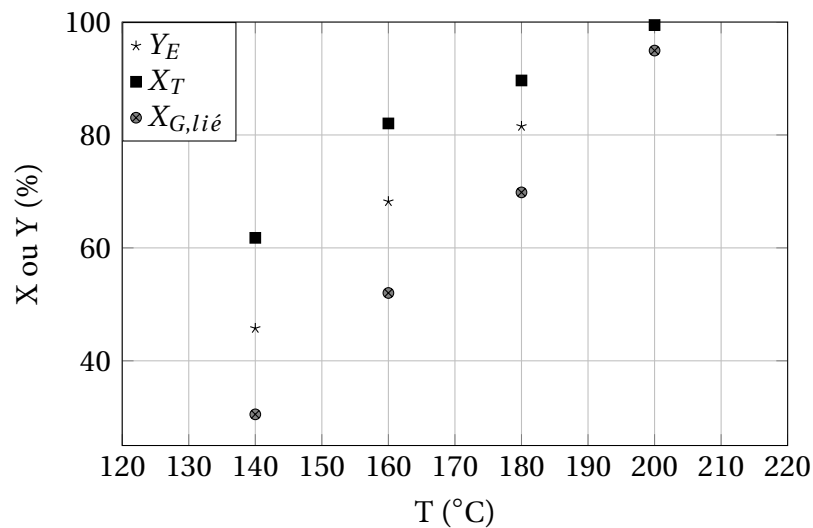
2 - Influence des paramètres sur le rendement en ester, les conversions en trioléine et glycérol lié et la distribution des produits de réaction



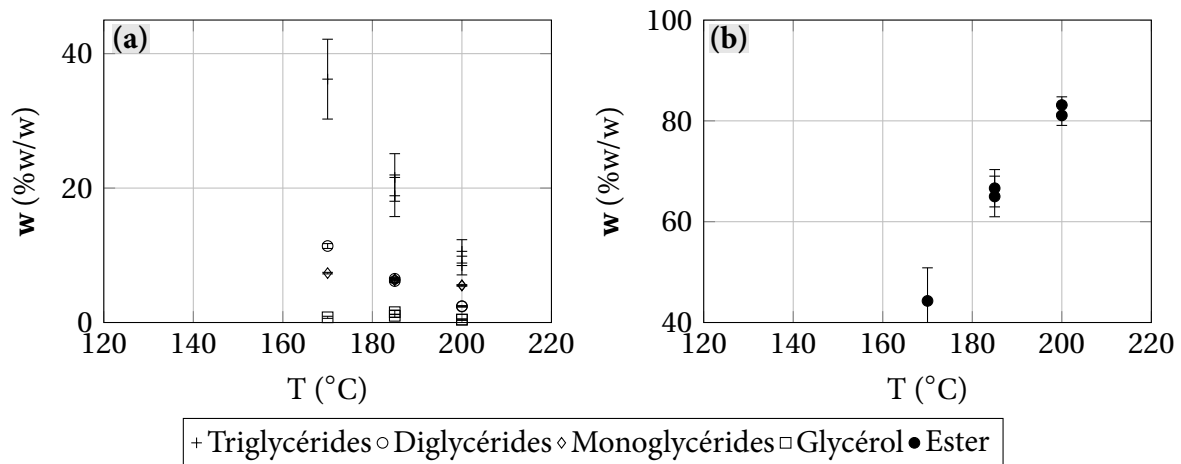
**Figure 5.1** – Compositions massiques dans l'huile en fonction de la température du réacteur pour  $M = 27.63$ ,  $\tau = 1025$  s,  $d_p = 355 - 400$   $\mu\text{m}$ ,  $m_{cata} = 6.19$  g, 2 réacteurs. Expériences 4-7.



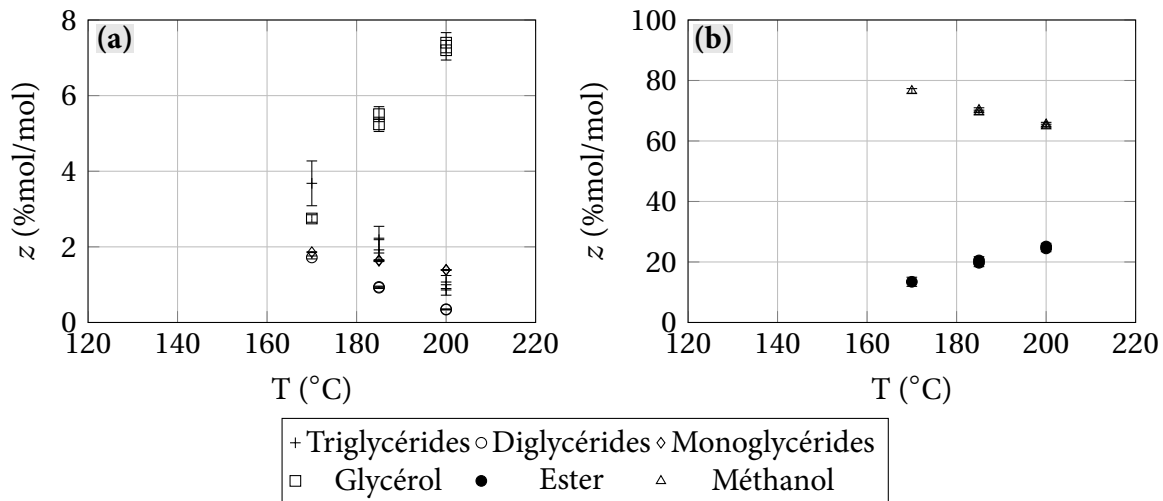
**Figure 5.2** – Compositions molaires globales en fonction de la température du réacteur pour  $M = 27.63$ ,  $\tau = 1025$  s,  $d_p = 355 - 400$   $\mu\text{m}$ ,  $m_{cata} = 6.19$  g, 2 réacteurs. Expériences 4-7.



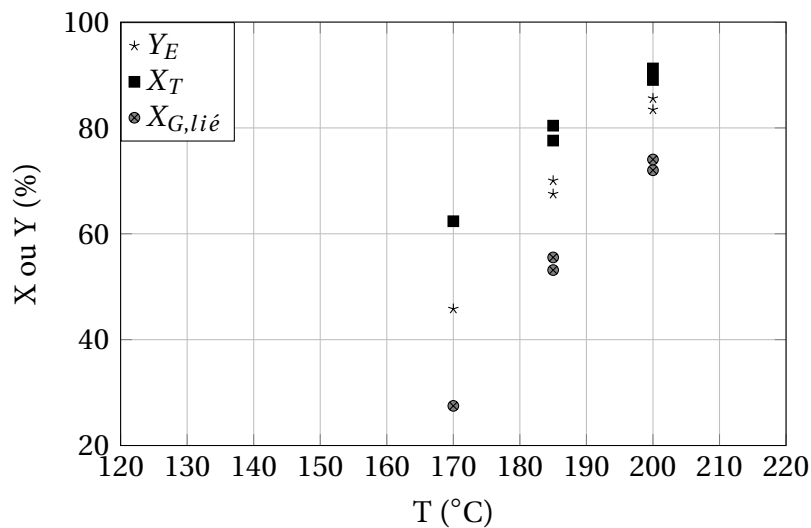
**Figure 5.3** – Conversions en trioléine et glycérol lié et rendement en ester en fonction de la température du réacteur pour  $M = 27.63$ ,  $\tau = 1025$  s,  $d_p = 355 - 400$   $\mu\text{m}$ ,  $m_{cata} = 6.19$  g, 2 réacteurs. Expériences 4-7.



**Figure 5.4** – Compositions massiques en fonction de la température du réacteur dans l'huile pour  $M = 9$ ,  $\tau = 740$  s,  $d_p = 355 - 400 \mu\text{m}$ ,  $m_{cata} = 4.36$  g, 1 réacteur. Expériences 11, T1, T2, Retour11, RetourT2.



**Figure 5.5** – Compositions molaires globales en fonction de la température du réacteur pour  $M = 9$ ,  $\tau = 740$  s,  $d_p = 355 - 400 \mu\text{m}$ ,  $m_{cata} = 4.36$  g, 1 réacteur. Expériences 11, T1, T2, Retour11, RetourT2.



**Figure 5.6** – Conversions en trioléine et glycérol lié et rendement en ester en fonction de la température du réacteur pour  $M = 9$ ,  $\tau = 740$  s,  $d_p = 355 - 400 \mu\text{m}$ ,  $m_{cata} = 4.36$  g, 1 réacteur. Expériences 11, T1, T2, Retour11, RetourT2.

### 2.1.2 Influence de la température sur la cinétique thermique

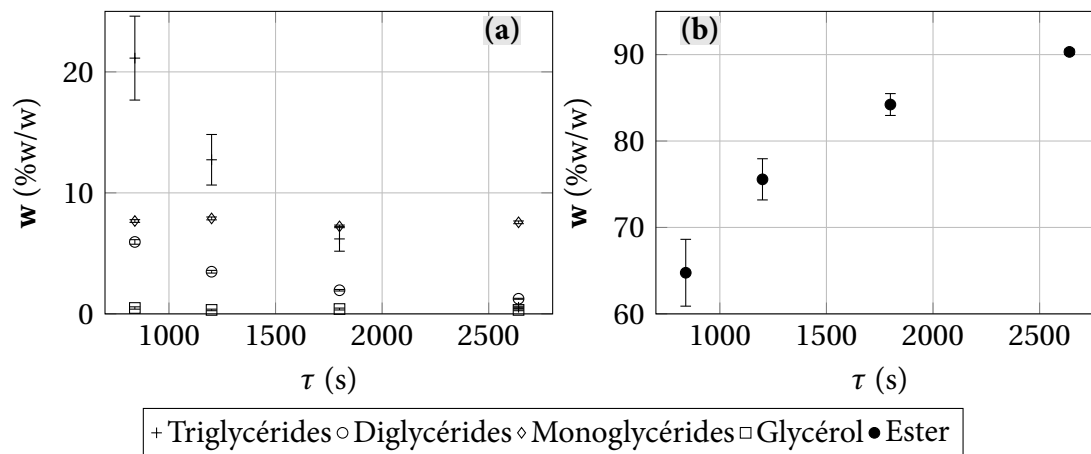
La conversion par l'activité thermique en l'absence de catalyseur est très faible d'après les échantillons Th1 et Th2 où la teneur en ester est de 3.93 %w/w et 2.26 %w/w respectivement dans la phase huile. Cependant en l'absence de catalyseur pour  $M = 12$  et  $\tau = 1440$  s, lors du passage de 180 °C (point Th2) à 200 °C (point Th3), la teneur en ester augmente à 36 %. Cette augmentation semble particulièrement importante au vue des tendances liées à l'augmentation de la température en présence d'un catalyseur. D'après les résultats de ces points, l'augmentation observée en présence de catalyseur serait alors liée très majoritairement à l'augmentation de l'activité thermique et non catalytique. Cependant, le résultat de ce point Th3 dépend très fortement de la masse de méthanol évaporée, puisqu'il en a été déduit. Il faut donc considérer ce résultat avec précaution, la marge d'erreur étant très importante. Étant donné l'écart très important des résultats avec ceux des deux autres expériences réalisées sans catalyseur, ce point est considéré comme aberrant et n'est pas pris en compte. La cinétique thermique conduit donc à des conversions extrêmement faibles.

L'augmentation de la température en présence de catalyseur augmente les conversions en trioléine et glycérol lié ainsi que le rendement en ester. Il semblerait que la première réaction soit particulièrement impactée par la température. Il est possible de convertir convenablement la trioléine à faible température, mais l'avancement global, traduit par la conversion en glycérol lié, reste faible. La cinétique thermique semble ici négligeable devant les faibles conversions observées. Ce résultat était attendu, étant donné que le four choisi permet d'éviter une inhomogénéité de la température et l'apparition de points chauds qui sont généralement les zones où l'activité thermique est importante. Cette activité thermique avait été observée lors de tests précédents sur ce catalyseur, comme évoqué en chapitre 1 [72].

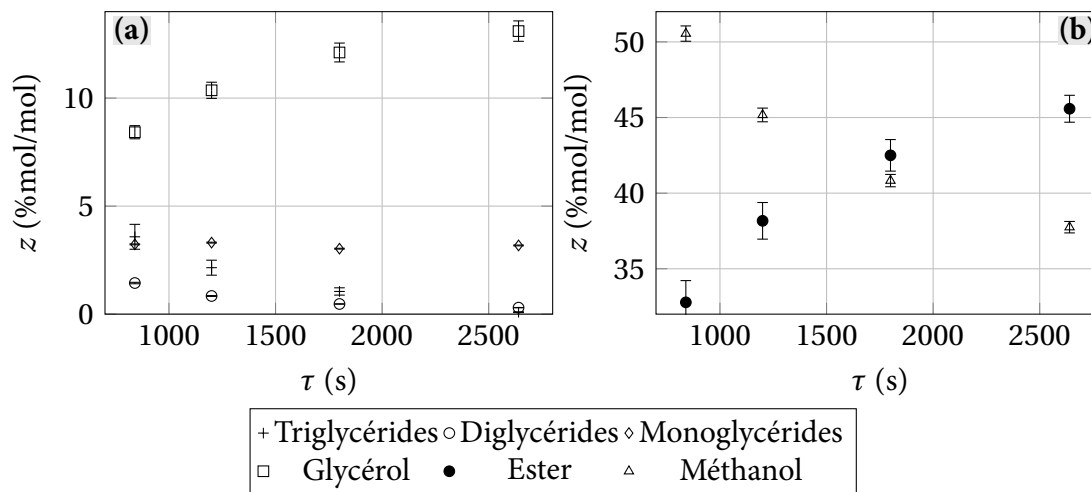
## 2.2 Influence du temps de passage

Les figures 5.7 et 5.8 présentent les compositions massiques dans l'huile et molaires dans le mélange en fonction du temps de passage  $\tau$  pour les expériences 16, 17, Tau1 et Tau2 en régime permanent. Les conditions expérimentales constantes sont les suivantes :  $M = 5$ ,  $T = 200$  °C,  $d_p = 355 - 400$   $\mu\text{m}$  et  $m_{\text{cata}} = 4.36$  g dans un seul réacteur. La figure 5.9 illustre les conversions en triglycérides et en glycérol lié ainsi que le rendement en ester en fonction du temps de passage  $\tau$  en régime permanent.

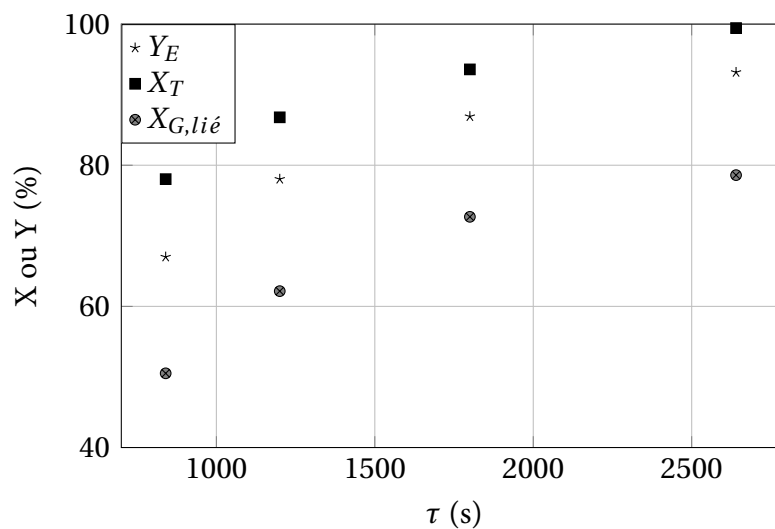
Le ratio molaire est fixé à  $M = 5$  en entrée du réacteur. Ce ratio est proche du ratio stœchiométrique de 3, et très loin du ratio habituellement utilisé en industrie, qui s'approche des valeurs de 20 ou plus. Cependant, même avec ce faible ratio, des conversions en trioléine entre 78 % et 99.54 % et des rendements en ester entre 67 % et 93.2 % sont observés. À forte valeur du temps de passage, un palier représentant l'équilibre thermodynamique devrait être observable. Il n'est cependant pas clairement identifiable sur les figures, bien qu'on puisse le deviner, probablement car le temps de passage n'a pas été suffisamment augmenté. En revanche, la teneur en monoglycéride semble stagner sur toute la gamme de temps de passage autour d'une valeur de 3 %mol/mol dans le mélange. Cette tendance est observable en figure 5.8 (a). Cependant la teneur en glycérol augmente, ce qui laisserait penser que la deuxième et la troisième réaction ont une vitesse de production égale ce qui permet le maintien du taux de monoglycérides. Les diglycérides diminuent lorsque le temps de passage augmente. Leur teneur diminue plus rapidement lors du passage de 840 s à 1200 s de temps de passage qu'entre 1800 s et 2640 s. Les triglycérides quant à elles diminuent de manière constante sur la gamme de temps de passage, passant de 3.6 %mol/mol à 0.1 %mol/mol. Ceci montre que la première réaction limite le système. En effet, les triglycérides sont consommées et forment des diglycérides. Celles-ci sont également



**Figure 5.7** – Compositions massiques dans l'huile en fonction du temps de passage  $\tau$  pour  $T = 200^\circ\text{C}$ ,  $M = 5$ ,  $d_p = 355 - 400 \mu\text{m}$ ,  $m_{cata} = 4.36 \text{ g}$ , 1 réacteur. Expériences 16, 17, Tau1, Tau2.



**Figure 5.8** – Compositions molaires globales en fonction du temps de passage  $\tau$  pour  $T = 200^\circ\text{C}$ ,  $M = 5$ ,  $d_p = 355 - 400 \mu\text{m}$ ,  $m_{cata} = 4.36 \text{ g}$ , 1 réacteur. Expériences 16, 17, Tau1, Tau2.



**Figure 5.9** – Conversions en trioléine et glycérol lié et rendement en ester en fonction du temps de passage  $\tau$  pour  $T = 200^\circ\text{C}$ ,  $M = 5$ ,  $d_p = 355 - 400 \mu\text{m}$ ,  $m_{cata} = 4.36 \text{ g}$ , 1 réacteur. Expériences 16, 17, Tau1, Tau2.

consommées, en plus grand nombre qu'elles ne sont formées étant donné que leur teneur globale continue à diminuer. La deuxième réaction est donc plus active que la première à faible temps de passage.

Pour un ratio molaire faible de  $M = 5$ , une égalité est observée entre la consommation et la production des monoglycérides quel que soit le temps de passage. À ceci s'ajoute une plus grande consommation des diglycérides par rapport à leur production à faible temps de passage, pour arriver à une égalité à fort temps de passage. Il n'est pas certain, a priori, que dans nos conditions expérimentales, l'équilibre thermodynamique global du système soit atteint. Un calcul à posteriori, une fois les constantes d'équilibres déterminées, permet de vérifier par comparaison entre quotients de réaction et constantes d'équilibre que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint, les ratios entre quotient de réaction et constante d'équilibres valant pour les trois réactions respectives 0.1, 0.3 et 0.13 à  $\tau_g = 2640$  s.

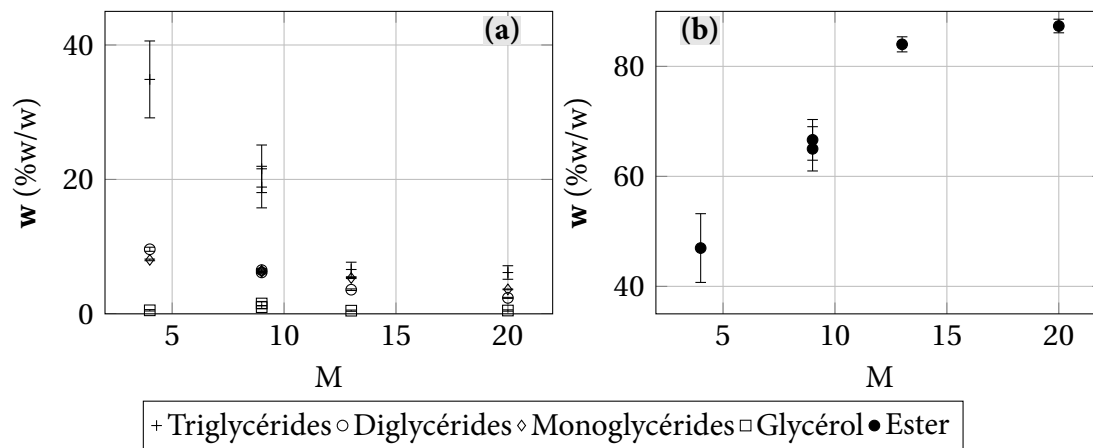
### 2.3 Influence du ratio molaire méthanol/huile d'entrée

Il est rappelé ici que le ratio molaire d'alimentation est le ratio molaire entre méthanol et huile, et non le ratio entre méthanol et trioléine. En effet l'huile d'entrée n'est pas uniquement composée de trioléine.

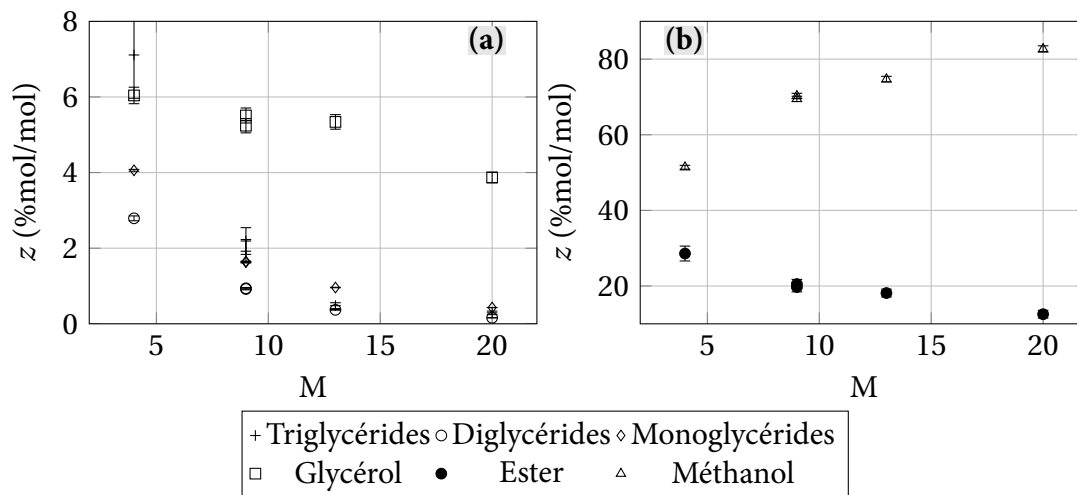
Les figures 5.10 et 5.11 présentent les compositions massiques dans l'huile et molaires dans le mélange en fonction du ratio d'alimentation  $M$  pour les expériences 10, 11, R1, R2 et Retour11 en régime permanent. Les conditions expérimentales constantes sont les suivantes :  $\tau = 740$  s,  $T = 185$  °C,  $d_p = 355 - 400$   $\mu\text{m}$  et  $m_{\text{cata}} = 4.36$  g dans un seul réacteur. La figure 5.12 illustre les conversions en triglycérides et en glycérol lié ainsi que le rendement en ester en fonction du ratio molaire d'alimentation  $M$  en régime permanent.

L'augmentation du ratio molaire permet d'améliorer conversions et rendement. Ce résultat est un résultat classique dans le cas de réactions équilibrées, où l'ajout en excès d'un réactif augmente le taux de conversion à l'équilibre thermodynamique. Effectivement, la conversion en trioléine augmente de 63.7 % à 93.7 % entre  $M = 4$  et  $M = 20$ . La conversion en glycérol lié augmente de 30.2 % à 81.3 %. Le rendement en ester suit également cette augmentation, passant de 48.7 % à 89.7 %. Une coupure de pente importante est observable après  $M = 13$ . La conversion en trioléine stagne, n'augmentant que de 93.2 % à 93.7 % entre  $M = 13$  et  $M = 20$ . En revanche la conversion en glycérol lié augmente de 74.7 % à 81.3 % et le rendement en ester de 86.5 % à 89.7 %. Ceci montrerait que la présence de méthanol en large excès permet effectivement de déplacer la première réaction, mais au delà d'une certaine valeur de  $M$ , il va surtout permettre le déplacement de la deuxième et troisième réaction, augmentant la conversion en glycérol lié et le rendement en ester.

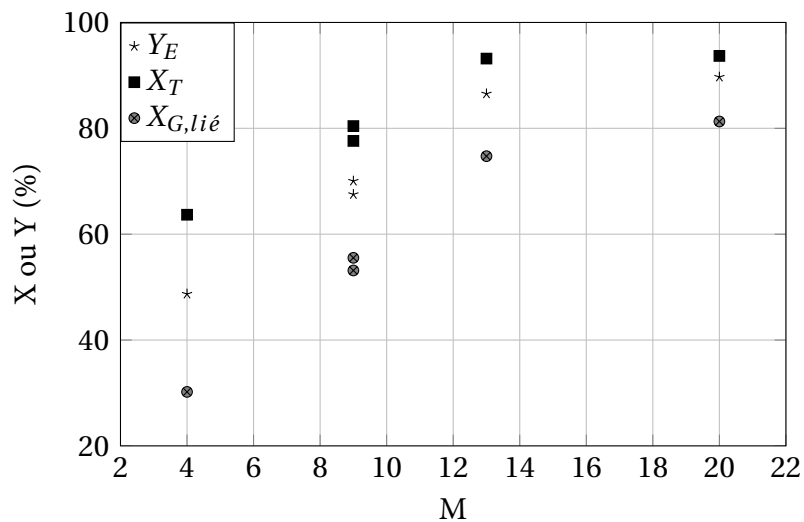
Ceci se confirme en observant la figure 5.10. Là où les compositions molaires de la figure 5.11 sont affectées par la présence de l'excès de méthanol, qui provoque une dilution, les compositions massiques n'en dépendent pas, puisqu'elles ne considèrent que la phase huile. Ainsi, les triglycérides diminuent entre  $M = 13$  et  $M = 20$  en passant de 6.6 %w/w à 6.2 %w/w. En revanche l'ester augmente de 84 %w/w à 87.3 %w/w. Les diglycérides diminuent de 3.6 %w/w à 2.4 %w/w et les monoglycérides diminuent de 5.3 %w/w à 3.6 %w/w. Les évolutions sont faibles, et l'excès profite principalement aux réactions 2 et 3. Une autre hypothèse serait que la première réaction a quasiment atteint l'équilibre thermodynamique et que l'addition de méthanol ne lui est donc plus utile. Enfin il est aussi possible que le point expérimental à  $M = 13$  présente des résultats erronés, conduisant à une estimation trop élevée de la conversion en triglycérides.



**Figure 5.10** – Compositions massiques dans l'huile en fonction du ratio molaire d'alimentation  $M$  pour  $T = 185$  °C,  $\tau = 740$  s,  $d_p = 355 - 400$   $\mu\text{m}$ ,  $m_{cata} = 4.36$  g, 1 réacteur. Expériences 10, 11, R1, R2, Retour11.



**Figure 5.11** – Compositions molaires globales en fonction du ratio molaire d'alimentation  $M$  pour  $T = 185$  °C,  $\tau = 740$  s,  $d_p = 355 - 400$   $\mu\text{m}$ ,  $m_{cata} = 4.36$  g, 1 réacteur. Expériences 10, 11, R1, R2, Retour11.



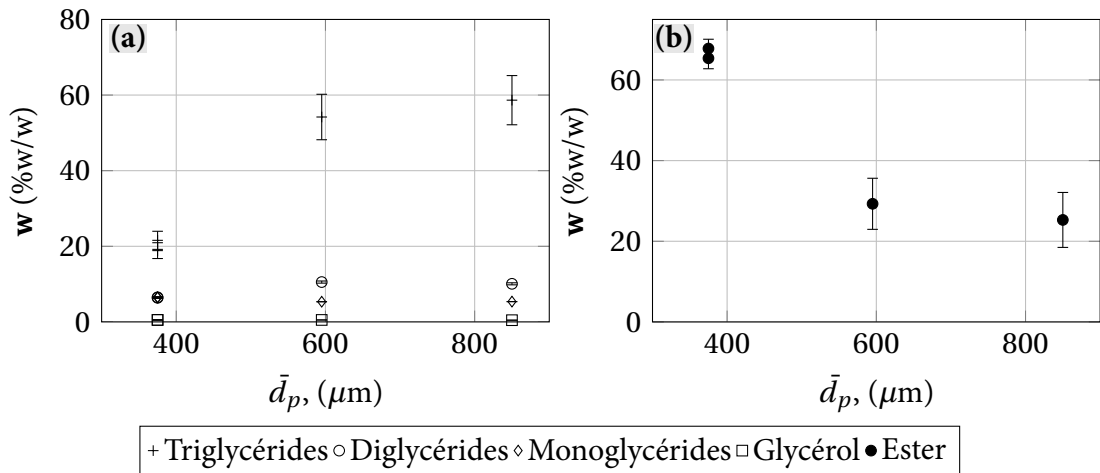
**Figure 5.12** – Conversions en trioléine et glycérol lié et rendement en ester en fonction du ratio molaire d'alimentation  $M$  pour  $T = 185$  °C,  $\tau = 740$  s,  $d_p = 355 - 400$   $\mu\text{m}$ ,  $m_{cata} = 4.36$  g, 1 réacteur. Expériences 10, 11, R1, R2, Retour11.



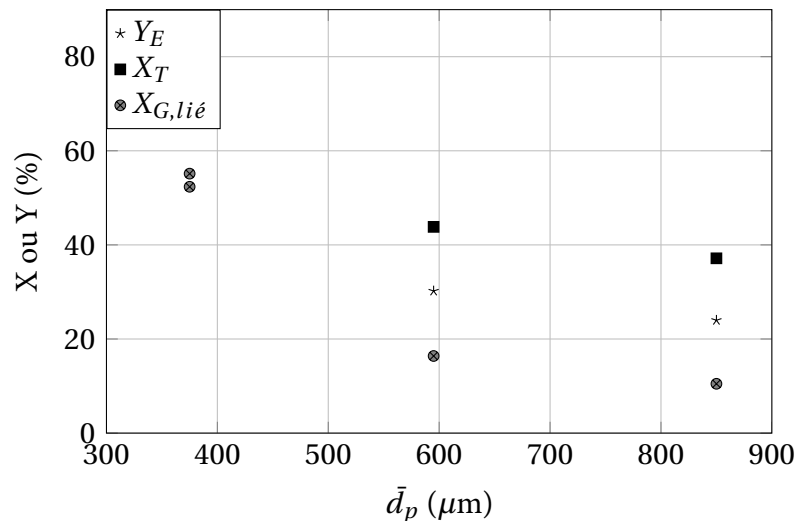
## 2.4 Influence du diamètre du catalyseur

Les figures 5.13 et 5.14 présentent l'évolution des compositions, des conversions et du rendement en fonction du diamètre de particule de catalyseur utilisé. Les conditions sont les suivantes :  $M = 9$ ,  $T = 185^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 740$  s,  $m_{\text{cata}} = 4.36$  g, dans un réacteur.

$\bar{d}_p$  représente la valeur moyenne du diamètre de particule en considérant une distribution parfaitement gaussienne.



**Figure 5.13** – Compositions massiques dans l'huile en fonction du diamètre du catalyseur  $d_p$  pour  $M = 9$ ,  $T = 185^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 740$  s,  $m_{\text{cata}} = 4.36$  g, 1 réacteur. Expériences 11, Retour11, dp1, dp2 et dp3.



**Figure 5.14** – Conversions en trioléine et glycérol lié et rendement en ester en fonction du diamètre du catalyseur  $d_p$  pour  $M = 9$ ,  $T = 185^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 740$  s,  $m_{\text{cata}} = 4.36$  g, 1 réacteur. Expériences 11, Retour11, dp1, dp2 et dp3.

Le point effectué à  $275\mu\text{m}$  de diamètre de catalyseur n'est pas représenté, puisque non exploitable. L'expérience a été tentée une première fois, où le pilote a finalement bouché. Une deuxième tentative a été effectuée, mais le diamètre particulièrement fin du catalyseur provoque des agglomérations fortes, conduisant au bouchage, ou à l'obtention d'une pâte où le liquide ne peut pas diffuser, limitant grandement la réaction. Bien que peu probable, de fortes pertes de charges peuvent se développer localement dans le lit, provoquant la vaporisation du méthanol et limitant encore la conversion. Pour ces raisons le point n'est pas exploité.

Ce point mis à part, une nette diminution des performances avec l'augmentation du diamètre de catalyseur est observable. La teneur en ester diminue de 65 %w/w à  $\bar{d}_p = 375 \mu\text{m}$  à 25 %w/w à  $\bar{d}_p = 850 \mu\text{m}$ . Cette diminution peut être synonyme d'une forte limitation diffusionnelle rencontrée lors de l'augmentation du diamètre de particule. Cependant, les teneurs observées pour les triglycérides sont bien au dessus du domaine de validité de l'analyse chromatographique. Il a été montré en chapitre 3 que l'analyse d'un échantillon contenant 20 % en masse de triglycérides conduisait à un résultat de 30 % environ. Les teneurs annoncées étant de plus de 50 %, elles devraient être plus faibles, montrant tout de même une légère limitation diffusionnelle mais elles ne sont pas exploitables quantitativement. En plus des erreurs d'analyse possible, ces points ont été réalisés en toute fin de campagne expérimentale. Ainsi le pilote a du être démonté pour les points à diamètres plus élevés afin de changer le catalyseur. Ceci induit des erreurs possibles en raison des possibilités de fuites après remplacement et remontage des réacteurs et des risques d'introduction d'air dans la tuyauterie.

Les résultats expérimentaux étant faussés, les temps caractéristiques de diffusion et de transfert externe pour les différents diamètres de catalyseur vont être estimés afin de déterminer l'étape limitante et d'évaluer l'impact de la diffusion sur ces diamètres.

Différentes corrélations permettent dans un premier temps de déterminer le nombre de Schmidt et de Sherwood, afin d'estimer les coefficients de transfert de matière et les temps caractéristiques de transfert de matière externe et de diffusion interne. Le nombre de Sherwood est donné par la corrélation de Ranz et Levenspiel en équation 4.36.

Ce nombre Sherwood permet d'estimer une valeur du coefficient de transfert à l'interface liquide-solide  $k_l$ , ce qui permet de déterminer le temps de transfert à l'interface  $t_{\text{trans}}$  :

$$t_{\text{trans}} = \frac{d_p/6}{k_l(1 - \varepsilon_l)} \quad (5.4)$$

Le temps de diffusion  $t_{\text{diff}}$  est, lui, estimé comme suit en supposant des particules sphériques :

$$t_{\text{diff}} = \frac{(d_p/6)^2}{D_m \varepsilon_p / \tau_p} \quad (5.5)$$

avec  $\varepsilon_p$  la porosité interne du catalyseur, d'une valeur de 0.64, et  $\tau_p$  sa tortuosité, estimée à 2.5.

Pour les calculs, la diffusivité moléculaire de la trioléine, déterminée par l'équation de Wilke et Chang 4.35 donnée en chapitre 4 est utilisée. Afin d'effectuer les estimations de ces temps caractéristiques, les débits et les compositions d'entrée et de sortie des expériences 11, dp1, dp2 et dp3, ainsi que la diffusion de la trioléine sont utilisés. La viscosité du mélange est calculée d'après la relation donnée en chapitre 4. Le diamètre de particule considéré dans les calcul est le diamètre médian. Les résultats sont disponibles dans le tableau 5.5.

Les temps caractéristiques de diffusion et de transfert augmentent effectivement lors de l'augmentation du diamètre du catalyseur. Le temps de passage considéré dans ces expériences est de  $\tau = 740\text{s}$ . Le transfert de matière entre les phases et la diffusion dans le catalyseur ne semblent être limitant dans aucun des cas présentés ici. Des résultats similaires pour tous les diamètres de catalyseur devraient alors être obtenus, ce que l'expérience ne produit pas.

Les calculs de temps caractéristiques valident l'hypothèse d'une absence de diffusion, ce que l'expérience ne fait pas. Ainsi deux conclusions sont possibles. Il est envisageable que la corrélation de Wilke et Chang utilisée conduise à des résultats erronés étant données les structures massives des glycérides, donnant raison à l'expérience. Il est aussi possible que les résultats expérimentaux aient été faussés par une mauvaise activité du catalyseur. Ce dernier était neuf, et donc possiblement encore hydraté malgré les précautions et le protocole expérimental sur les points à diamètre différents de  $\bar{d}_p = 375 \mu\text{m}$ . Ceci aurait pour conséquence une conversion

## 2 - Influence des paramètres sur le rendement en ester, les conversions en trioléine et glycérol lié et la distribution des produits de réaction

**Tableau 5.5** – Valeurs estimées des temps caractéristiques basées sur les compositions expérimentales des points 11, dp1, dp2 et dp3. Pos : Position dans le réacteur où les calculs sont effectués, E : Entrée, S : Sortie

$d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	Pos	$\mu$ ( $10^{-5} Pa.s^{-1}$ )	Sh	$D_{m,T}$ ( $10^{-9} m^2.s^{-1}$ )	Sc	$k_l$ ( $10^{-5} m.s^{-1}$ )	$t_{\text{diff}}$ (s)	$t_{\text{trans}}$ (s)
200 – 355	E	11.2	6.6	3.08	56	7.4	3	1
	S	12.4	6.6	3.1	61	7.4	3	1
355 – 400	E	11.2	7.4	3.08	56	6.1	6	2
	S	16.1	7.3	2.84	83	5.5	6	2
560 – 630	E	11.2	8.8	3.08	56	4.6	15	4
	S	13.21	8.7	3.0	65	4.45	15	4
800 – 900	E	11.2	10.2	3.08	56	3.7	30	6
	S	12.8	10.0	3.06	63	3.6	30	7

limitée en trioléine et glycérol lié et un rendement en ester également limité, et la limitation par la diffusion de la trioléine serait donc surestimée. Il faut aussi considérer l'erreur introduite par la méthode d'analyse, non adaptée à des teneurs aussi élevées en triglycérides.

Dans la suite de ce travail, l'hypothèse d'absence de limitations diffusionnelles sur les points à diamètre  $\bar{d}_p = 375 \mu\text{m}$  va être conservée, hypothèse que la littérature semble confirmer [72]. Ceci permet d'utiliser le modèle pseudo-homogène, modèle rapide ne prenant pas en compte la diffusion dans le catalyseur, dans la détermination des constantes cinétiques à partir des points expérimentaux, dont l'intégralité, à l'exception des points dp1, dp2 et dp3, a été réalisée à  $\bar{d}_p = 375 \mu\text{m}$ . L'absence de limitation diffusionnelles à  $\bar{d}_p = 375 \mu\text{m}$  a été validée après la détermination des cinétiques et des coefficients de diffusion des espèces, mais cette validation va être présentée ici.

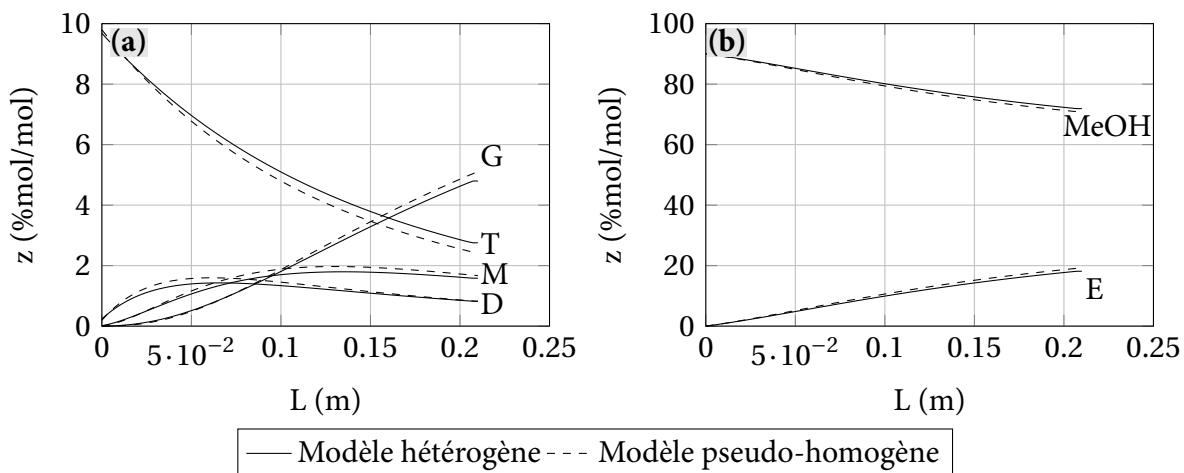
### 2.5 Validation de l'hypothèse d'absence de limitations au transfert de matière dans le cas $\bar{d}_p = 375 \mu\text{m}$

La vérification de l'hypothèse d'absence de limitations au transfert de matière pour les points expérimentaux est effectuée ici. Cette vérification a été effectuée a posteriori, à l'aide des résultats qui seront obtenus dans la suite de ce chapitre.

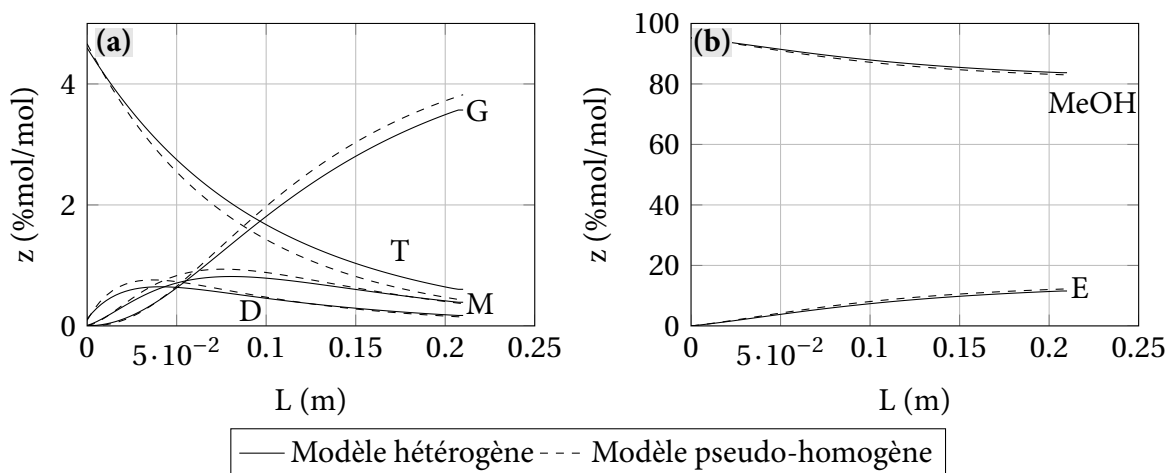
Une fois la cinétique déterminée à l'aide du modèle pseudo-homogène et les coefficients de diffusion à l'aide du modèle hétérogène, la validation de l'hypothèse d'absence de limitations diffusionnelles dans nos conditions expérimentales a été cruciale. Les expériences réalisées à  $d_p = 375 \mu\text{m}$  ont effectivement été considérées comme n'étant pas limitées par la diffusion afin de pouvoir utiliser le modèle pseudo-homogène dans l'optimisation de la cinétique. Cette hypothèse est ici validée en comparant des résultats obtenus avec le modèle pseudo-homogène et des résultats obtenus pour les mêmes conditions avec  $d_p = 375 \mu\text{m}$  sur le modèle hétérogène. En figure 5.15 sont tracés les résultats obtenus pour  $M = 9$ ,  $\tau_g = 740 \text{ s}$  et  $T = 185^\circ\text{C}$ , et en figure 5.16 les résultats obtenus pour  $M = 20$ ,  $\tau_g = 740 \text{ s}$  et  $T = 185^\circ\text{C}$ . Un seul réacteur est utilisé, aux dimensions de ceux du pilote LRGP.

Une grande similitude entre les deux résultats est observée. Le modèle pseudo-homogène est une bonne approximation du modèle hétérogène lorsque  $\bar{d}_p = 375 \mu\text{m}$ . Les limitations diffusionnelles ne sont donc pas importantes

Les écarts observés entre les deux modèles sont relativement faibles, avec un modèle pseudo-homogène prédisant des teneur en glycérol supérieures de 0.2 %mol/mol et de 0.1 %mol/mol pour la trioléine. Ces erreurs sont du même ordre de grandeur que les erreurs expérimentales sur les compositions molaires globales présentées en tableau 5.4, et le modèle est donc validé.



**Figure 5.15** – Comparaison des modèles pseudo-homogène et hétérogène.  $M = 9$ ,  $\tau_g = 740$  s,  $T = 185$  °C, 1 réacteur, dimensions LRGP,  $d_p = 375$   $\mu$ m.



**Figure 5.16** – Comparaison des modèles pseudo-homogène et hétérogène.  $M = 20$ ,  $\tau_g = 740$  s et  $T = 185$  °C, 1 réacteur, dimensions LRGP,  $d_p = 375$   $\mu$ m.

## 2.6 Résultats expérimentaux obtenus par l'IFPen avant la thèse

Une série d'expériences a été réalisée par l'IFPen en amont de ce travail de thèse pour caractériser la réaction de transestérification et obtenir des paramètres cinétiques. Les résultats obtenus sont donnés pour référence en annexe E.

L'intégralité des observations effectuées sur l'influence du ratio molaire, du temps de passage et de la température sont applicables aux résultats obtenus par l'IFPen. Les évolutions sont similaires bien que ces expériences aient été réalisées dans des conditions propices aux limitations diffusionnelles, sur un catalyseur de diamètre important.

## 3 Détermination de la cinétique thermique liée à l'activité des parois du pilote

Lors de l'utilisation d'un réacteur catalytique à lit fixe, le catalyseur joue le rôle primordial dans la réaction. Il ne faut cependant pas oublier que les parois du réacteur peuvent dans certains cas être amenées à exercer une activité catalytique pour la réaction. Cette cinétique, différente de la cinétique liée au catalyseur constitue la cinétique thermique et peut s'avérer très importante.

Les résultats des expériences Th1, Th2 et Th3 sont présentés dans le tableau 5.1. Le résultat de l'expérience Th3 a déjà été discuté dans le paragraphe 2.1. Pour les raisons évoquées, ce résultat ne peut être pris en compte à cause de sa trop grande incertitude.

Les conversions et rendements pour les deux expériences restantes sont données dans le tableau 5.6. À titre de comparaison les conversions et rendements de l'expérience R1 sont donnés également.

**Tableau 5.6** – Conversion et trioléine et glycérol lié et rendement en ester pour les réaction Th1 et Th2.

Ref.	$\tau$ (s)	M	T (°C)	$X_T$	$Y_E$	$X_{G,lié}$
Th1	1200	6	160	4.99 %	3.97 %	3.31 %
Th2	720	12	180	4.39 %	2.29 %	1.09 %
R1	744	13	185	93.17 %	86.52 %	74.74 %

Pour les deux cas Th1 et Th2, où aucun catalyseur n'était présent, la conversion en trioléine est très faible, tout comme la conversion en glycérol lié. Le rendement en ester est lui aussi faible. Les points Th1 et Th2 présentent globalement les mêmes conversions et le même rendement. Une comparaison entre Th2 et R1 est possible, les temps de passage étant sensiblement identiques. L'utilisation du catalyseur augmente la conversion en trioléine à 93.2 % et celle en glycérol lié à 74.7 %. Le rendement en ester passe, lui, à 86.5 %. La différence entre l'expérience en présence de catalyseur et sans catalyseur est telle que la cinétique thermique de la réaction va être ignorée dans la suite de ce travail.

Le choix du four était précisé dans le chapitre 3 comme étant primordial, et il semble que notre four ne conduise pas à l'apparition de points chauds, qui sont généralement les causes d'une forte activité thermique. Il est ainsi possible de s'affranchir de la contribution thermique à la conversion contrairement à des études réalisées précédemment sur ce catalyseur [72]. La cinétique catalytique va maintenant être étudiée.

## 4 Détermination de la cinétique hétérogène de transestérification de la trioléine par le méthanol sur un catalyseur solide $ZnAl_2O_4$

La détermination de la cinétique d'une réaction est une étape extrêmement importante pour l'analyse future d'un procédé la mettant en œuvre. Nous allons ici considérer différentes cinétiques issues de la littérature et déterminer laquelle est la plus adaptée d'après nos données expérimentales.

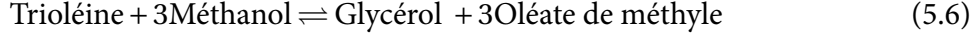
Le modèle pseudo-homogène, qui ne considère pas les limitations au transfert de matière interne et externe sera utilisé, en régime permanent, pour l'optimisation. Il est en effet supposé qu'à  $\bar{d}_p = 375 \mu m$ , diamètre pour lequel toutes les expériences exploitables ont été réalisées, la diffusion à l'intérieur du catalyseur est négligeable. De plus, d'après les évaluations de temps caractéristiques, le système n'est pas soumis à une limitation au transfert externe. Cette hypothèse n'a cependant pas pu être vérifiée expérimentalement, comme expliqué en section 2.

### 4.1 Description des cinétiques considérées pour la transestérification de la trioléine

L'étude bibliographique sur les cinétiques de transestérification par catalyse hétérogène a été évoquée très brièvement en chapitre 1. Elle est réalisée plus en détail ici. Les activités sont ici utilisées dans les expressions des cinétiques de réaction. Ces activités  $a_i$  sont le produit du coefficient d'activité  $\gamma_i$  et de la concentration  $C_i$  de l'espèce  $i$ .

#### 4.1.1 Loi de vitesse globale sans adsorption

Il est possible de considérer une cinétique unique globale qui regroupe l'intégralité des trois réactions. La réaction équilibrée suivante est alors considérée :

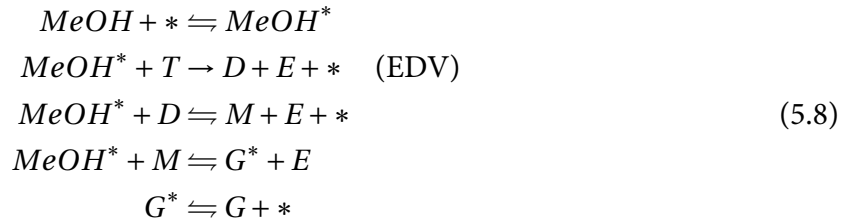


Singh and Fernando [79] ont comparé différentes cinétiques de consommation de la trioléine pour cette réaction en la considérant totale et en faisant varier les ordres partiels de la trioléine et du méthanol. En s'inspirant de ce travail, et en le modifiant pour adapter l'expression à une réaction équilibrée, une première cinétique simple pour cet équilibre global peut être considérée :

$$r_T = k \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \left( a_T^{p_1} a_{\text{MeOH}}^{p_2} - \frac{1}{K_{eq}} a_G^{p_3} a_E^{p_4} \right) \quad (5.7)$$

#### 4.1.2 Lois de vitesse globale avec adsorption

Une cinétique avec adsorption basé sur un modèle d'Eley-Rideal a été proposée par Xiao et al. [93], avec comme étape déterminante de vitesse (EDV) la réaction entre le méthanol adsorbé et les triglycérides. Seuls le méthanol et le glycérol peuvent s'adsorber sur leur catalyseur KF/Ca-Mg-Al. Les sites d'adsorption sont désignés par \*, et une espèce A adsorbée sur un site par A\*. Le schéma réactionnel élémentaire, prenant en compte les trois réactions, est le suivant :



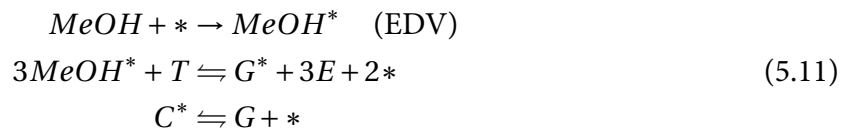
L'EDV est l'étape de réaction entre le méthanol adsorbé et la trioléine. Une cinétique globale de consommation de la trioléine est ainsi établie :

$$r_T = \frac{k_{\text{MeOH}} K_{\text{MeOH}} \left( a_T a_{\text{MeOH}} - \frac{1}{K_{eq}} \frac{a_G^3 a_E}{a_{\text{MeOH}}^2} \right)}{1 + K_{\text{MeOH}} a_{\text{MeOH}} + K_G a_G} \quad (5.9)$$

avec  $K_{\text{MeOH}}$  la constante d'adsorption du méthanol sur le catalyseur,  $K_G$  la constante d'adsorption du glycérol sur le catalyseur,  $K_{eq}$  la constante d'équilibre de la réaction globale donnée en équation 5.6 et  $k_{\text{MeOH}}$  la constante de vitesse de l'étape d'adsorption du méthanol, définie d'après la loi d'Arrhenius :

$$k_{\text{MeOH}}^0 = k_{\text{MeOH}}^0 \exp(-E_{\text{MeOH}}/RT) \quad (5.10)$$

Agarwal et al. [5] ont proposé une autre cinétique avec adsorption basée sur l'équilibre global de la réaction de transesterification, dont l'EDV est l'adsorption du méthanol sur le catalyseur, à base d'alumine. À nouveau, seuls le méthanol et le glycérol s'adsorbent sur le catalyseur. Une légère modification de leur modèle conduit au modèle ci-dessous :



Il faut noter que ce schéma paraît peu probable d'un point de vue statistique, puisque trois molécules de méthanol adsorbés doivent réagir simultanément avec une molécule de triglycéride. Une cinétique de consommation de la trioléine est obtenue :

$$r_T = \frac{k_{MeOH} \left( a_{MeOH} - \sqrt[3]{\frac{1}{K_{eq}} \frac{a_E^3 a_G}{a_T}} \right)}{1 + K_{MeOH} \left( \frac{a_E^3 a_G}{K_{eq} a_T} \right)^{1/3} + K_G a_G} \quad (5.12)$$

#### 4.1.3 Loi de vitesse détaillée sans adsorption

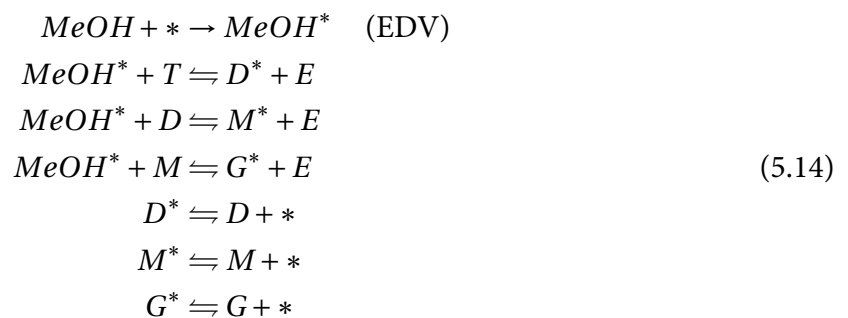
Sur la base de la cinétique indiquée en équation 5.7, il est possible, en considérant l'intégralité des réactions comme étant régies par des cinétiques différentes, d'écrire les trois lois de vitesse suivante :

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1^0 \exp\left(\frac{-E a_1}{RT}\right) \left[ a_T a_{MeOH} - \frac{1}{K_{eq,1}} a_D a_E \right] \\ r_2 &= k_2^0 \exp\left(\frac{-E a_2}{RT}\right) \left[ a_D a_{MeOH} - \frac{1}{K_{eq,2}} a_M a_E \right] \\ r_3 &= k_3^0 \exp\left(\frac{-E a_3}{RT}\right) \left[ a_M a_{MeOH} - \frac{1}{K_{eq,3}} a_G a_E \right] \end{aligned} \quad (5.13)$$

Ceci conduit à un système sans adsorption, qui considère les trois réactions équilibrées parallèles et successives de la transesterification de la trioléine.

#### 4.1.4 Loi de vitesse détaillée avec adsorption

Dans le dernier cas considéré ici, l'adsorption du méthanol sur le catalyseur est prise en compte et considérée comme EDV. Ce type de cinétique a effectivement été utilisée dans le cas de la transesterification de différentes espèces, dont la trioléine, comme dans les travaux de Dossin et al. [29, 30] ou de Kapil et al. [46]. Le schéma réactionnel élémentaire considéré est le schéma Eley-Rideal suivant, où l'adsorption de toutes les espèces sur le catalyseur  $MgO$  [29, 30] ou  $MgAl$  [46], à l'exception de l'ester et de la trioléine, est possible :





Les lois de vitesses obtenues, en considérant l'adsorption du méthanol comme étape limitante sont :

$$\begin{aligned}
 r_1 &= \frac{k_{\text{MeOH}} \left( a_{\text{MeOH}} - \frac{1}{K_{eq,1}} \frac{a_E a_D}{a_T} \right)}{1 + \frac{K_{\text{MeOH}}}{K_{eq,1}} \frac{a_E a_D}{a_T} + K_A a_D + K_A a_M + K_G a_G} \\
 r_2 &= \frac{k_{\text{MeOH}} \left( a_{\text{MeOH}} - \frac{1}{K_{eq,2}} \frac{a_E a_M}{a_D} \right)}{1 + \frac{K_{\text{MeOH}}}{K_{eq,2}} \frac{a_E a_M}{a_D} + K_A a_D + K_A a_M + K_G a_G} \\
 r_3 &= \frac{k_{\text{MeOH}} \left( a_{\text{MeOH}} - \frac{1}{K_{eq,3}} \frac{a_E a_G}{a_M} \right)}{1 + \frac{K_{\text{MeOH}}}{K_{eq,3}} \frac{a_E a_G}{a_M} + K_A a_D + K_A a_M + K_G a_G}
 \end{aligned} \tag{5.15}$$

avec  $K_A$  la constante d'adsorption des mono et diglycérides,  $K_G$  celle du glycérol et  $K_{\text{MeOH}}$  celle du méthanol,  $k_{\text{MeOH}}$  la constante cinétique d'adsorption du méthanol, considérée comme l'étape limitante, et  $K_{eq,i}$  la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction  $i$ . Ce modèle est légèrement modifié par rapport au modèle proposé par Dossin et al. [29, 30] et prend en compte trois constantes d'adsorption au lieu d'une seule.

D'autres modèles de cinétiques avec adsorption sont envisageables, comme un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (où les glycérides s'adsorbent pour réagir avec le méthanol) ou encore un modèle de Hatori (où des intermédiaires sont considérés lors des réactions entre le méthanol et les glycérides) [46]. Le modèle Eley-Rideal est généralement considéré comme étant le plus adapté [30], ou en tout cas relativement efficace dans la description des réactions [46].

## 4.2 Paramétrisation du système pour la régression des constantes cinétiques

Quelque soit le modèle cinétique choisi, il est nécessaire de paramétrer ce dernier de façon à faciliter l'optimisation des constantes. Ainsi, les énergies d'activation et les constantes pré-exponentielles ne seront pas directement régressées. Le changement de variable suivant est effectué :

$$\mathcal{E}_i = \ln \left( \frac{E a_i}{R} \right) \tag{5.16}$$

$$\kappa_i = \ln(k_i^0) - \frac{E a_i}{RT_{\text{ref}}} \tag{5.17}$$

avec  $T_{\text{ref}}$  une température de référence, inférieure à la température minimale considérée dans le modèle. Elle est prise égale à 393 K.

Cette paramétrisation permet d'améliorer la sensibilité du système et de découpler les constantes pré-exponentielles et les énergies d'activation, facilitant ainsi la convergence. Elle est appliquée à toutes les constantes pré-exponentielles et énergies d'activation.

Les constantes d'équilibre thermodynamiques  $K_{eq,i}$  sont prises non dépendantes de la température.

## 4.3 Régression des constantes cinétiques sur le modèle pseudo-homogène

Les constantes pré-exponentielles, les énergies d'activation, les constantes d'équilibre thermodynamique et les constantes d'adsorption le cas échéant ont été déterminées à l'aide des données expérimentales, **en considérant dans un premier temps la concentration en place de l'activité des espèces dans les expressions cinétiques**. Dans un premier temps, les lois de vitesse globales,



qui prennent en compte l'unique réaction globale, présentées en équations 5.7, 5.9 et 5.12 sont considérées. Les cinétiques détaillées sont ensuite présentées. Dans le cas de la cinétique 5.7, les ordres partiels par rapport aux espèces sont également optimisés.

La détermination des constantes cinétiques a été réalisée sur l'ensemble des points à diamètre de particule de  $\bar{d}_p = 375 \mu\text{m}$  en régime permanent, où le transfert de matière est considéré comme n'étant pas limitant. Afin de parvenir aux valeurs des constantes, le critère de convergence choisi est un critère des moindres carrés donné en équation 5.18. Les compositions  $z_{i,\text{calc}}$  utilisées pour ce calcul sont les compositions molaires globales dans le mélange pouvant être obtenues par le modèle. Dans le cas des cinétiques globales le calcul se base sur les triglycérides, le méthanol, le glycérol et les esters, et pour les cinétiques détaillées, l'ensemble des espèces est utilisé.

$$MC = \sum_i (z_{i,\text{calc}} - z_{i,\text{exp}})^2 \quad (5.18)$$

L'optimisation est réalisée à l'aide de la fonction fmincon du logiciel Matlab. Cette fonction utilise une optimisation basée sur une méthode de 'Sequential Quadratic Programming' (SQP).

#### 4.3.1 Constantes cinétiques : cinétiques globales

Les tableaux 5.7, 5.8 et 5.9 donnent les valeurs des constantes cinétiques globales des équations 5.7, 5.9 et 5.12 respectivement, déterminées par régression sur les points expérimentaux où l'activité est égale à la concentration.

**Tableau 5.7** – Valeur des constantes cinétiques, constante d'équilibre et des ordres partiels pour le modèle cinétique de l'équation 5.7, activité égale à la concentration.

$k$ ( $\text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1}$ )	$Ea$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$K_{eq}$	$p_1$	$p_2$	$p_3$	$p_4$	$MC$
$9.35 \times 10^{-4}$	56.073	$> 1 \times 10^4$	1	1	0	0	0.0533

**Tableau 5.8** – Valeur des constantes cinétiques, de la constante d'équilibre et des constantes d'adsorption pour le modèle cinétique de l'équation 5.9, activité égale à la concentration, EDV : réaction en surface.

$k_{\text{MeOH}}^0$ ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1}$ )	$Ea_{\text{MeOH}}$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$K_{eq}$	$K_{\text{MeOH}}$ ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$K_G$ ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$MC$
$4.63 \times 10^3$	57.101	207	$2.65 \times 10^{-7}$	$5.09 \times 10^{-9}$	0.0540

**Tableau 5.9** – Valeur des constantes cinétiques, de la constante d'équilibre et des constantes d'adsorption pour le modèle cinétique de l'équation 5.12, activité égale à la concentration, EDV : adsorption du méthanol.

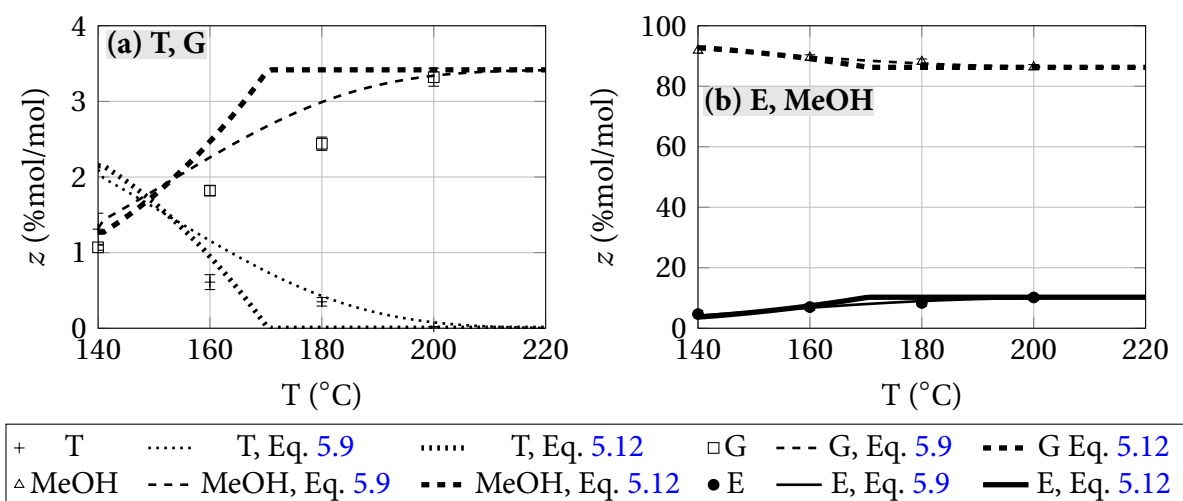
$k_{\text{MeOH}}^0$ ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1}$ )	$Ea_{\text{MeOH}}$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$K_{eq}$	$K_{\text{MeOH}}$ ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$K_G$ ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$MC$
33.02	71.483	117	$2.18 \times 10^{-3}$	$7.19 \times 10^{-4}$	0.0485

Les trois cinétiques semblent indiquer une tendance commune, à savoir une réaction globale peu équilibrée, en faveur des produits. Les trois optimisations ont conduit à des valeurs relativement élevées pour la constante d'équilibre. Les ordres partiels dans la cinétique 5.7 sont même égaux à 0 pour l'ester et le glycérol, et la constante d'équilibre n'a donc plus d'incidence, la réaction est irréversible dans ce cas. Les trois cinétiques conduisent à des valeurs de critère des moindres carrés relativement similaires, avec une performance légèrement meilleure de l'équation 5.12.

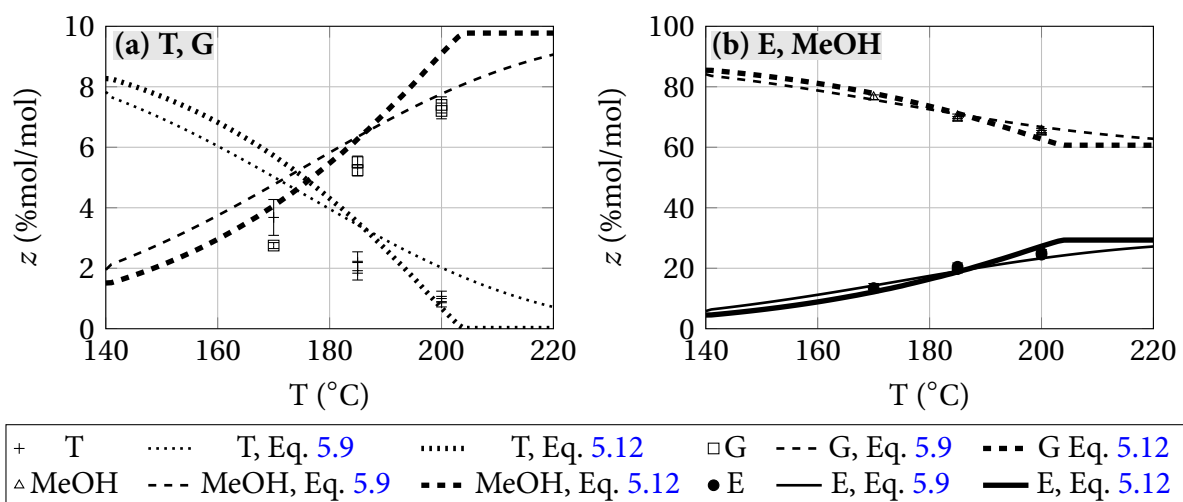
Celle ci est basée sur un modèle Eley-Rideal et considère comme EDV l'adsorption du méthanol sur le catalyseur.

Il existe un écart relativement important entre les valeurs de  $K_{\text{MeOH}}$  et  $K_G$  entre les deux cinétiques considérant l'adsorption, avec des valeurs multipliées par un facteur  $10^4$  et  $10^5$  respectivement entre l'équation considérant la réaction comme EDV et l'équation considérant l'adsorption comme EDV.

Les figures 5.17 à 5.20 illustrent l'optimisation des constantes pour les trois expressions cinétiques.



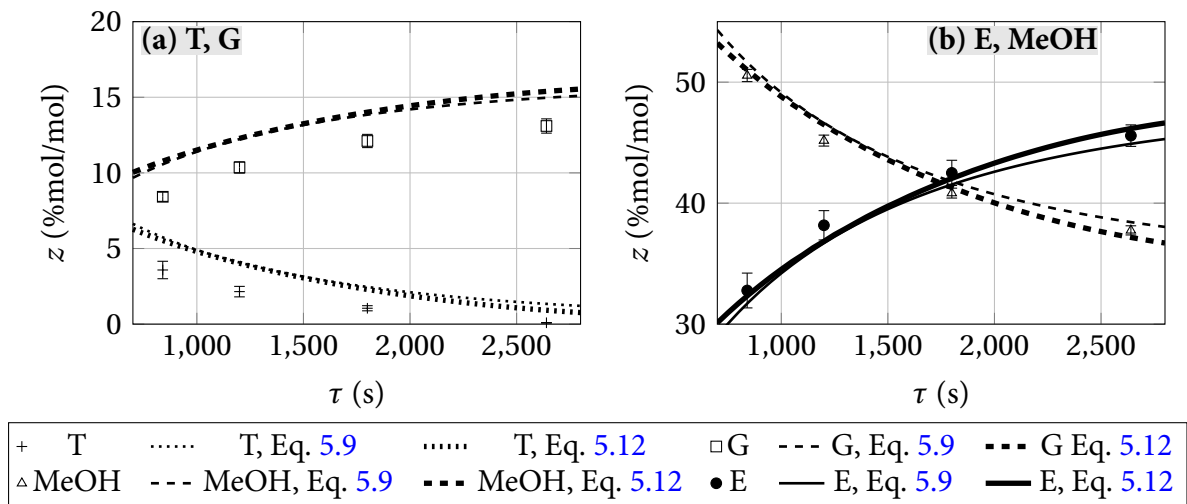
**Figure 5.17** – Évolution des compositions molaires globales en fonction de la température. Points expérimentaux et modélisation par les modèles globaux.  $R = 27.63$ ,  $\tau = 1025s$ ,  $d_p = 355 - 400\mu m$ ,  $m_{cata} = 6.19g$ , 2 réacteurs.



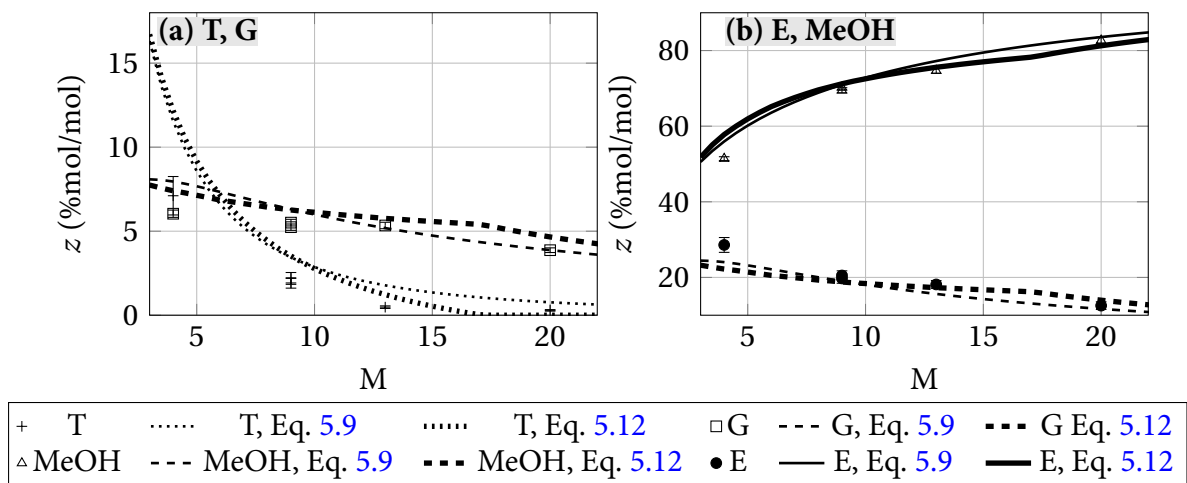
**Figure 5.18** – Évolution des compositions molaires globales en fonction de la température. Points expérimentaux et modélisation par les modèles globaux.  $M = 9$ ,  $\tau = 740s$ ,  $d_p = 355 - 400\mu m$ ,  $m_{cata} = 4.36g$ , 1 réacteur.

Il faut noter une très forte similitude du modèle ne considérant pas l'adsorption et celui où l'EDV est la réaction de surface entre le méthanol adsorbé et la trioléine (équations 5.7 et 5.9 respectivement). Les valeurs des constantes d'adsorption  $K_{\text{MeOH}}$  et  $K_G$  ont tendance à effectivement faire tendre le dénominateur de l'expression cinétique de l'équation 5.9 vers l'unité. Les deux équations sont alors similaires dans la mesure où la constante cinétique de l'équation 5.7,  $k = 9.35 \times 10^{-4} m^6 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} \cdot kg_{cata}^{-1}$ , est du même ordre de grandeur que

4 - Détermination de la cinétique hétérogène de transestérification de la trioléine par le méthanol sur un catalyseur solide  $ZnAl_2O_4$



**Figure 5.19** – Évolution des compositions molaires globales en fonction du temps de passage  $\tau$ . Points expérimentaux et modélisation par les modèles globaux.  $T = 200^\circ C$ ,  $M = 5$ ,  $d_p = 355 - 400\mu m$ ,  $m_{cata} = 4.36g$ , 1 réacteur.



**Figure 5.20** – Évolution des compositions molaires globales en fonction du ratio molaire d'alimentation  $M$ . Points expérimentaux et modélisation par les modèles globaux.  $T = 185^\circ C$ ,  $\tau = 740s$ ,  $d_p = 355 - 400\mu m$ ,  $m_{cata} = 4.36g$ , 1 réacteur.

le produit  $k_{MeOH}K_{MeOH} = 1.23 \times 10^{-3} m^6 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} \cdot kg_{cata}^{-1}$  présent dans l'équation 5.9. Les énergies d'activation sont aussi similaires. Ainsi, les deux lois de vitesse conduisent à des résultats identiques. Pour cette raison, seules les courbes obtenues avec l'équation 5.9 sont tracées. Le modèle qui, d'après les critères des moindres carrés, doit décrire au mieux l'expérience est le modèle basé sur une limitation par l'adsorption du méthanol, en équation 5.12.

Ce modèle conduit cependant à des courbes particulières, avec par exemple des plateaux dans l'évolution en fonction la température de toutes les compositions, comme le montrent les figures 5.17 et 5.18. D'après cette cinétique, les triglycérides sont intégralement consommées dès  $170^\circ C$ , lorsque  $M = 27.63$  et  $\tau = 1025 s$  (figure 5.18), et après  $210^\circ C$  pour  $M = 9$  et  $\tau = 740 s$  (figure 5.17). Ce modèle implique également une consommation totale de la trioléine dès que le ratio molaire d'entrée dépasse la valeur de 17 lorsque la température est de  $185^\circ C$  et le temps de passage de  $\tau = 740 s$ , comme le montre la figure 5.20. Ainsi, ce modèle laisse à penser qu'un compromis entre temps de passage, température et ratio molaire existe, point où il est possible d'obtenir une conversion totale de la trioléine tout en minimisant ces trois paramètres.

Le modèle de l'équation 5.12 a de plus tendance à sur-estimer la production de glycérol en comparaison avec les résultats expérimentaux et les deux autres modèles. La consommation en trioléine est également plus élevée que pour les autres modèles. Sa fiabilité vient de la description très correcte du méthanol et de l'ester.

Les cinétiques détaillées, prenant en compte les trois réactions parallèles successives vont maintenant être abordées.

### 4.3.2 Constantes cinétiques : cinétiques détaillées

Les tableaux 5.10 et 5.11 donnent les valeurs des constantes cinétiques dans le cas des cinétiques relatives aux trois réactions données en équations 5.13 et 5.15 déterminées par régression sur les points expérimentaux où l'égalité entre l'activité et la concentration est considérée.

**Tableau 5.10** – Valeur des constantes cinétiques, et d'équilibre thermodynamique pour l'équation 5.13 sans adsorption, activité égale à la concentration.  $k_i$  en  $m^6 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} \cdot kg_{catal}^{-1}$ ,  $Ea_i$  en  $kJ \cdot mol^{-1}$ .

	Réaction 1	Réaction 2	Réaction 3
$k_i^0$	$2.63 \times 10^{-3}$	$3.02 \times 10^{-5}$	$1.55 \times 10^{-7}$
$Ea_i$	58.679	36.498	18.104
$K_{eq,i}$	29.5	35.8	39.7
MC	0.0217		

**Tableau 5.11** – Valeur des constantes cinétiques, d'équilibre thermodynamique et d'adsorption pour l'équation 5.15, cinétique Eley-Rideal où l'EDV est l'adsorption du méthanol, activité égale à la concentration.  $k_i$  en  $m^3 \cdot s^{-1} \cdot kg_{catal}^{-1}$ ,  $Ea_i$  en  $kJ \cdot mol^{-1}$ ,  $K_i$  en  $m^3 \cdot mol^{-1}$ .

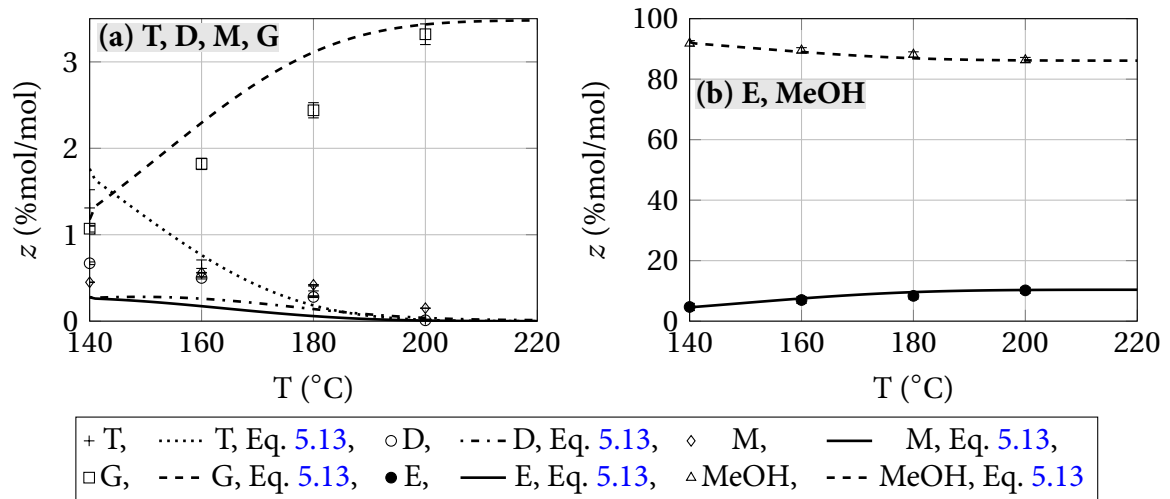
Constantes cinétiques			
$i$	Réaction 1	Réaction 2	Réaction 3
$k_i$	$2.08 \times 10^{-2}$	$2.08 \times 10^{-2}$	$2.08 \times 10^{-2}$
$Ea_i$	43.090	43.090	43.090
$K_{eq,i}$	21.3	46.5	30.7
Constantes d'adsorption			
$i$	A	MeOH	G
$K_i$	$4.3 \times 10^{-6}$	$1.54 \times 10^{-2}$	$3.53 \times 10^{-6}$
MC	0.0439		

Les valeurs des critères des moindres carrés de chaque expression des vitesses sont de  $MC = 0.0217$  pour les vitesses données en équations 5.13 et de  $MC = 0.0439$  pour les vitesses avec adsorption basées sur le modèle d'Eley-Rideal données en équation 5.15. L'optimisation donne donc le modèle donné en équation 5.13 comme étant le plus adapté à la description du système considéré.

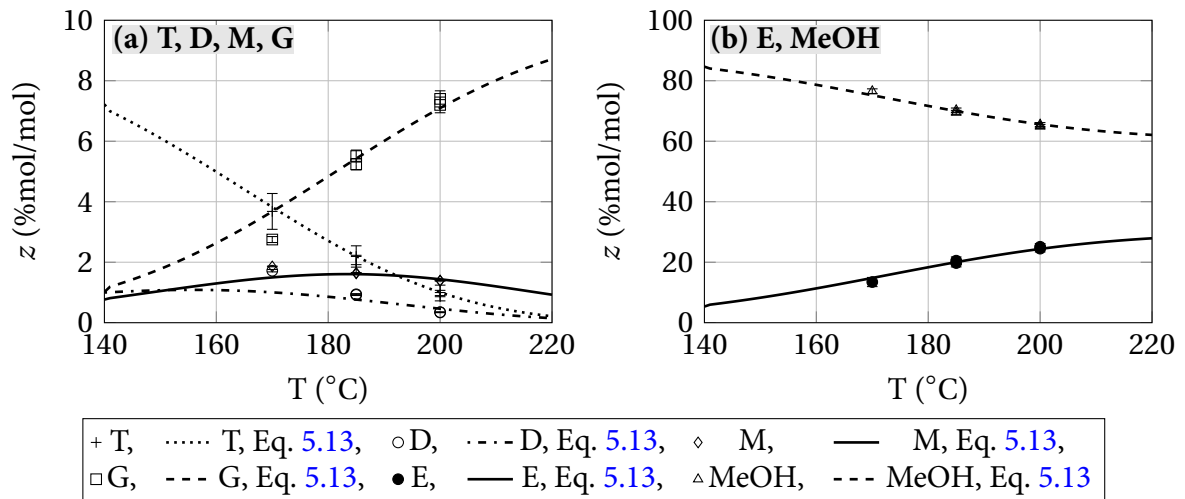
Les constantes d'équilibres sont relativement similaires dans les deux cinétiques détaillées. Les constantes d'adsorption diffèrent encore une fois de celles trouvées avec les modèles globaux données en tableau 5.8 et 5.9.

Les figures 5.21 à 5.24 présentent les résultats. Par souci de clarté, n'est représenté sur les figures que le modèle de l'équation 5.13 qui est celui qui décrit le mieux le système. Les résultats obtenus avec l'équation 5.15 sont disponibles en annexe E.

4 - Détermination de la cinétique hétérogène de transestérification de la trioléine par le méthanol sur un catalyseur solide  $ZnAl_2O_4$



**Figure 5.21** – Évolution des compositions molaires globales en fonction de la température pour l'équation 5.13. Points expérimentaux et modélisation.  $R = 27.63$ ,  $\tau = 1025$  s,  $d_p = 355 - 400$   $\mu$ m,  $m_{cata} = 6.19$  g, 2 réacteurs.

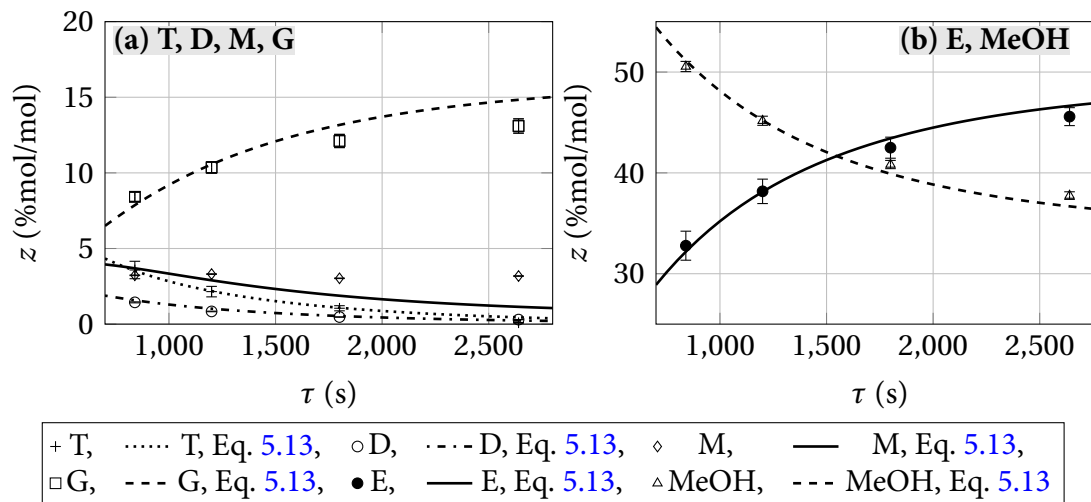


**Figure 5.22** – Évolution des compositions molaires globales en fonction de la température pour l'équation 5.13. Points expérimentaux et modélisation.  $M = 9$ ,  $\tau = 740$  s,  $d_p = 355 - 400$   $\mu$ m,  $m_{cata} = 4.36$  g, 1 réacteur.

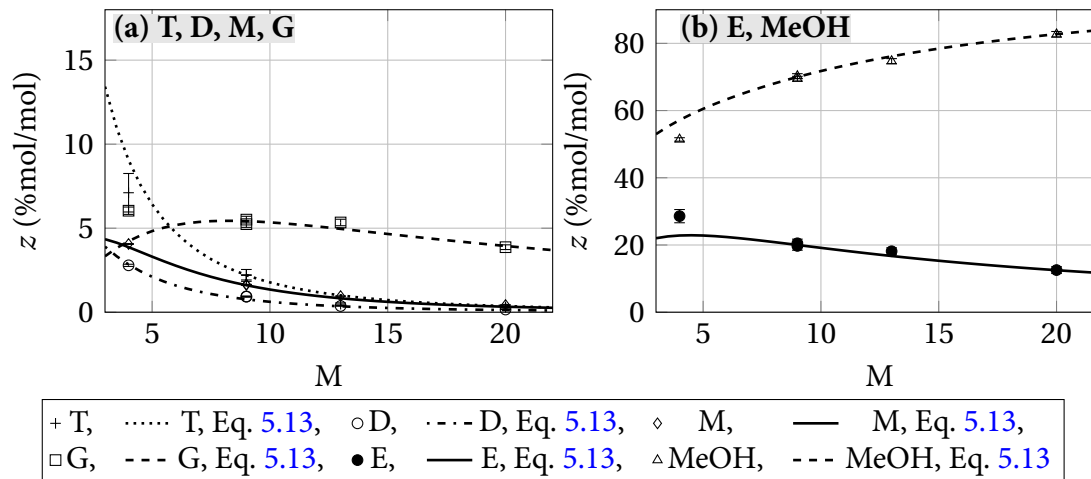
Le modèle décrit fidèlement les résultats expérimentaux. Un comportement particulier pour les monoglycérides peut être observé. En effet, un maximum dans la composition en monoglycérides apparaît lorsque la température varie à ratio molaire de  $M = 9$ , comme le montre la figure 5.22, maximum qui ne semblent pas apparaître expérimentalement. Dans le cas de la cinétique Eley-Rideal (figure E.2) se sont les di et les monoglycérides qui présentent ces maxima.

À faibles ratio molaires, comme l'illustre la figure 5.24, le modèle cinétique semble avoir du mal à reproduire correctement l'expérience. Le modèle conduit à une trop faible conversion de la trioléine et du méthanol, conduisant à une trop faible production d'ester. Le modèle sans adsorption est le plus apte à reproduire ce type de point, sauf pour la composition en glycérol, mieux représentée par le modèle Eley-Rideal. Le modèle sans adsorption prévoit en effet une chute de la composition du glycérol à bas ratio molaire (figure E.4).

Dans le cas des cinétiques sans adsorption la constante de vitesse de la première réaction, ainsi que son énergie d'activation sont proches de celles obtenues pour la réaction globale sans adsorption de l'équation 5.7 dont les résultats sont donnés en tableau 5.7. Ceci laisse penser à



**Figure 5.23** – Évolution des compositions molaires globales en fonction du temps de passage  $\tau$  pour l'équation 5.13. Points expérimentaux et modélisation.  $T = 200\text{ °C}$ ,  $M = 5$ ,  $d_p = 355 - 400\ \mu\text{m}$ ,  $m_{cata} = 4.36\ \text{g}$ , 1 réacteur.



**Figure 5.24** – Évolution des compositions molaires globales en fonction du ratio molaire d'alimentation  $M$  pour l'équation 5.13. Points expérimentaux et modélisation.  $T = 185\text{ °C}$ ,  $\tau = 740\ \text{s}$ ,  $d_p = 355 - 400\ \mu\text{m}$ ,  $m_{cata} = 4.36\ \text{g}$ , 1 réacteur.

une réaction limitante de conversion de la trioléine. En calculant les produits  $k_i^0 \exp\left(\frac{-Ea_i}{RT}\right)$  pour différentes températures, les résultats du tableau 5.12 sont obtenus.

**Tableau 5.12** – Constante de vitesse évaluées à différentes températures pour la cinétique détaillée sans adsorption de l'équation 5.13, en  $\text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{cata}^{-1}$ .

T (°C)	1	2	3
160	$2.2 \times 10^{-10}$	$1.2 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-9}$
185	$5.4 \times 10^{-10}$	$2.1 \times 10^{-9}$	$1.3 \times 10^{-9}$
200	$8.7 \times 10^{-10}$	$2.8 \times 10^{-9}$	$1.6 \times 10^{-9}$

Effectivement, la première réaction est limitante quelque soit la température. Le ratio de constantes de vitesse entre la deuxième et la première réaction est d'environ 5 à  $160\text{ °C}$ , et de 3 à  $200\text{ °C}$ . Celui entre la deuxième et la troisième réaction varie entre 1.2 et 1.8 entre  $160\text{ °C}$  et  $200\text{ °C}$ . Ceci conforte les observations faites précédemment en section 2.2 lors de l'étude de

l'influence du temps de passage.

Dans tous les cas considérés, les erreurs sont relativement importantes dans la teneur en glycérol. Afin de comprendre cet écart, il est nécessaire de regarder les valeurs des coefficients d'activité des espèces. La composition du point expérimental 11 est utilisée. Les  $\gamma_i$  sont calculés à l'aide de la méthode UNIFAC-LLE, décrite en chapitre 4 :

**Tableau 5.13** – Valeur des coefficients d'activité de chaque espèce dans le mélange global pour une composition arbitraire (point expérimental 11).

	T	MeOH	D	M	G	E
$z_i$	0.0219	0.7019	0.0089	0.0160	0.0531	0.1981
$\gamma_i$	0.69	1.16	0.13	0.49	7.69	1.98

Les coefficients d'activités, à l'exception de celui du méthanol, sont loin de l'unité, reflétant l'écart à l'idéalité du problème. L'addition de ces  $\gamma_i$  dans le calcul pourrait peut-être permettre d'affiner le calage cinétique.

### 4.3.3 Utilisation des activités en place des concentrations dans les expressions cinétiques

L'optimisation des différentes cinétiques a été réalisée à nouveau en considérant les activités des différents constituants différentes des concentrations. Elles sont en effet remplacées par les produits de la concentration et du coefficient d'activité, calculé par la méthode UNIFAC-LLE décrite en chapitre 4.

Les résultats d'optimisation sur le modèle pseudo-homogène pour les différentes lois cinétiques considérées jusque là sont donnés en tableaux 5.14 à 5.17.

**Tableau 5.14** – Valeur des constantes cinétiques, constante d'équilibre et des ordres partiels pour le modèle cinétique de l'équation 5.7, utilisation de l'activité.

$k$ ( $m^6 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} \cdot kg_{cata}^{-1}$ )	$Ea$ ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	$K_{eq}$	$p_1$	$p_2$	$p_3$	$p_4$	MC
$5.703 \times 10^{-3}$	61.685	1.50	2	3	2	1	0.0773

**Tableau 5.15** – Valeur des constantes cinétiques, de la constante d'équilibre et des constantes d'adsorption pour le modèle cinétique de l'équation 5.9, utilisation de l'activité.

$k_{MeOH}$ ( $m^3 \cdot s^{-1} \cdot kg_{cata}^{-1}$ )	$Ea_{MeOH}$ ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	$K_{eq}$	$K_{MeOH}$ ( $m^3 \cdot mol^{-1}$ )	$K_G$ ( $m^3 \cdot mol^{-1}$ )	MC
$1.99 \times 10^{10}$	101.30	148	$1.272 \times 10^{-8}$	$1.454 \times 10^{-4}$	0.1027

**Tableau 5.16** – Valeur des constantes cinétiques, de la constante d'équilibre et des constantes d'adsorption pour le modèle cinétique de l'équation 5.12, utilisation de l'activité.

$k_{MeOH}$ ( $m^3 \cdot s^{-1} \cdot kg_{cata}^{-1}$ )	$Ea_{MeOH}$ ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	$K_{eq}$	$K_{MeOH}$ ( $m^3 \cdot mol^{-1}$ )	$K_G$ ( $m^3 \cdot mol^{-1}$ )	MC
$7.70 \times 10^9$	132.64	148	$2.854 \times 10^{-2}$	$6.804 \times 10^{-3}$	0.0919

L'optimisation du modèle Eley-Rideal à trois réactions, donné en équation 5.15, ne conduit à aucun résultat exploitable. L'utilisation d'une seule constante cinétique, caractérisant la



**Tableau 5.17** – Valeur des constantes cinétiques, et d'équilibre thermodynamique pour l'équation 5.13 sans adsorption, utilisation de l'activité.  $k_i$  en  $m^6 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} \cdot kg_{cata}^{-1}$ ,  $Ea_i$  en  $kJ \cdot mol^{-1}$ .

	Réaction 1	Réaction 2	Réaction 3
$k_i$	$1.306 \times 10^{-3}$	$7.850 \times 10^{-6}$	$1.798 \times 10^{-7}$
$Ea_i$	54.954	27.453	17.226
$K_{eq,i}$	83	144	144
MC	0.0577		

cinétique d'adsorption du méthanol considérée comme EDV, pour les trois réactions est sans doute le problème. Cependant toutes les cinétiques ont un meilleur critère des moindres carrés lorsque l'on utilise la concentration et non l'activité, ce qui n'est pas forcément ce que l'on attendait. La cinétique détaillée de l'équation 5.13 conduit à un critère des moindres carrés de  $MC = 0.0577$ . Ceci peut s'expliquer par l'utilisation du modèle UNIFAC-LLE, développé principalement pour l'évaluation des calcul de partage entre phase des espèces, et qui n'est probablement pas idéal pour ce type de calculs.

#### 4.4 Conclusion sur la détermination de la cinétique de réaction

L'optimisation effectuée à l'aide du modèle pseudo-homogène sur les points expérimentaux en régime permanent obtenus sur le pilote développé au LRGP a permis de déterminer les lois de vitesses les plus appropriées à la réaction de transestérification de la trioléine sur le catalyseur considéré, à base de  $ZnAl_2O_4$ .

La loi cinétique fonction des concentrations des espèces donnée en équation 5.13 est considérée, avec les constantes cinétiques du tableau 5.10 :

$$r_1 = k_1^0 \exp\left(\frac{-Ea_1}{RT}\right) \left[ a_T a_{MeOH} - \frac{1}{K_{eq,1}} a_D a_E \right]$$

$$r_2 = k_2^0 \exp\left(\frac{-Ea_2}{RT}\right) \left[ a_D a_{MeOH} - \frac{1}{K_{eq,2}} a_M a_E \right]$$

$$r_3 = k_3^0 \exp\left(\frac{-Ea_3}{RT}\right) \left[ a_M a_{MeOH} - \frac{1}{K_{eq,3}} a_G a_E \right]$$

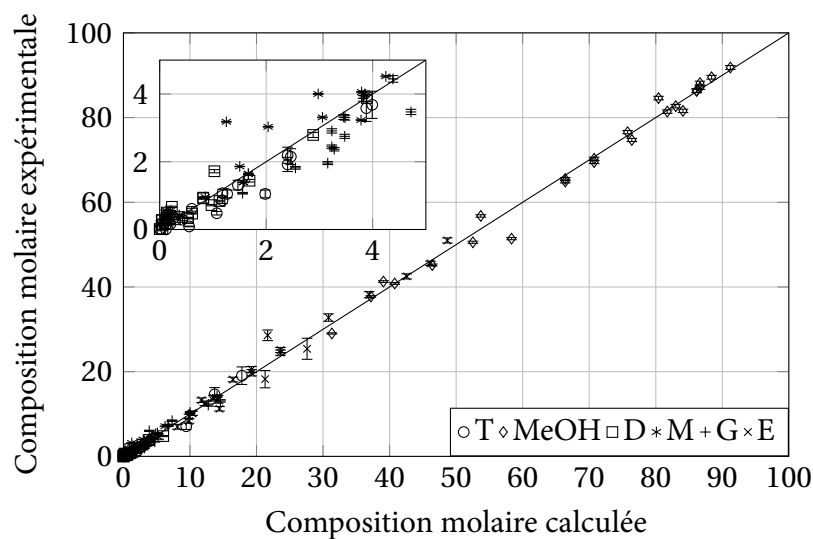
	Réaction 1	Réaction 2	Réaction 3
$k_i^0$	$2.63 \times 10^{-3}$	$3.02 \times 10^{-5}$	$1.55 \times 10^{-7}$
$Ea_i$	58.679	36.498	18.104
$K_{eq,i}$	29.5	35.8	39.7
MC	0.0217		

$$k_i \text{ en } m^6 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} \cdot kg_{cata}^{-1}, Ea_i \text{ en } kJ \cdot mol^{-1}.$$

Cette expression cinétique, en considérant les activités égales aux concentrations, est la plus appropriée parmi les expressions considérées, avec un critère des moindres carrés de  $MC = 0.0217$ . La prise en compte de la thermodynamique du mélange en considérant les activités des composés n'a pas permis d'amélioration de la description du système, qui voit sa plus grande faiblesse être la description des teneurs en glycérol dans le mélange. En figure 5.25 est tracée la corrélation entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés.

La corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés à l'aide du modèle développé et des constantes cinétiques retenues s'avère correcte sur l'ensemble du domaine de composition, pour toutes les espèces.





**Figure 5.25** – Corrélation entre résultats expérimentaux et modélisation à l'aide des constantes cinétiques déterminées et tableau 5.10 pour la loi de vitesse 5.13.

Les constantes d'équilibre thermodynamique sont relativement élevées par rapport à celles qui avaient été fournies et qui ont été utilisées en chapitre 2. Pour rappel, elles étaient de 0.17, 2.51 et 2.63 pour les réactions 1, 2 et 3 respectivement. Elles avaient été calculées pour une température de 180 °C. L'évolution entre les trois réactions est cependant similaire, avec une augmentation lors du passage de la première à la troisième réaction.

En plus des résultats en régime permanent exploités ici, certains des régimes transitoires des expériences menées au laboratoire ont été analysés dans le but de procéder à leur exploitation, et déterminer les coefficients de diffusion moléculaire des espèces. Cette optimisation va maintenant être abordée.

## 5 Utilisation du modèle hétérogène pour la détermination des coefficients de diffusion

Les résultats en régime transitoire de plusieurs expériences ont été obtenus. Ces résultats permettent d'accéder à des informations que l'on ne pouvait atteindre en observant simplement le régime permanent. En effet, le catalyseur possède un diamètre suffisamment faible pour qu'une fois le régime permanent atteint, le système ne soit pas limité par la diffusion. Cependant, le régime transitoire peut permettre d'obtenir des informations sur cette diffusion des espèces. En effet, l'état initial du réacteur est connu, de par le protocole expérimental. Entre chaque manipulation, le montage expérimental était rincé à l'ester de façon à saturer le catalyseur. Lors du régime transitoire de l'expérience suivante, les glycérides devaient diffuser dans le catalyseur de façon à ce que la réaction puisse commencer à prendre place, et l'ester diffusait vers l'extérieur.

Ces régimes permanents fournissent donc certaines informations qui vont être exploitées au moyen d'une optimisation des coefficients de diffusion moléculaire des espèces dans le mélange sur le modèle hétérogène du pilote en régime transitoire. Cependant, avant l'utilisation du modèle hétérogène pour simuler ce régime transitoire, il a été nécessaire de déterminer dans un premier temps le retard introduit par le régulateur de pression en sortie de pilote. Ce calcul est détaillé en Annexe E. De plus, d'un point de vue numérique, il est nécessaire de déterminer le maillage le plus adapté, conduisant à des résultats stables tout en présentant un temps de calcul raisonnable. Cette démarche est elle aussi présentée en Annexe E. Une fois le maillage déterminé, l'optimisation des

coefficients de diffusion peut être effectuée.

### 5.1 Optimisation des coefficients de diffusion des espèces.

Afin de déterminer les coefficients de diffusion, l'hypothèse suivante, considérée dans les équations de Wilke-Chang et Tyn-Calus et valable pour de faibles variations de températures [70] est appliquée :

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = \text{Constante} \quad (5.19)$$

avec  $D_{AB}$  le coefficient de diffusion de l'espèce A dans B,  $\mu_B$  la viscosité de B et  $T$  la température. C'est cette quantité qui sera optimisée pour chaque espèce dans le mélange. Le coefficient de diffusion dépendra donc, par l'intermédiaire de la viscosité de mélange, de la composition. Cette relation, valable pour la diffusion d'un corps pur dans un autre corps pur est utilisée ici pour la diffusivité d'un corps pur dans un mélange. La viscosité utilisée, la viscosité de mélange, n'est donc pas constante, et une variation trop importante le long du réacteur et au cours de l'expérience, de la composition du mélange et de sa viscosité, pourrait poser problème.

Le coefficient de diffusion moléculaire des espèces va ici être déterminé. Ce dernier est utilisé dans le calcul de la dispersion axiale dans le lit de catalyseur et dans les tuyaux vides, ainsi que pour la détermination de la diffusivité moléculaire dans le catalyseur, comme exposé en chapitre 4. Il faut donc bien considérer le fait que les coefficients que l'on va déterminer ici seront adaptés au catalyseur considéré, qui possède entre autre sa taille de pores propre. La validité des coefficients dans des cas généraux, sur d'autres catalyseurs, n'est pas garantie.

L'optimisation va être effectuée en deux étapes, sur des résultats expérimentaux différents. Dans un premier temps, l'optimisation est conduite en régime transitoire, en utilisant les résultats des expériences conduites à un diamètre de catalyseur de  $\bar{d}_p = 375 \mu\text{m}$ , où l'on considère que la diffusion ne limite pas le régime permanent. Dans un second temps les résultats expérimentaux en régime permanent obtenus par l'*IFPen* sur le même catalyseur mais avec des particules de plus gros diamètre,  $d_p = 2.5 \text{ mm}$ , où la diffusion est probablement limitante, vont être utilisés pour améliorer l'optimisation.

#### 5.1.1 Première étape : optimisation des coefficients de diffusion sur le régime transitoire des expériences à diamètre de catalyseur faible

Afin de régresser les valeurs des coefficients de diffusion, les expériences dont l'intégralité du régime transitoire a été analysée seront prises en compte. Ainsi les expériences 11, 14, 16, 17, Tau1, Tau2 et T2 sont utilisées. Les expériences liées au diamètre de particule,  $d_{p1}$  à  $d_{p3}$ , ne sont pas considérées, dans la mesure où l'on est pas sûr de la fiabilité des résultats obtenus. Le critère de convergence est un critère des moindres carrés portant sur les compositions en phase grasse en mono, di et trioléine ainsi qu'en ester à chaque point de prélèvement du régime transitoire :

$$MC = \sum_{j=1}^{nb_{exp}} \sum_{i=1}^{n_S} \sum_{k=1}^{nb_j} \left( \mathbf{w}_{i,j}^{exp}(t_k) - \bar{\mathbf{w}}_{i,j}^{calc}(t_k) \right)^2 \quad (5.20)$$

avec  $\mathbf{w}_{i,j}^{exp}(t_k)$  la composition massique en espèce  $i$  expérimentale (moyenne) obtenue par le prélèvement au temps  $t_k$  pour l'expérience  $j$  et  $\bar{\mathbf{w}}_{i,j}^{calc}(t_k)$  la composition massique moyenne en espèce  $i$  calculée, moyennée sur l'intervalle de temps entre les deux prélèvements expérimentaux successifs à  $t_{k-1}$  et  $t_k$  pour l'expérience  $j$ ,  $nb_j$  le nombre de prélèvements de l'expérience  $j$ ,  $nb_{exp}$  le nombre d'expériences et  $n_S$  le nombre d'espèces considérées dans le calcul (à savoir mono, di,

triglycérides et ester, puisque le calcul porte sur les compositions massiques en phase grasse). L'optimisation se fait sur le logarithme de la grandeur donnée en équation 5.19 pour chaque espèce.

Les compositions molaires ne sont pas utilisables puisque leur calcul se base sur un bilan de matière en régime permanent. Les résultats obtenus dans cette étape sont ensuite utilisés pour initialiser l'optimisation sur les points expérimentaux en régime permanent limités par la diffusion.

### 5.1.2 Seconde étape : optimisation des constantes de diffusion par régression sur le régime permanent des expériences à diamètre de catalyseur élevé

L'IFPen a effectué une série de test avant cette thèse, sur un pilote monté sur leur site de Solaize. Un schéma simple du réacteur utilisé dans ce pilote peut être trouvé en chapitre 3, figure 3.8. Le catalyseur utilisé était présenté sous forme d'extrudés de diamètre 2.5 mm et de longueur variable, entre 5 et 10 mm. Il est représenté ici comme une sphère de diamètre 2.5 mm.

Les résultats en régime permanent sont utilisés ici afin d'affiner la détermination des coefficients de diffusion moléculaire des espèces dans le mélange, ceux en régime transitoire n'étant pas disponibles. Les résultats obtenus sur le régime transitoire des points réalisés au LRGP, à faible diamètre de catalyseur, servent d'initialisation au problème. Lors de cette deuxième partie d'optimisation le critère des moindres carrés suivant est utilisé :

$$MC = \sum_{j=1}^{nb_{exp}} \sum_{i=1}^{n_S} \left( \mathbf{w}_{i,j}^{exp} - \mathbf{w}_{i,j}^{calc} \right)^2 \quad (5.21)$$

avec  $\mathbf{w}_{i,j}^{exp}$  la teneur massique expérimentale en espèce  $i$  en régime permanent pour l'expérience  $j$  et  $\mathbf{w}_{i,j}^{calc}(t_k)$  la teneur massique en régime permanent calculée pour l'expérience  $j$ ,  $nb_{exp}$  le nombre d'expériences et  $n_S$  le nombre d'espèces considérées dans le calcul.

L'optimisation sur les points présentant des limitations diffusionnelles en régime permanent conduit aux résultats donnés en tableau 5.18.

**Tableau 5.18** – Valeurs des paramètres  $D_{i,m}\mu_m/T$  pour les différentes espèces après optimisation sur les résultats expérimentaux.

Espèce $i$	T	MeOH	D	M	G	E
$\frac{D_{i,m}\mu_m}{T} \times 10^{12}$	0.083	8.233	1.879	7.428	4.667	4.359

Pour cette optimisation, un critère des moindres carrés de  $MC = 0.0413$  est obtenu.

En tableau 5.19, à titre d'illustration, est donnée une comparaison entre les valeurs de coefficients de diffusion obtenus par cette méthode et ceux obtenus par la corrélation de Wilke-Chang de mélange de l'équation 4.35 à 185 °C.

**Tableau 5.19** – Comparaison entre les valeurs de  $D_{i,m}$  à 185 °C obtenues par l'optimisation et la corrélation de Wilke-Chang de mélange pour un mélangeur de teneur  $z_i$  en espèce  $i$ .  $D_{i,m}$  en  $10^{-9} m^2 \cdot s^{-1}$ .

Espèce $i$	T	MeOH	D	M	G	E
$z_i$ (%mol/mol)	0.1	0.6	0.05	0.05	0.05	0.15
Wilke-Chang	2.57	20.37	3.76	5.51	14.42	5.55
Optimisation	0.17	17.00	3.88	15.34	9.63	9.00

Le tableau 5.19 montre le changement important du coefficient de diffusion des glycérides entre la corrélation de Wilke et Chang de mélange de l'équation 4.35 et l'optimisation. La trioléine voit son coefficient de diffusion divisé par 15 et la monooléine le voit multiplié par 3. Celui du glycérol est aussi divisé par 1.5, alors que celui de l'ester est multiplié par 1.6. Le méthanol reste dans le même ordre de grandeur, tout comme la dioléine. La trioléine est très limitante d'un point de vue diffusionnel, ce qui pouvait être anticipé étant donnée sa taille. De plus le glycérol est également plus limitant que ne le laissait supposer l'équation de Wilke et Chang. En revanche le reste des glycérides ainsi que l'ester vont diffuser plus rapidement que prévu par la corrélation.

## 5.2 Analyse des résultats expérimentaux en régime transitoire à faible diamètre de catalyseur

Les prélèvements lors des expériences ont été réalisés à partir de l'instant où le mélange en sortie du pilote devenait trouble, synonyme de l'apparition du méthanol en sortie. En effet, pour chaque expérience le pilote était rincé en ester pendant 12 heures, et le démarrage simultané de l'alimentation en triglycérides et en méthanol permettait de déterminer visuellement un temps  $t_0$ , correspondant à la sortie du mélange du pilote, et donc au début des prélèvements à analyser. En effet, dès lors que du méthanol sortait, le mélange en sortie du pilote devenait trouble, ce qui donne un repère visuel facilement exploitable. En d'autres termes, ce temps  $t_0$  est le temps nécessaire au mélange pour parcourir l'intégralité du volume contenu dans le pilote. Les temps mesurés entre le démarrage du pilote et ce temps  $t_0$  de début de prélèvements sont donnés pour les différentes expériences en tableau 5.20.

**Tableau 5.20** – Valeurs des temps  $t_0$  entre le démarrage et le début des prélèvements.

Point	9	10	11	12	13	14	15	16	17	Retour11
$t_0$	1h	1h02	1h06	1h12	1h04	1h01	3h06	1h20	3h45	1h07
Point	R1	R2	T1	T2	Tau1	Tau2	dp1	dp2	dp3	RetourT2
$t_0$	1h02	53 min	1h02	1h02	1h42	2h35	1h09	1h13	1h09	1h06

La majorité des prélèvements ont commencé une heure après le démarrage du pilote. Les points nécessitant le plus d'attente sont les points à fort temps de passage, ce qui était attendu.

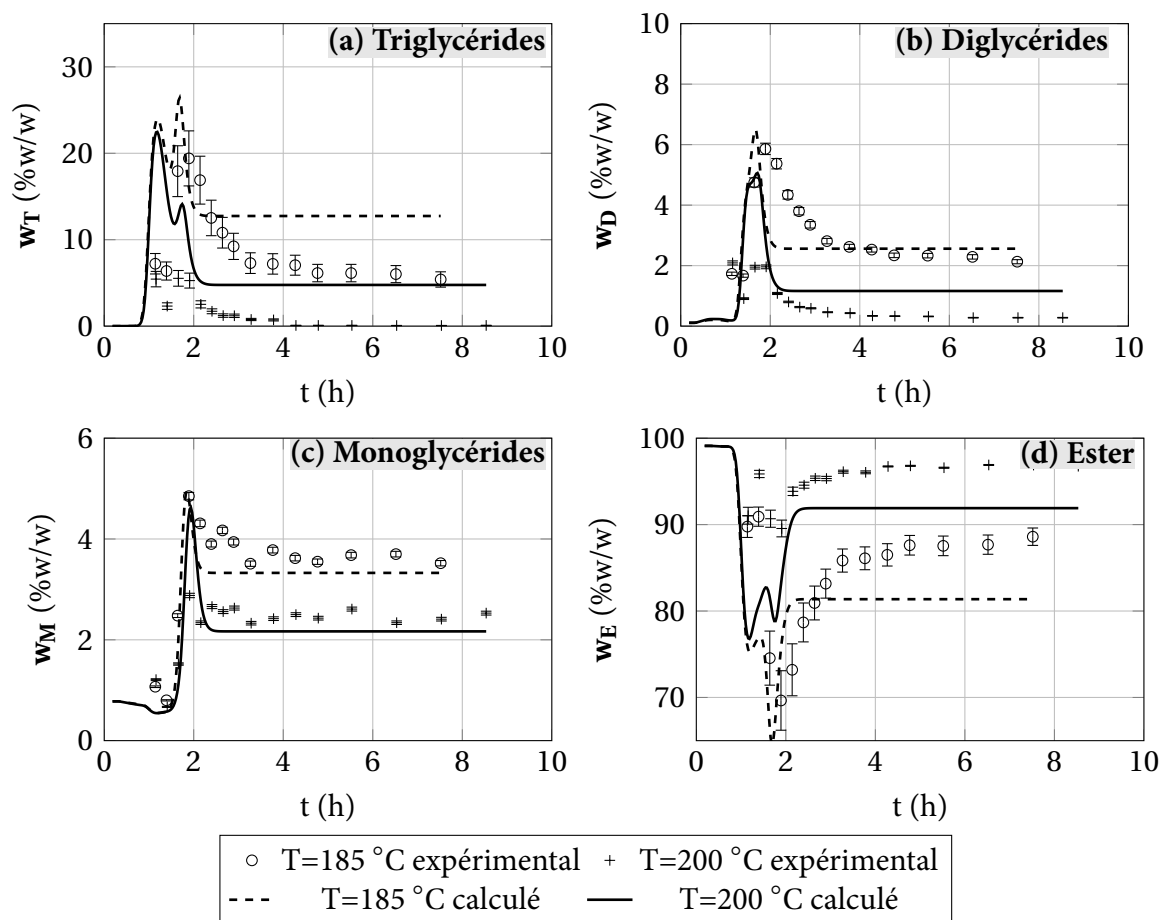
Nous allons maintenant procéder à une analyse des résultats expérimentaux en régime transitoire ainsi qu'à une comparaison des expériences et du modèle hétérogène pour lequel les constantes cinétiques ont été optimisées.

En figures 5.26 à 5.28 sont tracées les compositions expérimentales et calculées dans la phase grasse en fonction du temps pour différents sets de paramètres.

### 5.2.1 Influence de la température sur le régime transitoire

Le protocole expérimental a bien permis d'obtenir des courbes en régime transitoire exploitables, ce malgré un séquençage des prélèvements relativement espacé. Cependant, chaque point représente en réalité la composition moyenne de l'échantillon, c'est à dire la composition de l'huile sortie entre deux prélèvements. Ce tracé en régime transitoire permet également de vérifier que le régime permanent est bien atteint au bout de 4 heures de manipulations.

L'influence de la température est très nette, avec une bien meilleure conversion de toutes les glycérides à température élevée, pour une meilleure production d'ester. Les extréma sont également moins marqués à forte température, montrant l'effet d'accélération des vitesses de réaction qu'à la température.



**Figure 5.26** – Comparaison du régime transitoire expérimental et calculé pour différentes valeurs de la température.  $M = 20$ ,  $\tau = 740$  s,  $d_p = 355 - 400$   $\mu\text{m}$ ,  $m_{cata} = 4.36$  g, 1 réacteur.

L'évolution prévue par le modèle des compositions en fonction de la température, présentée en figure 5.26, s'avère relativement correcte dans le cas de  $T = 185$  °C. Un bon accord des régimes permanents calculés et expérimentaux pour la di et monooléine est observé. En revanche la trioléine et l'ester sont tous deux relativement éloignés de l'expérience en régime permanent. Les courbes suivent des trajectoires similaires entre expérience et modélisation pour les quatre espèces. La dioléine présente un pic de concentration beaucoup plus fin dans le modèle, ce qui laisse penser à une possible sous-estimation de la constante de diffusion de l'espèce. Dans le cas de la température plus élevée,  $T = 200$  °C, les régimes transitoires sont tous faux, avec des erreurs proches de 100 % quant à la hauteur des pics observés. Ces erreurs se retrouvent également dans le régime permanent pour toutes les espèces à l'exception de la monooléine. La haute température semble difficile à représenter. En revanche, les allures globales des courbes sont bien représentées, comme pour  $T = 185$  °C, sauf encore une fois pour la monooléine. Effectivement, pour cette espèce, un pic de concentration est observé, signe d'une diffusion trop rapide ou d'une production trop rapide au départ.

Les figures montrent clairement la capacité qu'a le modèle à simuler les deux pics que l'on retrouve en entrée pour la trioléine et l'ester. Le premier pic correspond à la sortie des espèces lorsque la réaction n'a pas encore débuté. En effet, ils sont identiques pour les deux températures, et ils sont présents avant que la dioléine et monooléine ne sortent. Ce pic peut être lié à la diffusion de la trioléine dans le catalyseur au démarrage, remplaçant l'ester qui le saturait jusqu'alors. Une partie de la trioléine diffuse dans le catalyseur, l'autre passe dans le réacteur sans réagir. Cette

diffusion peut en effet limiter le système dans le régime transitoire sans pour autant le limiter en régime permanent, ce que l'on suppose sur ces points à  $\bar{d}_p = 375 \mu\text{m}$ . La thermodynamique peut aussi expliquer cette absence de réactivité au départ. En effet, la charge est composée de trioléine et de méthanol. Ces deux espèces ont tendance à ne pas être miscibles en l'absence d'ester. Ainsi, le démarrage de la réaction est lent, de part la nature triphasique du système. Une fois que l'ester commence à être produit, le système devient monophasique, accélérant la réaction.

Le deuxième pic, apparaissant vers  $t=1.5\text{h}$ , correspond au début de la réaction. La trioléine diminue, et la dioléine et monooléine commencent à apparaître en sortie de réacteur. Ces observations sont valables également pour les résultats expérimentaux, bien que le premier pic soit moins marqué. De plus, de possibles pics pour les diglycérides et monoglycérides sur les courbes expérimentales sont observés. Le modèle prévoit effectivement un très léger pic pour la dioléine, non observable sur la courbe, et une diminution de la teneur en monooléine. Cette diminution est liée à la charge et à l'ester utilisé pour le rinçage qui contiennent de la monooléine.

L'écart important entre expérience et modélisation observé en régime permanent sur la trioléine et l'ester peut être lié à une mauvaise estimation du coefficient de diffusion de la trioléine à fort ratio molaire. En effet, cette dernière doit probablement mieux diffuser dans le mélange, qui est alors principalement constitué de méthanol. Le modèle ne retranscrit probablement pas ce phénomène correctement, et introduit une trop forte limitation diffusionnelle liée à cette espèce.

### 5.2.2 Influence du temps de passage sur le régime transitoire

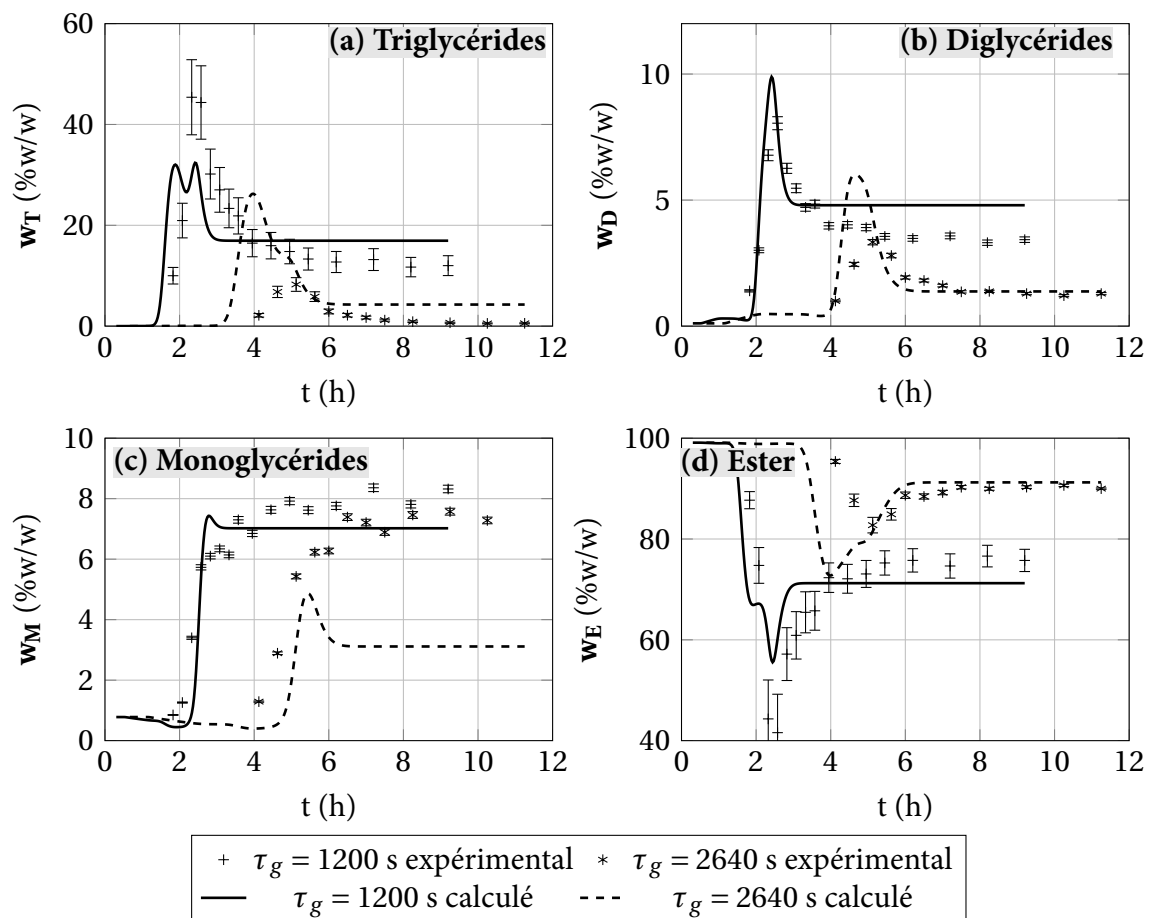
La figure 5.27 montre l'évolution des compositions en mono, di et triglycérides et en ester pendant le régime transitoire en fonction du temps de passage global. Seuls deux temps de passage ont été représentés afin d'améliorer la lisibilité des figures.

L'influence du temps de passage est évidente quant au temps nécessaire pour atteindre le régime permanent : plus le temps de passage est long, plus le régime permanent sera retardé. En effet, une différence d'environ une heure quant à l'atteinte du régime permanent entre les cas  $\tau = 840 \text{ s}$  et  $\tau = 2640 \text{ s}$  est observable. De plus, le temps nécessaire à l'apparition des produits en sortie augmente grandement avec le temps de passage, comme le montrait déjà le tableau 5.20 comparant les temps entre le démarrage du pilote et la sortie visible du méthanol. Les optima observés sur chaque courbe sont de plus en plus faibles à mesure que le temps de passage augmente. Ceci s'explique simplement par un rapport entre temps de réaction et temps de passage plus faible, laissant le temps à la réaction de s'effectuer avant que le fluide réactionnel ne quitte la zone catalytique du réacteur.

Un bon accord entre les courbes expérimentales et modélisées en régime permanent est observé, à l'exception de la monooléine et de la trioléine à fort temps de passage. La monooléine est trop consommée par le modèle, et la trioléine ne l'est pas assez. De plus un pic est présent pendant le régime transitoire pour la composition en monooléine à  $\tau_g = 2640 \text{ s}$ , comme le montre la figure 5.27(c), qui n'est pas présent expérimentalement. Deux pics sont à nouveau présents, pour l'ester et la trioléine. Ils présentent une hauteur identiques pour les deux temps de passage. En revanche le deuxième est plus atténué dans le cas du temps de passage élevé, comme lorsque l'on compare haute et basse température.

Expérimentalement, le premier pic n'est pas présent sur ces résultats expérimentaux. Ceci peut s'expliquer par le faible temps de passage, et son influence sur le séquençage des échantillons. En effet, un plus fort temps de passage implique des intervalles de temps plus larges quant à échantillonnage, afin de s'assurer d'obtenir une quantité suffisante pour l'analyse. De plus, ce premier pic sort du réacteur avant le méthanol d'après le modèle (non représenté). Comme le démarrage des prélèvements avait lieu lorsque le méthanol apparaissait dans le mélange de sortie, il est possible que les prélèvements permettant de visualiser ces pics n'aient pas été fait.





**Figure 5.27** – Comparaison du régime transitoire expérimental et calculé pour différentes valeurs du temps de passage global.  $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $M = 5$ ,  $d_p = 355 - 400\text{ }\mu\text{m}$ ,  $m_{cata} = 4.36\text{ g}$ , 1 réacteur.

À fort temps de passage, les courbes du modèle présentent un régime transitoire où la réactivité de la dioléine et trioléine sont trop faibles. En effet, le modèle surestime ces deux espèces, ce qui laisse à penser que la réaction est trop lente dans cette zone, probablement contrôlée par la diffusion.

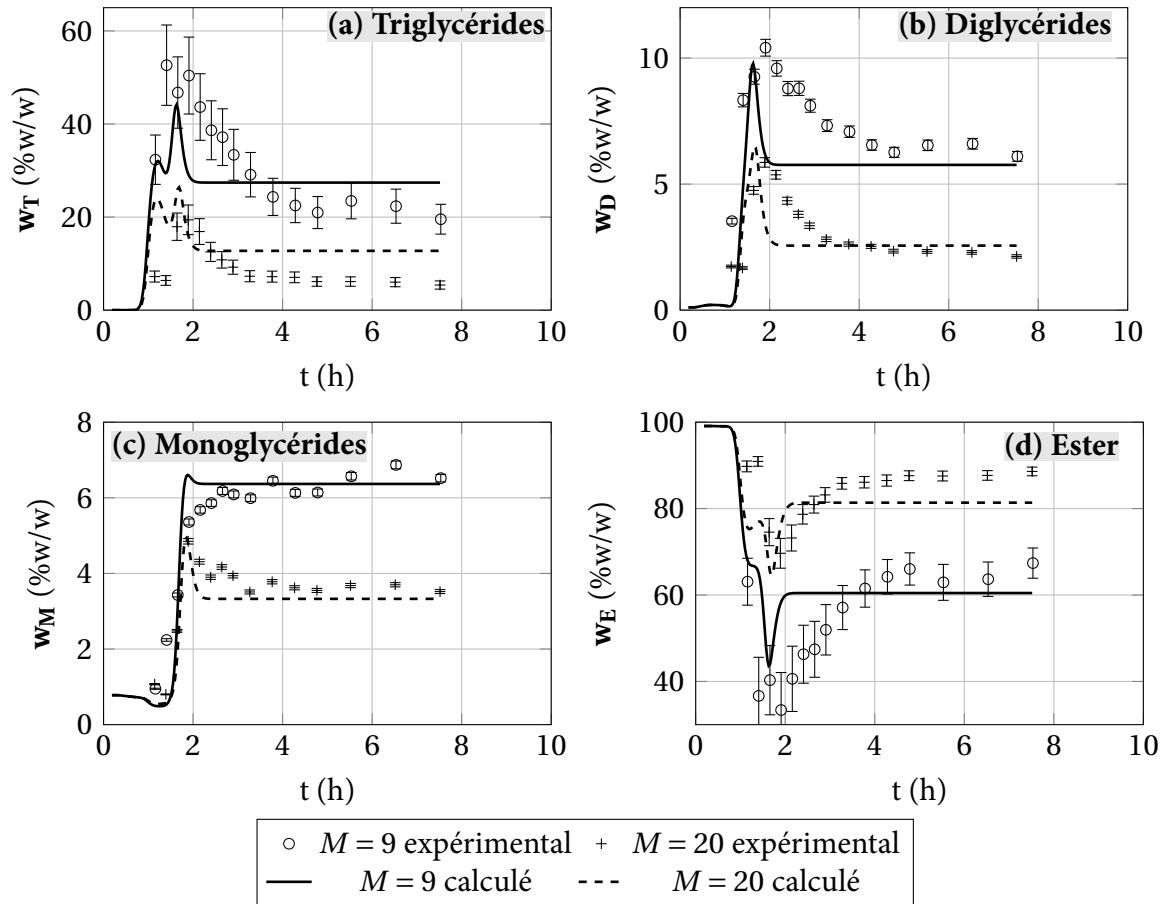
### 5.2.3 Influence du ratio molaire d'alimentation sur le régime transitoire

L'évolution des compositions en régime transitoire en fonction du ratio molaire, présenté en figure 5.28, montre à nouveau l'accord du modèle et de l'expérience pour le régime permanent.

La conversion des glycérides est moins bonne sur toute la durée du régime transitoire jusqu'au régime permanent pour le ratio molaire le plus faible de  $M = 9$ , par rapport à  $M = 20$ . Les résultats expérimentaux sont conformes à ce que l'on pouvait attendre, avec une conversion accrue lors de l'augmentation du ratio molaire. Il faut cependant noter la présence d'un pic dans le profil des monoglycérides dans le cas du ratio molaire élevé de  $M = 20$  vers  $t=2\text{ h}$ , alors qu'il n'est pas présent dans le cas  $M = 9$ .

Le régime transitoire simulé pose quelques problèmes, principalement au ratio molaire d'entrée  $M = 9$ . Pour le ratio  $M = 20$ , la courbe est la même que dans la figure 5.26, et a déjà été discutée.

Les figures 5.28(a) et 5.28(b) montrent un problème de dispersion trop rapide du modèle, avec une chute des profils de trioléine et dioléine et une remontée du profil de l'ester trop abruptes comparées aux résultats expérimentaux. Ce phénomène s'observe principalement à faible temps



**Figure 5.28** – Comparaison du régime transitoire expérimental et calculé pour différentes valeurs du ratio molaire d'alimentation.  $T = 185\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 740\text{ s}$ ,  $d_p = 355 - 400\text{ }\mu\text{m}$ ,  $m_{cata} = 4.36\text{ g}$ , 1 réacteur.

de passage et pour des ratios molaire relativement élevés. Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer ce phénomène.

Le régulateur de pression est considéré comme un simple retard, proportionnel au débit. Il devrait en réalité introduire une certaine dispersion, mais sa modélisation serait beaucoup trop complexe. Cependant, ce phénomène se produirait alors quelque soit le ratio molaire, or c'est à  $M = 9$  que ce problème est vraiment marqué.

Il peut simplement s'agir d'un changement de comportement du fluide pour cette valeur de ratio molaire. La viscosité peut être relativement élevée lorsque la trioléine est fortement présente, à faible ratio molaire. Un ratio molaire élevé va augmenter la teneur en méthanol dans le mélange, conduisant à une viscosité plus faible, et une dispersion plus importante de la trioléine expérimentalement, ce que le modèle ne semble pas pouvoir reproduire.

Il est également possible que les écarts entre modèle et expériences soient liés à l'hypothèse sur le ratio  $\frac{D_{i,m}\mu_m}{T}$ . Ce dernier est effectivement considéré constant, ce qui peut ne pas être exact sur tout le domaine considéré. En effet, les ratios molaires varient grandement dans les différentes expériences considérées, ce qui a pour conséquence une variation non négligeable de la viscosité du milieu.

## 5.2.4 Observations générales sur le régime transitoire

Sur presque toutes les courbes du régime transitoire représentant les monoglycérides (figures 5.26(c) à 5.28(c)), à l'exception des courbes à  $M = 20$ , une absence de maximum dans l'évolution



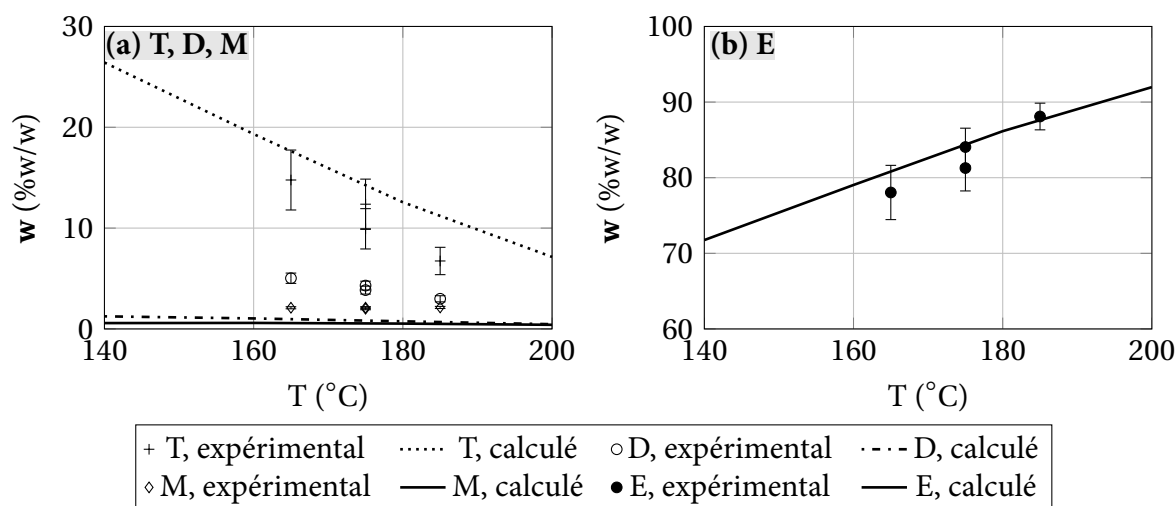
est observable, laissant penser que la courbe est une sigmoïde. Une sigmoïde est significative d'une espèce possédant une vitesse de consommation lente ou un retard au démarrage suivi d'une accélération brutale de la vitesse, pour enfin finir lentement (réaction auto-catalytiques ou avec un changement dans le mécanisme limitant). Ainsi il est possible qu'au démarrage de la réaction, elle soit contrôlée par le transfert de matière, pour ensuite être contrôlée par la cinétique, rapide, et enfin par la thermodynamique. Ce phénomène a été observé en catalyse homogène pour la réaction de transestérification [62].

La limitation diffusionnelle dont il est question ici peut être interne, le temps que les espèces diffusent dans le catalyseur, ou encore externe, avec la présence de deux phases liquides en équilibre thermodynamique, avec formation d'une phase unique seulement après l'apparition de suffisamment d'ester. Afin de pallier à ce problème, l'introduction d'ester dans la charge est une option. Elle permet alors de favoriser dès l'entrée du réacteur la présence d'une phase homogène. C'est ce qui a été fait sur les points expérimentaux réalisés à l'IFPen.

### 5.3 Analyse des résultats en régime permanent à diamètre de catalyseur élevé et soumis à la diffusion

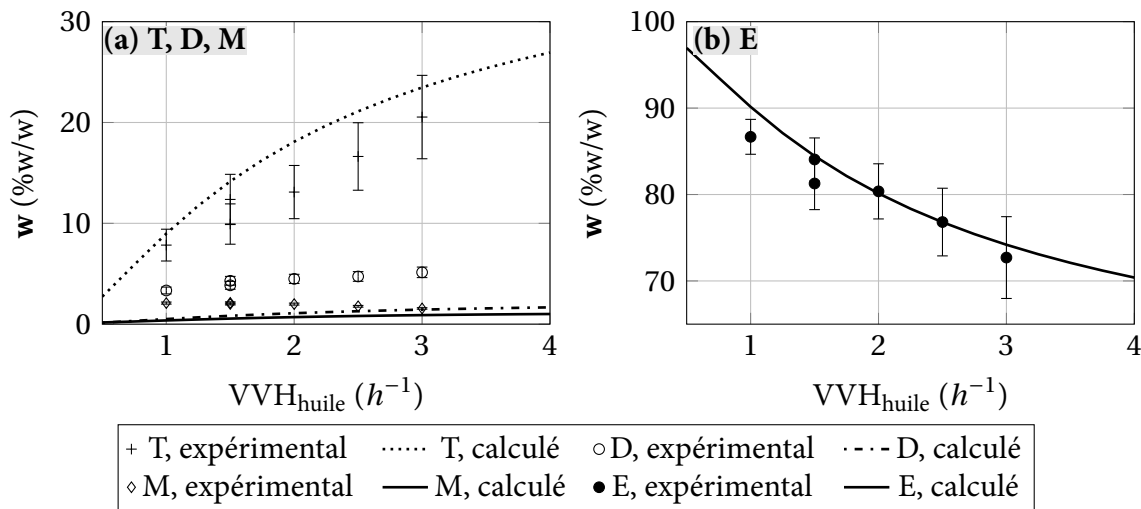
Les points expérimentaux réalisés à l'IFPen sur un catalyseur de taille plus importante,  $d_p = 2.5$  mm, sont utilisés ici. La modélisation des résultats est effectuée sur le modèle hétérogène à l'aide des constantes cinétiques et des coefficients de diffusion moléculaires déterminés précédemment. L'huile utilisée en charge est de plus constituée en grande partie d'ester. La composition exacte est donnée en annexe E.

Les figures 5.29 à 5.31 montrent l'évolution en régime permanent des compositions massiques dans l'huile en fonction de la température, de la VVH de l'huile et du ratio molaire méthanol/huile d'entrée.



**Figure 5.29** – Évolution des compositions massique en sortie du pilote IFPen en fonction de la température.  
 $VVH_{huile} = 1.5 \text{ h}^{-1}$ ,  $M = 6.45$ .

L'évolution des compositions massiques dans la phase huile en sortie du pilote IFPen en fonction de la température sont représentées en figure 5.29. Le modèle de diffusion optimisé conduit à un bon accord des compositions modélisées pour la trioléine et l'ester. En revanche, il semblerait que les compositions en monooléine et dioléine soient sous estimées. Ceci peut être lié à un coefficient de diffusion trop élevé, qui conduit à une diffusion trop rapide, ou à des constantes cinétiques surestimées, conduisant à une réaction trop rapide.



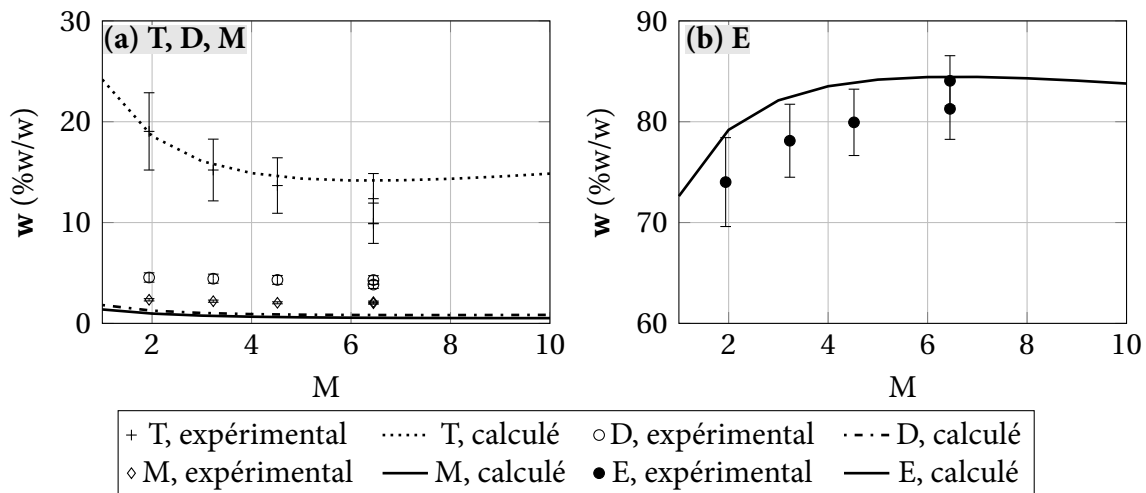
**Figure 5.30** – Évolution des compositions massique en sortie du pilote IFPen en fonction de la VVH de l'huile.  
 $T = 175\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $M = 6.45$ ,  $d_p = 2.5\text{ mm}$ .

La figure 5.30 compare les résultats expérimentaux en sortie du pilote *IFPen* en terme de compositions massiques dans l'huile en fonction de la VVH de l'huile. La VVH de l'huile est définie comme suit :

$$VVH_{\text{huile}} = \frac{Q_{\text{huile}}}{(1 - \varepsilon_l) V_{\text{tot}}} \quad (5.22)$$

avec  $Q_{\text{huile}}$  le débit volumique d'huile,  $\varepsilon_l$  la porosité de lit de catalyseur et  $V_{\text{tot}}$  le volume total du réacteur, vide de tout catalyseur.

À nouveau, une estimation correcte de la trioléine et de l'ester est observable au détriment de la dioléine et de la monooléine. Les conclusions précédentes sont toujours valables ici.



**Figure 5.31** – Évolution des compositions massique en sortie du pilote IFPen en fonction du ratio molaire d'entrée.  
 $T = 175\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $VVH_{\text{huile}} = 1.5\text{ h}^{-1}$ ,  $d_p = 2.5\text{ mm}$ .

La figure 5.31 représente les compositions massiques en phase huile en sortie du pilote *IFPen* en fonction du ratio molaire méthanol/huile d'entrée. Encore une fois, ester et trioléine sont bien décrits, là où la monooléine et la dioléine présentent des teneurs calculées par le modèle trop faible.

Un optimum, léger, dans les compositions en ester et trioléine est observé. Ce phénomène se produit même en utilisant les coefficients de diffusion prédits par la corrélation de Wilke et

Chang de mélange. La trioléine possède dans ce cas un coefficient de diffusion du même ordre de grandeur que ceux des autres glycérides, n'introduisant donc pas de limitations diffusionnelles. Cet optimum, bien que pouvant être accentué par les phénomènes de diffusion, n'en est donc pas une conséquence directe.

En revanche, le maintien d'une VVH constante induit une diminution du temps de passage global. En effet, une VVH constante pour la phase huile implique un débit constant pour cette phase. Le ratio molaire augmentant, le débit de méthanol augmente, diminuant le temps de passage global. Ainsi, à faible ratio molaire, le temps de passage élevé assure que le système peut réagir et à fort ratio molaire le temps de passage trop court empêche la réaction de prendre place. De plus, si le ratio molaire méthanol/huile est trop faible, il y a un risque que l'ester, introduit à 57 % w/w dans la phase grasse, déplace les équilibres vers les réactifs. La combinaison de ces phénomènes conduit alors à un optimum, situé à un ratio molaire qui permet aux réactions de s'effectuer dans le sens favorable, tout en conduisant à un temps de passage global suffisamment élevé par rapport au temps de réaction.

Ces résultats confirment la forte limitation introduite par la trioléine. Cependant d'après les profils observés, il semblerait que di et monooléine soient plus limitées par leur diffusion que ne le prévoit le modèle dans le cas de particules de catalyseur à diamètre élevé, où que leur vitesse de consommation soit surestimée.

### 5.3.1 Comparaison des temps caractéristiques de réaction, transfert de matière externe et diffusion

La cinétique et les coefficients de diffusion moléculaire ayant été déterminés, il est désormais possible de déterminer les temps caractéristiques de réaction ainsi que les temps caractéristiques de diffusion réels. Ceci permettra de vérifier une fois de plus l'impact que la diffusion peut avoir sur la réaction.

Les formules donnant les temps caractéristiques de diffusion et de transfert externe de matière sont données en équations 5.4 et 5.5. Le temps caractéristique de réaction va être calculé sur la base de la première réaction, dont la constante cinétique est la plus faible, en entrée du réacteur. Il est donné en équation 5.23 :

$$t_{\text{reac},1} = \frac{C_T^e}{r_1^e} \quad (5.23)$$

avec  $C_T^e$  la concentration en trioléine en entrée du réacteur et  $r_1^e$  la vitesse de la première réaction en entrée du réacteur.

Pour effectuer la comparaison entre ces temps caractéristiques et le temps de passage, les conditions suivantes sont adoptées, identiques à celles utilisées lors de la précédente étude de temps caractéristiques :  $M = 9$ ,  $\tau_g = 740$  s,  $T = 185$  °C. Il s'agit des conditions de notre point de référence lors des expériences. Les compositions de sortie sont calculées par le modèle hétérogène. Le diamètre sera varié entre les 5 valeurs utilisées dans ce travail : 285, 375, 595, 850 et 2500  $\mu\text{m}$ . Le calcul est effectué en entrée de réacteur et la trioléine sert à nouveau de référence, puisque c'est elle qui est l'espèce la plus limitante d'un point de vue de la diffusion. Les résultats sont donnés en tableau 5.21.

En comparant au tableau 5.5, il apparaît que la limitation diffusionnelle est particulièrement importante, avec des temps caractéristiques huit à dix fois supérieurs à ceux que l'on prévoyait précédemment. Le temps de diffusion pour un catalyseur dépasse largement le temps de passage pour le diamètre de 2.5 mm. Le temps caractéristique de diffusion pour le diamètre de 375  $\mu\text{m}$  reste cependant largement inférieur au temps de passage, et la diffusion n'est donc pas limitante dans ce cas. La limitation au transfert externe a elle aussi été légèrement augmentée, mais en

**Tableau 5.21** – Comparaison des temps caractéristiques obtenus numériquement après optimisation de la cinétique et des constantes de diffusion.  $\tau_g = 740$  s.

$\bar{d}_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$t_{\text{diff}}$	$t_{\text{trans}}$	$t_{\text{reac},1}$
275	30	5	450
375	60	10	450
595	140	20	450
850	280	30	450
2500	2400	200	450

comparaison au temps de passage de  $\tau_g = 740$  s, elle peut toujours être négligée. Le temps de réaction est constant quel que soit le diamètre de catalyseur, et inférieur au temps de passage. D'après ces estimations, les points à 375  $\mu\text{m}$  ont donc bien été réalisés en régime chimique, idéal pour la détermination de cinétique. Ceci confirme de plus que les points expérimentaux à 595  $\mu\text{m}$  et 800  $\mu\text{m}$  ne sont pas aussi limités par la diffusion que les résultats de la figure 5.13 le laissent penser.

Les études de temps caractéristique permettent d'identifier les phénomènes les plus limitants, mais afin de véritablement déterminer l'absence de limitations diffusionnelles, le critère de Weisz ainsi que la fraction de résistance au transfert externe vont être calculés.

### 5.3.2 Calcul du critère de Weisz et de la fraction de résistance interne

Afin de pouvoir conclure sur la présence ou l'absence de limitations aux phénomènes de transfert, on calcule deux nombres adimensionnels couramment utilisés en génie chimique, à savoir le critère de Weisz,  $\phi'_s$ , qui quantifie la limitation par le transfert interne de matière et la fraction de résistance au transfert externe de matière,  $f_e$ . Ils sont définis respectivement comme suit :

$$\phi'_s = \frac{\bar{r} d_p^2}{36 D_{eff} C_s} \quad (5.24)$$

$$f_e = \frac{\bar{r} d_p}{6 k_l C_e} \quad (5.25)$$

avec  $\bar{r}$  la vitesse moyenne calculée,  $C_s$  la concentration à la surface du catalyseur et  $C_e$  la concentration dans le liquide. On se base pour calculer ces critères sur la première réaction, la plus lente et la trioléine, espèce la plus limitante en termes de transfert de matière. Dans le cas où  $f_e < 0.05$  les limitations au transfert de matière externe peuvent être ignorées, et dans le cas où  $\phi'_s < 0.15$  les limitations liées à la diffusion interne peuvent être négligées. On trouvera en tableau 5.22 des valeurs obtenues par calcul avec les données obtenues dans ce chapitre (coefficients de diffusion, constantes cinétiques) en entrée de réacteur pour le cas  $M = 9$ ,  $\tau = 740$  s et  $T = 185$  °C, pour les diamètres moyens de 375  $\mu\text{m}$ , 595  $\mu\text{m}$  et 850  $\mu\text{m}$ .

**Tableau 5.22** – Critères de Weisz et fractions de résistance externe pour différents diamètres de catalyseur, en entrée de réacteur pour  $M = 9$ ,  $\tau = 740$  s et  $T = 185$  °C.

$\bar{d}_p$ ( $\mu\text{m}$ )	375	595	850
$f_e$	0.02	0.03	0.04
$\phi'_s$	0.21	0.42	0.63

La fraction de résistance externe est toujours, quel que soit la taille du catalyseur, inférieure à

la valeur limite de 0.05, et les limitations au transfert de matière externe sont donc négligeables, comme le laissent entendre les temps caractéristiques. Cependant, le critère de Weisz est légèrement supérieur à la valeur de 0.15 pour le diamètre moyen de 375  $\mu\text{m}$ . On se trouve donc dans une zone qui est à priori légèrement limitée par la diffusion interne de la trioléine. Cette limitation est cependant extrêmement faible au vu de la valeur de ce critère de Weisz et on peut relativiser en rappelant que ces valeurs ont été obtenues en entrée de réacteur, là où la vitesse de la première réaction est relativement élevée, ce qui augmente la valeur du critère de Weisz. Dans le cas des diamètres plus élevés en revanche on est clairement limité par la diffusion interne comme le montrait l'analyse des temps caractéristiques.

## 6 Conclusion

Cette partie d'exploitation des résultats expérimentaux a permis de déterminer quelle cinétique était la plus adaptée à la représentation de la réaction de transestérification de la trioléine par le méthanol sur un catalyseur solide à base de spinelles d'aluminate de zinc  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Un ensemble de trois cinétique, rappelées ci dessous, décrivant chacune une des réactions parallèles successives qui forment le schéma de réaction, sans tenir compte de l'adsorption et en utilisant la concentration dans les expressions permet la description du système sur une large gamme de paramètres (température, temps de passage, ratios molaires, diamètre de catalyseur).

$$r_1 = k_1^0 \exp\left(\frac{-Ea_1}{RT}\right) \left[ C_T C_{\text{MeOH}} - \frac{1}{K_{eq,1}} C_D C_E \right]$$

$$r_2 = k_2^0 \exp\left(\frac{-Ea_2}{RT}\right) \left[ C_D C_{\text{MeOH}} - \frac{1}{K_{eq,2}} C_M C_E \right]$$

$$r_3 = k_3^0 \exp\left(\frac{-Ea_3}{RT}\right) \left[ C_M C_{\text{MeOH}} - \frac{1}{K_{eq,3}} C_G C_E \right]$$

**D'un point de vue de la cinétique, c'est la première réaction qui limite le système, les deux autres ayant tendance à être équivalentes en terme de vitesse de réaction. Les trois réactions possèdent des constantes d'équilibres relativement similaires, même si celle de la première réaction est la plus basse.** Les valeurs sont rappelées en tableau 5.10. Les constantes d'équilibres

**Tableau 5.10** – Valeur des constantes cinétiques, et d'équilibre thermodynamique pour l'équation 5.13 sans adsorption, activité égale à la concentration.  $k_i$  en  $\text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1}$ ,  $Ea_i$  en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

	Réaction 1	Réaction 2	Réaction 3
$k_i^0$	$2.63 \times 10^{-3}$	$3.02 \times 10^{-5}$	$1.55 \times 10^{-7}$
$Ea_i$	58.679	36.498	18.104
$K_{eq,i}$	29.5	35.8	39.7
MC	0.0217		

n'étant pas dépendantes de la température, deux cas ayant atteint l'équilibre thermodynamique et ne variant que par la température du réacteur seront prédits comme similaires d'après le modèle. Ainsi le modèle est relativement limité dans le cas où l'équilibre thermodynamique est atteint.

L'influence de différents paramètres a été observée, et il a été montré en particulier qu'une forte conversion de la trioléine pouvait être obtenue à un ratio molaire de  $M = 5$  si le temps de passage et la température s'avéraient être suffisamment élevés, pour un système ne présentant pas de limitations diffusionnelles. La conversion en glycérol lié est cependant relativement basse, avec moins de 80 %.

L'étude du régime transitoire ainsi que des points expérimentaux réalisés par l'IFPen sur un catalyseur de grand diamètre a permis d'évaluer les coefficients de diffusion moléculaire des espèces dans le mélange réactionnel. **Ces coefficients ont permis de vérifier qu'à diamètre de catalyseur élevé, la réaction était bien limitée par la diffusion des triglycérides.** Les valeurs des paramètres utilisés pour l'optimisation des coefficients de diffusion sont données en tableau 5.18. Le tableau 5.22 donne à titre d'exemple des valeurs des coefficients de diffusion à différentes

**Tableau 5.18** – Valeurs des paramètres  $D_{i,m}\mu_m/T$  pour les différentes espèces après optimisation sur les résultats expérimentaux.

Espèce $i$	T	MeOH	D	M	G	E
$\frac{D_{i,m}\mu_m}{T} \times 10^{12}$	0.083	8.233	1.879	7.428	4.667	4.359

température pour différentes compositions.

**Tableau 5.22** – Valeurs optimisées de coefficients de diffusion moléculaires en  $m^2.s^{-1}$  pour différentes températures et compositions.

Espèce $i$	T	MeOH	D	M	G	E
$z_i$	0.05	0.8	0.05	0.025	0.025	0.05
$10^9 D_m(160^\circ\text{C})$	0.20	20.25	4.62	18.27	11.48	10.73
$10^9 D_m(200^\circ\text{C})$	0.33	32.96	7.52	29.74	18.68	17.45
$z_i$	0.01	0.9	0.005	0.005	0.055	0.025
$10^9 D_m(160^\circ\text{C})$	0.24	23.76	5.42	21.44	13.47	12.58
$10^9 D_m(200^\circ\text{C})$	0.37	37.17	8.48	33.54	21.07	19.68

Le problème de diffusion pourrait être évité en développant un catalyseur aux pores plus larges, qui faciliterait la diffusion de la trioléine et permettrait alors d'améliorer l'étape de diffusion. L'utilisation d'un catalyseur fin remédierait également à ces limitations.

Le modèle hétérogène a été validé pour la simulation du pilote LRGP en régime transitoire. Certains problèmes de diffusion à hauts ratios molaires subsistent et sont difficile à simuler. Ces difficultés sont probablement liées aux hypothèses effectuées pour la régression des coefficients de diffusion moléculaire, où il était considéré que le ratio  $D_{i,m}\mu_m/T$  est constant. La viscosité du mélange varie grandement lorsque l'on passe d'un ratio molaire de 5 à 20, et l'hypothèse n'est alors peut être plus valide. Il est donc possible qu'à fort ratios molaires la trioléine diffuse mieux que ce que prévoit le modèle.

L'ensemble des paramètres nécessaires à la simulation d'un procédé de transestérification d'huiles végétales est donc connu, et l'étude de l'impact de l'étagement de réactif sur cette réaction, ainsi que l'optimisation du procédé *Esterfip-H* actuel vont pouvoir être effectuées.

---

---

## CHAPITRE 6

---

# ÉTUDE DE CONFIGURATION DU PROCÉDÉ DE TRANSESTÉRIFICATION HÉTÉROGÈNE D'HUILES VÉGÉTALES PAR LE MÉTHANOL

Les conditions nécessaires à l'amélioration du rendement et de la conversion en certains produits dans le cadre d'une réaction chimique dans le cas d'un étagement en réactifs sur plusieurs réacteurs ont été établies en chapitre 2. Ce principe va être appliqué ici à la réaction de transestérification de la trioléine par le méthanol, sur un lit fixe d'aluminate de zinc. Dans un premier temps l'impact de l'étagement dans le cas d'une réaction non limitée par la diffusion à l'intérieur du catalyseur, et donc sur un lit de particule de diamètre faible va être observé. Dans un second temps, l'impact de l'étagement dans le cas où les limitations diffusionnelles ne sont pas négligeables sera abordé. Ce cas limité par la diffusion n'a jusqu'ici pas été considéré. Nous pourrions alors observer si l'étagement en réactif permet de compenser ces limitations diffusionnelles, et d'améliorer la conversion en glycérol lié et le rendement en ester.

Dans un second temps c'est le procédé de synthèse de biodiesel dans son ensemble qui va être pris en compte. À l'aide du modèle de procédé établi dans le chapitre 4, une optimisation va être menée afin de diminuer la consommation énergétique du procédé, en tentant de réduire les ratios molaires nécessaires aux hautes conversions et rendement désirés. Cette réduction devrait engendrer un gain d'énergie sur la boucle de recyclage et minimiser les pertes liées à la détente provoquant l'évaporation du méthanol entre les réacteurs. Afin de procéder à cette réduction de ratio molaire, l'étagement, en méthanol ou en huile, sur deux réacteurs sera considéré dans un premier temps, puis une optimisation du procédé en modifiant son nombre d'étages de réaction-séparation sera effectuée.

### **1 Application des principes d'étagement à la transestérification de la trioléine**

Le chapitre 2 a permis de définir les différents critères qu'une réaction doit remplir afin d'espérer la déplacer à l'aide d'un étagement de réactif. Ces conditions sont rappelées ici :

- un ratio volumique entre les réactifs supérieur à 1 (l'espèce au plus fort débit volumique doit être étagée),



- un nombre de Damköhler faible,
- une constante d'équilibre relativement élevée,
- un coefficient stœchiométrique plus faible pour l'espèce étagée.

Nous allons déterminer si ces critères sont applicables à la transestérification de la trioléine, à l'aide des paramètres cinétiques déterminés précédemment. Dans un premier temps, on étudie les valeurs du ratio volumique  $R$ . Celui-ci est conditionné par la valeur du ratio molaire  $M$ , par l'intermédiaire de la relation 2.6 évoquée au chapitre 2 :

$$R = M \frac{C_{A0}}{C_{B0}} \quad (2.6)$$

avec  $C_{A0}$  la concentration en espèce A en entrée du système, dans un courant de A pur, et  $C_{B0}$  la concentration en espèce B en entrée du système, dans un courant de B pur. Ces concentrations sont égales à :

$$C_{i0} = \frac{\rho_i}{M_i} \quad (6.1)$$

avec  $\rho_i$  la masse volumique de l'espèce  $i$  et  $M_i$  sa masse molaire. Dans le cas du méthanol  $C_{MeOH0} = 19968 \text{ mol.m}^{-3}$  et pour la trioléine  $C_{T0} = 908 \text{ mol.m}^{-3}$ .

Le ratio molaire  $M_{M/T}$  et volumique  $R_{M/T}$  désignent les ratios entre méthanol et trioléine :

$$M_{M/T} = \frac{F_{MeOH0}}{F_{T0}} \quad (6.2)$$

$$R_{M/T} = \frac{Q_{MeOH0}}{Q_{T0}} \quad (6.3)$$

En se plaçant à la stœchiométrie où le débit molaire en méthanol est égal à trois fois celui en trioléine, on observe, de part les concentrations des débits purs et l'équation 2.6, un débit volumique en trioléine égal à 66 fois celui en méthanol. C'est donc la trioléine qui devra être étagée si on suit les directives dégagées précédemment. En revanche, à forte valeur du ratio molaire, c'est le débit en méthanol qui devient plus important, et c'est donc cette espèce qui devrait être étagée. Le basculement entre les deux configurations s'effectue à  $M_{M/T} = 21.98$ , ce qui correspond à  $R_{M/T} = 1$ .

Le nombre de Damköhler est maintenant calculé. On rappelle sa définition :

$$Da = C_{A0}^{v_A+v_B-1} k \tau_g \quad (6.4)$$

avec  $k$  la constante de vitesse en  $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  et  $\tau_g$  le temps de passage global sur les réacteurs. Dans le cas de la transestérification de la trioléine, si l'étagement s'effectue par rapport à la trioléine, on calcule le nombre de Damköhler par rapport au méthanol. Celui-ci intervient dans les trois réactions, et on calculera donc trois nombres de Damköhler distincts. Lors de l'étagement en méthanol, le nombre de Damköhler calculé se réfère à la trioléine. Cette convention de calcul est introduite afin de pouvoir se référer aux conclusions tirées au cours du chapitre 2, où on calculait le nombre de Damköhler pour l'espèce A lors de l'étagement en espèce B. On se basera sur un temps de passage global  $\tau_g$  de 1800s et une température de  $T = 185 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les résultats sont donnés en tableau 6.1.

Les nombres de Damköhler présentent des valeurs relativement proches les unes des autres. La première réaction est celle présentant un nombre de Damköhler le plus faible, sa constante cinétique étant la plus faible. L'étagement pourrait donc être efficace dans l'amélioration de la conversion de la première réaction, particulièrement lors de l'étagement en trioléine.



**Tableau 6.1** – Valeurs des nombres de Damköhler relatifs au méthanol et à la trioléine.  $\tau_g = 1800$  s,  $T = 185$  °C.

	Réaction $i$	1	2	3
Étagement en trioléine	$Da_{\text{MeOH}}^{(i)}$	9.2	35.6	22
Étagement en méthanol	$Da_{\text{Tri}}^{(i)}$	0.4	1.6	1

Les constantes d'équilibres ont été déterminées dans le chapitre 5, et présentent des valeurs de  $K_{eq,1} = 29.5$ ,  $K_{eq,2} = 35.8$ ,  $K_{eq,3} = 39.7$ . Ces valeurs semblent a priori relativement élevées, mais aucune conclusion ne peut être tirée étant donné qu'aucune règle détaillée n'a été énoncée quant à la valeur minimale de la constante d'équilibre permettant d'observer un effet positif de l'étagement.

La dernière condition à remplir concerne les coefficients stœchiométriques. Dans le cas de la transestérification de la trioléine, ils sont tous égaux à 1. L'espèce étagée n'a donc pas de coefficient plus élevé quand on regarde réaction par réaction. Pour la réaction globale en revanche, le méthanol possède un coefficient stœchiométrique de 3, et c'est donc la trioléine qui devrait être favorisée pour procéder à l'étagement.

Ces résultats laissent à espérer qu'un étagement en huile puisse déplacer l'équilibre global de la réaction de transestérification dans le cas de faibles ratios molaire entre méthanol et trioléine. Cette hypothèse va être vérifiée, dans un premier temps sur un système ne présentant pas de limitations diffusionnelles, simulé à l'aide du modèle pseudo-homogène. L'étagement en huile sera pratiqué. L'étagement en méthanol à fort ratio molaire sera lui aussi considéré afin de vérifier la validité des hypothèses. En effet, cet étagement devrait conduire à un optimum, mais devant les valeurs élevées du ratio molaire nécessaire, il ne sera probablement pas exploitable puisque les conversions et le rendement seront déjà très élevées. Dans un second temps nous introduirons les limitations diffusionnelles en utilisant le modèle hétérogène.

L'étagement se fait sur l'huile, et non sur la trioléine seule. En effet, d'un point de vue pratique il est difficile de séparer les glycérides entre eux. De plus, on va ainsi pouvoir observer l'influence de la présence d'ester dans la charge sur l'étagement.

Le système considéré est celui présenté en figure 2.1, appliqué à la réaction de transestérification. On rappelle pour la suite la définition du paramètre d'étagement  $\alpha$ . Il s'agit du ratio du courant en espèce étagée entrant dans le premier réacteur sur le courant total en cette espèce en entrée. Ainsi à  $\alpha = 0$ , on introduit toute l'espèce dans le deuxième réacteur et en  $\alpha = 1$  on introduit toute l'espèce dès le premier réacteur.

### 1.1 Étude de l'impact de l'étagement de réactif sur le système non limité par la diffusion

Le système réactionnel de transestérification de la trioléine va être étudié à l'aide du modèle pseudo-homogène, afin de déterminer si une amélioration de rendement ou de conversion est possible. On se place dans le contexte industriel, avec deux réacteurs contenant chacun 32 tonnes de catalyseur dont les dimensions sont détaillées en tableau 6.2. Ces réacteurs représentent les réacteurs utilisés dans le cas d'une unité de transestérification hétérogène typique. Le sujet sera plus détaillé par la suite. On reprend pour système le schéma de deux réacteurs à lit fixe en série donné en chapitre 2, figure 2.1.

On introduit dans un premier temps en entrée du système du méthanol et de la trioléine uniquement, sans considérer les autres composés possiblement présents dans le cas industriel.

L'influence de l'étagement va être observée en fonction du ratio molaire d'entrée et du temps de passage. On observera dans un premier temps l'impact de l'étagement en méthanol. Plusieurs temps de passages et ratios molaires seront étudiés. On se placera à un temps de passage global

**Tableau 6.2** – Caractéristiques d'un réacteur simulé par les modèles pseudo-homogène et hétérogène.

Diamètre (m)	2
Longueur (m)	16.3
Masse volumique du lit ( $kg.m^{-3}$ )	1188
Porosité du lit	0.4047

de 1800 s. La ratios molaires seront compris entre 3 et 27.

Les conversions et le rendement sont calculés pour le système global, et localement pour chaque réacteurs. L'expression de la conversion en trioléine  $X_T$  est donnée en équation 2.73 et celle en glycérol lié, qui représente la conversion de toutes les glycérides, en équation 2.72. On les rappelle ici :

$$X_{G,lié} = \frac{F_{T,e} + F_{D,e} + F_{M,e} - F_{T,s} - F_{D,s} - F_{M,s}}{F_{T,e} + F_{D,e} + F_{M,e}} \quad (2.72)$$

$$X_T = \frac{F_{T,e} - F_{T,s}}{F_{T,e}} \quad (2.73)$$

Le rendement en ester est, lui est donné par l'équation 5.3 :

$$Y_E = \frac{F_{E,s} - F_{E,e}}{3F_{T,e}} \quad (5.3)$$

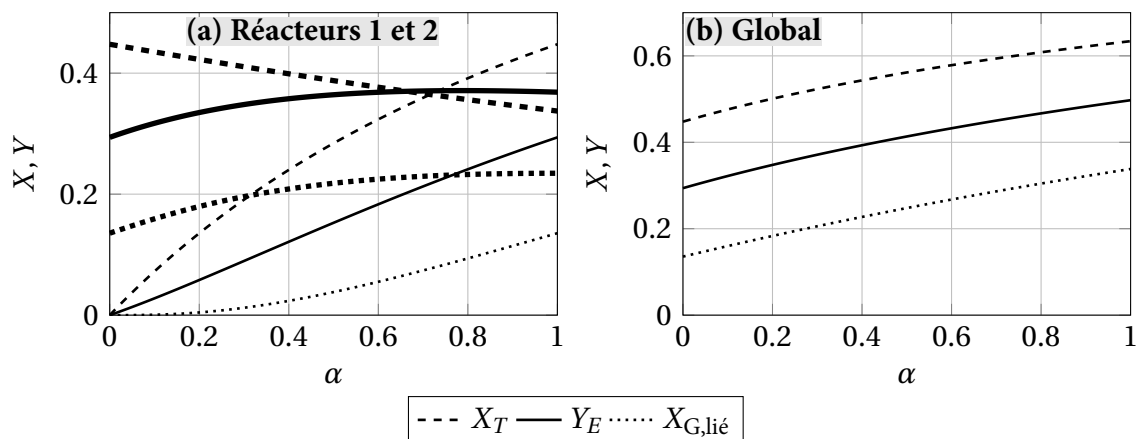
Les valeurs globales sont calculées par rapports aux courants entrant et sortant du système global, alors que les valeurs locales, par réacteur, sont calculées en se basant sur les courants entrant et sortant du réacteur considéré.

**D'après la définition du rendement en ester, il est possible que sa valeur dépasse l'unité. En effet, en fonction de la quantité de dioléine et monooléine qui sont présentes dans le flux d'entrée, il est possible de produire plus d'ester que la quantité stœchiométrique de 3 fois la trioléine. Ce phénomène est particulièrement probable dans le deuxième réacteur, où la trioléine est déjà en partie convertie en entrée.**

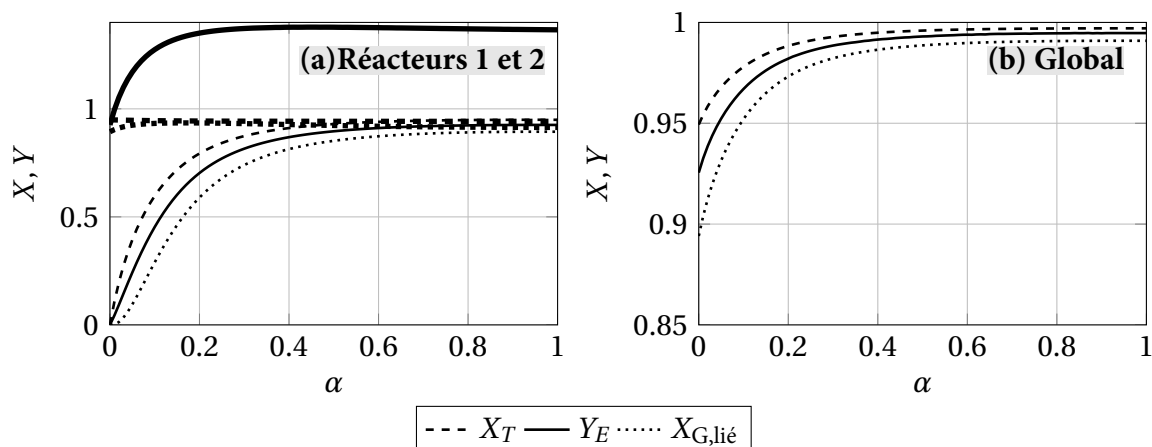
### 1.1.1 Étagement en méthanol

On trouve en figures 6.1 et 6.2 les résultats de l'étagement en méthanol pour  $\tau_g = 1800$  s,  $T = 185$  °C et  $M = 3$  ou  $M = 27$  respectivement. Ces figures représentent la conversion en trioléine, la conversion en glycérol lié et le rendement en ester pour chacun des réacteurs ainsi que pour le système global en fonction du paramètre d'étagement  $\alpha$ .

On observe, comme les conditions établies en chapitre 2 le laissaient entrevoir, que l'étagement en méthanol n'est bénéfique ni pour le rendement ni pour les conversions en trioléine ou en glycérol lié. Effectivement, à faible ratio molaire comme l'illustre la figure 6.1, aucun optimum ne peut être obtenu, et à ratio molaire élevé, cas illustré en figure 6.2, bien qu'un optimum apparaisse en  $\alpha = 0.95$  pour la conversion en glycérol lié, celui-ci est beaucoup trop faible pour être exploitable. Les conversions et le rendement sont déjà beaucoup trop élevés. Ainsi, l'ajout de l'intégralité du méthanol en entrée du premier réacteur est nécessaire pour obtenir les meilleurs performances sur ce système.



**Figure 6.1** – Conversions et rendement en fonction de l'étagement en méthanol, dans le cas où la diffusion n'est pas limitante. (a) Par réacteur, traits fins réacteur 1, traits gras réacteur 2 (b) Global.  $M_{M/T} = 3$ ,  $\tau_g = 1800$  s,  $T = 185$  °C.



**Figure 6.2** – Conversions et rendement en fonction de l'étagement en méthanol, dans le cas où la diffusion n'est pas limitante. (a) Par réacteur, traits fins réacteur 1, traits gras réacteur 2 (b) Global.  $M_{M/T} = 27$ ,  $\tau_g = 1800$  s,  $T = 185$  °C.

### 1.1.2 Étagement en huile

L'espèce étagée est désormais la trioléine. Les figures 6.3 à 6.4 montrent l'évolution des conversions et du rendement en fonction du paramètre d'étagement pour les différentes conditions opératoires ( $M = 3$  et  $M = 27$  respectivement) pour chaque réacteur ainsi que pour le système global.

On observe cette fois ci une possibilité d'amélioration apportée par l'étagement. Le résultat le plus influencé par cet étagement en huile est la conversion en glycérol lié. Cette conversion est améliorée pour de faibles ratios molaires méthanol/trioléine et de faibles temps de passages. Dans le cas où  $M_{M/T} = 3$ , et  $\tau_g = 1800$  s, illustré en figure 6.3, la conversion en glycérol lié passe de 33.8 % sans étagement à 40.0 % pour  $\alpha = 0.54$ . Celle en trioléine passe de 49.7 % sans étagement à 51.38 % pour  $\alpha = 0.67$ . Lors de l'augmentation du temps de passage à une valeur de  $\tau_g = 3600$  s (non tracé), on observe une amélioration de cette conversion, qui passe de 56.4 % sans étagement à 57.4 % pour  $\alpha = 0.8$ . En revanche à forte valeur du ratio molaire l'optimum disparaît comme le montre la figure 6.4.

Les figures 6.5 et 6.6 montrent l'évolution des rapports entre quotient de réaction et constante d'équilibre à l'entrée des deux réacteurs et les valeurs des vitesses de réaction en sortie des

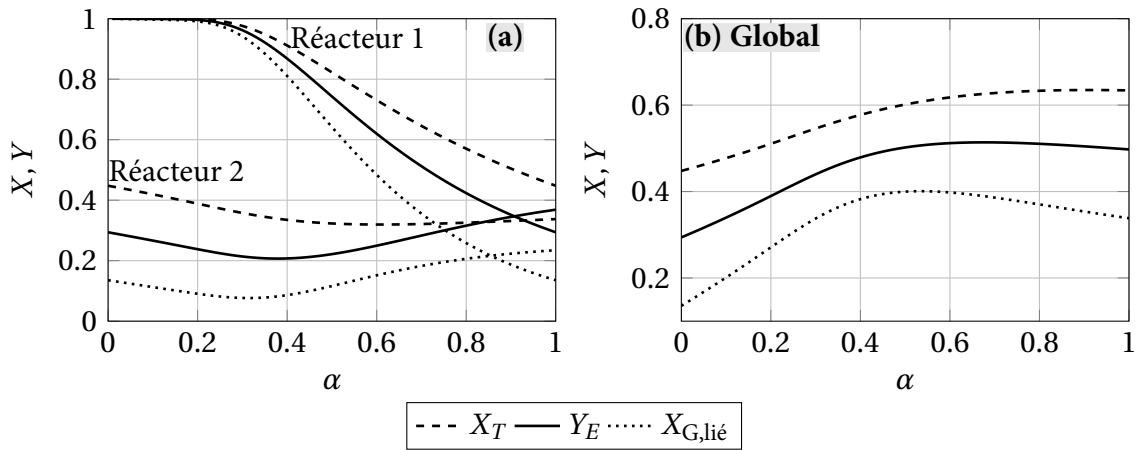


Figure 6.3 – Conversions et rendement en fonction de l'étagement en huile, dans le cas où la diffusion n'est pas limitante. (a) Par réacteur (b) Global.  $M_{M/T} = 3$ ,  $\tau_g = 1800$  s,  $T = 185$  °C.

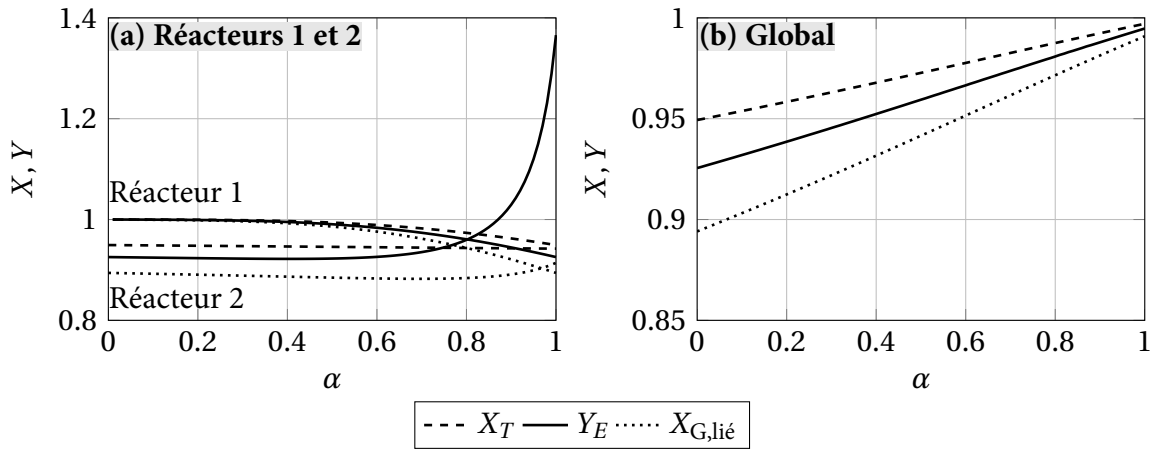


Figure 6.4 – Conversions et rendement en fonction de l'étagement en huile, dans le cas où la diffusion n'est pas limitante. (a) Par réacteur (b) Global.  $M_{M/T} = 27$ ,  $\tau_g = 1800$  s,  $T = 185$  °C.

réacteurs en fonction du paramètre d'étagement en trioléine pour les conditions suivantes :  $M = 3$ ,  $\tau_g = 1800$  s,  $T = 185$  °C.

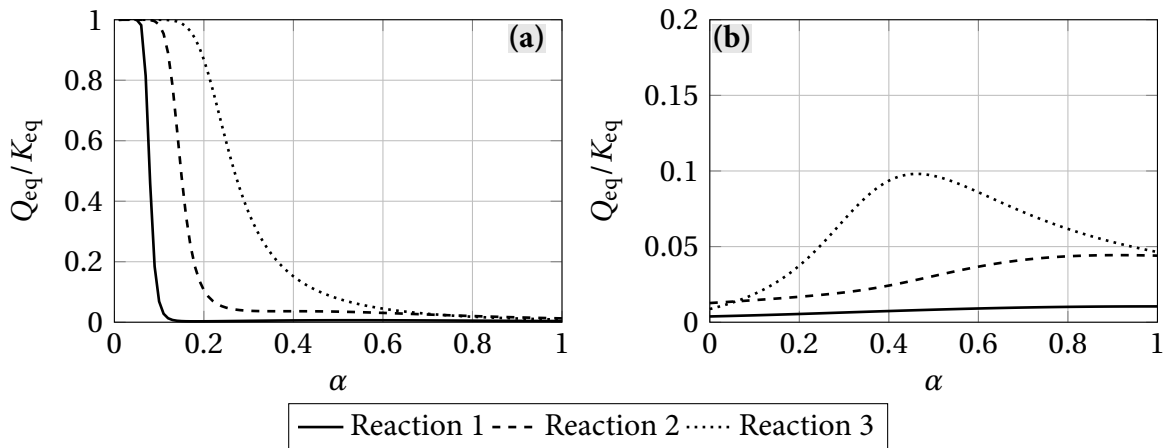
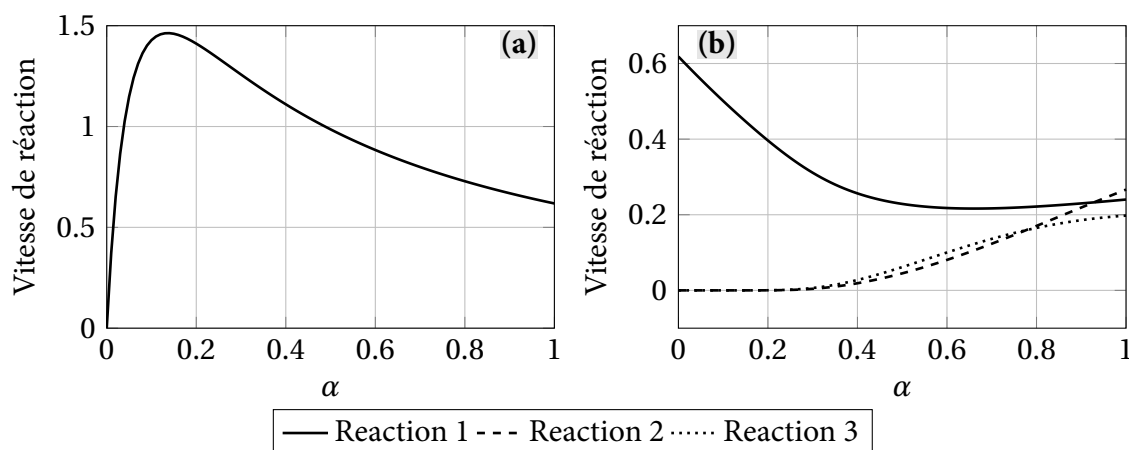


Figure 6.5 – Ratio entre le quotient de réaction et la constante d'équilibre pour les trois réactions en fonction du paramètre d'étagement en huile en sortie des réacteurs 1 (a) et 2 (b).  $M_{M/T} = 3$ ,  $\tau_g = 1800$  s,  $T = 185$  °C.



**Figure 6.6** – Vitesse de réaction en  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$  pour les trois réactions en fonction du paramètre d'étagement **en huile** en entrée des réacteurs 1 (a) et 2 (b).  $M_{M/T} = 3$ ,  $\tau_g = 1800 \text{ s}$ ,  $T = 185^\circ\text{C}$ .

À faible valeur du paramètre d'étagement  $\alpha < 0.2$ , le système se comporte comme s'il n'était composé que du second réacteur, où la majorité de la trioléine est introduite. Elle n'est alors en contact qu'avec la moitié du catalyseur total. Devant la faible quantité de trioléine introduite dans le premier réacteur à ces faibles valeurs de  $\alpha$ , les trois équilibres sont complètement déplacés vers les produits : le ratio molaire local dans le premier réacteur, d'une valeur de  $M/\alpha$ , est effectivement très élevé, atteignant une valeur de 30 pour  $\alpha = 0.1$  à l'entrée du réacteur 1. On observe dans cette zone une conversion totale du glycérol lié comme le montrent les figures 6.3(a) et 6.4(a). La figure 6.5(a) confirme ce phénomène en montrant qu'à faible valeur de  $\alpha$  les quotients de réaction en sortie du premier réacteur sont égaux aux constantes d'équilibre. En revanche, passées ces faibles valeurs du paramètre d'étagement, les trois réactions s'éloignent de leur équilibre thermodynamique dans le premier réacteur, la plus limitante devenant la première réaction, qui possède la constante d'équilibre la plus faible. On observe dans le second réacteur un optimum dans la valeur du quotient de la troisième réaction. Celui-ci ne correspond ni au maximum de rendement en ester ni au maximum de conversion en glycérol lié observé en figure 6.3. En revanche, en sortie de ce deuxième réacteur, le produit des trois quotients de réaction (non tracé), qui est donc le quotient de la réaction globale, laisse apparaître un maximum en  $\alpha = 0.67$ , qui correspond à la valeur du paramètre conduisant à l'optimum, léger, de la conversion en trioléine.

On observe en figure 6.6 un optimum dans la vitesse de la première réaction en entrée du réacteur 1. Cet optimum est situé à une valeur bien particulière du paramètre d'étagement,  $\alpha = 0.136$ . Celle-ci correspond à la valeur du ratio entre les débits volumiques de méthanol et de trioléine  $R_{M/T}$ . Cette valeur du paramètre d'étagement correspond à une égalité entre les débits des deux espèces en entrée du premier réacteur. Augmenter le paramètre d'étagement augmente également le débit volumique du réacteur. Ceci a pour conséquence de réduire le temps de passage dans le premier réacteur, entraînant une chute de la conversion en trioléine et du rendement en ester comme on le voit sur les figures 6.3(a) et 6.4(a).

La vitesse de la première réaction en entrée du second réacteur, illustrée en figure 6.6(b), présente un minimum en  $\alpha = 0.67$ , qui correspond au maximum de conversion en trioléine. De plus, ce point  $\alpha = 0.67$  correspond à une valeur de paramètre où les vitesses des trois réactions sont sensiblement égales en sortie du deuxième réacteur (non tracé). Pour des valeurs plus élevées les réactions 2 et 3 sont plus rapides. Ainsi, à ce point le méthanol réagit de façon égale entre les trois réactions. Pour des valeurs de  $\alpha$  plus élevées, la première réaction voit sa cinétique diminuer au profit des deux autres, la conversion en trioléine diminue.

L'augmentation du paramètre d'étagement a pour conséquence de diluer le méthanol dans le courant de trioléine, provoquant une décroissance de la vitesse des réactions dans le premier réacteur. Ceci entraîne la réduction des conversions et du rendement dans ce réacteur.

Lors de l'utilisation d'un ratio molaire élevé, comme en figure 6.4, la réaction 1 limite le système sur toute la gamme de  $\alpha$  (non tracé), aussi bien d'un point de vue cinétique que thermodynamique. La troisième réaction est la plus rapide, et également la plus proche de son équilibre thermodynamique.

Un optimum en conversion de trioléine, de glycérol lié et de rendement en ester est possible lors de l'étagement à faible ratio molaire de la trioléine. Le système doit rester dans un domaine présentant un nombre de Damköhler le plus faible possible, ce qui limite grandement les conversions et le rendement globaux. Si le ratio molaire est trop élevé, l'étagement en trioléine n'est plus bénéfique. L'étagement en méthanol ne conduit pas à des résultats satisfaisants, que ce soit à fort ou faible ratio molaire. En effet, aucun optimum n'apparaît à faible ratio molaire, et l'optimum obtenu à fort ratio molaire n'est pas suffisamment marqué pour être exploitable, étant donné que la conversion est déjà très élevée.

## 1.2 Étude de l'impact de l'étagement de réactif sur le système limité par la diffusion

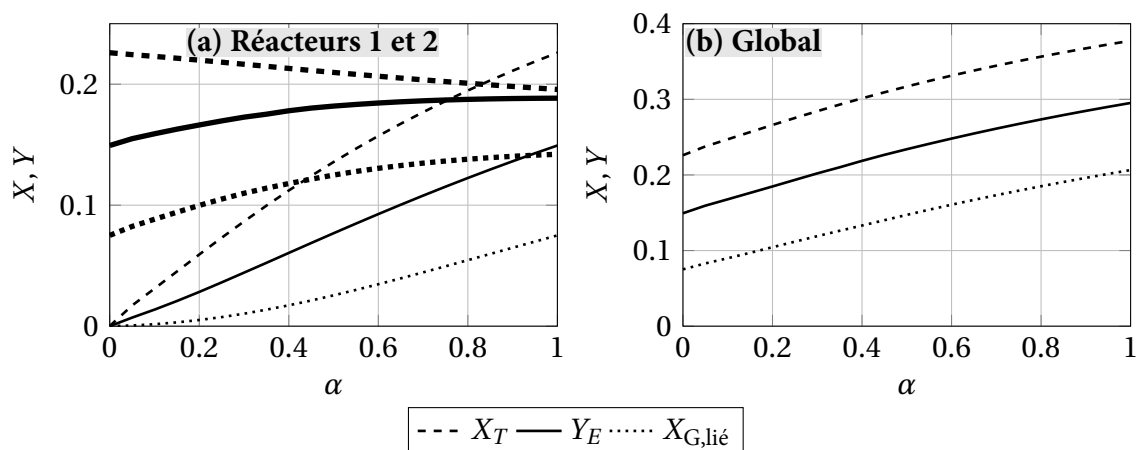
Le chapitre 2 détaillait les conditions nécessaires à l'obtention d'un optimum en conversion dans le cas de l'étagement d'un réactif dans un réacteur non limité par la diffusion. Nos résultats présentés au chapitre 5 ont montré la présence d'une limitation diffusionnelle non négligeable dans le cas où un catalyseur de diamètre élevé est utilisé. Or en conditions industrielles, le catalyseur est de taille relativement élevée, avec une longueur caractéristique (diamètre externe de particule) de 2.5 mm. Dans cette configuration, la diffusion risque de poser problème. On va donc chercher à observer l'impact de cette diffusion sur les résultats obtenus par étagement, aussi bien de la trioléine que du méthanol. On utilise les mêmes dimensions pour le réacteur que celles données en tableau 6.2. Le diamètre de catalyseur est donc pris à 2.5 mm. Les propriétés du catalyseur sont données dans le tableau 3.1 en chapitre 3. L'étude est ici conduite sur le modèle hétérogène afin de prendre en compte les limitations diffusionnelles. L'huile introduite est uniquement composée de trioléine.

### 1.2.1 Étagement en méthanol

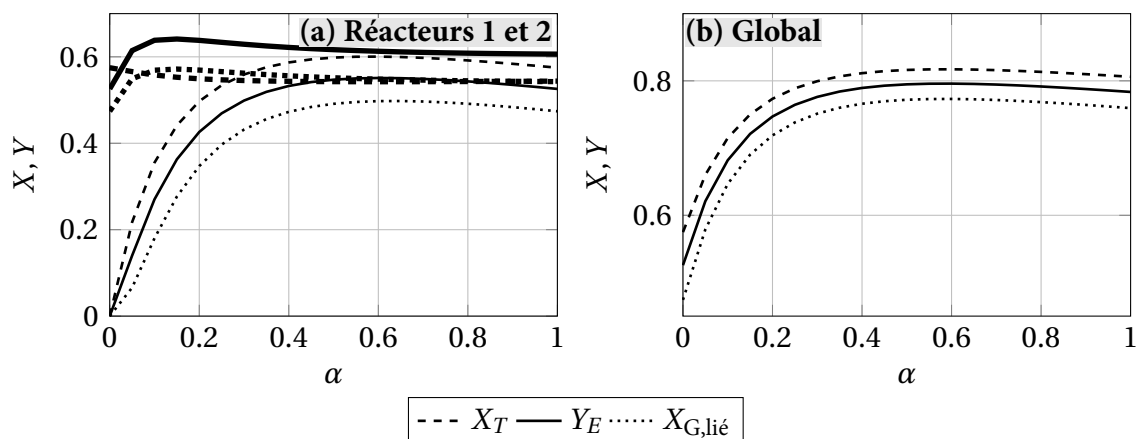
On procède à l'étagement en méthanol sur le système. On se place dans les mêmes conditions opératoires que pour les figures 6.1 et 6.2, mais pour un diamètre de catalyseur de 2.5 mm.

On observe à nouveau qu'à faible ratio molaire, l'étagement en méthanol n'a pas d'impact sur les conversions ou le rendement. L'introduction des limitations diffusionnelles entraîne une chute importante des valeurs générales. En se plaçant à  $\alpha = 1$ , on observe, dans le cas où  $M = 3$ , une conversion en trioléine globale passer de 62 % à 38 %. La conversion en glycérol lié passe de 35 % à 21 % et le rendement en ester de 50 % à 30 %. Les courbes conservent en revanche leur allure générale.

Lors du passage à un ratio molaire plus élevé, où le ratio volumique favorise l'apparition d'un optimum lors de l'étagement du méthanol, on observe effectivement leur apparition. D'un point de vue global les conversions et rendement diminuent à nouveau à cause de la diffusion, passant pour  $\alpha = 1$  de plus de 99 % pour  $X_T$ ,  $X_{G,lié}$  et  $Y_E$  à 80 %, 76 % et 78.4 % respectivement. Au niveau de l'étagement, les trois courbes semblent présenter un optimum pour des valeurs du paramètre d'étagement similaire, à savoir  $\alpha = 0.6$ . La conversion en trioléine passe de 81 % à 82 %, celle en glycérol lié de 76 % à 77.3 % et le rendement en ester de 78 % à 79.5 %. Ces gains ne sont pas particulièrement significatifs. Cependant ils confirment que l'introduction de



**Figure 6.7** – Conversions et rendement en fonction de l'étagement en méthanol, dans le cas où la diffusion est limitante. (a) Par réacteur, traits fins réacteur 1, traits gras réacteur 2 (b) Global.  $M_{M/T} = 3$ ,  $\tau_g = 1800$  s,  $T = 185$  °C,  $d_p = 2.5$  mm.



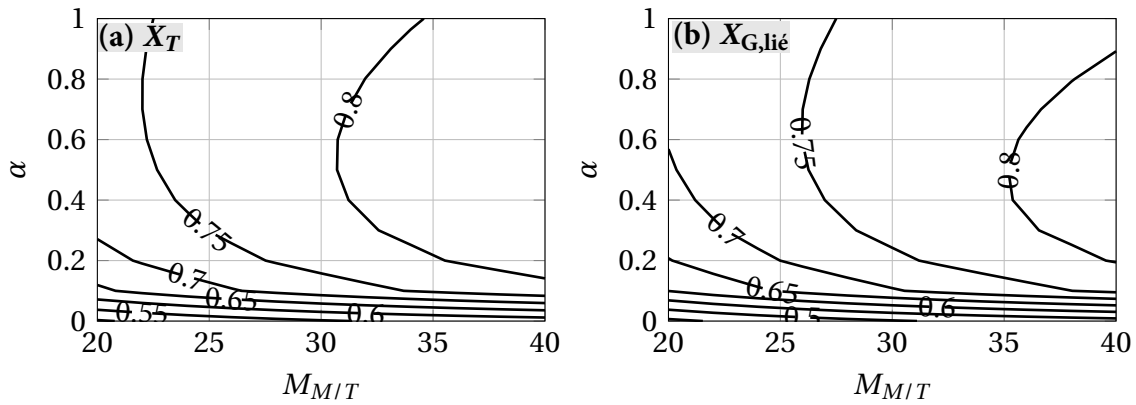
**Figure 6.8** – Conversions et rendement en fonction de l'étagement en méthanol, dans le cas où la diffusion est limitante. (a) Par réacteur, traits fins réacteur 1, traits gras réacteur 2 (b) Global.  $M_{M/T} = 27$ ,  $\tau_g = 1800$  s,  $T = 185$  °C,  $d_p = 2.5$  mm.

limitations diffusionnelles dans ce système déjà limité par un équilibre thermodynamique rend l'étagement encore plus intéressant d'un point de vue des gains de performances.

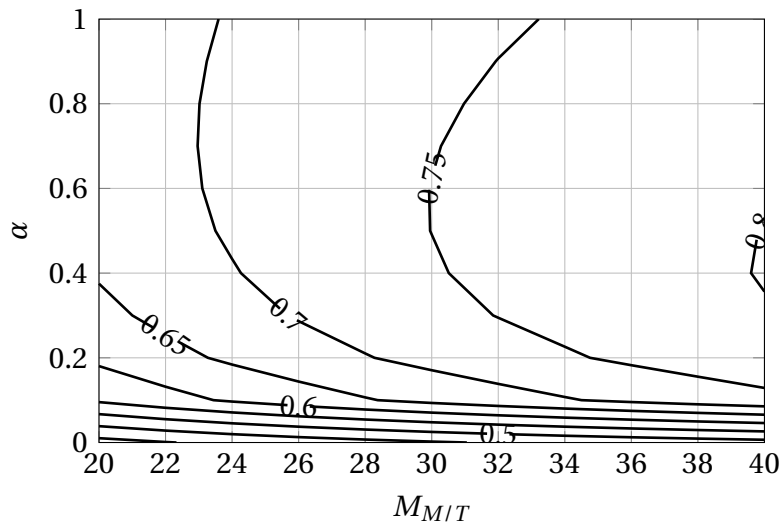
On trace en figures 6.9 et 6.10 les conversions et le rendement en fonction du paramètre d'étagement en méthanol et du ratio molaire d'entrée méthanol/trioléine.

Ces figures confirment les observations précédentes, à savoir qu'un optimum peut être atteint pour les deux conversions et le rendement, mais il ne conduira pas à une augmentation particulièrement importante, aussi bien pour les conversions en trioléine et glycérol lié que pour le rendement en ester. On gagnera moins de 5 % de rendement en étageant le méthanol, et les gains les plus importants ont lieu aux ratios les plus élevés. Le but principal de la mise en place d'un étagement étant de limiter l'excès de réactif, il n'y a pas d'intérêt à pousser le ratio molaire aussi haut. On remarque cependant qu'en terme de rendement en ester, comme le montre la figure 6.10, on peut réduire le ratio molaire de 33 à 30 en appliquant un étagement de méthanol, avec  $\alpha = 0.6$  environ, tout en conservant un rendement de  $Y_E = 75$  %. Il en va de même avec la conversion en trioléine, où l'étagement en méthanol à  $\alpha = 0.6$  permet de conserver une valeur de  $X_T = 80$  % en baissant le ratio molaire de 35 à 31, comme observé en figure 6.9(a). La conversion en glycérol lié répond elle aussi positivement à l'étagement, en conservant sa valeur de 75 % de lors du passage de  $M = 27.5$  à  $M = 26$  pour  $\alpha = 0.6$ .





**Figure 6.9** – Conversion en trioléine (a) et glycérol lié (b) du système étagé global en fonction du paramètre d'étagement en méthanol et du ratio molaire méthanol/trioléine.  $\tau_g = 1800 \text{ s}$ ,  $T = 185 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_p = 2.5 \text{ mm}$ .



**Figure 6.10** – Rendement en ester du système étagé global en fonction du paramètre d'étagement en méthanol et du ratio molaire méthanol/trioléine.  $\tau_g = 1800 \text{ s}$ ,  $T = 185 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_p = 2.5 \text{ mm}$ .

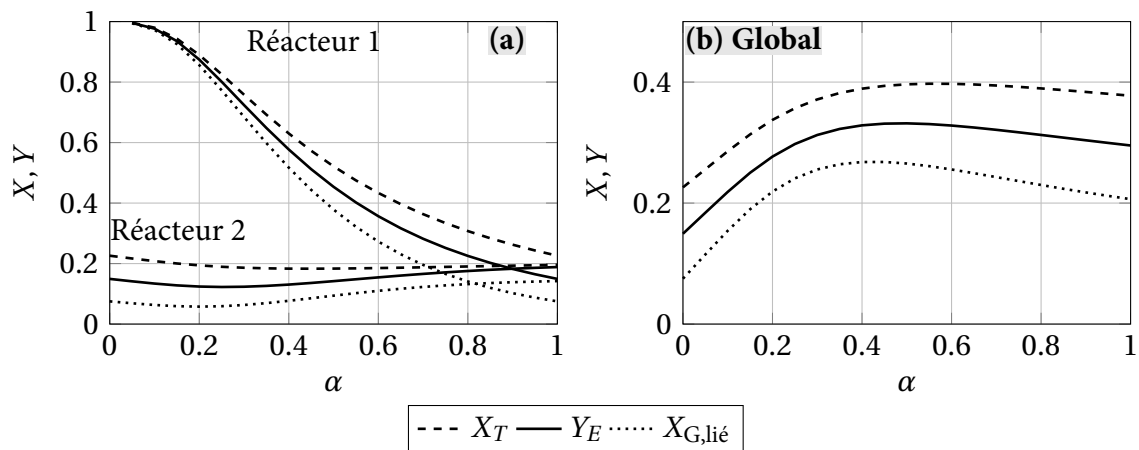
Ceci permet de diminuer l'excès de méthanol nécessaire pour obtenir un rendement et une conversion donnée. Les ratios molaires restent cependant relativement élevés, et les performances probablement trop faibles pour être réellement applicables. L'étagement de la trioléine à ratios molaire faibles va être appliqué afin d'observer si il conduit à des résultats satisfaisants.

### 1.2.2 Étagement en huile

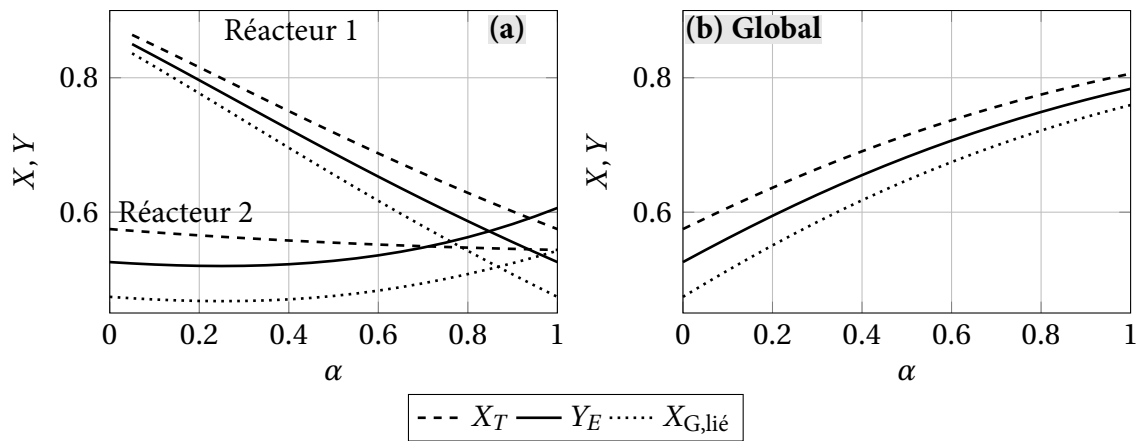
L'espèce étagée est désormais la trioléine. On représente en figures 6.11 et 6.12 les conversions en trioléine, glycérol lié et le rendement en ester pour chaque réacteur ainsi que pour le système global en fonction du paramètre d'étagement en huile  $\alpha$ , pour différentes conditions de ratio molaire et temps de passage global.

L'allure générale des courbes est similaire à celles présentées dans le cas où les limitations diffusionnelles sont inexistantes. On remarque cependant que les conversions et le rendement dans le premier réacteur à faible  $\alpha$  ne restent pas aussi longtemps à une valeur de 1. Ceci montre que dans le premier réacteur, même si le temps de passage est élevé puisque la majorité du débit de trioléine ne passe pas par ce réacteur, la diffusion de la trioléine est trop lente pour lui permettre de réagir complètement. Cependant, cette diffusion rend le gain de conversion obtenu par la mise





**Figure 6.11** – Conversions et rendement en fonction de l'étagement en huile, dans le cas où la diffusion est limitante. (a) Par réacteur (b) Global.  $M_{M/T} = 3$ ,  $\tau_g = 1800$  s,  $T = 185^\circ\text{C}$ ,  $d_p = 2.5$  mm.



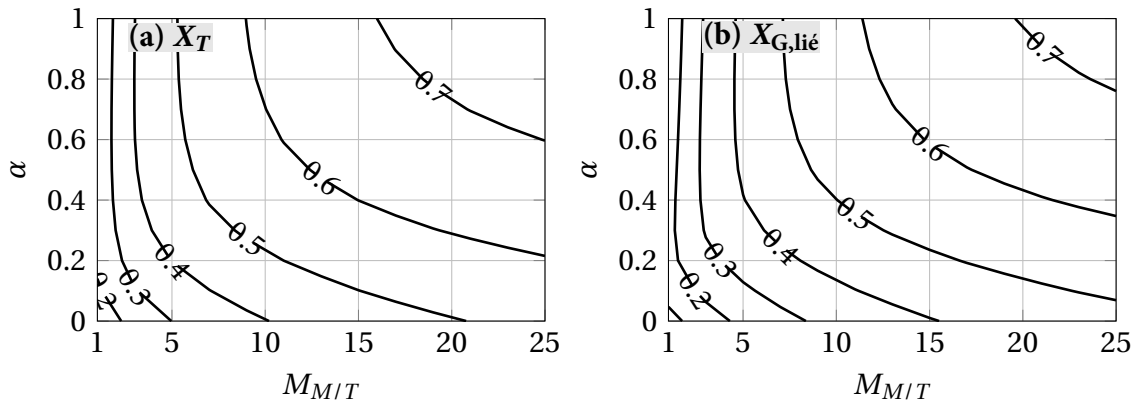
**Figure 6.12** – Conversions et rendement en fonction de l'étagement en huile, dans le cas où la diffusion est limitante. (a) Par réacteur (b) Global.  $M_{M/T} = 27$ ,  $\tau_g = 1800$  s,  $T = 185^\circ\text{C}$ ,  $d_p = 2.5$  mm.

en place de l'étagement plus important que lorsqu'elle n'est pas présente. En effet, la conversion en trioléine, qui atteint un maximum pour  $\alpha = 0.58$ , augmente de 38 % à 40 % environ. La conversion en glycérol lié est celle qui présente l'optimum le plus marqué, passant de 20.5 % à 27 %, pour  $\alpha = 0.4$ . Le rendement en ester quant à lui augmente de 30 % à 33 % pour  $\alpha = 0.5$ . On remarque donc, qu'à la différence de l'étagement en méthanol, les trois optima ne sont pas situés à la même valeur du paramètre d'étagement. Ainsi un choix doit être fait quant à la valeur que l'on veut maximiser. Il faut cependant remarquer que si on considère un étagement avec  $\alpha = 0.4$ , où la conversion en glycérol lié est maximisée, la conversion en trioléine est plus élevée qu'à  $\alpha = 1$ , tout comme le rendement en ester. Il en va de même pour les 2 autres valeurs du paramètre d'étagement conduisant à un optimum.

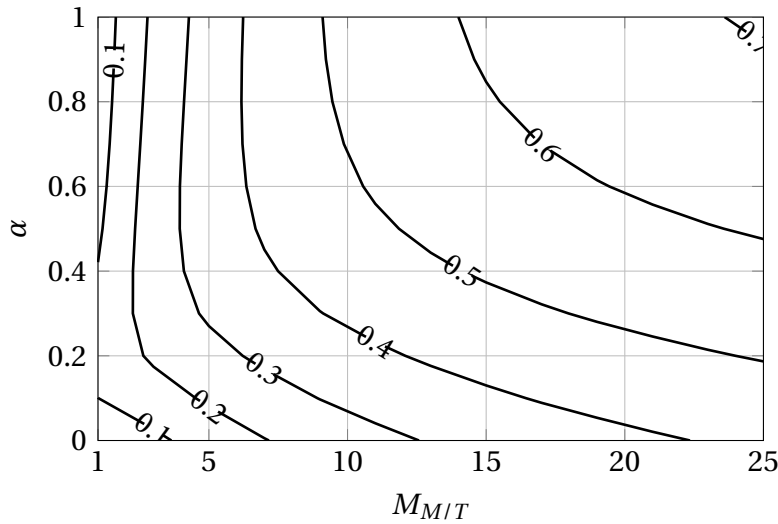
On trace en figure 6.13 et 6.14 les conversions et le rendement en ester du système étagé global en fonction du paramètre d'étagement en huile et du ratio molaire méthanol/trioléine d'entrée. Le système est toujours limité par la diffusion.

À l'inverse de l'étagement en méthanol, les ratios molaires conduisant à un optimum sont ici faibles. Ainsi, plutôt que de chercher à conserver les valeurs de conversions et de rendement en diminuant le ratio molaire grâce à l'étagement, nous allons ici chercher à voir si pour un ratio molaire constant il est possible d'augmenter les conversions et le rendement.

Bien que des optima puissent être obtenus pour les conversions et le rendement, le gain



**Figure 6.13** – Conversion en trioléine (a) et glycérol lié (b) du système étagé global en fonction du paramètre d'étagement en huile et du ratio molaire méthanol/trioléine.  $\tau_g = 1800$  s,  $T = 185$  °C,  $d_p = 2.5$  mm.



**Figure 6.14** – Rendement en ester du système étagé global en fonction du paramètre d'étagement en huile et du ratio molaire méthanol/trioléine.  $\tau_g = 1800$  s,  $T = 185$  °C,  $d_p = 2.5$  mm.

apporté est extrêmement limité. Les optima disparaissent très vite lors de l'augmentation du ratio molaire.

Nous avons jusqu'ici considéré une huile purement composée de trioléine en entrée. Là où la présence de dioléine et monooléine ne devraient en théorie pas affecter les résultats trop grandement, on s'interroge maintenant sur l'influence de l'ester.

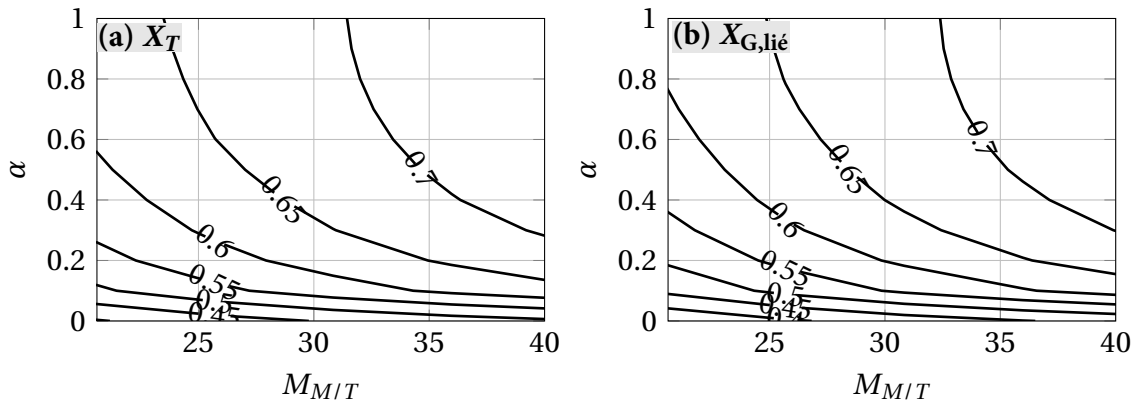
### 1.3 Influence de la charge d'huile et de sa teneur en ester

La charge du système n'est désormais plus composée uniquement de trioléine, mais possède une teneur importante en ester. On considère une charge dont la composition est donnée en tableau 6.3.

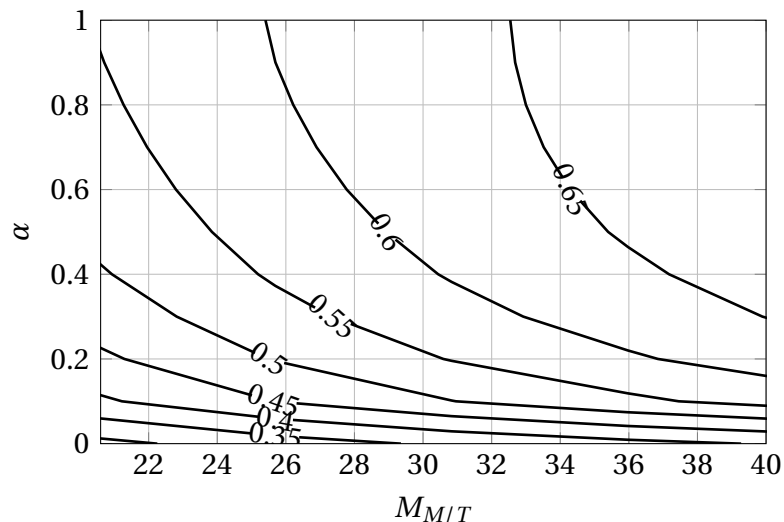
**Tableau 6.3** – Composition de l'huile dans la charge du système étagé.

Espèce $i$	$w_i$ (% masse)
Triglycérides	41.64
Diglycérides	1.24
Esters	57.13

Cette composition est la composition utilisée lors des test cinétiques effectués à l'IFPEN. Elle présente une grande quantité d'ester, susceptible de perturber les équilibres, notamment à faibles ratios molaires. On considère dans un premier temps l'étagement en méthanol à fort ratio molaire. On trouve en figure 6.15 et 6.16 les conversions et le rendement en fonction du paramètre d'étagement en méthanol et du ratio molaire méthanol/trioléine d'entrée.



**Figure 6.15** – Conversion en trioléine (a) et glycérol lié (b) du système étagé global en fonction du paramètre d'étagement en méthanol et du ratio molaire méthanol/trioléine en présence d'ester en entrée.  $\tau_g = 1800$  s,  $T = 185$  °C.

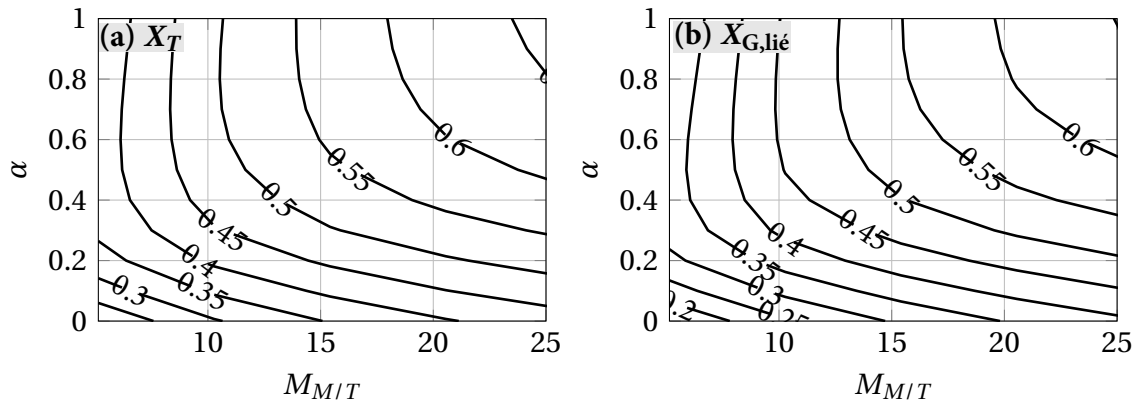


**Figure 6.16** – Rendement en ester du système étagé global en fonction du paramètre d'étagement en méthanol et du ratio molaire méthanol/trioléine en présence d'ester en entrée.  $\tau_g = 1800$  s,  $T = 185$  °C.

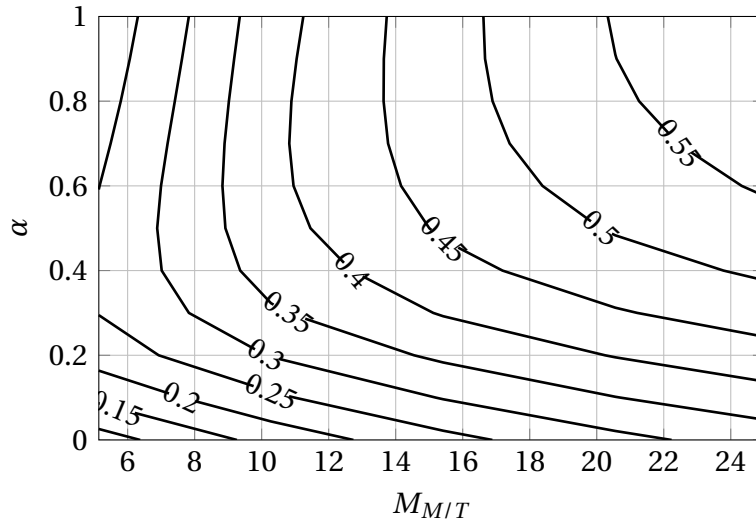
La présence d'ester dans la charge rend inutile l'étagement en méthanol à fort ratio molaire. En effet, aucun optimum n'est observé en dehors de  $\alpha = 1$ , et l'intégralité du méthanol doit donc être introduit dès l'entrée du premier réacteur.

En figure 6.17 et 6.18 sont tracés les conversions et le rendement dans le cas d'un étagement en huile avec de l'ester présent dans cette dernière, en fonction du paramètre d'étagement et du ratio molaire méthanol/trioléine d'entrée.

Une baisse significative des conversions et du rendement est observée à  $M_{M/T}$  égaux lorsque l'on compare avec le cas où l'huile ne contenait pas d'ester, en figures 6.13 et 6.14. À  $M = 5$  et  $\alpha = 1$ , la conversion en trioléine baisse, passant de 48 % à 36 %, celle en glycérol lié de 42 % à 30 % et le rendement en ester de 34 % à 20 %. En revanche, l'intensité des optima reste constante.



**Figure 6.17** – Conversion en trioléine (a) et glycérol lié (b) du système étagé global en fonction du paramètre d'étagement en huile et du ratio molaire méthanol/trioléine en présence d'ester en entrée.  $\tau_g = 1800 \text{ s}$ ,  $T = 185 \text{ °C}$ .



**Figure 6.18** – Rendement en ester du système étagé global en fonction du paramètre d'étagement en huile et du ratio molaire méthanol/trioléine en présence d'ester en entrée.  $\tau_g = 1800 \text{ s}$ ,  $T = 185 \text{ °C}$ .

La présence d'ester dans l'huile, un produit de la réaction, est donc néfaste à l'apparition d'un optimum lors de l'étagement du méthanol et de la trioléine. Les optima disparaissent complètement dans le cas du méthanol, et bien que présent avec des intensités similaires pour l'étagement en huile, les valeurs globales diminuent.

#### 1.4 Conclusion sur l'étagement de réactif dans le cas de la transestérification en catalyse hétérogène de la trioléine par le méthanol

Les observations faites dans cette partie laissent à penser que dans le cas industriel, où les limitations diffusionnelles sont présentes, de par la taille du catalyseur, un étagement pourrait être mis en place sur le méthanol afin de réduire l'excès de méthanol nécessaire tout en conservant les valeurs de la conversion et du rendement, tant que l'huile ne contient pas d'ester. Il faut faire cependant attention au fait que l'augmentation du nombre de Damköhler pourrait entraver ces résultats. De plus, la diffusion à fort ratio molaire semble poser un certain problème dans notre modèle, ce qui pourrait fausser les résultats obtenus. Le procédé dans son ensemble et l'impact que pourrait avoir l'étagement sur sa consommation énergétique, avec la mise en place des étapes de séparation comme vu dans le chapitre 1 vont maintenant être étudiés, après avoir déterminé

les paramètres opératoires modifiables et les critères que l'on cherche à optimiser.

Le procédé *Esterfip-H* tel qu'il est décrit dans la littérature va être étudié à l'aide du modèle développé dans le chapitre 4. On commencera par une simulation du procédé dans sa forme actuelle. Une optimisation des conditions opératoires des réacteurs, en envisageant différents nombres d'étages de réaction-séparation sera ensuite effectuée afin de conserver un niveau de pureté en esters tout en minimisant les coûts de production.

## 2 Simulation du procédé *Esterfip-H* dans sa forme actuelle

Le procédé tel qu'il va être simulé ici sera utilisé comme cas de référence lors de l'optimisation.

Afin de procéder à la simulation d'une unité industrielle de production d'esters méthyliques d'acides gras on considère les paramètres suivants. Ces paramètres sont les différents paramètres de fonctionnement d'une unité de transestérification hétérogène typique. L'unité possède une capacité d'accueil de 25 t/h d'huile en entrée. Elle est composée de deux réacteurs, chacun composés de 2 lits de 16 tonnes de catalyseur. Le catalyseur possédant une masse volumique apparente de  $1188 \text{ kg.m}^{-3}$ , en considérant un réacteur de 2 m de diamètre, on obtient une longueur d'environ 16 m pour chaque réacteur. Le catalyseur utilisé consiste en des extrudés de 2.5 mm de diamètre. On trouvera sur le tableau 6.4 certaines conditions opératoires de l'unité simulée. La composition de l'huile en entrée est la même que pour les expériences effectuées au laboratoire, et est disponible en tableau 3.7.

**Tableau 6.4** – Conditions de simulation d'une unité *Esterfip-H* typique.

	Réacteur 1	Réacteur 2
Température (°C)	185	180
Ratio massique MeOH/Huile $M_m$	0.8	0.68
Ratio molaire MeOH/Huile $M$	21.9	6.7
Ratio molaire MeOH/T $M_{M/T}$	22.4	235.0
Pression (bar)	60	60

Les ratios et débits massiques imposés conduisent à des  $VVH_{\text{huile}}$  de  $0.7 \text{ h}^{-1}$  et un temps de passage  $\tau$  de 3000 s par réacteur, conduisant à 1 h 40 min (6000 s) de temps de passage global. Les ratios molaires du deuxième réacteurs dépendent de la conversion du premier et ne sont a priori pas connus. Les simulations donnent cependant les ratios indiqués dans le tableau 6.4. Celles ci sont effectuées à l'aide du programme Matlab décrit en chapitre 4. Le PFD d'un étage est donné en figure 4.10.

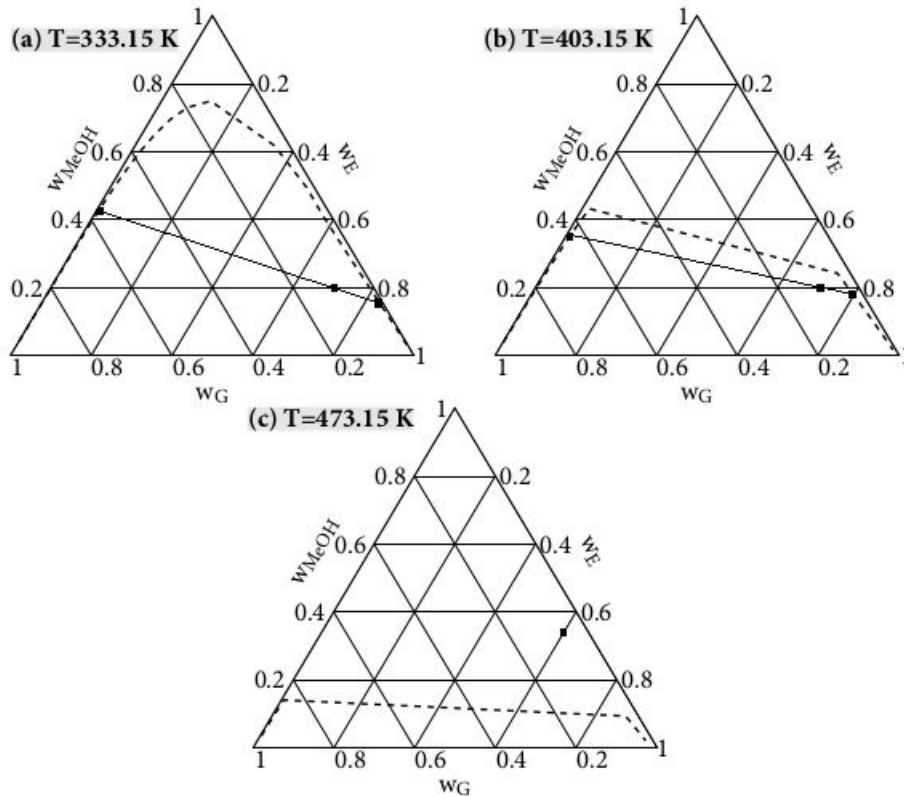
En tableau 6.5 sont données les conditions de température et de pression des flashs servant à la séparation.

On illustre cette séparation à l'aide de diagrammes ternaires. On considère un liquide contenant 60 %w/w d'ester, 35 %w/w de méthanol et 5 %w/w de glycérol. Ce point d'origine, situé dans le domaine liquide à la température de 200 °C, est placé sur la figure 6.19 (c). L'évaporation du méthanol par dépressurisation dans la vanne et dans le flash 1 entraîne une chute de la teneur en méthanol, et on peut considérer un mélange entrant dans le flash 2, le décanteur, avec une

**Tableau 6.5** – Conditions de température et de pression des différents flashes servant à la séparation du glycérol sur le procédé Esterfip-H.

Flash	T (°C)	P (bar)	Fonction
1	130	2.5	séparation du méthanol
2	60	1.5	séparation du glycérol
3	130	1	purification du glycérol
4	130	0.3	purification de l'ester

composition de 20 %w/w en méthanol, 70 %w/w en ester et 10 %w/w en glycérol. On représente la décantation à 60 °C prenant place dans le flash 2 sur le diagramme ternaire en figure 6.19 (a). On remarque également que le flash 1, à 130 °C, entraîne une démixion des phases polaire et apolaire une fois le méthanol séparé, comme l'illustre la figure 6.19 (b). Le tracé est approximatif et ne sert qu'à fournir une explication visuelle du principe de séparation prenant place dans le procédé.



**Figure 6.19** – Diagrammes ternaires en composition massique à pression de bulle pour différentes températures pour le système méthanol-oléate de méthyle-glycérol - Illustration de l'étape de séparation

On obtient par simulation les résultats exposés en figure 6.20 et 6.21. En bas à droite de ces figures sont indiquées les teneurs massiques de la phase huile sortant de chaque étage. La notation « Glytot » représente la somme du glycérol lié et du glycérol libre. On ne simule pas la colonne à distiller qui est normalement présente pour retirer une partie de l'eau, néfaste pour le catalyseur. Le circuit en bleu représente le circuit qu'emprunte le méthanol séparé du mélange réactionnel. De plus, il faut noter que l'échangeur situé après le flash séparant la phase vapeur générée par la vanne n'est pas toujours fonctionnel. Deux conditions sont nécessaires pour qu'il soit pris en compte :

- le courant sortant de la vanne doit présenter une température inférieure à celle du flash 1,
- la température du courant de méthanol sortant de l'échangeur d'entrée de réacteur doit être supérieure à la température de sortie de vanne.

La simulation conduit à une production finale de 25.23 t/h d'ester méthylique à 98.11 %w/w de pureté. Les conversions en glycérol lié, en trioléine et le rendement en ester locales pour les réacteurs un et deux (par rapport à leurs conditions d'entrée respectives) ainsi que leurs valeurs globales pour le procédé entier sont donnés en tableau 6.6.

**Tableau 6.6** – Conversions et rendement par étage et pour le procédé global lors de la simulation du procédé industriel de transestérification.

	Réacteur 1	Réacteur 2	Global
$X_T$	91.8	88.0	99.0
$X_{G,lié}$	89.7	87.9	98.8
$Y_E$	92.1	99.7	98.1

Les résultats obtenus conduisent à un produit final non conforme aux standards européens donnés en tableau 1.7 dans le chapitre 1. Bien que la conversion soit suffisante, avec plus de 98 %w/w d'ester dans le produit, ce dernier contient encore trop de triglycérides, de méthanol et de glycérol libre et total à hauteurs respectives de 0.95 %w/w, 0.52 %w/w, 0.28 %w/w et 0.41 %w/w. Le méthanol doit en effet être situé sous 0.2 %w/w, les triglycérides en dessous de 0.8 %w/w, le glycérol libre en dessous de 0.02 %w/w et le glycérol total en dessous de 0.25 %w/w. Cependant, on s'approche très fortement des limites des normes. En réalité un traitement est effectué sur ce courant de sortie, avec un lavage ou une adsorption glycérol restant et une dernière étape d'évaporation pour retirer le méthanol. Cependant, même en se basant sur un retrait total de ces deux espèces, le produit final contient toujours légèrement trop de triglycérides. Il est possible que le modèle suréstime la limitation diffusionnelle de l'espèce en raison des hauts ratios molaires considérés. On remarque la nécessité du deuxième réacteur dans le procédé. Ce dernier permet d'augmenter de 84.3 %w/w à 98.1 %w/w la teneur en ester de la phase grasse, en baissant la trioléine de plus de 7 %w/w à moins de 1 %w/w. La teneur en glycérol total est divisée par quatre dans le flux de sortie.

Le glycérol est produit à hauteur de 2.6 t/h, avec une pureté de 96 %w/w. Celle ci est en dessous des 98 %w/w annoncé dans les sources bibliographiques. Il est possible qu'il nécessite une très légère étape de traitement afin de le débarrasser des traces de méthanol, glycérides et ester restantes. Il est aussi tout à fait probable que cet écart provienne simplement des erreurs du modèle thermodynamique.

La boucle de recyclage sert uniquement à ramener le méthanol qui sort du procédé après le deuxième réacteur vers l'entrée du premier réacteur. En effet, les ratios molaires impose que l'intégralité du débit de méthanol séparé après le premier réacteur soit injectée en entrée du deuxième. Le débit de méthanol sortant des flashes du premier étage est de 15.76 t/h, avec en plus un débit de 1.74 t/h mélangé au débit d'huile de sortie de premier étage. Au total, le débit de méthanol sortant du premier étage est de 17.5 t/h. La figure 6.21 montre que le débit de méthanol entrant dans le deuxième réacteur est de 17.1 t/h. On peut donc dire que l'intégralité du méthanol extrait dans le premier étage est réinjecté dans le second.

Les pertes de charge de chaque réacteurs ont été évaluées à l'aide de la relation d'Ergun donnée en équation 4.3. On observe ainsi une perte de 0.35 bar dans le premier réacteur et 0.33 bar dans le second. En comparaison aux 60 bar appliqués dans les réacteurs, elles peuvent être négligées.

Dans les prochains paragraphes, les profils de compositions et de vitesses de réaction dans les deux réacteurs vont être présentés afin de déterminer les zones éventuellement limitantes d'un



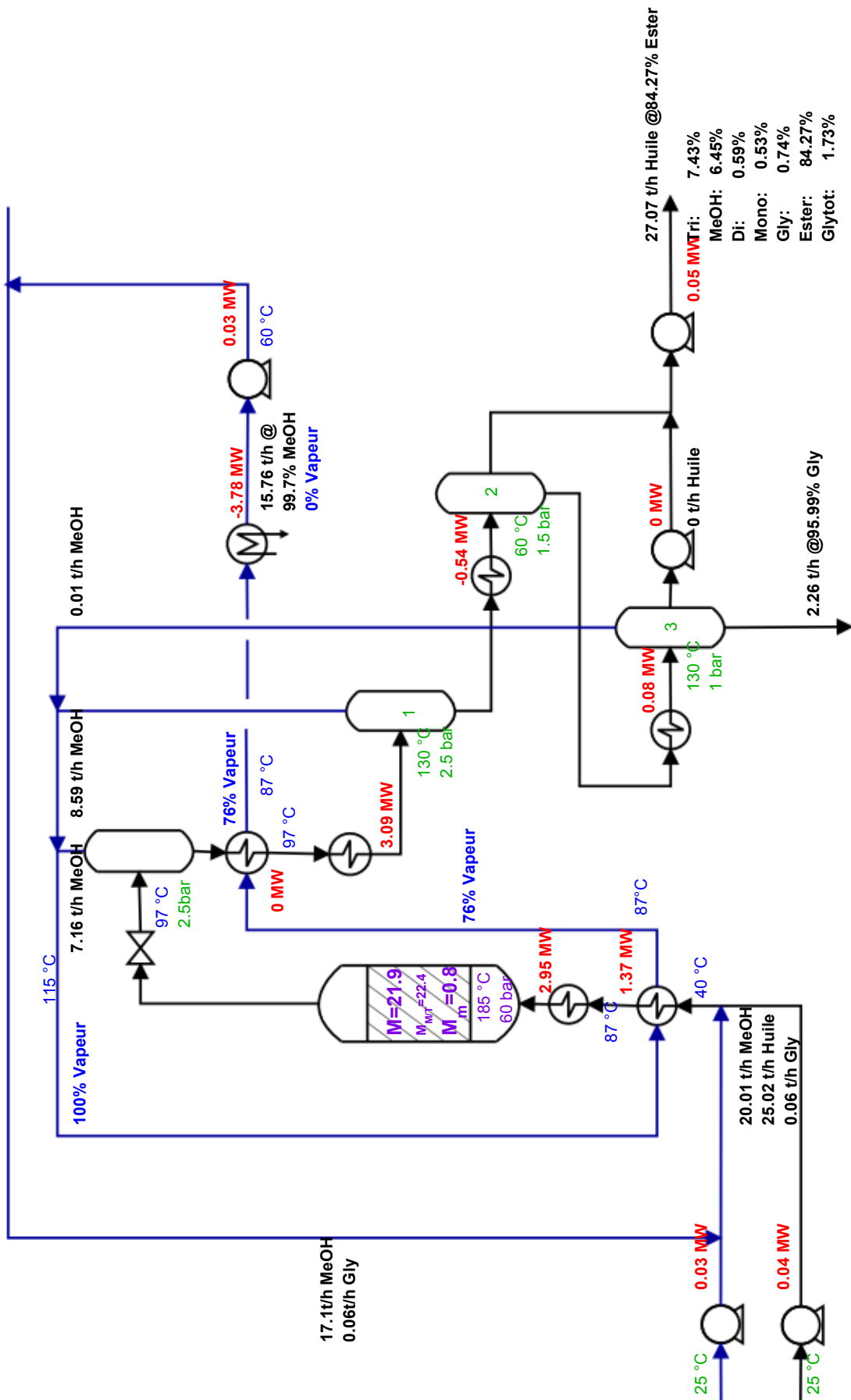


Figure 6.20 – PFD du premier étage de l'unité de production de biodiesel modélisée sous Matlab dans les conditions opératoires du procédé industriel.



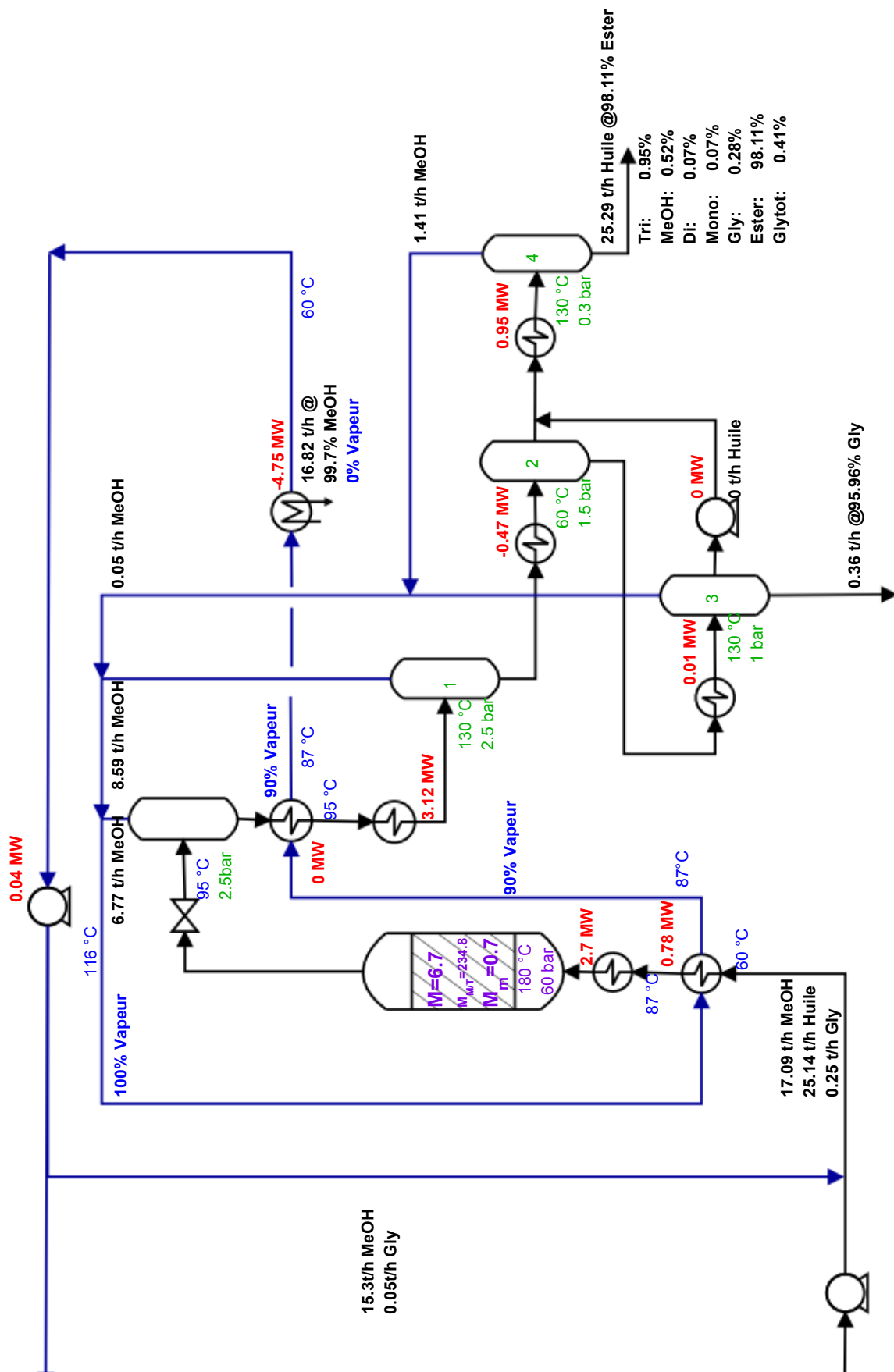


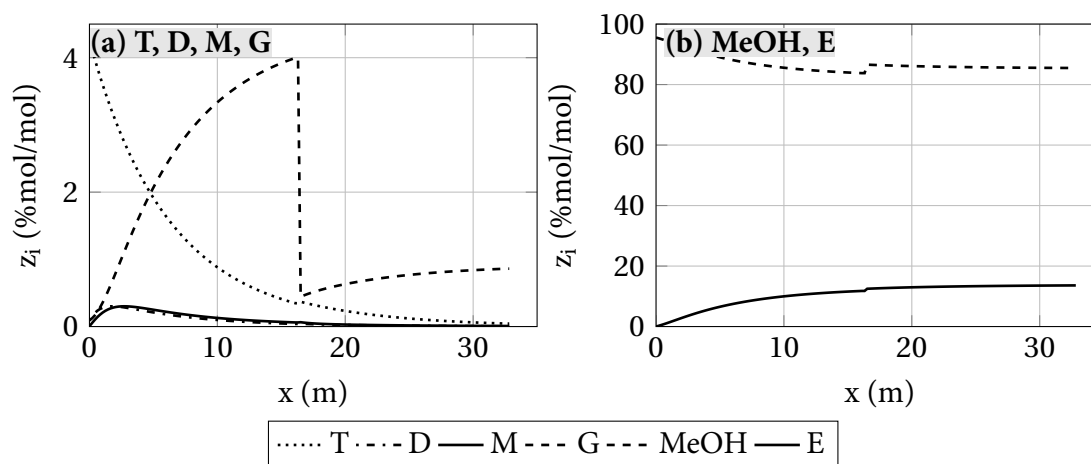
Figure 6.21 – PFD du deuxième étage de l'unité de production de biodiesel modélisée sous Matlab dans les conditions opératoires du procédé industriel.

point de vue de la réaction et de la diffusion des réacteurs. Ensuite nous nous attacherons au bilan énergétique.

## 2.1 Étude des profils de compositions molaires dans la phase liquide et la phase solide

Afin d'évaluer l'efficacité des réacteurs en terme de réaction et de diffusion, on analyse ici les profils de composition et de vitesse de réaction dans les deux réacteurs, dans la phase liquide ainsi que dans le solide.

La figure 6.22 montre l'évolution des compositions molaires dans le liquide en fonction de la position dans le réacteur en régime permanent pour le cas industriel présenté en figure 6.20 et 6.21.

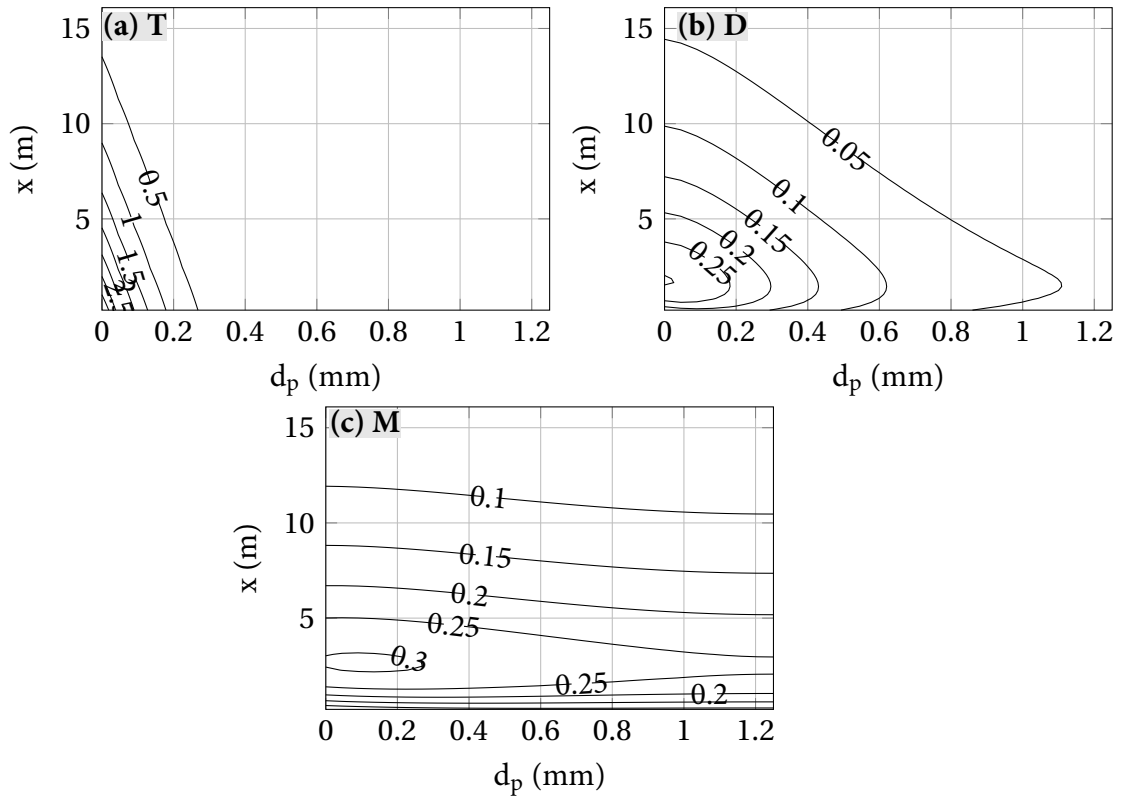


**Figure 6.22** – Profils des compositions molaires dans le mélange liquide le long des deux réacteurs dans la simulation du procédé industriel.

Le glycérol subit une chute en passant de 4 %mol/mol à moins de 1 %mol/mol entre les deux réacteurs, permettant à la troisième réaction de s'éloigner de l'équilibre thermodynamique afin de convertir plus de monoglycérides dans le deuxième réacteur. Les équilibres thermodynamiques ne sont jamais atteints le long de ces réacteurs. En effet, les profils n'atteignent pas de palier, caractéristique d'un équilibre. Le réacteur ne semble pas surdimensionné. On observe dans le deuxième réacteur un profil de glycérol croissant, confirmant que les réactions sont encore actives, convertissant au moins les monoglycérides. Les calculs ont été effectués avec le modèle pseudo-homogène pour comparaison (non tracé). Dans le cas du modèle pseudo-homogène, le second réacteur n'apporte absolument aucune amélioration au système. En sortie du premier réacteur une conversion en trioléine de 99.99 %, en glycérol lié de 99.6 % et un rendement en ester de 100 %. De plus l'équilibre thermodynamique est atteint dès les 10 premiers mètres du premier réacteur. Ceci confirme le fait que les limitations diffusionnelles sont extrêmement importantes dans notre cas.

On illustre ce phénomène de diffusion à l'aide de la figure 6.23. On trace ici la valeur des fractions molaires en tri, di et monoglycérides le long du réacteur et à l'intérieur d'un grain de catalyseur présent pour chaque abscisse discrétisée de la phase liquide du réacteur.

La figure 6.23 montre la limitation diffusionnelle à laquelle sont soumises les triglycérides. En effet les courbes représentant une valeur de la composition sont quasi verticales, synonyme de gradients forts à l'intérieur des grains de catalyseur. Ce gradient est encore présent quand on regarde les diglycérides en figure (b), et s'estompe dans le cas des monoglycérides, qui diffusent plus facilement. Le tableau 5.19 montrait dans le chapitre précédent que les trois coefficients de diffusion de ces espèces sont effectivement très différents. Le profil de composition reste



**Figure 6.23** – Profils des fractions molaire globale  $z_i$  dans le solide dans le premier réacteur pour les (a) triglycérides, (b) diglycérides et (c) monoglycérides.  $d_p = 2.5$  mm.

similaire dans le deuxième réacteur pour la trioléine, avec des valeurs divisées par 10. Les profils du deuxième réacteur sont donnés sur la figure 6.24.

Le profil de diglycérides, en figure 6.24(b) est moins limité par la diffusion dans le deuxième réacteur. Celui en monoglycérides reste relativement similaire à l'exception du maximum observé en figure 6.23(c) qui disparaît. Les compositions en di et monoglycérides sont divisées par 10 globalement, comme pour les triglycérides.

La diffusion lente de la trioléine, limitant sa présence à la surface du catalyseur a été montrée. On cherche maintenant à observer l'évolution des vitesses de réaction dans le catalyseur en fonction de sa position dans le réacteur.

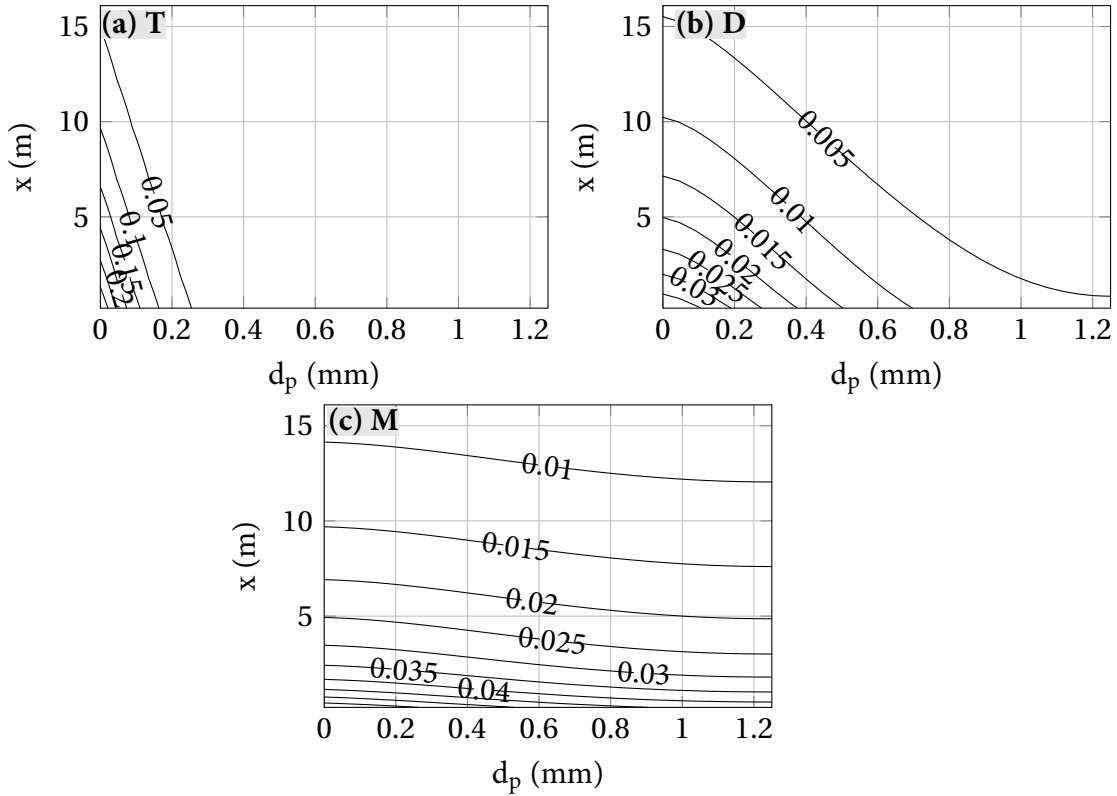
## 2.2 Étude des profils de vitesses de réaction

En figure 6.25 et 6.26 sont tracés les profils de vitesse pour chacune des réactions et pour les deux réacteurs en fonction de la position dans le réacteur et le catalyseur pour les conditions de simulation du procédé industriel des figures 6.20 et 6.21.

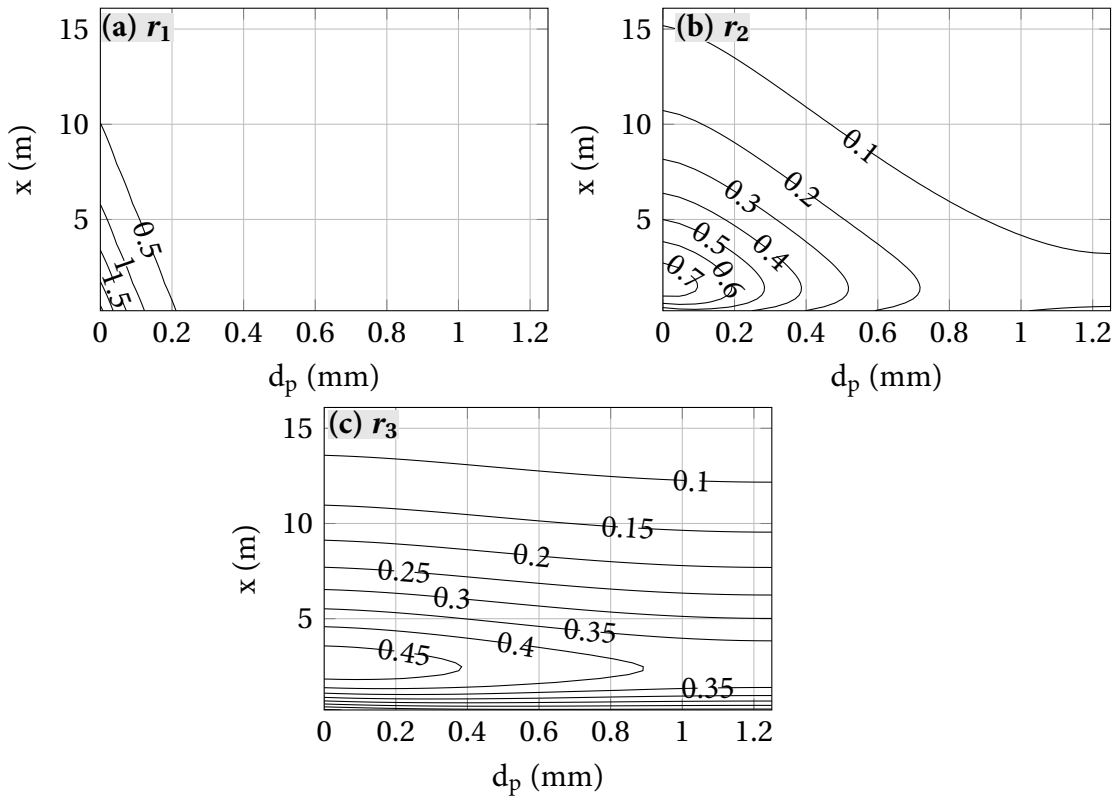
La première observation est la similarité entre les profils de concentration et de vitesse de réaction. Ceci s'explique très simplement par l'expression des vitesses de réaction. Elle s'écrit, pour la réaction 1, comme ceci :

$$r_1 = k_1 \exp\left(\frac{-E_{a,1}}{RT}\right) \left( C_{\text{MeOH}} C_T - \frac{1}{K_{eq,1}} C_E C_D \right) \quad (6.5)$$

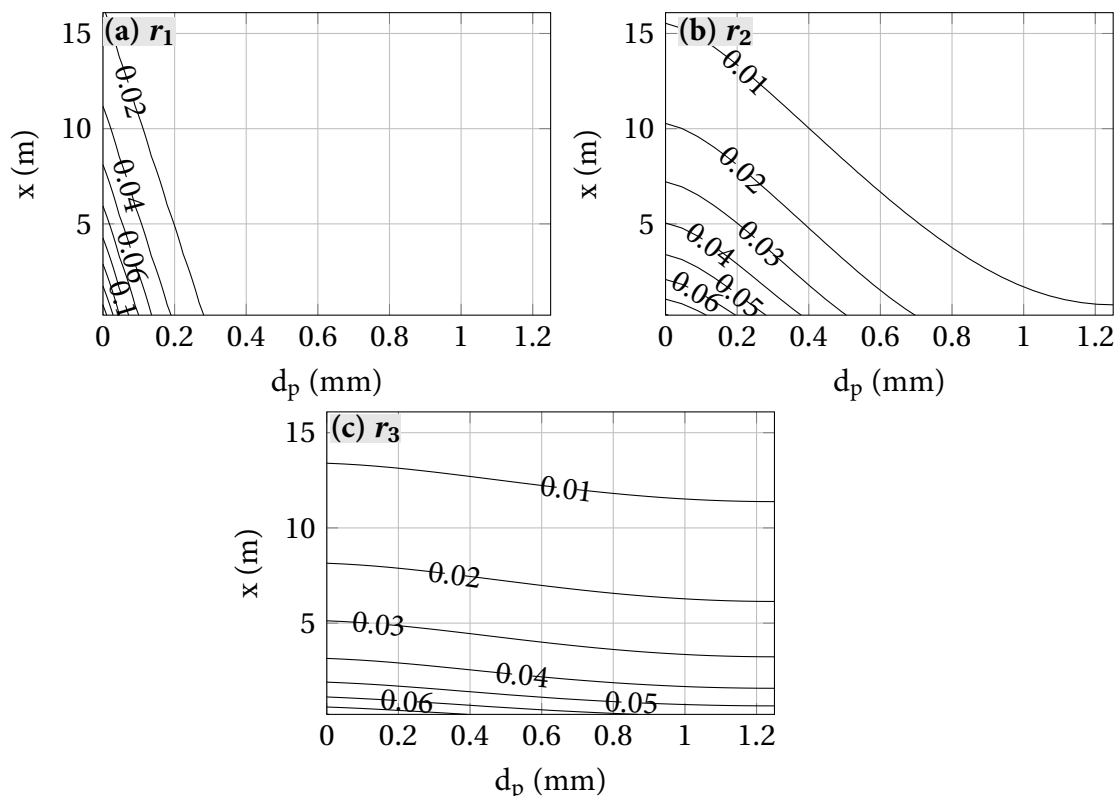
La figure 6.22 montre que la composition, et donc la concentration, en méthanol est largement supérieure à celle des autres espèces. Ainsi le terme que l'on soustrait est négligeable dans l'expression de la vitesse, et cette dernière suit l'évolution de la concentration en trioléine, celle



**Figure 6.24** – Profils des fractions molaire globale  $z_i$  dans le solide dans le deuxième réacteur pour les (a) triglycérides, (b) diglycérides et (c) monoglycérides.  $d_p = 2.5$  mm.



**Figure 6.25** – Profils des vitesses de réaction dans le solide en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  dans le premier réacteur pour la (a) réaction 1, (b) réaction 2, (c) réaction 3.  $d_p = 2.5$  mm.



**Figure 6.26** – Profils des vitesses de réaction dans le solide en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  dans le deuxième réacteur pour la (a) réaction 1, (b) réaction 2, (c) réaction 3.  $d_p = 2.5 \text{ mm}$ .

en méthanol pouvant être considérée constante. Ceci s'applique également à la réaction 2, qui suit le comportement des diglycérides et la réaction 3 qui suit celui des monoglycérides. On a vu en chapitre 5 que la première réaction est normalement la réaction limitant le système d'un point de vue cinétique. Ici cependant, c'est bien elle qui semble être la plus rapide. Ceci s'explique par le fait que la dioléine produite est consommée instantanément, et peut de plus diffuser plus facilement dans le catalyseur, homogénéisant la réaction sur toute la particule de solide, et lui conférant une valeur de vitesse plus basse. Ainsi, la diffusion lente de la trioléine implique une vitesse rapide de la première réaction à la surface du catalyseur, mais quasi nulle en son centre. Les deux réactions suivantes ont des vitesses plus lentes mais réparties sur l'intégralité du catalyseur grâce à la diffusion des espèces concernées.

La vitesse de la réaction 1 est la plus élevée, principalement à l'entrée du réacteur. La trioléine n'arrivant pas à diffuser à l'intérieur du catalyseur, la réaction ne peut s'effectuer dans ce dernier. Les réactions 2 et 3 ont des vitesses relativement similaires, en tout cas à la surface du catalyseur, et ce dans les deux réacteurs. Dans le deuxième réacteur la vitesse de la troisième réaction est la plus élevée à l'intérieur du catalyseur, ce qui explique l'augmentation de la teneur en glycérol observée sur la figure 6.22. La zone la plus réactive dans cette série de 2 réacteurs est donc la première moitié du premier réacteur.

### 2.3 Étude des consommations énergétiques du procédé

D'un point de vue énergétique, une partie de l'intégration thermique est mise en place sur le procédé, avec le courant de méthanol vapeur qui vient chauffer en partie la charge des réacteurs, en apportant 1.4 et 0.8 MW aux débits entrants dans les réacteurs 1 et 2 respectivement. Ce courant ne peut par contre réchauffer la sortie de la vanne puisque sa température est trop

basse (87 °C contre 97 °C pour le courant principal). On observe un besoin d'énergie en entrée des flashs 1 de chaque étage, avec environ 3 MW par étage afin de remonter le mélange huile/méthanol à une température de 130 °C pour évaporer le reste de méthanol. Les courants d'entrée doivent eux aussi être réchauffés par un apport extérieur à hauteur de 2.9 et 2.7 MW par étage respectif. On observe enfin une perte d'énergie importante au niveau des condenseurs. Le principal problème avec cette perte d'énergie est qu'elle est difficile à valoriser de part le faible niveau de température.

## 2.4 Perspective quant à l'étagement d'un des réactifs

Dans sa configuration actuelle, le procédé présente un temps de passage de 1 heure 40 minutes et un ratio molaire méthanol/huile en entrée du réacteur 1 de 21.9. Il a été montré précédemment, notamment à l'aide des figures 6.9, 6.10, 6.13 et 6.14 que la mise en place de l'étagement n'était pas bénéfique pour ce ratio molaire pour un temps de passage global de 1800 s. Avec le temps de passage actuel qui est plus de trois fois supérieur à cette valeur de 1800 s, la mise en place d'un étagement à  $M=21.9$  n'apportera pas d'avantages. En effet, le temps de passage plus élevé entraîne une augmentation du nombre de Damköhler, ce qui va à l'encontre des conclusions tirées en chapitre 2. De plus le ratio molaire de 21.9 correspond à un ratio volumique  $R$  égal à l'unité, valeur encore une fois non favorable à l'apparition d'un optimum par étagement. Une réponse positive à l'étagement n'est donc pas possible en l'état actuel du système.

La diminution du temps de passage, soit par l'augmentation des débits soit par la diminution du volume des réacteurs, ainsi que l'augmentation ou la diminution du ratio molaire, pourraient permettre l'apparition d'un optimum dans les valeurs de conversions ou du rendement par étagement en méthanol ou trioléine respectivement. Cependant, le but étant ici de limiter les dépenses énergétiques, il paraît plus judicieux de ne considérer qu'une diminution du ratio molaire d'entrée, les hauts ratios étant une des raisons principales des coûts élevés de la séparation. Si un étagement est considéré, c'est celui en huile. Ce type d'étagement, comme on l'a montré précédemment, entraîne une diminution globale des conversions et du rendement. De plus, la diminution du ratio molaire diminue le débit de méthanol, et donc augmente le temps de passage global. Pour ces raisons, si il est possible d'atteindre des optima, ceux-ci ne sont que très peu marqués. L'étagement sur deux réacteurs seuls dans le but d'améliorer la conversion en trioléine, en glycérol lié ou encore le rendement en ester n'est donc pas envisageable dans le cas de la réaction de transestérification de la trioléine. On pourrait cependant espérer une amélioration si on mettait en place une série de nombreux réacteurs ou un réacteur membranaire distribuant la trioléine sur sa longueur, afin de conserver un ratio molaire favorable sur toute la longueur. Cette configuration risquerait cependant de se heurter à l'affaiblissement du gain apporté par l'étagement en raison de la présence d'ester produit.

Malgré le fait que l'étagement ne soit au final pas une solution pour le procédé de transestérification de la trioléine, nous allons tout de même procéder à une optimisation de ce dernier, afin d'observer l'impact du nombre d'étages de réaction-séparation sur les performances et la consommation énergétique.

Cette simulation nous permet d'établir un cas de base. La teneur finale en ester obtenue ici, ainsi que l'énergie à fournir au système, nous servent de référence pour les optimisations qui vont suivre. On conserve pour l'optimisation à venir la masse totale de catalyseur, quel que soit le nombre d'étages considéré. Ainsi chaque réacteur contient une fraction égale de la masse totale de catalyseur. Le débit entrant en huile est également conservé. Les températures et pressions de flashs sont fixes, et conservées tel-quels. La configuration globale de la séparation est également conservée. Les paramètres modifiables sont donc le nombre d'étages de réaction/séparation, les ratios molaires des réacteurs ainsi que leur température. Les critères d'optimisation seront une

maximisation de la teneur en ester ainsi qu'une minimisation des énergies à apporter à tous les échangeurs en charge d'une étape de chauffage du fluide.

Avant de procéder à l'optimisation, on effectue une analyse de l'exergie à fournir au système dans un cas ne considérant pas le recyclage du méthanol, comme elle avait été effectuée en chapitre 2, afin d'avoir une première vue les gains que l'on peut espérer obtenir par modification du nombre d'étages de réaction-séparation.

### 3 Analyse de l'exergie à fournir au procédé en fonction du nombre d'étages de réaction-séparation

On reprend dans cette partie les calculs de l'exergie à fournir au procédé comme effectués en chapitre 2, figure 2.22 lors de l'étude préliminaire de l'impact de la séparation du glycérol sous Aspen, mais en prenant en compte cette fois ci la cinétique de réaction, les constantes d'équilibres régressées expérimentalement et les limitations diffusionnelles liées au catalyseur obtenues en chapitre 5. Les calculs sont donc effectués sous Matlab à l'aide du modèle de procédé développé en chapitre 4.

L'exergie  $Ex$  considérée ici est celle à fournir au procédé au niveau des échangeurs et des pompes. Elle est définie par l'équation 2.75

$$Ex = \sum_i \mathcal{Q}_{ech,i} \left( 1 - \frac{T_0}{T_i} \right) + \sum_i \dot{W}_i \quad (2.75)$$

avec  $\mathcal{Q}_{ech,i}$  la puissance requise par un échangeur  $i$  servant à chauffer un fluide,  $T_0$  une température de référence prise égale à 293 K,  $T_i$  la température de sortie de l'échangeur  $i$  et  $\dot{W}_i$  la puissance requise par une pompe  $i$ .

On trace en figure 6.27 l'exergie cumulée, calculée par étage avec le modèle de procédé développé sous Matlab, en fonction du ratio molaire méthanol/huile d'entrée du premier étage. Le recyclage du méthanol n'est pas considéré. La masse totale de catalyseur est égale à celle du procédé simulé en figures 6.20 et 6.21. Chaque étage considéré contient donc un cinquième de la masse totale de catalyseur. Le débit d'entrée en huile est considéré à 25 t/h, et on travaille donc à  $VVH_{huile}$  constante de  $0.7h^{-1}$ .

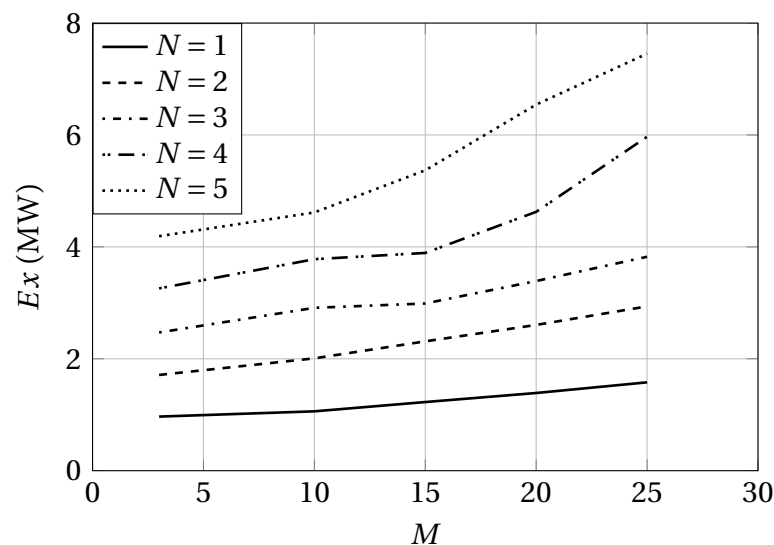


Figure 6.27 – Exergie,  $Ex$  (MW), cumulée par étage d'un procédé composé de 5 étages de réaction-séparation en fonction du ratio molaire d'alimentation  $M$ .

La figure 6.27 diffère de la figure 2.22 présentée en chapitre 2. On considérait alors des réactions à l'équilibre thermodynamique, avec des constantes d'équilibre plus basses que celles déterminées en chapitre 5 et utilisée ici. Les tendances sont cependant similaires, avec, pour les faibles ratios molaires, une plus grande consommation d'énergie dans le cas prenant en compte la cinétique et la diffusion, mais qui s'avère moins élevée lors de l'élévation du ratio  $M$ .

Ces figures montrent qu'un procédé à 2 étages fonctionnant à un ratio d'entrée du premier étage entre méthanol et huile de  $M = 3$  consomme autant d'énergie qu'un procédé fonctionnant sur un étage avec un ratio molaire de  $M = 25$ . Cependant les conversions obtenues en sortie de chaque étage sont loin d'être similaires. On trouve en figure 6.28 et 6.29 les figures montrant l'évolution des conversions globales cumulées en sortie de chaque étage en trioléine et glycérol lié et du rendement global cumulé en fonction du ratio molaire et du nombre d'étages.

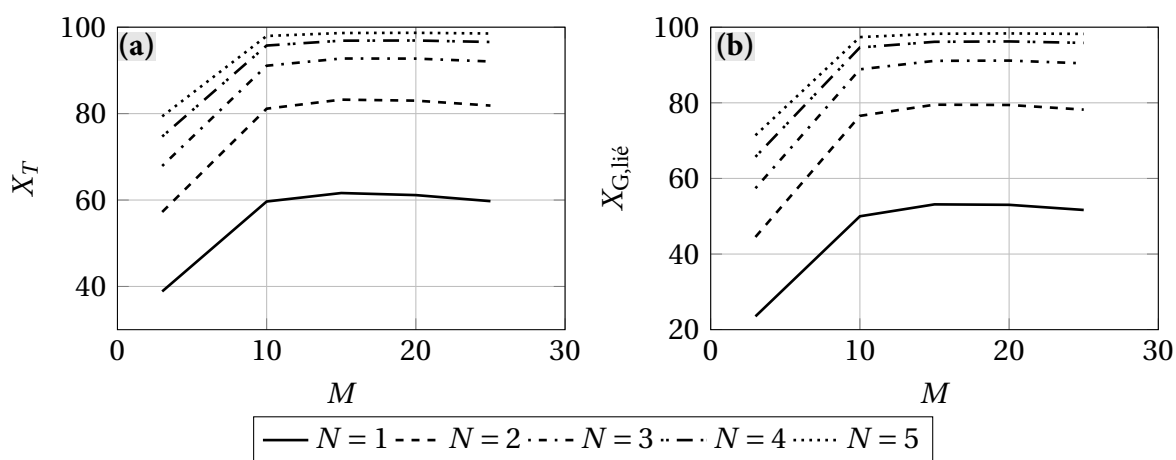


Figure 6.28 – Évolution des conversions en (a) trioléine et (b) glycérol lié en fonction du nombre d'étage et du ratio molaire d'entrée.

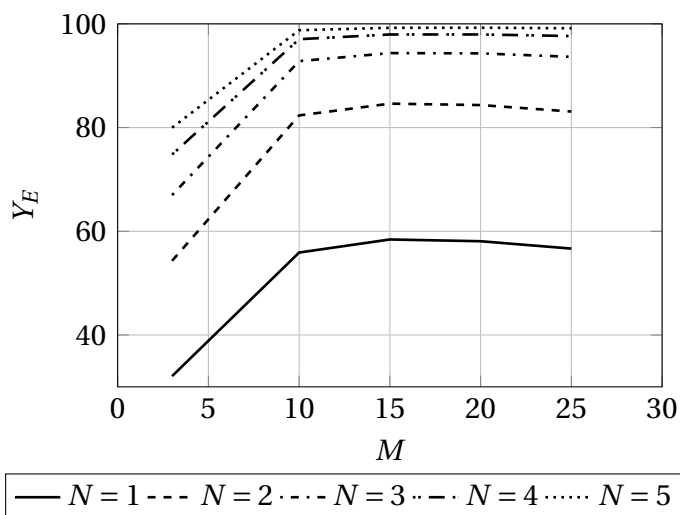


Figure 6.29 – Évolution du rendement en ester en fonction du nombre d'étage et du ratio molaire d'entrée.

Un optimum est présent vers  $M = 15$  pour les conversions et le rendement, et ce quel que soit l'étage. On travaille à  $VVH_{huile}$  constante, ce qui implique que au delà de cette valeur de  $M$ , le temps de passage, qui diminue lorsque  $M$  augmente, devient trop faible pour assurer un temps de contact suffisant avec le catalyseur, limitant la réaction. Il est également possible que le temps



de diffusion devienne alors trop important par rapport au temps de passage. Ainsi, un réacteur opérant à  $M = 25$  est équivalent en terme de conversions et de rendement à un réacteur opérant à  $M = 10$ . La réduction du débit de méthanol est donc possible tout en conservant les valeurs de conversions et de rendement. De plus, on réduit l'énergie nécessaire au fonctionnement du procédé comme le montre la figure 6.27.

Ces premiers résultats paraissent encourageants quant à une possible réduction des excès de méthanol nécessaires. L'optimisation de configurations du procédé à un, deux et trois étages de réaction-séparation va maintenant être menée.

## 4 Optimisation du procédé sur plusieurs étages de réaction-séparation

On utilise la configuration détaillée en figure 4.10. On effectue une optimisation du procédé pour un nombre croissant d'étages de réaction-séparation. Dans un premier temps, le recyclage n'est pas pris en compte, ainsi l'intégralité du méthanol séparé en sortie d'un étage réactionnel est réintroduit dans le suivant, ce qui est le cas dans le procédé de référence décrit précédemment en figures 6.20 et 6.21. Les réacteurs sont des réacteurs pistons avec dispersion axiale, prenant en compte la diffusion inter et intraparticulaire, simulés par le modèle hétérogène développé en chapitre 4.

### 4.1 Optimisation du procédé sans boucle de recyclage

On optimise ici la puissance nécessaire aux différents échangeurs chauffant le mélange réactionnel au travers de la fonction  $f_1$  ainsi que la quantité d'ester produit au travers de la fonction  $f_2$  :

$$f_1 = \sum (\mathcal{Q}_{ech} > 0) \quad (6.6)$$

$$f_2 = 100 - \mathbf{w}_E^s \quad (6.7)$$

avec  $\mathcal{Q}_{ech}$  la puissance à fournir à un échangeur réchauffant le fluide en MW et  $\mathbf{w}_E^s$  la teneur en ester en %mol/mol du débit de biodiesel obtenu en sortie.

Les variables considérées sont le ratio molaire méthanol/huile en entrée du procédé ainsi que la température de chaque réacteur. On fixe les bornes pour le ratio molaire méthanol/huile d'entrée du système aux valeurs de 3 et 20. Pour la température des réacteurs on se limite aux valeurs de 160 °C et 200 °C. En dessous il y a risque de démixtion des phases et au dessus risque d'activation des réactions parasites, comme évoqué en chapitre 1. Dans toutes les simulations le volume total de catalyseur utilisé ne change pas. Ainsi lors de l'étude de  $n$  réacteurs, chacun de ces réacteurs contient une masse de catalyseur égale à  $1/n$  fois la masse contenue dans le procédé total de référence. Les conditions de fonctionnement des flashes sont fixées aux valeurs données en tableau 6.5. Le cas industriel de référence, fonctionnant dans les conditions du tableau 6.4 et présenté sur les figures 6.20 et 6.21 conduit à une valeur de  $f_1^{\text{ref}} = 12.90$  MW et  $f_2^{\text{ref}} = 1.89$  %mol/mol.

L'optimisation à l'aide de la fonction `gamultiobj` de Matlab va donc nous conduire au tracé d'un front de Pareto pour chaque configuration étudiée. Ce front constitue la limite minimum possible à atteindre simultanément pour nos deux critères d'énergie consommée  $f_1$  et de pureté du produit  $f_2$  et dépend des valeurs des variables considérées. Il n'est pas possible d'obtenir de résultats situés sous le front de Pareto.

#### 4.1.1 Optimisation du procédé à un étage de réaction-séparation

Dans un premier temps on optimise le cas le plus simple à notre disposition, à savoir un seul étage de réaction séparation. Le front de Pareto obtenu lors des simulations ainsi que son interpolation sont présentés en figure 6.30. En tableau 6.7 se trouvent les valeurs numériques des fonctions d'optimisation  $f_1$  et  $f_2$  ainsi que les valeurs des variables correspondantes.

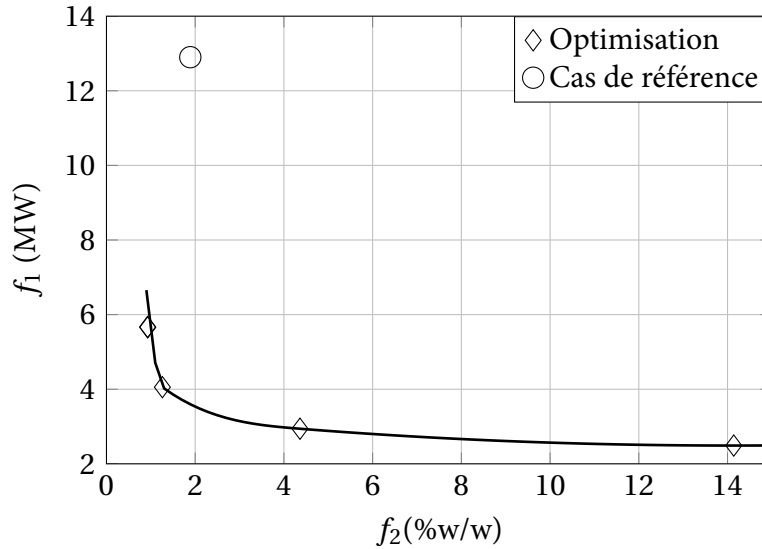


Figure 6.30 – Front de Pareto de l'optimisation sur un seul étage de réaction-séparation.

Tableau 6.7 – Valeur numérique des fonctions objectifs  $f_1$  et  $f_2$  ainsi que des paramètres  $T$  et  $M$  pour l'optimisation sur un étage de réaction-séparation. Cas de base sur la dernière ligne.

$f_1$	$f_2$	M	T (K)
2.49	14.15	6.3	161
4.05	1.26	12.5	193
2.94	4.36	7.4	180
5.66	0.93	17.7	198
5.67	0.93	17.9	198
12.9	1.89	21.9	185

La dépendance des fonctions objectifs envers les variables est relativement simple. Plus le ratio molaire et la température augmentent, meilleures seront les performances en terme de rendement en ester, mais plus la quantité d'énergie à fournir au système pour les phases de chauffage sera élevée. Cette tendance est logique, puisque l'augmentation du ratio molaire favorise la conversion, tout en augmentant la quantité de fluide à réchauffer. L'augmentation de la température de réacteur augmente également la quantité de chaleur à fournir au mélange pour atteindre cette température.

Les valeurs de référence du procédé sont  $f_1^{\text{ref}} = 12.90$  et  $f_2^{\text{ref}} = 1.89$ . Ainsi, on ne considère que les conditions conduisant à des valeurs inférieures à ces deux valeurs de référence. Le problème du front de Pareto est que, bien que l'on connaisse l'évolution globale des objectifs en fonction des paramètres, on n'en connaît pas la relation exacte. Ainsi on ne peut déterminer à priori les valeurs des fonction  $f_1$  et  $f_2$  obtenues pour un set de paramètre  $M$  et  $T$  quelconque. Seuls les points calculés lors de l'optimisation, en tableau 6.7, sont connus exactement. Il est cependant possible de calculer les résultats des fonctions d'optimisation pour toutes les valeurs

de paramètres envisageables afin de déterminer par exemple quelle température et quel ratio molaire conduisent à un point précis situé sur le front de Pareto.

Le quatrième point du tableau 6.7 semble conduire à de meilleures performances que le cas de base, avec une teneur en ester de  $w_E = 99.07$  %w/w et une consommation énergétique relativement faible, de 5.66 MW, soit deux fois moins élevée que le cas de base. Les deuxième et cinquième cas conduisent également à de meilleures performances que le cas de base. La figure 6.31 illustre le cas du quatrième point, où  $M=17.7$  et  $T=198$  °C.

L'un des points forts de cette configuration vient du fait que la température du fluide en sortie de vanne n'est pas trop faible, avec une valeur de 104 °C. Ceci permet de limiter l'apport énergétique nécessaire dans l'échangeur d'entrée du flash 1, qui ne consomme ici que 1.57 MW. De plus, c'est environ un tiers de l'énergie disponible dans le flux de méthanol vapeur qui est utilisée pour chauffer l'entrée du réacteur, avec une puissance partagée de 1.62 MW, pour une puissance ensuite libérée de 3.39 MW dans le condenseur. Dans le cas de base, la puissance échangée entre le débit d'entrée et celui de méthanol vapeur est légèrement plus faible, avec 1.37 MW pour le premier étage. On libère alors 3.78 MW dans le condenseur, à cause de la quantité de méthanol  $y$  circulant, à savoir 15.8 t/h. Le procédé à un étage ne fait passer dans ce condenseur que 13.26 t/h de méthanol, limitant légèrement la libération d'énergie.

On note une légère différence quant à la teneur en ester prévue par l'optimisation ( $w_E = 99.03$  %w/w) et celle obtenue ici ( $w_E = 98.83$  %w/w) alors que les conditions sont identiques. Cette différence est due aux valeurs arrondies des températures et ratios molaires utilisées par rapport à celles obtenues par l'optimisation. Une analyse de sensibilité disponible en annexe G montre effectivement des variations de la teneur massique en ester dans le mélange de 1 à 0.1 % à haute température et haute pression pour des variations de 10 % de la température.

La conversion en glycérol lié est plus élevée dans le cas d'un réacteur unique optimisé, avec une teneur finale en glycérol total de 0.41 %w/w dans le cas de base et 0.34 %w/w dans le procédé à un seul étage. Cela correspond à une conversion en glycérol lié de  $X_{G,lié} = 99.3$  % pour le cas à un étage optimisé présenté ici. Le cas de référence présente une conversion de  $X_{G,lié} = 98.8$  %. En revanche les espèces les plus présentes dans le mélange final sont différentes. En effet, la teneur la plus élevée dans le cas de base est celle en triglycérides, là où dans le cas optimisé c'est la teneur en monoglycérides qui est la plus élevée. La teneur plus élevée en monoglycérides est due à l'absence de séparation intermédiaire, qui en permet une meilleure conversion. La teneur plus faible en triglycérides est liée à l'augmentation de la température qui accélère la première réaction. La teneur en méthanol dépend uniquement de la séparation sous vide qui n'est pas modifiée. Sa valeur n'est donc pas modifiée, tout comme la teneur en glycérol libre.

La mise en place d'un réacteur unique présentant un ratio méthanol/huile d'entrée de 17.7 permet donc d'améliorer la pureté de l'ester produit tout en diminuant les coûts d'exploitation.

#### 4.1.2 Optimisation du procédé à deux étages de réaction-séparation

On se place désormais dans le cas d'un procédé similaire à celui du cas de base, composé de deux étages de réaction-séparation. On optimise toujours les fonctions  $f_1$  et  $f_2$ , avec pour paramètres ajustables le ratio molaire d'entrée et les températures des deux réacteurs.

La front de Pareto obtenu dans ce cas par l'optimisation ainsi que son interpolation sont présentés en figure 6.32. Le tableau 6.8 présente les valeurs numériques des points de l'optimisation.

À nouveau, l'augmentation du ratio molaire et de la température permettent d'obtenir une meilleure pureté de l'ester, au prix d'une plus grande consommation d'énergie. Le quatrième cas présenté dans le tableau 6.8, où  $M=18.7$ ,  $T_1=200$  °C et  $T_2=192$  °C semble conduire à des performances supérieures à celles du procédé de base avec une meilleure production d'ester, obtenu à une pureté de  $w_E = 99.22$  %w/w, et une énergie consommée de 10.71 MW, moins

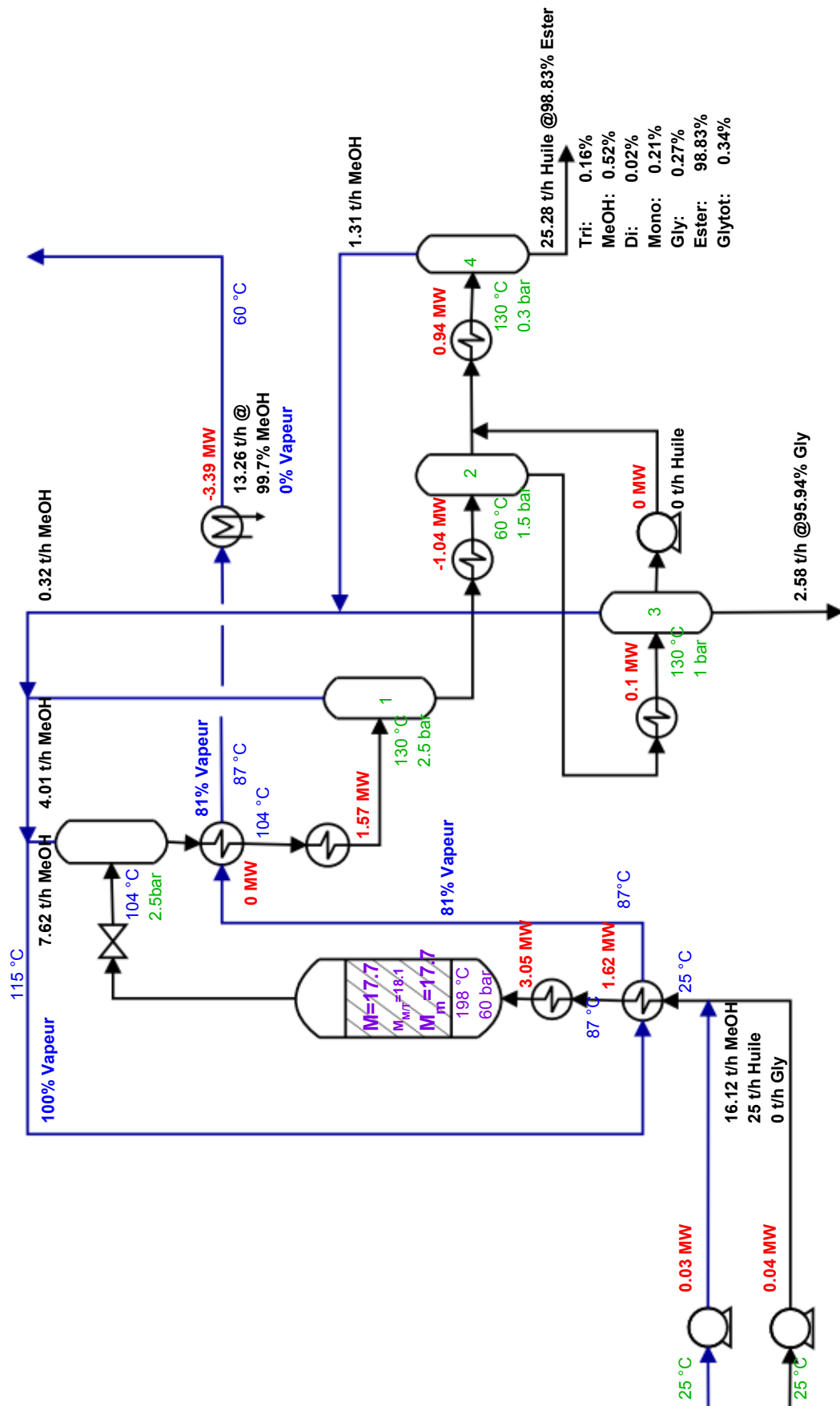


Figure 6.31 – PFD du procédé à un étage de réaction séparation optimisé.

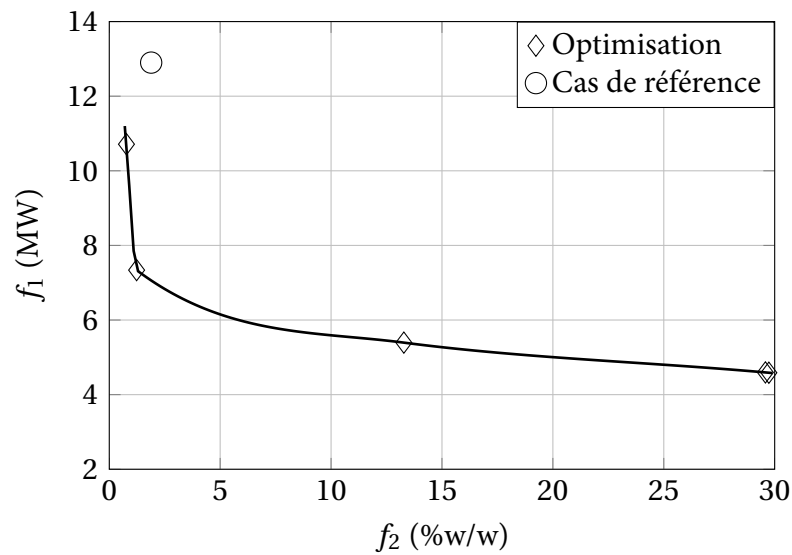


Figure 6.32 – Front de Pareto de l'optimisation sur deux étages de réaction-séparation.

Tableau 6.8 – Valeur numérique des fonctions objectifs  $f_1$  et  $f_2$  ainsi que des paramètres  $T$  et  $M$  pour l'optimisation sur deux étages de réaction-séparation. Cas de base sur la dernière ligne.

$f_1$	$f_2$	$M$	$T_1$ (K)	$T_2$ (K)
5.39	13.28	3.8	197	165
4.59	29.58	3.5	160	164
7.34	1.23	12.8	200	173
10.71	0.78	18.7	200	192
4.58	29.73	3.5	160	164
12.9	1.89	21.9	185	-

importante. On trouve en figure 6.33 et 6.34 les résultats de simulation correspondant à ce cas.

Lorsque l'on compare les résultats au cas de base, la production d'ester et la consommation énergétique sont améliorées. Tout comme dans le cas à un seul étage la consommation énergétique est réduite principalement grâce à l'utilisation d'un ratio moins élevé en méthanol. La pureté plus importante provient quand à elle de la température plus élevée de la réaction. On observe dans ce cas une conversion en glycérol lié de  $X_{G,lié} = 99.7\%$ , plus élevée que pour le cas de base.

#### 4.1.3 Optimisation du procédé à trois étages de réaction-séparation

On augmente le nombre d'étages à une valeur de trois. On trace en figure 6.35 le front de Pareto obtenu pour l'optimisation des trois étages. On regroupe dans le tableau 6.9 les valeurs numériques des fonctions objectifs et des paramètres optimisés des points apparaissant sur la figure 6.35.

La figure 6.35 montre que la mise en place de trois réacteurs séparateurs augmente grandement la quantité d'énergie à fournir dans le but d'obtenir un ester de qualité. En effet, une énergie de plus de 12 MW est requise afin d'obtenir un ester contenant moins de 1.3 %w/w d'impuretés. On arrive alors à des performances similaires à celles obtenues dans le cas de référence.

Plus le nombre d'étages augmente, plus les quantités d'énergie nécessaires pour fournir une même pureté en ester augmentent. Ceci est dû au fait qu'une grande partie de l'énergie à fournir au procédé s'effectue en entrée de chacun des réacteurs. Le mélange doit être réchauffé à chaque

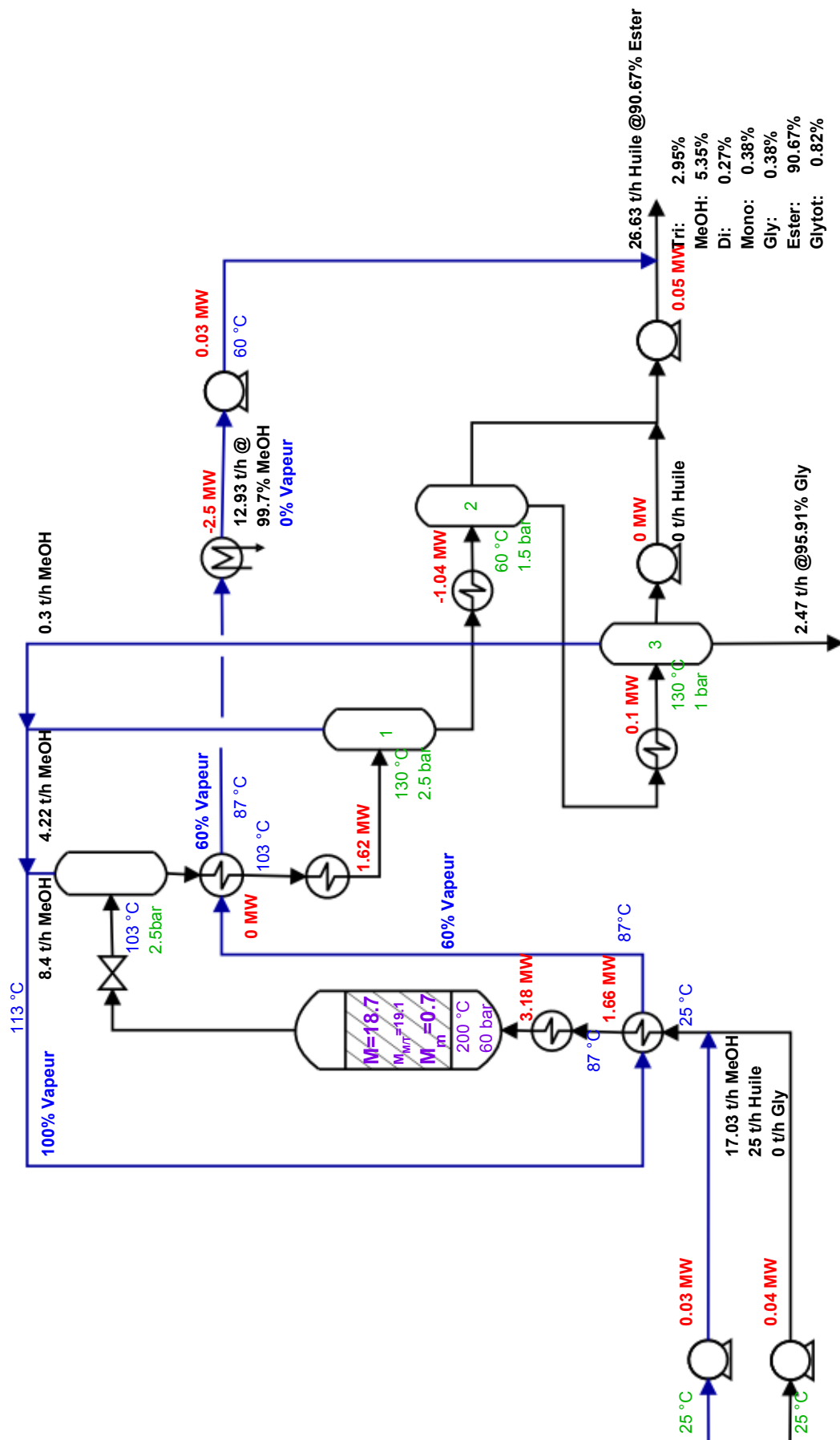


Figure 6.33 – PFD du premier étage de l'unité de production de biodiesel à deux étages optimisée.

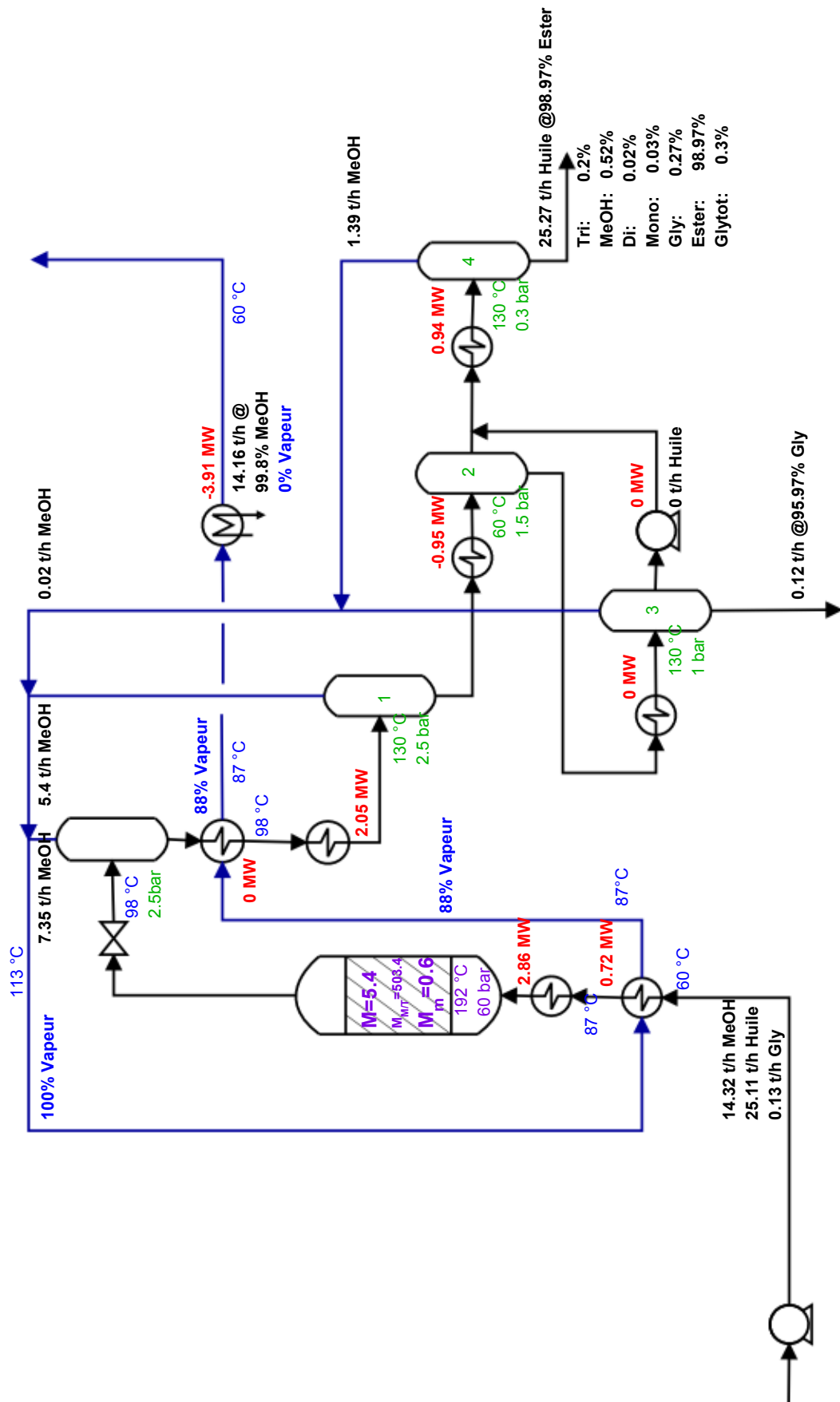


Figure 6.34 – PFD du deuxième étage de l'unité de production de biodiesel à deux étages optimisée.

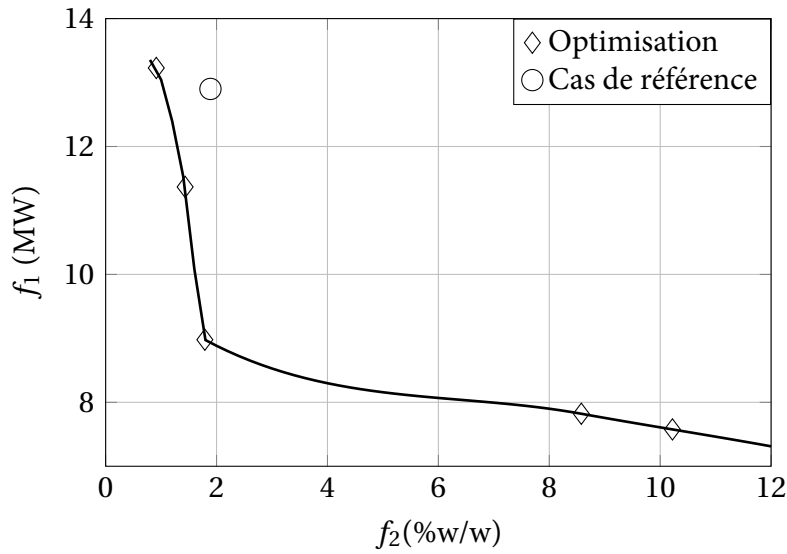


Figure 6.35 – Front de Pareto de l'optimisation sur trois étages de réaction-séparation.

Tableau 6.9 – Valeur numérique des fonctions objectives  $f_1$  et  $f_2$  ainsi que des paramètres  $T$  et  $M$  pour l'optimisation sur trois étages de réaction-séparation. Cas de base sur la dernière ligne.

$f_1$	$f_2$	$M$	$T_1$ (K)	$T_2$ (K)	$T_3$ (K)
7.57	10.22	7.7	167	161	165
7.82	8.58	7.7	167	161	175
11.37	1.43	12.2	182	180	198
8.98	1.79	11.0	176	184	195
13.23	0.91	15.7	194	196	198
12.9	1.89	21.9	185	-	-

étage, consommant de l'énergie. La réduction de la quantité de méthanol introduite va diminuer cette énergie, tout en diminuant la perte de température introduite par la vanne située après le réacteur. Cependant cette diminution ne contrebalance pas le nombre croissant d'échangeurs lié à l'augmentation du nombre d'étages. Les cas impliquant quatre étages ou plus ne seront donc pas étudiés.

#### 4.2 Mise en place du recyclage de méthanol sur les cas optimisés

On a déduit les paramètres optimaux permettant, pour différents nombres d'étages, d'obtenir une teneur en ester élevée dans le produit final ainsi qu'une diminution de la consommation énergétique des échangeurs servant au chauffage du mélange réactionnel. On procède ici à la mise en place de la boucle de recyclage sur ces configurations optimales afin d'en observer l'influence. On fixe la température dans la boucle de recyclage à 60 °C.

Une pompe est rajoutée afin de comprimer le méthanol séparé à 60 bars. La mise en place de la boucle de recyclage va permettre de diminuer le ratio méthanol/huile global en entrée de procédé, le méthanol permettant le ratio élevé en entrée du premier réacteur provenant alors principalement de la boucle de recyclage. Les figures représentant les différents cas incluant la boucle de recyclage, similaires aux figures 6.31, 6.33 et 6.34 sont disponibles en annexe F.



#### 4.2.1 Procédé optimisé à un étage avec recyclage du méthanol

Dans ce premier cas on se place dans les conditions optimales de production pour un réacteur unique. Ainsi on impose au réacteur  $M = 17.7$  et  $T = 198$  °C. La figure F.1, présentant les résultats, est disponibles en annexe F.

Les différences entre les deux cas, avec ou sans boucle de recyclage, sont minimales. La pompe de compression du méthanol nécessite une puissance de 30 kW pour permettre à la boucle de recyclage d'atteindre les 60 bars. Le condenseur du courant de méthanol libère légèrement plus d'énergie lors de la mise en place du recyclage. En effet, il y a une condensation moins importante de ce méthanol dans l'échangeur à l'entrée du réacteur puisque le courant est déjà réchauffé en partie par le méthanol injecté à 60 °C depuis la boucle de recyclage.

Le débit de méthanol frais est grandement réduit lors de la mise en place du recyclage, avec un débit de 2.94 t/h de méthanol frais entrant dans l'installation, contre les 16.12 t/h dans le cas de l'optimisation sans recyclage, diminuant le ratio molaire d'entrée du procédé de  $M = 17.7$  à  $M = 3.23$ . Les teneurs en espèces dans le produit final sont identiques, tout comme celles dans le glycérol produit. Les débits de production sont également similaires. Le recyclage ne perturbe donc pas l'optimum trouvé, ce qui aurait pu être le cas si trop de produits de réaction étaient entraînés avec le méthanol lors du recyclage et se retrouvaient injectés en entrée de réacteur. La boucle de recyclage entraîne avec elle seulement 0.05 t/h de glycérol, ce qui n'affecte pas les équilibres dans les réacteurs et l'ester en sortie du réacteur.

#### 4.2.2 Procédé optimisé à deux étages avec recyclage du méthanol

La boucle de recyclage en méthanol est ici appliquée aux deux réacteurs optimisés des figures 6.33 et 6.34. Les conditions opératoires sont donc deux réacteurs de volume égal,  $M_1 = 18.7$ ,  $M_2 = 5.4$ ,  $T_1 = 200$  °C et  $T_2 = 192$  °C. On trouvera les résultats sous la forme des figures F.2 et F.3 en annexe F.

Les résultats diffèrent à nouveau très peu entre la simulation avec et sans boucle de recyclage. Cette dernière permet de réduire la quantité de méthanol frais introduit dans le procédé. Elle est de 17.03 t/h sans recyclage et de 2.94 t/h lors de la mise en place de la boucle de recyclage, réduisant le ratio molaire méthanol/huile en entrée du procédé de  $M = 18.7$  à  $M = 3.23$ . On retrouve en fait la même valeur que dans le cas où l'on ne considère qu'un seul étage, les conversions étant sensiblement égales. D'un point de vue énergétique, l'introduction du recyclage provoque une élévation de la température du mélange avant les échangeurs conduisant au premier réacteur, de part la température du méthanol dans la boucle, fixée à 60 °C. Ainsi le condenseur de méthanol du premier étage libère 2.88 MW contre 2.5 MW dans le cas où la boucle de recyclage n'est pas active.

L'introduction de la boucle de recyclage n'a donc pas d'influence sur les résultats obtenus par l'optimisation. Pour cette raison on ne procède pas aux calculs sur le procédé à trois étages. La pureté du méthanol réintroduit permet de ne pas modifier les équilibres en place dans les réacteurs, ce qui pourrait avoir pour conséquence une chute, ou une hausse, des teneurs en ester en sortie de réacteur. L'impact énergétique introduit par la pompe de compression du méthanol est négligeable, la plus grosse partie du bilan énergétique lié au recyclage venant de la condensation du débit de méthanol qui doit être réintroduit.

## 5 Analyse des limites du modèle

Un modèle n'est jamais complètement fiable, et une marge d'erreur est présente. Nous allons ici donner les limitations constatées du modèle, en terme de bornes des paramètres et des limites

en terme de calculs.

La modélisation du procédé est basée sur les valeurs des constantes cinétiques déterminées à l'aide des expériences menées sur le pilote du LRGP. Ainsi, une élévation ou diminution trop importante de la température des réacteurs risque de ne pas être décrite correctement. Les cas optimisés ont généralement atteint la borne supérieure de la température que l'on s'était fixé. Une élévation de température va effectivement favoriser la conversion des espèces, mais on se doit de garder en mémoire que les constantes d'équilibres ont été déterminées sans prendre en compte leur dépendance à la température. L'équilibre thermodynamique n'a pas été atteint au cours des simulations effectuées ici, mais la constante d'équilibre reste quand même influente sur la conversion en sortie des réacteurs. De plus, une élévation trop importante de la température risque d'entraîner une élévation de la production des éthers, que l'on souhaite éviter. Leurs réactions de formation n'ont pas été prises en compte dans le modèle, mais la littérature a montré que jusqu'à 220 °C (mais dans des conditions d'expériences différentes) ces espèces produites par les réactions parasites ne dépassent pas des teneurs de 0.5 %w/w dans le glycérol produit. Une diminution de la température risque d'entraîner une démixtion du système, conduisant à un système triphasique liquide-liquide-solide non simulé ici. Ainsi, bien que la baisse de la température du réacteur puisse sembler énergétiquement intéressante, la conversion en sortie peut s'affaïsser encore plus brutalement que ne le prédirait le modèle, de part la complexité du système. L'analyse de la sensibilité du modèle à la température, effectuée en annexe G montre une forte influence de cette dernière sur les résultats, principalement à basse température.

Une autre variable importante ici est le ratio molaire d'entrée des réacteurs. Ce dernier n'influence pas autant les résultats du modèle que la température, entraînant des variations beaucoup plus faibles des conversions et du rendement, comme montré en annexe G. Cependant, d'un point de vue pratique, la baisse trop importante du ratio molaire risque de placer le système dans un domaine biphasique comme le montre les diagrammes ternaires obtenus par modélisation. Une élévation trop importante du ratio molaire peut conduire à une diffusion trop lente des triglycérides dans le modèle, limitant la réaction. Cette limitation est liée à la méthode de détermination du coefficient de diffusion moléculaire, dont le ratio  $D_{i,m}\mu_m/T$  n'est probablement pas réellement constant sur toute la gamme des ratios molaire de part la forte variation de la viscosité. Cependant le modèle n'est pas particulièrement sensible à une variation du coefficient de diffusion de la trioléine comme le montrent les résultats de l'annexe G.

Enfin il faut faire état de la difficulté du modèle thermodynamique développé à simuler les équilibres des flashes lors de la présence importante de trioléine. Cette espèce tend à être placée dans une phase seule, ou en présence du glycérol. Ceci peut entraîner des erreurs dans les teneurs en glycérol entre les étages réactionnels, avec des valeurs calculées plus élevées que celles qui seraient observées sur une unité réelle. La sortie du procédé en revanche reste correcte de par la faible présence de la trioléine, qui a été convertie.

## 6 Conclusions

Au cours de ce chapitre, l'étude de l'impact de l'étagement sur la réaction de transestérification de la trioléine par le méthanol dans un réacteur à lit fixe, sur un catalyseur à base d'oxydes de zinc et d'aluminium a été réalisée. Bien que prometteuse dans le principe, la mise en œuvre industrielle de l'étagement afin de limiter la dépense en méthanol du procédé ne semble pas possible. En effet, la taille globale des installations et la productivité requise limitent le temps de passage à des valeurs élevées. Le but de réduction des coûts liés à la séparation du méthanol du mélange réactionnel conduisent à une volonté de diminution du ratio molaire entre méthanol et huile, généralement élevé afin d'assurer des conversions en trioléine et glycérol lié tout comme un

rendement en ester convenables. À ratio molaire faible, l'étagement en trioléine est envisageable et il a été montré qu'il pouvait être bénéfique pour le rendement de la réaction. Cependant, ces résultats positifs ne sont atteignables qu'à faible nombre de Damköhler et donc à faible temps de passage. La diminution du ratio molaire entraîne une chute du débit global dans les réacteurs, conduisant à une augmentation du temps de passage. L'étagement de la trioléine sur une série de deux réacteurs dans les conditions de production industrielles ne permet donc pas l'amélioration des performances du procédé. La mise en place d'un étagement progressif sur une série de nombreux réacteurs ou sur un réacteur membranaire adapté et perméable à la trioléine seule pourrait éventuellement permettre une amélioration de la productivité.

Une étude de l'impact énergétique du nombre d'étages de réaction-séparation du procédé a été effectuée, ainsi qu'une optimisation du procédé pour différents nombres d'étages de réaction-séparation. On a montré qu'au delà d'une certaine valeur du ratio molaire d'entrée, la productivité du procédé diminuait, de par la valeur trop faible du temps de passage. Ainsi, il est possible de diminuer grandement l'excès de méthanol tout en conservant la pureté en ester, réduisant alors la consommation énergétique. Les optimisations ont conduit à des configurations optimales permettant d'améliorer la pureté en ester en sortie de procédé tout en réduisant les coûts, dans le cas d'un ou deux étages. Ces fonctionnements optimaux sont obtenus en diminuant le ratio molaire d'entrée du premier réacteur mais en augmentant les températures des réacteurs. Le tableau 6.10 présente les valeurs des ratios molaires et températures de réacteurs, les teneurs en ester en sortie de procédé et l'énergie nécessaire aux échangeurs pour le cas de référence et les cas optimisés retenus.

**Tableau 6.10** – Valeurs des températures et ratios molaires d'entrée de premier réacteur du cas de référence et des cas optimisés du procédé.

Cas	$T_1$ (°C)	$M_1$	$T_2$ (°C)	$M_2$	$w_E$ (%w/w)	$\mathcal{Q}_{ech}$ (MW)
Référence	185	21.9	180	6.7	98.11	12.9
1 étage optimisé	198	17.7	-	-	98.83	5.66
2 étages optimisés	200	18.7	192	5.4	98.97	10.71

Les fronts de Pareto entre pureté de l'ester et énergie consommée nous permettent de délimiter les zones non atteignables. Ainsi on connaît le minimum d'énergie utilisable afin de produire un ester d'une pureté donnée pour un nombre d'étage donné.

On a vu que dans le cas de la transestérification de la trioléine, sur le catalyseur considéré, c'est la diffusion de la trioléine qui limite en grande partie la productivité de l'unité. Le développement d'un catalyseur au pore plus larges, permettant une meilleure circulation des glycérides pourrait probablement améliorer la diffusion de la trioléine, améliorant l'efficacité du catalyseur quant à la première réaction. La limitation passerait alors à une limitation cinétique causée par la première réaction. Une autre solution serait l'utilisation d'un catalyseur plus fin, mais au risque de provoquer une augmentation de la perte de charge. À titre d'exemple, un catalyseur de 1 mm de diamètre, utilisé dans les mêmes conditions que le procédé de référence des figures 6.20 et 6.21 entraîne des pertes de charge de 2.1 bar par réacteur. La masse de catalyseur du second réacteur peut cependant être réduite de 75 % dans ce cas tout en conservant les conversions.



---

# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

## 1 Résumé des résultats obtenus

Le travail réalisé au cours de cette thèse et présenté dans ce manuscrit a permis d'obtenir un certain nombre de résultats intéressants. Les conditions nécessaires à un système pour pouvoir être amélioré en terme de conversion et rendement dans le cas d'une réaction réversible simple lors de l'étagement de l'un des réactifs entre deux réacteurs ont été déterminées. L'étagement de la trioléine et du méthanol ont été étudiés afin de vérifier si la réaction de transestérification de la trioléine par le méthanol en catalyse hétérogène pouvait en bénéficier. L'étude expérimentale réalisée sur le pilote développé au LRGP a permis de déterminer une cinétique de réaction adaptée au cas d'étude de la transestérification de la trioléine par le méthanol en catalyse hétérogène sur un catalyseur composé d'aluminate de zinc, mais aussi d'obtenir des coefficients de diffusion des espèces dans le mélange réactionnel. Ces déterminations expérimentales ont permis de déduire les étapes limitantes du procédé. Le procédé dans son ensemble a été de plus optimisé afin de réduire le ratio molaire méthanol/huile nécessaire à l'obtention d'un rendement en ester satisfaisant et de diminuer les coûts opératoires liés au recyclage du méthanol.

L'étude du cas d'une réaction réversible entre deux réactifs conduisant à deux produits et soumis à l'étagement en l'un de ses réactifs a montré que la conversion en l'autre réactif pouvait effectivement être améliorée. Ainsi ce système doit répondre à différents critères, résumés dans le tableau 2.5 :

**Tableau 2.5** – Influence (positive : +, négative : -) de la valeur des différents paramètres sur la possibilité d'apparition d'un optimum différent de  $\alpha = 1$  en conversion de l'espèce A par étagement de l'espèce B.

Paramètre	Da	$K_{eq}$	R	M	$C_{A0}$	$\Delta v$
Valeur élevée	-	+	+	+	+	-
Valeur faible	+	-	-	-	-	+

Un système possédant un nombre de Damköhler faible, une constante d'équilibre relativement élevée, des ratios molaire et volumique entre espèce étagée et non étagée élevés, une concentration de l'espèce non étagée élevée ainsi que des coefficients stœchiométriques plus élevés pour les réactifs que pour les produits sera plus facilement amené à répondre favorablement en terme d'apparition d'un optimum en conversion, différent du cas trivial où  $\alpha = 1$ , lors de l'étagement d'une espèce. De plus, l'optimum potentiel obtenu sera plus prononcé si l'espèce étagée possède un coefficient stœchiométrique moins élevé que celle non étagée. En fonction des paramètres considérés, des gains en conversion de 10 % peuvent être

atteints. Cependant, l'étagement étant limité à de faibles valeurs du nombre de Damköhler, les conversions globales restent faibles. Cette technique permet de modifier les temps de passage, les concentrations, les cinétiques et les quotients de réaction des deux étages, de façon à maximiser l'efficacité globale du système de deux réacteurs.

Le système de la transestérification de la trioléine par le méthanol en catalyse hétérogène sur un catalyseur à base d'aluminate de zinc a été étudié. Les lois de vitesse les plus appropriées, validées à l'aide d'un modèle pseudo-homogène à partir de résultats expérimentaux obtenus en régime chimique et permanent, sont, pour les trois réactions respectives :

$$r_1 = k_1^0 \exp\left(\frac{-Ea_1}{RT}\right) \left[ C_T C_{MeOH} - \frac{1}{K_{eq,1}} C_D C_E \right]$$

$$r_2 = k_2^0 \exp\left(\frac{-Ea_2}{RT}\right) \left[ C_D C_{MeOH} - \frac{1}{K_{eq,2}} C_M C_E \right]$$

$$r_3 = k_3^0 \exp\left(\frac{-Ea_3}{RT}\right) \left[ C_M C_{MeOH} - \frac{1}{K_{eq,3}} C_G C_E \right]$$

avec les constantes cinétiques du tableau 5.10 :

**Tableau 5.10** – Valeur des constantes cinétiques, et d'équilibre thermodynamique pour l'équation 5.13 sans adsorption, activité égale à la concentration.  $k_i$  en  $m^6 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} \cdot kg_{catal}^{-1}$ ,  $Ea_i$  en  $kJ \cdot mol^{-1}$ .

	Réaction 1	Réaction 2	Réaction 3
$k_i^0$	$2.63 \times 10^{-3}$	$3.02 \times 10^{-5}$	$1.55 \times 10^{-7}$
$Ea_i$	58.679	36.498	18.104
$K_{eq,i}$	29.5	35.8	39.7

Le domaine d'étude s'étendait pour les ratios molaires de  $M = 5$  à  $M = 27.63$ , de  $T = 140$  °C à  $T = 200$  °C pour la température et de  $\tau_g = 740$  s à  $\tau_g = 2640$  s pour le temps de passage. La pression était de 50 bars.

La prise en compte des concentrations, considérant donc un système idéal, s'est dans ce cas avérée plus efficace que l'utilisation d'activités calculées à l'aide de la méthode UNIFAC-LLE. La première réaction est très limitante d'un point de vue cinétique, avec une constante de vitesse inférieure à celles des réactions deux et trois sur tout le domaine de température étudié. C'est également la première réaction qui limite le plus le système d'un point de vue thermodynamique avec la constante d'équilibre la plus faible.

Les coefficients de diffusion des espèces dans le mélange réactionnel, pour le catalyseur utilisé dans les expériences ont été obtenus à l'aide d'un modèle hétérogène de réacteur par optimisation sur les profils de compositions de la phase huile pour des expériences en régime transitoire sur un diamètre de catalyseur faible ainsi qu'en régime diffusionnel et permanent sur un diamètre de catalyseur plus élevé. Pour cette optimisation, le paramètre  $\frac{D_{i,m}\mu_m}{T}$  gardait une valeur constante, hypothèse de base des corrélations comme celle de Wilke et Chang. Cette valeur est donnée dans le tableau 5.18

**Tableau 5.18** – Valeurs des paramètres  $D_{i,m}\mu_m/T$  pour les différentes espèces après optimisation sur les résultats expérimentaux.

Espèce $i$	T	MeOH	D	M	G	E
$\frac{D_{i,m}\mu_m}{T} \times 10^{12}$	0.083	8.233	1.879	7.428	4.667	4.359

La trioléine possède le paramètre le plus faible de toutes les espèces. Les glycérides voient leur coefficients de diffusion augmenter progressivement quand leur taille diminue. La diffusion de la trioléine dans le catalyseur pose donc elle aussi problème. Des valeurs des coefficients de diffusion moléculaire, en  $m^2.s^{-1}$ , pour des compositions typiques du mélange sont données à titre d'exemple dans le tableau 5.22.

**Tableau 5.22** – Valeurs optimisées de coefficients de diffusion moléculaires pour différentes températures et compositions.

Espèce $i$	T	MeOH	D	M	G	E
$z_i$	0.05	0.8	0.05	0.025	0.025	0.05
$10^9 D_m(160^\circ\text{C})$	0.20	20.25	4.62	18.27	11.48	10.73
$10^9 D_m(200^\circ\text{C})$	0.33	32.96	7.52	29.74	18.68	17.45
$z_i$	0.01	0.9	0.005	0.005	0.055	0.025
$10^9 D_m(160^\circ\text{C})$	0.24	23.76	5.42	21.44	13.47	12.58
$10^9 D_m(200^\circ\text{C})$	0.37	37.17	8.48	33.54	21.07	19.68

Le transfert externe s'est avéré être négligeable d'après la modélisation. Cependant, la vérification expérimentale nécessitant un découplage des paramètres, n'a pas été effectuée au cours de ce travail.

La prise en considération de ces résultats expérimentaux a permis de déterminer que l'étagement de la trioléine pourrait être bénéfique au système de transestérification dans le cas de faibles temps de passage. Cependant, ces conditions conduisent à une conversion faible comme l'étude préliminaire le laissait penser, et ne sont donc pas transposables d'un point de vue industriel. Le procédé peut en revanche, en conservant sa structure actuelle, être optimisé afin de diminuer la puissance requise par les échangeurs de 17% tout en conservant une pureté d'ester en sortie de plus de 98% en masse en diminuant le ratio molaire d'entrée du premier réacteur de 15 %. Il est également possible de conserver la pureté de l'ester au dessus des 98% en masse en supprimant la séparation du glycérol entre les deux réacteurs tout en abaissant le ratio molaire d'entrée de 20%. Le gain d'énergie sur les échangeurs est alors de 57%. Le tableau 6.10 résume les résultats du cas de référence de l'unité type de transestérification hétérogène industrielle ainsi que les deux cas optimisés retenus à un et deux étages.

**Tableau 6.10** – Valeurs des températures et ratios molaires d'entrée de premier réacteur du cas de référence et des cas optimisés du procédé.

Cas	$T_1$ (°C)	$M_1$	$T_2$ (°C)	$M_2$	$w_E$ (%w/w)	$\mathcal{Q}_{ech}$ (MW)
Référence	185	21.9	180	6.7	98.11	12.9
1 étage optimisé	198	17.7	-	-	98.83	5.66
2 étages optimisés	200	18.7	192	5.4	98.97	10.71

## 2 Conclusions

L'étagement en réactifs peut être avantageux dans certains cas. On peut ainsi imaginer des réactions où l'addition en trop large excès d'un des réactifs entraînerait des risques de toxicité ou d'explosion trop important. La mise en place d'un système étagé sur ces réactions (en supposant qu'elles réunissent les conditions nécessaires à l'obtention d'un optimum), pourrait en améliorer la conversion sans entraîner de risque lié à une trop forte concentration dans le premier réacteur. La méthodologie de l'étagement peut être appliquée à un ensemble de réactions réversibles

successives qui se résument en une seule réaction réversible globale. On peut penser que ces conclusions sont également valables dans le cas d'une série de plus de deux réacteurs, voire même pour un réacteur membranaire, mais cela reste à vérifier.

Bien qu'attractif dans certains cas, l'étagement en réactifs sur une série de deux réacteurs n'est pas applicable à la transestérification de la trioléine par catalyse hétérogène en l'état car la conversion en glycérides doit être suffisamment importante. Les limitations observées du système, à savoir une diffusion difficile des triglycérides dans le catalyseur ainsi qu'une réaction lente de conversion de ces triglycérides, ne vont pas à l'encontre du principe d'étagement, et favorisent même l'apparition d'un optimum lors de l'étagement de la trioléine. La configuration d'étagement de la trioléine dans une série de deux réacteurs catalytiques déplace la réaction réversible vers la conversion de l'ester lors de l'utilisation de temps de passage faibles. Les conversions doivent être très basses pour que l'étagement en trioléine fonctionne, et une modification en profondeur du procédé de transestérification serait nécessaire pour espérer tirer profit d'un éventuel étagement.

Les résultats expérimentaux ont permis d'observer une limitation de la réaction de transestérification liée au comportement physico-chimique des triglycérides. Leur vitesse de consommation ainsi que leur diffusion au sein du catalyseur sont les plus lentes du système. L'ajout en excès du méthanol permet de jouer sur la cinétique de réaction et de l'accélérer tout en en déplaçant la réaction vers la conversion des glycérides. Les deux autres réactions bénéficient alors à double titre de cet ajout de méthanol, en voyant leurs vitesses augmenter de par la présence de l'alcool, mais aussi de par la formation plus rapide de di et monoglycérides. Les réactions de conversion de di et monoglycérides possèdent des valeurs de constante de vitesse relativement proches, la deuxième restant tout de même plus rapide.

L'absence de points chauds dans le réacteur expérimental a permis de pouvoir étudier uniquement la cinétique catalytique, sans influence d'une cinétique thermique généralement présente dans un réacteur industriel. La cinétique thermique a tendance à favoriser les première et deuxième réactions, la troisième n'étant presque pas active sans présence de catalyseur. Il serait avantageux de tirer profit de cette cinétique thermique, non limitée par la diffusion, dans le but de convertir les triglycérides.

La limitation par la diffusion des triglycérides est liée à leur taille importante, malgré l'usage d'un catalyseur macroporeux (avec des pores de l'ordre de 9-10 nm). Un des moyens d'outrepasser la limitation diffusionnelle dans le solide est l'utilisation d'un catalyseur possédant des pores encore plus larges, ce qui s'avère difficile. La réduction de la taille du grain permettrait également la diminution des limitations et donc la réduction du volume de réacteur. Cependant ceci a pour effet une augmentation des pertes de charge.

### 3 Perspectives

D'un point de vue de l'étude générale de l'étagement de réactifs, une étude plus poussée sur un nombre de  $n$  réacteurs (et donc par extrapolation sur un réacteur membranaire) pourrait être intéressante. Les conclusions déduites du cas de deux réacteurs doivent toujours pouvoir s'appliquer, mais la détermination de la conversion obtenue en fonction d'un profil de distribution à  $n$  étages serait particulièrement pratique et intéressante à obtenir.

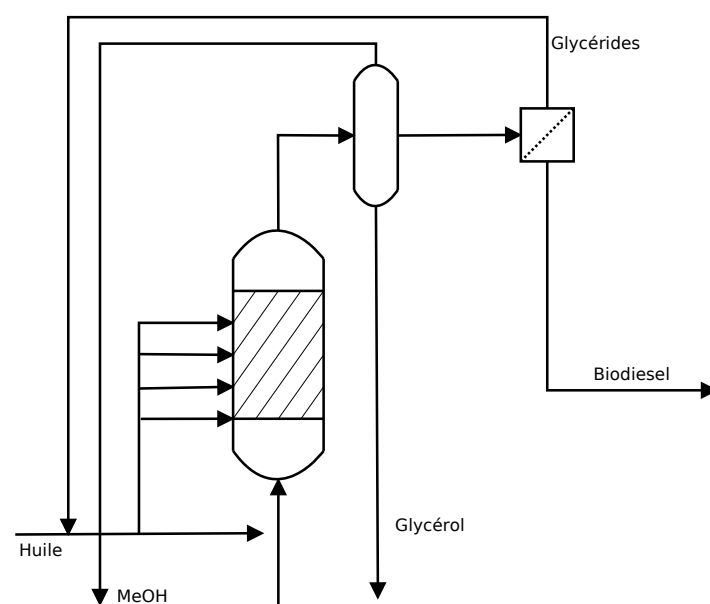
La réaction de transestérification de la trioléine par le méthanol sur le catalyseur à base d'aluminate de zinc doit encore être étudiée, particulièrement d'un point de vue de l'évaluation des limitations au transfert externe de matière entre le catalyseur et la phase liquide. Elles ont semblé dans ce travail ne pas avoir d'influence. La cellule de visualisation installée sur le pilote développé au laboratoire devait permettre de mieux contrôler la nature mono ou biphasique



du mélange dans les conditions de température et de pression des expériences. Cependant, une cellule de verre comme celle utilisée n'a pas résisté une première fois au test de pression, et l'expérience n'a pas été retentée par la suite. Ceci permettrait d'établir les bornes inférieures du domaine monophasique, mais également d'observer le comportement du système d'un point de vue de la conversion et de la stabilité de la réponse si la réaction était effectuée en présence de deux phases liquides, en milieu triphasique liquide-liquide-solide.

L'utilisation de la boucle de recyclage du mélange réactionnel présente sur le pilote permettrait de pousser le système à son équilibre thermodynamique. On pourrait ainsi déterminer les constantes d'équilibre des réactions pour différentes températures en faisant varier les paramètres expérimentaux. Cela permettrait d'affiner le modèle cinétique en s'affranchissant de 3 paramètres, les constantes d'équilibre, lors de l'optimisation.

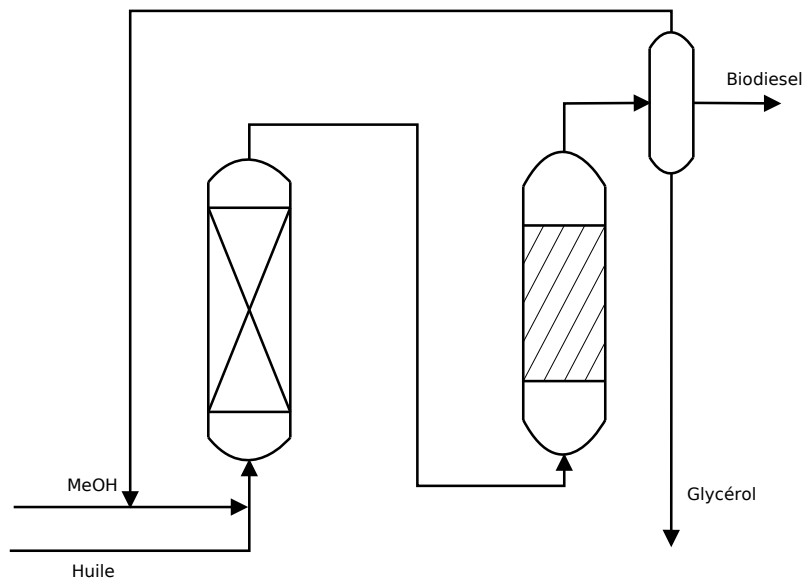
L'application de l'étagement en trioléine à la réaction de transestérification nécessiterait un remaniement total du procédé actuel, avec des temps de passage plus faibles, des volumes de réacteurs plus faibles et donc des débits de production également réduits. En mettant en place un système efficace de séparation des glycérides en sortie d'un réacteur à conversion modérée, comme par exemple les membranes évoquées pour la séparation inter-étage dans un brevet de 2010 [13], il est possible que l'étagement puis la séparation et le recyclage des espèces non converties en entrée de réacteur puissent conduire à des résultats satisfaisants avec des ratios méthanol/huile faibles en entrée de réacteur. La figure 7.1 propose un exemple de ce type de configuration.



**Figure 7.1** – Flow-sheet simplifié d'un procédé de transestérification utilisant l'étagement des triglycérides et la séparation des glycérides.

La cinétique thermique permet généralement d'obtenir des conversions convenables de tri et diglycérides, n'étant limitée que par la troisième réaction, inactive en l'absence de catalyseur [27, 72]. Bien que cette cinétique thermique n'ait pas été observée dans ce travail, son utilisation au niveau du procédé peut être imaginée. Ce cas est illustré en figure 7.2.

Un premier réacteur, sans catalyseur, servant à la conversion des tri et diglycérides, serait suivi d'un second, catalytique, servant à la conversion des monoglycérides. Le problème de diffusion



**Figure 7.2** – Flow-sheet simplifié d'un procédé de transestérification utilisant la conversion par voie thermique des triglycérides dans le premier réacteur.

des triglycérides dans le catalyseur n'est alors pas à considérer puisque leur conversion a lieu sans sa présence. Le glycérol n'a pas à être retiré entre les deux réacteurs, puisqu'il n'est pas formé en absence de catalyseur, de part l'inactivité de la troisième réaction. La troisième réaction est la moins limitée thermodynamiquement sur le catalyseur en raison de sa constante d'équilibre de 39.7, la plus élevée des trois réactions. L'un des inconvénients est la nécessité, pour activer la cinétique thermique, d'un ratio molaire méthanol/huile probablement relativement élevé. De plus le contrôle d'une telle réaction est difficile, rendant le design d'un réacteur et du procédé complexe.

Enfin l'utilisation d'un catalyseur plus fin, de l'ordre du millimètre, réduisant l'impact des limitations diffusionnelles, permettrait d'améliorer la conversion, de diminuer la taille des réacteurs et la masse de catalyseur.

# **Annexes**



---

---

## ANNEXE A

---

# COMPLÉMENTS À LA DÉMONSTRATION DE CONCEPT D'ÉTAGEMENT DE RÉACTIF

On trouvera dans cette annexe une simplification du cas thermo-réactif en réacteurs parfaitement agités de l'étagement pour des réactions présentant une constante d'équilibre égale à l'unité ou très élevée par rapport à l'unité. Le développement en réacteur piston des équations différentielles conduisant aux conversions en sortie des réacteurs étagés dans le cas d'une réaction équilibrée unique, similaire à celui mené en chapitre 2 sur les réacteurs RPAs, est également abordé ici. On rappelle la réaction considérée :



La réaction suit la loi cinétique suivante :

$$r = k_1 C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B} - k_{-1} C_C^{\nu_C} C_D^{\nu_D} \quad (2.26)$$

### Simplification du cas thermo-réactif de l'étagement en espèce B en réacteurs parfaitement agités

On considère ici les équations 2.47 et 2.53 obtenues en chapitre 2. Des simplifications sont effectuées pour déterminer les équations applicables aux cas où la réaction est irréversible, avec une constante d'équilibre largement supérieure à l'unité, et le cas où la constante d'équilibre est égale à l'unité.

Dans un premier temps c'est la simplification dans le cas d'une réaction irréversible qui est présentée. En reprenant le système 2.65 avec l'hypothèse supplémentaire de  $K_{eq} \gg 1$ , les termes multipliés par  $1/K_{eq}$  peuvent être négligés et on obtient :

$$\begin{cases} X_{A1}^{irr} = \frac{Da_1}{\alpha M} (1 - X_{A1}^{irr}) (\alpha M - X_{A1}^{irr}) \\ X_{A2}^{irr} (1 - X_{A1}^{irr}) (M - X_{A1}) = Da_2 [(1 - X_{A1}^{irr}) (1 - X_{A2}^{irr})] [M - (X_{A1}^{irr} + (1 - X_{A1}^{irr}) X_{A2}^{irr})] \end{cases} \quad (A.1)$$

La résolution de ce système conduit aux expressions suivantes, valable dans le cas d'une

réaction irréversible :

$$X_{A1}^{\text{irr}} = \frac{\frac{2M}{R} \frac{(1+\alpha R)^2}{1+R} + Da(\alpha M + 1) - \sqrt{\Delta_1^{\text{irr}}}}{2Da} \quad (\text{A.2})$$

et

$$X_{A2}^{\text{irr}} = \frac{\frac{2M}{R}(1+R) + Da(M+1-2X_{A1}) - \sqrt{\Delta_2^{\text{irr}}}}{2Da(1-X_{A1})} \quad (\text{A.3})$$

avec :

$$\Delta_1^{\text{irr}} = \left( \frac{2M}{R} \frac{(1+\alpha R)^2}{1+R} \right)^2 + Da^2(1-\alpha M)^2 + 2Da(1+\alpha M)$$

$$\Delta_2^{\text{irr}} = \left( Da(M+1-2X_{A1}) + \frac{2M}{R}(1+R) \right)^2 - 4(1-X_{A1})Da^2(M-X_{A1})$$

On peut noter que dans le cas où  $\alpha = 1$ , on retrouve avec l'équation A.2 la conversion en sortie d'un réacteur pour une réaction irréversible en fonction du ratio molaire d'entrée et du nombre de Damköhler du réacteur  $Da_1$  [77] :

$$X = \frac{1 + Da_1(M+1) - \sqrt{1 + Da_1^2(1-M)^2 + 2Da_1(1+M)}}{2Da_1} \quad (\text{A.4})$$

Le cas d'une constante d'équilibre égale à l'unité est maintenant traité afin d'obtenir les expressions des conversions  $X_{A1}^{-1}$  et  $X_{A2}^{-1}$  en sortie de réacteurs. Avec l'hypothèse  $K_{eq} = 1$ , le système 2.66 est simplifiable en :

$$\begin{cases} X_{A1}^{-1} \left[ Da(1+\alpha M) + \frac{2M}{R} \frac{(1+\alpha R)^2}{1+R} \right] + \alpha M Da = 0 \\ X_{A2}^{-1}(1-X_{A1}^{-1}) \left[ Da(M+1) + \frac{2M}{R}(1+R) \right] = Da \left( (1-X_{A1}^{-1})(M-X_{A1}^{-1}) - X_{A1}^{-1^2} \right) \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

d'où les expressions des conversions :

$$X_{A1}^{-1} = \frac{\alpha M Da}{\frac{2M}{R} \frac{(1+\alpha R)^2}{1+R} + Da_1(1+\alpha M)} \quad (\text{A.6})$$

et

$$X_{A2}^{-1} = \frac{Da(M(1-X_{A1}^{-1}) - X_{A1}^{-1})}{(1-X_{A1}^{-1}) \left( \frac{2M}{R}(1+R) + Da(M+1) \right)} \quad (\text{A.7})$$

Ces simplifications permettent de dériver deux expressions relativement simples pour les conversions en sortie de chaque réacteur.

On a ici obtenu les expressions pour les conversions de chaque réacteur, et donc la conversion globale, dans le cas d'une série de RPAs pour la réaction simplifiée  $A + B \rightleftharpoons C + D$  avec une cinétique aux ordres partiels égaux à un pour chaque espèce.

## Développement des équations différentielles conduisant à la conversion en espèce A dans le cas de l'étagement en espèce B sur une série de réacteurs pistons

### Mise en équation du problème dans le cas d'une série de deux réacteurs pistons avec étagement en B

La mise en équation du problème dans le cas thermo-réactif avec une série de réacteurs à écoulement piston se base sur un bilan en espèce A dans le réacteur R1 :

$$\frac{dF_{A1}}{dV_{R1}} = -r \quad (\text{A.8})$$

En en déduit à l'aide des équations 2.7 et 2.8 :

$$F_{A0} \frac{dX_{A1}}{dV_{R1}} = k_1 \left( \frac{[F_{A0}(1-X_{A1})]^{v_A} [F_{B0} - \frac{v_B}{v_A} F_{A0} X_{A1}]^{v_B}}{Q_{R1}^{v_A+v_B}} - k_{-1} \frac{[\frac{v_C}{v_A} F_{A0} X_{A1}]^{v_C} [\frac{v_D}{v_A} F_{A0} X_{A1}]^{v_D}}{Q_{R1}^{v_C+v_D}} \right) \quad (\text{A.9})$$

Par des calculs similaires à ceux développés pour l'obtention de l'équation 2.47 de conversion du premier réacteur en RPA, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{dX_{A1}}{d\tau_1} = & k_1 \left( \frac{C_{A0}}{1+\alpha R} \right)^{v_A+v_B-1} [(1-X_{A1})]^{v_A} \left[ \alpha M - \frac{v_B}{v_A} X_{A1} \right]^{v_B} \\ & - k_{-1} \left( \frac{C_{A0}}{1+\alpha R} \right)^{v_C+v_D-1} \left[ \frac{v_C}{v_A} X_{A1} \right]^{v_C} \left[ \frac{v_D}{v_A} X_{A1} \right]^{v_D} \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

La variable de l'équation différentielle est le temps de passage dans le premier réacteur  $\tau_1$ . Celui-ci dépend du paramètre d'étagement  $\alpha$  et on a donc avantage à effectuer un changement de variable et utiliser le temps de passage global  $\tau_g$  qui est fixe en utilisant l'équation 2.24. On obtient :

$$\frac{dX_{A1}}{d\tau_g} = \frac{Da_1^{(1)}}{(\alpha M)^{v_B} \tau_g} [1-X_{A1}]^{v_A} \left[ \alpha M - \frac{v_B}{v_A} X_{A1} \right]^{v_B} - \frac{Da_1^{(-1)}}{\tau_g} \left[ \frac{v_C}{v_A} X_{A1} \right]^{v_C} \left[ \frac{v_D}{v_A} X_{A1} \right]^{v_D} \quad (\text{A.11})$$

En intégrant cette équation différentielle du premier ordre on obtient donc la conversion en espèce A en sortie du premier réacteur.

Un raisonnement similaire conduit à l'équation différentielle permettant d'obtenir la conversion en sortie du deuxième réacteur. On effectue un bilan en espèce A sur le deuxième réacteur, et à l'aide des équations 2.12 on obtient l'équation différentielle suivante :

$$\begin{aligned} \frac{dX_{A2}}{d\tau_g} (1-X_{A1}) = & \frac{Da_2^{(1)}}{\tau_g} (1-X_{A1})(1-X_{A2})^{v_A} \left[ 1 - \frac{(1-X_{A1})X_{A2}}{v_A/v_B M - X_{A1}} \right]^{v_B} \\ & - \frac{Da_2^{(-1)}}{\tau_g} \left[ \frac{v_C}{v_A} (X_{A1} + (1-X_{A1})X_{A2}) \right]^{v_C} \left[ \frac{v_D}{v_A} (X_{A1} + (1-X_{A1})X_{A2}) \right]^{v_D} \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

La résolution de cette équation permet d'obtenir la conversion en sortie du deuxième réacteur  $X_{A2}$ . Encore une fois, la conversion globale en espèce A est donnée par l'équation 2.18.

On remarque que les deux équations différentielles A.11 et A.12 permettant d'obtenir les conversion  $X_{A1}$  et  $X_{A2}$  sont hautement non linéaires. Leurs résolutions analytique est donc

difficile, et ce même dans le cas le plus simple de coefficients stœchiométriques égaux à l'unité. La résolution numérique à l'aide d'un programme développé sur Matlab est en revanche possible. Le cas simplifié est maintenant abordé et les équations sont simplifiées en fonction.

### Simplification des équations avec cinétique en réacteurs pistons pour une réaction équilibrée d'ordre 2

Les équations A.11 et A.12 développées précédemment pour le cas général peuvent être adaptés au cas étudié. On rappelle que dans le cas de la simplification, les coefficients stœchiométriques (et par conséquent les ordres partiels) sont tous supposés égaux à l'unité :  $\nu = [1, 1, 1, 1]$ .

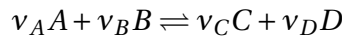
En introduisant ces valeurs de coefficients dans les équations A.11 et A.12 on déduit les équations différentielles suivantes :

$$\frac{dX_{A1}}{d\tau_g} = \frac{Da_1}{\alpha M \tau_g} \left[ (1 - X_{A1}) [\alpha M - X_{A1}] - \frac{1}{K_{eq}} X_{A1}^2 \right] \quad (A.13)$$

$$\frac{dX_{A2}}{d\tau_g} (1 - X_{A1})(M - X_{A1}) = \frac{Da_2}{\tau_g} \left[ [(1 - X_{A1})(1 - X_{A2})] [M - (X_{A1} + (1 - X_{A1})X_{A2})] - \frac{1}{K_{eq}} [(X_{A1} + (1 - X_{A1})X_{A2})]^2 \right] \quad (A.14)$$

Ces équations sont à résoudre à l'aide d'un logiciel de calcul. Matlab a été utilisé pour ces travaux. La résolution analytique est impossible dans ce cas, encore une fois à cause de la forte non linéarité des équations.

Les équations menant à l'obtention des conversions en sortie de chaque réacteurs ont été obtenues pour un modèle généraliste considérant une stœchiométrie élémentaire de type



et une cinétique  $r = k_1 C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B} - k_{-1} C_C^{\nu_C} C_D^{\nu_D}$  d'ordres partiels égaux aux coefficients stœchiométriques pour chaque espèce. Dans le cas d'une cascade de deux réacteurs parfaitement agités avec alimentation étagée en espèce B, les équations ayant pour solution la conversion en sortie de chaque réacteur ainsi que la conversion globale du système en espèce A ont été obtenues. De plus les solutions analytiques de ces équations ont été obtenues pour un cas simple considérant des coefficients stœchiométriques tous égaux à l'unité et des ordres partiels également égaux à l'unité pour la cinétique. Les équations différentielles conduisant aux mêmes conversions ont été obtenues pour le cas général et le cas simplifié pour une série de deux réacteurs pistons avec alimentation étagée en espèce B. Leur résolution analytique n'est cependant pas possible à cause de la non-linéarité des systèmes d'équations.

L'intégralité des résultats décrits dans le chapitre 2 est valable pour ces réacteurs pistons.



---

---

## ANNEXE B

---

# PROCÉDURES D'ARRÊT ET DE DÉMARRAGE POUR LES MANIPULATIONS

Les procédures utilisées au cours de la thèse pour le démarrage et l'arrêt du pilote sont données ici, pour assurer une continuité dans les manipulations à venir. Ces procédures sont données à titre informatif et peuvent être modifiées.

Afin d'assurer une uniformité dans les résultats, le circuit et les réacteurs sont rincés à l'ester entre chaque manipulation. Ce rinçage permet de désorber le glycérol du catalyseur tout en évitant une activité trop élevée qui pourrait être obtenue en rinçant au méthanol. On obtient ainsi un état initial du réacteur uniforme entre les manipulations, ce qui simplifie fortement par la suite l'optimisation numérique et la simulation.

### **Allumage général :**

- allumer le panneau électrique, les pompes, le four, l'ordinateur, brancher le boîtier de contrôle de pression,
- établir une pression de 2 bar sur le manomètre contrôlant l'entrée d'azote dans le système, Mano 1, afin d'atteindre 1.2 bar dans les pots de stockage (Mano 2 et 3),
- ouvrir VM2 et VH2 (ou V15 seule), VI1, VI2, VH3 et VM3

### **La veille d'une manipulation, passer le circuit en Ester. Pour cela :**

- couper l'alimentation en azote des pots de stockage sur le manomètre régulant la pression d'azote des pots de stockage (vanne de sortie du Mano 2) afin de permettre la dépressurisation en vue de l'ouverture des pots,
- dévisser le retour au pot de l'huile et le bouchon du pot d'ester (attention à la dépressurisation),
- ouvrir la vanne V15 et fermer VH2,
- allumer la pompe PH1 sur 5ml/min, en vérifiant que la partie réaction du circuit (VH3, VM3, VI1 et VI2) est fermée, pour n'utiliser que le retour au pot afin de purger la ligne. Ouvrir le déverseur D1 et recueillir la sortie du retour au pot dans un bêcher poubelle

- jusqu'à observer le changement de produit par un changement de couleur et de viscosité (la trioléine étant beaucoup plus visqueuse et plus claire que l'ester) puis couper PH1,
- revisser le retour au pot sur la réserve d'ester et le bouchon sur la réserve d'huile,
  - rétablir la pression dans les pots de stockage en ré-ouvrant la vanne sur le manomètre 2,
  - appliquer une consigne de 1ml/min sur la pompe PH1 et fermer le déverseur D1 afin d'atteindre 50 bar sur P1,
  - appliquer une consigne de 2g/h sur le débitmètre huile (Cons1 sur l'interface de la figure 3.5). Ouvrir VI1 et jouer sur le déverseur D1 afin d'avoir une pression de 65 bar en P1, en entrée du débitmètre huile, tout en vérifiant que la pression de sortie du montage atteint bien 50 bar,
  - entrer une consigne à la température désirée sur le four,
  - enregistrer un suivi sur labview pour contrôle.

### Le jour même :

- arrêter le suivi labview,
- appliquer une consigne de 0 g/h sur le débitmètre huile,
- fermer VI1 et VH3, couper la pompe PH1, fermer V15, ouvrir VH2,
- couper l'alimentation en azote des pots de stockage sur le manomètre 2 (vanne de sortie),
- dévisser le retour au pot de l'ester et le bouchon du pot d'huile (attention à la dépressurisation),
- allumer la pompe PH sur 5ml/min, en vérifiant que la partie réaction du circuit est fermée (VH3, VM3, VI1 et VI2) pour n'utiliser que le retour au pot afin de purger la ligne. Ouvrir le déverseur D1, recueillir la sortie du retour au pot dans un bûcher poubelle jusqu'à observer le changement de produit par un changement de couleur et de viscosité puis couper PH1,
- revisser le retour au pot sur la réserve d'huile et le bouchon sur la réserve d'ester,
- rétablir la pression dans les pots de stockage en ré-ouvrant la vanne sur le manomètre 2,
- ouvrir VM2, allumer les pompes PH1 et PM1 sur 1ml/min, fermer les déverseurs D1 et D2 afin d'obtenir une pression de 50 bar sur P1 et P2, en amont des débitmètres,
- Entrer les consignes désirées sur les débitmètres 1 et 2 (Cons1 pour l'huile et Cons2 pour le méthanol sur l'interface 3.5),
- ouvrir les vannes VI1 et VI2 en gardant VH3 et VM3 fermées, ajuster la pression en amont à l'aide des déverseurs D1 et D2 pour atteindre la perte de charge de 15 bar sur les deux débitmètres (P1 et P2 à 65 bar). Contrôler en même temps la pression du système sur P4,
- lancer un suivi labview.

### Prélèvements :

- placer un contenant en sortie afin de prélever l'ester présent dans le circuit. Enregistrer le temps nécessaire jusqu'à la sortie des premières gouttes de l'émulsion huile/méthanol. A l'aide d'une mesure de densité, déterminer le volume total approximatif de la tuyauterie du pilote.
- recueillir ensuite le mélange en sortie par tranche de 15 minutes pendant 2h, 30 minutes pour les 2 heures suivantes et ensuite par tranches d'une heure,
- pour chaque prélèvement, tarer le contenant avant, peser après pour obtenir le débit massique global sur la période de prélèvement afin de le contrôler. Suivre le modèle :

$$t = \quad mv = \quad mp = \quad qtot =$$

---

avec  $t$  le temps de prélèvement cumulé,  $mv$  la masse du flacon vide,  $mp$  la masse pleine et  $qtot$  le débit total correspondant,

- placer l'ensemble des flacons au frais en fin de manipulation,
- ne pas oublier de noter sur le cahier de laboratoire les débits des pompes PM et PH, les débits des débitmètres (théoriques et rentrés pour le méthanol, dont la courbe d'étalonnage se trouve sur le bureau et est donné en figure 3.6) et les pertes de charge appliquées en entrée de débitmètres. Indiquer aussi les conditions (T, P), le temps de passage visé et le ratio molaire.

### **En fin de manipulation, en cas d'arrêt pour la nuit :**

- arrêter le suivi labview,
- couper les pompes PH1 et PM1, entrer les consignes de 0g/h sur les deux débitmètres,
- fermer VI1 et VI2,
- fermer VM2, ouvrir le déverseur D2,
- reprendre la procédure pour passer le circuit en ester.

### **Arrêt global :**

- passer le circuit en suivant la même procédure que pour la veille d'une manipulation,
- arrêter le suivi labview,
- couper les pompes PH et PM, entrer les consignes de 0g/h sur les deux débitmètres,
- fermer VI1 et VI2, appliquer une pression de 0 bar sur le contrôleur de pression,
- fermer VM2, VH2 et V15, ouvrir les déverseurs D1 et D2,
- ouvrir et refermer VI1 et VI2 afin de rétablir la pression sur la ligne,
- couper les pompes et redescendre la consigne du four à 30 °C,
- après refroidissement du four (60 °C) on peut ouvrir la porte et couper le four. Couper ensuite le panneau électrique,
- couper l'arrivée d'azote sur le manomètre 1 et dépressuriser le manomètre 2,
- vérifier que toutes les vannes sont fermées, les déverseurs ouverts. Éteindre l'ordinateur et débrancher le contrôleur de pression.



---

---

## ANNEXE C

---

# CALCUL DES COMPOSITIONS MOLAIRES DANS LE MÉLANGE À PARTIR DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

### Conversion des compositions massiques en phase grasse obtenues par chromatographie en compositions molaires dans le mélange

La chromatographie en phase gazeuse nous permet d'obtenir les compositions massiques en mono, di et triglycérides et en glycérol libre, le tout dans la phase grasse. La composition en ester est ensuite obtenue par différence, en supposant qu'il n'y a aucune trace de méthanol dans la phase grasse après évaporation. Les compositions massiques en phase grasse  $w_i$  peuvent être converties en compositions molaires en phase grasse  $x_i$  :

$$x_i = w_i \frac{M_{moy}}{M_i} \quad (C.1)$$

L'obtention des compositions molaires passe par l'établissement de bilans matière. Cependant, les rapports molaire entre les deux phases présentes, alcool et grasse, varient entre l'entrée et la sortie du réacteur. En effet, d'après l'équation globale de réaction, on passe de 3 molécules en phase alcool à une seule et d'une seule molécule en phase grasse à trois en fin de réaction. Le rapport entre les phases change. On introduit donc différents ratios afin de calculer les bilans. On définit donc :

$$M = \frac{n_{OH}^e}{n_{Gr}^e} \quad (C.2)$$

le ratio des phases alcool et grasse en entrée, avec  $n_{OH}^e$  le nombre de mole totale en phase alcool en entrée du pilote et  $n_{Gr}^e$  le nombre total de moles en phase grasse en entrée du pilote.

$$M_S = \frac{n_{OH}^s}{n_{Gr}^s} \quad (C.3)$$

le ratio des phases alcool et grasse en sortie, avec  $n_{OH}^s$  le nombre de mole totale en phase alcool

en sortie du pilote et  $n_{Gr}^s$  le nombre total de moles en phase grasse en sortie du pilote.

$$R_{Gr} = \frac{n_{Gr}^e}{n_{Gr}^s} \quad (C.4)$$

le ratio entre l'entrée et la sortie de la phase grasse, et

$$R_{OH} = \frac{n_{OH}^e}{n_{OH}^s} \quad (C.5)$$

le ratio entre l'entrée et la sortie de la phase alcool. Ces quatre ratios sont liés par l'équation suivante :

$$MR_{Gr} = M_S R_{OH} \quad (C.6)$$

Le taux de conversion en ester peut être défini de deux façons différentes en fonction de la composition d'entrée. En effet, en fonction des expériences traitées, le débit d'entrée contient ou ne contient pas d'ester. En effet, certains points expérimentaux qui pourront être utilisés plus tard dans les étapes de détermination des coefficients de diffusion ont été réalisés à l'IFPEN et contenaient de l'ester dans la charge. Ainsi, on définit le taux de conversion en ester en se basant sur l'ester d'entrée ou sur la trioléine d'entrée. On notera respectivement  $X_E$  et  $X_E^t$ .

$$X_E = \frac{n_E^s - n_E^e}{n_E^e} \quad (C.7)$$

$$X_E^t = \frac{n_E^s - n_E^e}{n_T^e} \quad (C.8)$$

avec  $n_E^e$  le nombre de mole d'ester en entrée,  $n_E^s$  le nombre de mole d'ester en sortie et  $n_T^e$  le nombre de mole de trioléine en entrée.

En passant aux fractions molaires en phase grasse et en introduisant le ratio  $R_{Gr}$

$$X_E = \frac{x_E^s - x_E^e R_{Gr}}{x_E^e R_{Gr}} \quad (C.9)$$

$$X_E^t = \frac{x_E^s - x_E^e R_{Gr}}{x_T^e R_{Gr}} \quad (C.10)$$

Les conversions en trioléine et en glycérol liés sont définies comme suit :

$$X_T = 1 - \frac{x_T^s}{x_T^e} \quad (C.11)$$

$$X_{G,lié} = 1 - \frac{x_{G,lié}^s}{x_{G,lié}^e} \quad (C.12)$$

On définit également une conversion en glycérol dans la phase alcool :

$$X_{G,OH} = \frac{n_{GOH}^s}{n_{G,lié}^e} = \frac{n_{G,lié}^e - n_{G,lié}^s - n_{GGr}^s}{n_{G,lié}^e} \quad (C.13)$$

avec  $n_{GGr}$  le nombre de mole de glycérol libre solubilisé dans la phase grasse, et  $n_{G,lié}$  le nombre de mole de glycérol lié, qui n'est autre que la somme des nombres de moles des glycérides. En

passant aux compositions molaires en phase grasse on obtient :

$$X_{G,OH} = \frac{\mathbf{x}_{G_{li\acute{e}}}^e R_{Gr} - \mathbf{x}_{G_{li\acute{e}}}^s - \mathbf{x}_G^s}{\mathbf{x}_{G_{li\acute{e}}}^e R_{Gr}} \quad (C.14)$$

Les calculs menant aux compositions globales du mélange vont maintenant être détaillés. Ils doivent être menés de deux façons différentes en fonction de la présence ou non d'ester dans le flux d'entrée et de la définition de la conversion en ester. Certaines expressions, données dans les deux paragraphes suivants, varient en fonction de cette conversion.

### Expression des ratios et de la fraction en méthanol pour une conversion basée sur l'ester présent en entrée

Pour chaque méthanol consommé, un ester est formé. On peut donc écrire :

$$n_{MeOH}^s = n_{MeOH}^e - (n_E^s - n_E^e)$$

d'où

$$n_{MeOH}^s = n_{MeOH}^e - X_E n_E^e \quad (C.15)$$

En introduisant la fraction molaire en phase grasse de l'ester on obtient les fractions molaires dans le mélange  $z_i$  :

$$z_{MeOH}^s = z_{MeOH}^e - \frac{X_E \mathbf{x}_E^e}{1 + M} \quad (C.16)$$

Les ratios introduits précédemment en équations C.3, C.4 et C.5 sont exprimées en fonction des fractions molaires :

$$M_s = \frac{M - X_E \mathbf{x}_E^e + X_{G,OH} \mathbf{x}_{G_{li\acute{e}}}^e}{\mathbf{x}_{G_{li\acute{e}}}^e (1 - X_{G,OH}) + \mathbf{x}_E^e (1 + X_E)} \quad (C.17)$$

$$R_{OH} = \frac{M}{M - X_E \mathbf{x}_E^e + X_{G,OH} \mathbf{x}_{G_{li\acute{e}}}^e} \quad (C.18)$$

$$R_{Gr} = \frac{1}{\mathbf{x}_{G_{li\acute{e}}}^e (1 - X_{G,OH}) + \mathbf{x}_E^e (1 + X_E)} \quad (C.19)$$

Le paragraphe suivant présente les mêmes calculs pour une conversion en ester basée sur la trioléine,  $X_E^t$ .

### Expression des ratios et de la fraction en méthanol pour une conversion basée sur la trioléine présente en entrée

Dans le cas où l'ester n'est pas présent en entrée, l'équation C.16 devient :

$$z_{MeOH}^s = z_{MeOH}^e - \frac{X_E \mathbf{x}_T^e}{1 + M} \quad (C.20)$$

La différence entre les deux cas provient du bilan en ester, où l'on substitue les termes en  $n_E^e X_E$  par  $n_T^e X_E^t$ . On obtient pour les ratios C.3, C.4 et C.5 :

$$M_s = \frac{M - X_E^t \mathbf{x}_T^e + X_{G,OH} \mathbf{x}_{G_{li\acute{e}}}^e}{\mathbf{x}_{G_{li\acute{e}}}^e (1 - X_{G,OH}) + \mathbf{x}_T^e X_E^t} \quad (C.21)$$

$$R_{OH} = \frac{M}{M - X_E^t \mathbf{x}_T^e + X_{G,OH} \mathbf{x}_{G_{lié}}^e} \quad (C.22)$$

$$R_{Gr} = \frac{1}{\mathbf{x}_{G_{lié}}^e (1 - X_{G,OH}) + \mathbf{x}_T^e X_E^t} \quad (C.23)$$

La suite des calculs permettant d'obtenir les compositions du mélange sont indépendante du mode de détermination de ces ratios.

### Détermination des compositions molaire du mélange à l'aide des données d'entrée et des résultats chromatographiques

On note les fractions molaires dans la phase alcool  $\hat{x}_i$ . On a pour le glycérol :

$$\hat{x}_G^s = \frac{\mathbf{x}_{G_{lié}}^e X_{G,OH} R_{Gr}}{M_s} \quad (C.24)$$

et pour le méthanol :

$$\hat{x}_{MeOH}^s = 1 - \hat{x}_G^s \quad (C.25)$$

Dans le mélange on connaît  $x_{MeOH}^s$  grâce aux équations C.16 ou C.20. On peut donc baser les calculs sur cette valeur de composition. Ainsi, pour les espèces de la phase grasse, on définit un rapport méthanol/espèce  $i$   $R_{MeOH:i}$  comme suit :

$$R_{MeOH/i} = \frac{z_{MeOH}^s}{(1 - (z_{MeOH}^s + z_{G,OH}^s)) \mathbf{x}_i^s} \quad (C.26)$$

avec  $x_{G,OH}^s$  la composition en glycérol dans le mélange provenant de la phase alcool. En effet le glycérol peut provenir de la phase grasse ou de la phase alcool.

Les compositions dans le mélange sont ensuite obtenues par la relation suivante :

$$x_i^s = \frac{z_{MeOH}^s}{R_{MeOH/i}} \quad (C.27)$$

Dans le cas du glycérol, le ratio entre glycérol et méthanol doit être calculé en ajoutant deux termes. L'un provenant de la phase grasse, calculé par l'équation C.26, et un autre provenant de la phase alcool, calculé comme le ratio des compositions en phase alcool. On a donc pour le glycérol :

$$R_{MeOH/G} = \frac{z_{MeOH}^s}{(1 - (z_{MeOH}^s + z_{G,OH}^s)) \mathbf{x}_G^s} + \frac{\hat{x}_G^s}{\hat{x}_{MeOH}^s} \quad (C.28)$$

Comme déjà évoqué, on a pour la réaction de transesterification, une égalité entre le méthanol consommé et l'ester formé. Ainsi on a :

$$\Delta E = z_E^s - z_E^e = \Delta MeOH = z_{MeOH}^e - z_{MeOH}^s \quad (C.29)$$

On a de plus par bilan sur le méthanol en régime permanent :

$$n_{MeOH}^s = n_{MeOH}^e - (n_T^e - n_T^s) - (n_D^e + n_D^c - n_D^s) - (n_M^e + n_M^c - n_M^s) \quad (C.30)$$

avec  $n_i^c$  le nombre de mole de l'espèce  $i$  créés au cours de la réaction. Ces nombres de moles créés



peuvent s'exprimer comme suit :

$$n_D^c = n_T^e - n_T^s \quad (\text{C.31})$$

et

$$n_M^c = n_D^e + n_D^c - n_D^s \quad (\text{C.32})$$

On peut donc modifier l'équation C.30 comme suit :

$$n_{MeOH}^s = n_{MeOH}^e - 3(n_T^e - n_T^s) - 2(n_D^e - n_D^s) - (n_M^e - n_M^s) \quad (\text{C.33})$$

d'où

$$\Delta MeOH = 3(z_T^e - z_T^s) + 2(z_D^e - z_D^s) + (z_M^e - z_M^s) \quad (\text{C.34})$$

Afin d'obtenir les compositions du mélange, un calcul itératif sur  $R_{Gr}$  est réalisé jusqu'à égalité entre  $\Delta E$  et  $\Delta MeOH$ .

### Détermination des compositions pour les expériences présentant une très faible conversion

Il est possible que certaines expériences que l'on réalisera présentent des conversions très faibles. Les triglycérides ne peuvent alors pas être quantifiés par chromatographie. En revanche, les diglycérides, monoglycérides et glycérol sont quantifiés par la méthode de chromatographie. La quantification de la trioléine provient alors d'un bilan matière, basé sur la quantité de méthanol évaporée lors de la séparation de la phase grasse et de la phase alcool de l'échantillon,  $m_{MeOH}^{evap}$ , ainsi que la masse totale de l'échantillon considéré,  $m_{exp}^s$ . On utilise ensuite l'équation C.33 afin de déterminer la quantité de triglycérides présente dans l'échantillon :

Connaissant la composition à l'entrée de toute les espèces et la composition de sortie en mono et diglycérides, l'équation C.33 peut être modifiée afin d'exprimer la quantité de trioléine présente en sortie en fonction des autres paramètres :

$$n_T^s = n_T^e + \frac{n_{MeOH}^s - n_{MeOH}^e}{3} + \frac{2}{3}(n_D^e - c_D^s) + \frac{1}{3}(n_M^e - n_M^s) \quad (\text{C.35})$$

Cette équation donne, une fois les données expérimentales disponibles injectées :

$$\mathbf{w}_T = \frac{-M_T \Delta m_{MeOH}}{3m_{exp,h}^s M_{MeOH}} + \frac{2M_T}{3M_D} \left( \mathbf{w}_D^e \frac{m_{exp,h}^e}{m_{exp,h}^s} - \mathbf{w}_D^s \right) + \frac{M_T}{3M_M} \left( \mathbf{w}_M^e \frac{m_{exp}^e}{m_{exp,h}^s} - \mathbf{w}_M^s \right) + \mathbf{w}_T^e \frac{m_{exp,h}^e}{m_{exp,h}^s} \quad (\text{C.36})$$

avec  $m_{exp,h}^s = m_{exp}^s - m_{MeOH}^{evap}$  la masse d'huile dans l'échantillon en sortie, mesurée expérimentalement,  $m_{exp,h}^e = m_{co}^e - m_{MeOH,co}^e$  la masse d'huile dans l'échantillon en entrée, d'après les consignes,  $M_i$  la masse molaire de l'espèce  $i$ ,  $\mathbf{w}_i^e$  la fraction massique en phase grasse de l'espèce  $i$  en entrée et  $\mathbf{w}_i^s$  la fraction massique en phase grasse de l'espèce  $i$  en sortie et  $\Delta m_{MeOH} = m_{MeOH,th}^e - m_{MeOH}^{evap}$  la masse de méthanol consommée au cours de la réaction entre deux prélèvements en régime permanent. L'ester est quant à lui toujours déterminé par différence :

$$\mathbf{w}_E^s = 1 - \sum_i \mathbf{w}_i^s \quad (\text{C.37})$$



---



---

## ANNEXE D

---

# COMPLÉMENTS DU MODÈLE THERMODYNAMIQUE

### Présentation des dérivées nécessaires à l'obtention de la fugacité dans le cas de l'équation d'état de Peng-Robinson

On a vu dans le chapitre 4 l'équation conduisant à la fugacité à partir de l'équation d'état de Peng-Robinson. Celle ci est donnée par l'équation 4.75 :

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i = & \frac{(\partial N b_{\text{mel}} / \partial N_i)_{T, N_{j \neq i}}}{b_{\text{mel}}} (Z - 1) - \ln \left( \frac{P}{RT} (v_{\text{mol}} - b_{\text{mel}}) \right) \\ & + \frac{a_{\text{mel}}}{2\sqrt{2}b_{\text{mel}}RT} \left\{ \frac{\left[ \frac{1}{N} (\partial N^2 a_{\text{mel}} / \partial N_i)_{T, N_{j \neq i}} \right]}{a_{\text{mel}}} - \frac{(\partial N b_{\text{mel}} / \partial N_i)_{T, N_{j \neq i}}}{b_{\text{mel}}} \right\} \\ & \times \ln \left[ \frac{v_{\text{mol}} + (1 - \sqrt{2})b_{\text{mel}}}{v_{\text{mol}} + (1 + \sqrt{2})b_{\text{mel}}} \right] \end{aligned} \quad (4.75)$$

avec :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial N b_{\text{mel}}}{\partial N_i} \right)_{T, N_{j \neq i}} &= \frac{1}{1-D} \left( \frac{1}{N} \frac{\partial N^2 Q}{\partial N_i} \right) - \frac{Q}{(1-D)^2} \left( 1 - \frac{\partial ND}{\partial N_i} \right) \\ \frac{1}{N} \frac{\partial N^2 a_{\text{mel}}}{\partial N_i} &= RTD \frac{\partial N b_{\text{mel}}}{\partial N_i} + RT b_{\text{mel}} \frac{\partial ND}{\partial N_i} \\ Q &= \sum_i \sum_j x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \\ D &= \frac{g^{\text{EX}}}{CRT} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \\ \frac{1}{N} \frac{\partial N^2 Q}{\partial N_i} &= 2 \sum_i x_i \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \\ \frac{\partial ND}{\partial N_i} &= \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{\ln \gamma_i}{C} \end{aligned} \quad (D.1)$$

## Expression de la fugacité dans le cas de l'équation d'état de Soave-Riedlich-Kwong

L'équation de Soave-Riedlich-Kwong dans le cas des mélanges donne :

$$P = \frac{RT}{v_{\text{mol}} - b_{\text{mel}}} - \frac{a_{\text{mel}}}{v_{\text{mol}}(v_{\text{mol}} + b_{\text{mel}})} \quad (\text{D.2})$$

en considérant la règle de mélange de Wong-Sandler, avec cette fois ci pour les coefficients  $a_i$ ,  $b_i$  et  $C$  :

$$\begin{aligned} m_i &= 0.480 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2 \\ a_i &= 0.42748 \frac{(RT_{c,i})^2}{P_{c,i}} (1 + m_i(1 - \sqrt{T_{r,i}}))^2 \\ b_i &= 0.08664R \frac{T_{c,i}}{P_{c,i}} \\ C &= -0.693 \end{aligned}$$

La fugacité est exprimée par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i &= \frac{(\partial N b_{\text{mel}} / \partial N_i)_{T, N_{j \neq i}}}{b_{\text{mel}}} (Z - 1) - \ln \left( \frac{P}{RT} (v_{\text{mol}} - b_{\text{mel}}) \right) \\ &+ \frac{a_{\text{mel}}}{b_{\text{mel}} RT} \left\{ \frac{\left[ \frac{1}{N} (\partial N^2 a_{\text{mel}} / \partial N_i)_{T, N_{j \neq i}} \right]}{a_{\text{mel}}} - \frac{(\partial N b_{\text{mel}} / \partial N_i)_{T, N_{j \neq i}}}{b_{\text{mel}}} \right\} \\ &\times \ln \left[ \frac{v_{\text{mol}} + b_{\text{mel}}}{v_{\text{mol}}} \right] \end{aligned} \quad (\text{D.3})$$

avec pour expressions de dérivées les mêmes que celles de l'équation de Peng-Robinson, données en équation D.1. En effet, ces dérivées ne dépendent que de la règle de mélange et non de l'équation d'état.

## Calcul des coefficients d'interactions binaires et diagrammes ternaires pour l'équation SRK

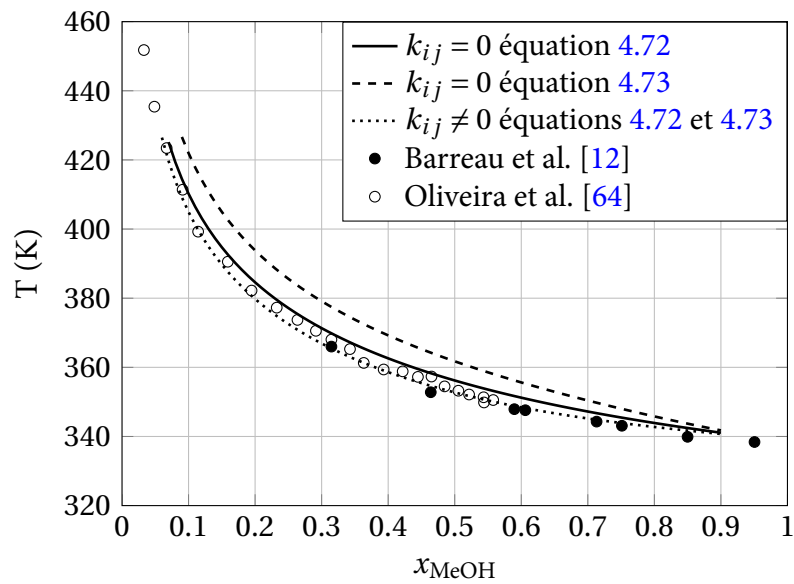
Le calcul des coefficients d'interactions binaires est réalisé de la même manière que pour l'équation de Peng-Robinson. Le coefficient d'interaction méthanol-glycérol est régressé sur les points de la littérature [12, 64]. Les résultats sont donnés en figure D.1.

Les autres coefficients sont obtenus par l'optimisation sur l'équilibre liquide-liquide-vapeur à l'aide des points de Barreau et al. [12], Andreatta et al. [6] et Negi et al. [60]. Les valeurs des coefficients d'interaction dans le cas SRK avec règle de mélange de Wong-Sandler sont données dans le tableau D.1.

**Tableau D.1** – Valeurs des paramètres d'interactions binaires du système méthanol-méthyl oléate-glycérol pour l'équation de Soave-Redlich-Kwong et la règle de mélange de Wong-Sandler

	$k_{MeOH/G}$	$k_{E/G}$	$k_{MeOH/E}$	$\sigma$
Equation 4.72	0.1437	0.711	-0.325	506.23
Equation 4.73	0.3438	0.6803	0.5575	456.44

L'optimisation est bien moins efficace qu'avec l'équation de Peng-Robinson, où  $\sigma$  était de

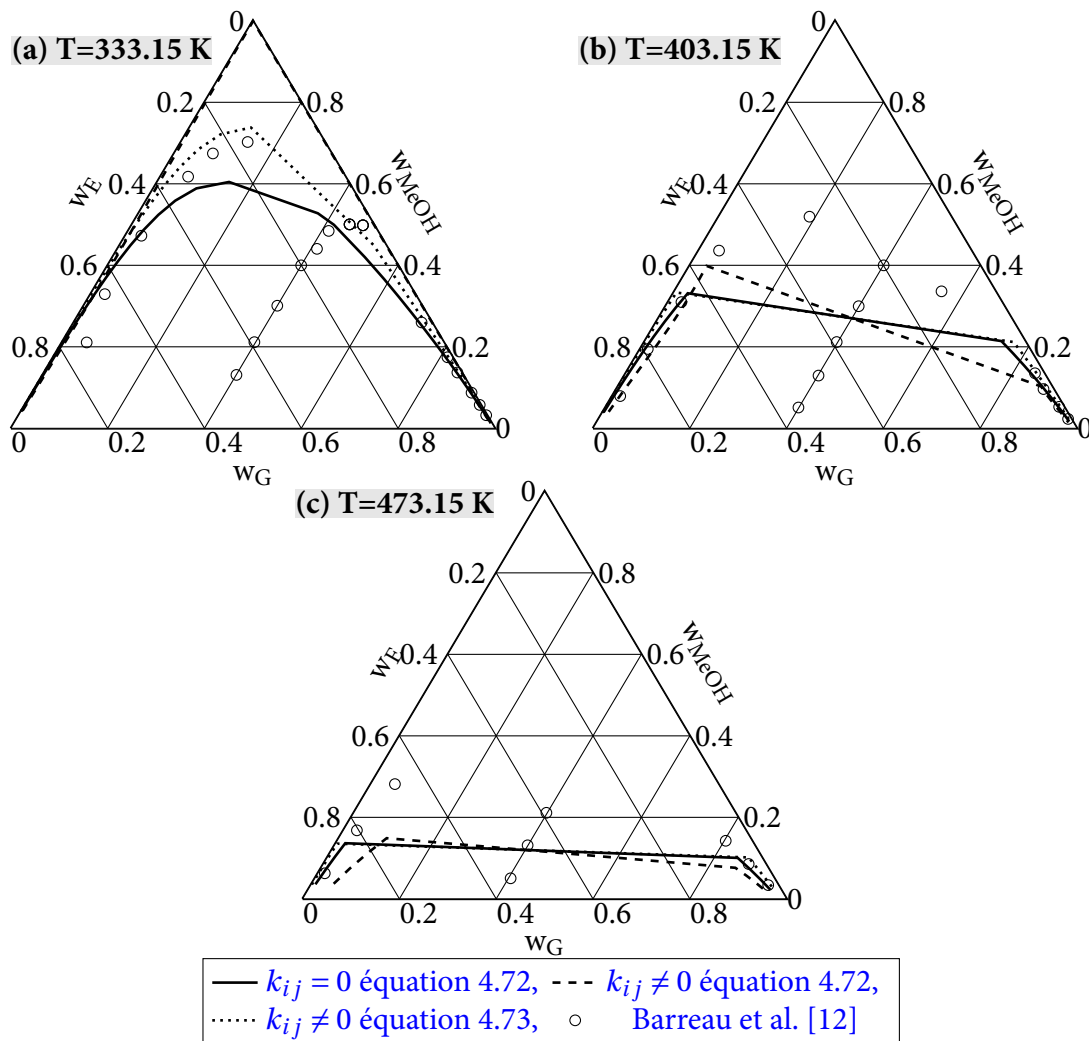


**Figure D.1** – Equilibre liquide-vapeur à la température de bulle entre méthanol et glycérol à  $P=1$  atm pour l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong et la règle de mélange de Wong-Sandler pour différentes méthodes de calcul de  $k_{ij}$

l'ordre de 70. C'est pour cette raison que l'équation de Peng-Robinson a été retenue dans les travaux.

La figure D.2 montre les résultats pour trois températures à la pression de bulle pour les deux combinaisons possibles des  $k_{ij}$ .

Dans le cas utilisant l'équation 4.73, les courbes n'étaient pas exploitables pour  $k_{ij} = 0$ . On remarque de plus qu'après optimisation, les diagrammes ternaires dans le cas 4.72 semble incorrects, particulièrement pour  $T=333$  K comme vu en figure D.2(a) où l'intégralité du diagramme est biphasique.



**Figure D.2** – Diagrammes d'équilibre liquide-liquide du ternaire méthanol-glycérol-oléate de méthyle pour l'équation SRK et pour différentes valeurs des  $k_{ij}$  - (a)  $T=333.15\text{ K}$ , (b)  $T=403.15\text{ K}$ , (c)  $T=473.15\text{ K}$

---

---

# ANNEXE E

---

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX COMPLÉMENTAIRES

On trouve dans cette annexe l'ensemble des résultats expérimentaux non développés dans le chapitre 5.

### Résultats des manipulations effectuées par l'IFPen

l'IFPen a effectué en amont de cette thèse une série d'expériences sur un pilote, décrit en chapitre 3. L'étude a porté sur l'influence de la température, de la VVH de la phase huile et du ratio molaire méthanol/huile d'entrée. On présente en tableau E.3 les résultats bruts obtenus.

Le ratio molaire d'entrée correspond au ratio entre méthanol et phase huile globale. L'huile introduite dans le pilote IFFPen est constituée en grande partie d'ester, facilitant l'apparition d'une phase homogène liquide dans le réacteur. On trouve la composition de l'huile d'entrée en tableau E.1. Le ratio molaire méthanol/trioléine est donc plus élevé que le ratio  $M$  spécifié. On trouvera en tableau E.2 la valeur du ratio méthanol/trioléine correspondant aux ratios méthanol/huile utilisés.

**Tableau E.1** – Composition de l'huile dans la charge du pilote IFFPen.

Espèce $i$	$w_i$ (% masse)
Triglycérides	41.64
Diglycérides	1.24
Esters	57.13

**Tableau E.2** – Conversion du ratio molaire méthanol/huile en ratio molaire méthanol/trioléine lors de l'utilisation de la charge de l'IFPen.

Ratio MeOH/Huile	Ratio MeOH/T
6.45	33.17
4.52	23.22
3.23	16.58
1.94	9.95

**Tableau E.3** – Compositions massiques de l'huile  $w_i$  et compositions molaires globales  $z_i$  en sortie du pilote développé à l'IFPEN, en %.

$VVH_{\text{huile}} (h^{-1})$	M	T (°C)	WT	WD	WM	WG	WE	$z_T$	$z_{\text{MeOH}}$	$z_D$	$z_M$	$z_G$	$z_E$
1.5	6.45	175	9.93	3.85	2.11	0.064	84.06	0.63	81.44	0.35	0.33	1.42	15.84
1.5	6.45	175	12.37	4.30	2.00	0.051	81.27	0.78	81.96	0.39	0.31	1.24	15.32
1	6.45	175	7.84	3.34	2.09	0.055	86.67	0.50	80.95	0.30	0.33	1.60	16.33
2	6.45	175	13.1	4.49	1.99	0.053	80.36	0.83	82.13	0.40	0.31	1.18	15.15
2.5	6.45	175	16.63	4.73	1.77	0.076	76.81	1.05	82.81	0.42	0.28	0.97	14.47
3	6.45	175	20.54	5.14	1.56	0.052	72.70	1.29	83.59	0.46	0.24	0.72	13.69
1.5	6.45	165	14.77	5.03	2.1	0.05	78.04	0.93	82.57	0.45	0.33	1.01	14.71
1.5	6.45	185	6.74	2.99	2.13	0.048	88.092	0.42	80.67	0.27	0.33	1.69	16.60
1	1.95	165	17.82	4.62	2.4	0.131	75.03	2.86	57.15	1.06	0.96	2.04	35.94
1	1.94	175	14.07	4.13	2.89	0.057	78.85	2.26	55.32	0.94	1.15	2.55	37.78
1.5	1.94	175	19.04	4.55	2.34	0.058	74.01	3.05	57.67	1.04	0.93	1.88	35.42
1.5	3.23	175	15.21	4.43	2.2	0.047	78.11	1.69	69.24	0.70	0.61	1.79	25.96
1.5	4.52	175	13.67	4.31	2.04	0.043	79.937	1.16	75.98	0.52	0.43	1.55	20.35



Les deux premiers points correspondent à une référence et la répétabilité de celle-ci. Ensuite viennent les points permettant l'observation de la VVH de l'huile, ceux servant à caractériser l'influence de la température, à deux ratios molaire différents et enfin ceux permettant d'observer l'influence du ratio molaire.

On donne en tableaux E.4 et E.5 les erreurs estimées à l'aide des deux premières expériences listées dans le tableau E.3. La méthode de calcul est la même que pour les tableau 5.3 et 5.4.

**Tableau E.4** – Écart types et erreurs expérimentales sur les compositions massiques de la phase huile pour les expériences de l'IFPen.

Espèce $i$		T	D	M	G	E
$M = 6.45, T = 175 \text{ }^\circ\text{C}, VVH_{\text{huile}} = 1.5 \text{ h}^{-1}$	$\sigma_{z,i}$ (%mol/mol)	1.7	0.3	0.1	0.01	1.9
	$\varepsilon_{z,i}$ (%)	20.1	10.1	4.9	20.8	3.1

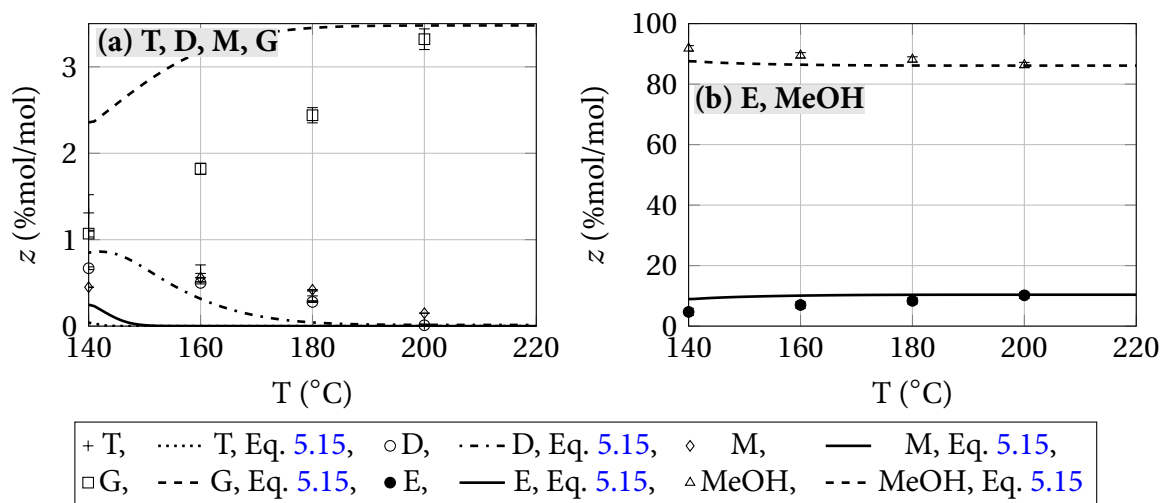
**Tableau E.5** – Écart types et erreurs expérimentales sur les compositions molaires globale pour les expériences de l'IFPen.

Espèce $i$		T	MeOH	D	M	G	E
$M = 6.45, T = 175 \text{ }^\circ\text{C}, VVH_{\text{huile}} = 1.5 \text{ h}^{-1}$	$\sigma_{z,i}$ (%mol/mol)	0.1	0.4	0.03	0.01	0.1	0.4
	$\varepsilon_{z,i}$ (%)	20.1	0.6	10.1	4.9	12.3	3.1

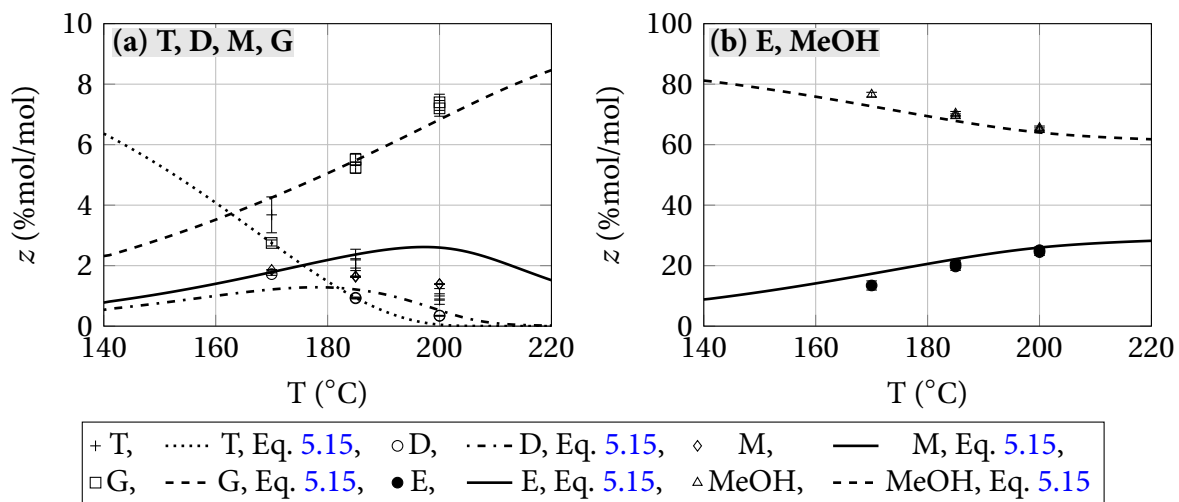
À nouveau, les erreurs sur l'ester sont en pratique la somme des erreurs absolues sur les autres composants, puisque sa composition est obtenues par différence avec 100%.

## Résultats de l'optimisation de la cinétique de type Eley-Rideal

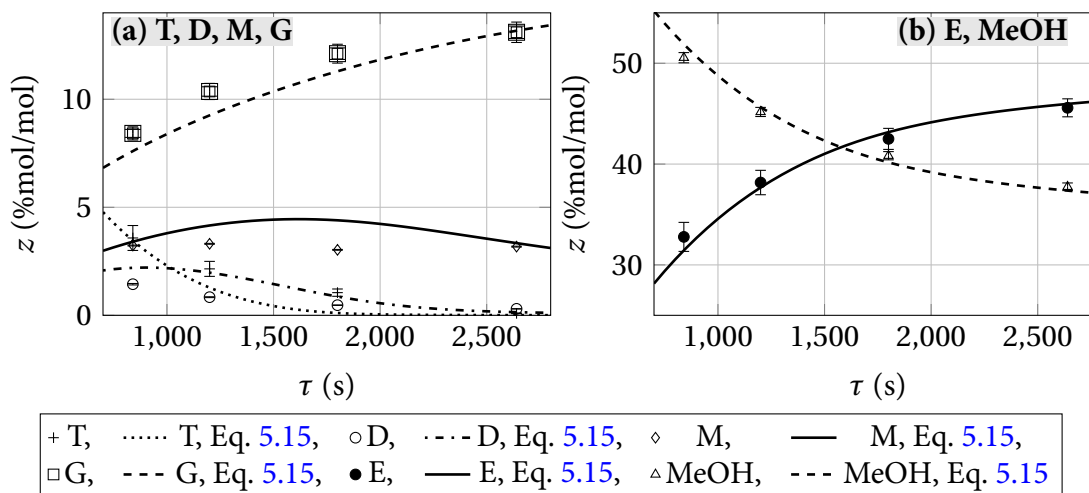
On trouve ici les figures représentant le calage des constantes du modèle cinétique de la transesterification de la trioléine par le méthanol sur un catalyseur à base de ZnO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donné en équation 5.15.



**Figure E.1** – Évolution des compositions molaires globales en fonction de la température pour la cinétique 5.15. Points expérimentaux et modélisation.  $R = 27.63$ ,  $\tau = 1025 \text{ s}$ ,  $d_p = 355 - 400 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $m_{\text{cata}} = 6.19 \text{ g}$ , 2 réacteurs.



**Figure E.2** – Évolution des compositions molaires globales en fonction de la température pour la cinétique 5.15. Points expérimentaux et modélisation.  $M = 9$ ,  $\tau = 740$  s,  $d_p = 355 - 400$   $\mu\text{m}$ ,  $m_{cata} = 4.36$  g, 1 réacteur.



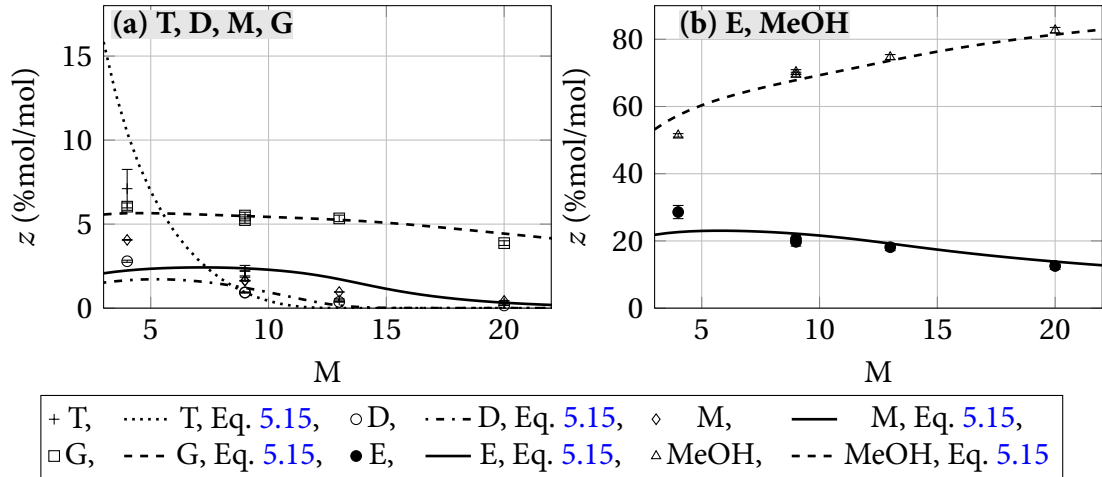
**Figure E.3** – Évolution des compositions molaires globales en fonction du temps de passage  $\tau$  pour la cinétique 5.15. Points expérimentaux et modélisation.  $T = 200$  °C,  $M = 5$ ,  $d_p = 355 - 400$   $\mu\text{m}$ ,  $m_{cata} = 4.36$  g, 1 réacteur.

## Détermination du retard introduit par le régulateur de pression

Afin d'être capable d'exploiter le modèle hétérogène et son régime transitoire de manière efficace, il doit décrire le pilote développé le plus fidèlement possible. Ainsi, il doit être capable de reproduire la tuyauterie du pilote, où la dispersion est possiblement présente, surtout devant la longueur anticipée de la tuyauterie. Cette tuyauterie est la principale responsable du retard pur observé expérimentalement. Le modèle de ces tuyaux a été présenté en chapitre 4. La documentation du régulateur de pression en sortie du pilote ne renseigne en revanche pas sur le volume interne de l'appareil. Ainsi, il est important d'évaluer ce dernier, à l'aide de mesures expérimentales.

Afin de déterminer le volume du régulateur, des mesures du volume total du pilote ont été réalisées. Au démarrage de plusieurs expériences, on a recueilli l'huile en sortie lorsque l'on attendait le point initial à  $t_0$ . Cette huile recueillie a été pesée puis par mesure de densité, on en a déduit le volume. Les résultats sont donnés en tableau E.6.

Une fois ce volume connu, on lui soustrait les volumes que l'on connaît déjà : les tuyaux, les 2 réacteurs chargés de catalyseur et de SiC, le mélangeur chargé de SiC. Les réacteurs ont un



**Figure E.4** – Évolution des compositions molaires globales en fonction du ratio molaire d'alimentation  $M$  pour la cinétique 5.15. Points expérimentaux et modélisation.  $T = 185\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 740\text{ s}$ ,  $d_p = 355 - 400\text{ }\mu\text{m}$ ,  $m_{cata} = 4.36\text{ g}$ , 1 réacteur.

**Tableau E.6** – Estimation du volume total du pilote.

Exp	Th1	Th2	Th3	9	10	Moyenne
$V_{tot}$ (mL)	30.02	28.89	24.7	23.9	26.17	26.74

volume de  $V_{react} = 6\text{ mL}$ , et la porosité du lit de catalyseur est de  $\varepsilon_{l,cat} = 0.4047$  et celle du lit de SiC est de  $\varepsilon_{l,SiC} = 0.407$ . Le mélangeur a un volume de  $V_{mel} = 2.26\text{ mL}$ . On utilise l'expression suivante afin de calculer le volume du régulateur :

$$V_{reg} = V_{tot} - V_{tuyaux} - \varepsilon_{l,cat} V_{react} - \varepsilon_{l,SiC} (V_{react} + V_{mel}) \quad (\text{E.1})$$

On a donc un volume restant de :

$$V_{reg} = 5.39\text{ mL}$$

Le modèle considère donc une zone de 5.4 mL introduisant un retard lié au régulateur de pression. Le retard introduit par ce régulateur,  $t_{reg}$  est donc égal à :

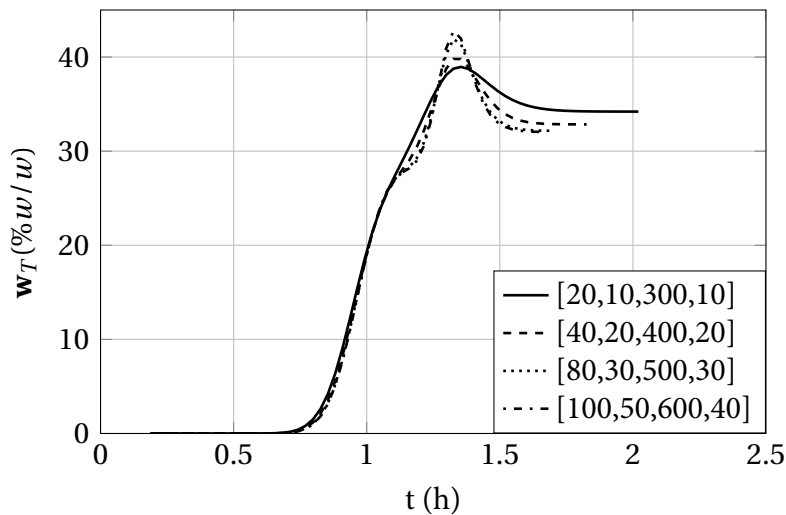
$$t_{reg} = V_{reg} / Q_{tot} \quad (\text{E.2})$$

## Détermination du maillage du modèle hétérogène afin de stabiliser les profils en régime transitoire

Avant l'utilisation du modèle hétérogène, il est nécessaire de vérifier sa stabilité, principalement lors du régime transitoire. Le modèle développé est intrinsèquement stable de par sa nature implicite, mais sa précision nécessite de déterminer le degré de discrétisation spatiale des réacteurs, du catalyseur, du mélangeur et des tuyaux ainsi que la discrétisation temporelle. Le manque de précision en régime transitoire est lié à la présence de « fausse dispersion », introduite par le schéma de discrétisation « upwind ». L'utilisation d'un schéma « cell-centered » aurait pu permettre de diminuer ce phénomène de fausse dispersion, comme évoqué au chapitre 4, mais ne l'aurait pas éliminé pour autant. On vérifiera après optimisation des constantes de diffusion que les coefficients de dispersion axiale sont supérieurs à ce coefficient numérique égal à  $\frac{u\Delta z}{2}$ ,

ce qui limitera son impact. Dans le cas contraire un ajustement du maillage sera nécessaire

Lorsque l'on cherche à obtenir uniquement le régime permanent, une discrétisation relative-ment grossière peut suffire. En revanche, lors de la simulation du régime transitoire, les profils obtenus dépendent grandement de la discrétisation spatiale et temporelle du modèle. Ce régime transitoire va présenter des fronts de concentrations modélisés en sortie de pilote qui dépendent du maillage. En l'affinant, le profil de ces concentrations en fonction du temps se stabilise vers une solution donnée. La figure E.5 illustre ce problème en représentant le profil de fraction massique dans l'huile en trioléine en sortie du pilote tel qu'il est calculé par le modèle pour différents maillages pour des conditions opératoires fixes.



**Figure E.5** – Affinage du maillage hétérogène pour le régime transitoire. Teneur massique en trioléine dans l'huile pour différents maillages en fonction du temps. Légende : nombre d'éléments dans le [réacteur, mélangeur, tuyaux, catalyseur].

Le temps de calcul pour le maillage le plus grossier est de 50 secondes, et pour le maillage le plus fin, 150 secondes.

La discrétisation de chaque partie du pilote simulée est affinée progressivement jusqu'à une stabilisation du profil en régime transitoire pour les conditions choisies. On se place dans les conditions suivantes pour parvenir à cette discrétisation :  $M = 9$ ,  $T = 185\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 740\text{ s}$ ,  $d_p = 375\text{ }\mu\text{m}$ .

Le régime transitoire se stabilise pour le maillage donnée en tableau E.7. Le pas de temps utilisé est de  $\Delta t = 1\text{ s}$ .

**Tableau E.7** – Discrétisation optimale conduisant à une réponse stable du régime transitoire pour un temps de calcul minimal.

Nombre d'éléments	Réacteur	Mélangeur	Tuyaux vide	Catalyseur
	80	30	500	30

Un discrétisation plus fine n'apporte pas une précision particulièrement plus importante mais augmente le temps de calcul. Ce maillage est donc conservé.

## Évaluation de la dispersion numérique dans le modèle hétérogène

On a dans un premier temps déterminé un maillage permettant d'obtenir des résultats stables en amont de la détermination des coefficients de diffusion des espèces. Une fois la cinétique et

les coefficients de diffusion déterminés, il est important de vérifier que le modèle développé ne produise pas une dispersion numérique trop importante. Cette dispersion, qui avait été évoquée en chapitre 4, peut être évaluée à l'aide de l'équation 4.16 :

$$D_{\text{num}} = \frac{u\Delta z}{2} \quad (4.16)$$

La discrétisation spatiale choisie en tableau E.7, qui donne  $\Delta z = 2.7 \times 10^{-3}$  m dans le réacteur de longueur 21.6 cm. On se place pour effectuer la comparaison dans le cas de la géométrie du pilote développé au LRGP, avec  $M = 9$ ,  $\tau_g = 740$  s et  $T = 185$  °C. On considère la dispersion dans les tubes vides, dans le réacteur et le mélangeur. On trouve en tableau E.8 les valeurs des pas d'espace correspondant à chaque partie du pilote, la dispersion numérique qui en découle et la dispersion numérique de chaque espèce. On considère le tube vide le plus long.

**Tableau E.8** – Comparaison des coefficient de dispersion axiales et du coefficient de dispersion axiale numérique lié au modèle.

	Tube vide	Mélangeur	Réacteur
$\Delta z$ (m)	$9.3 \times 10^{-3}$	$2.8 \times 10^{-3}$	$2.7 \times 10^{-3}$
$u_0$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$5.21 \times 10^{-3}$	$2.8 \times 10^{-4}$	$2.8 \times 10^{-4}$
$D_{\text{num}}$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$2.42 \times 10^{-5}$	$3.9 \times 10^{-7}$	$3.8 \times 10^{-7}$
$D_{A,i}$ de l'espèce $i$			
T	$8.1 \times 10^{-4}$	$5.4 \times 10^{-7}$	$5.4 \times 10^{-7}$
MeOH	$8.2 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-7}$	$1.2 \times 10^{-7}$
D	$3.6 \times 10^{-5}$	$2.4 \times 10^{-7}$	$2.4 \times 10^{-7}$
M	$9.1 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-7}$	$1.3 \times 10^{-7}$
G	$1.4 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-7}$	$1.6 \times 10^{-7}$
E	$1.6 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-7}$	$1.7 \times 10^{-7}$

On observe que la dispersion dans les tuyaux est largement supérieure à la dispersion induite par le modèle. En revanche, les ordres de grandeur sont les mêmes dans le réacteur et le mélangeur. Un raffinement du modèle a été effectué, afin de diminuer le pas d'espace dans le réacteur et le mélangeur, n'ayant aucun effet sur les résultats. Le maillage donné en tableau E.7 a donc été conservé.



---

---

## ANNEXE F

---

# RÉSULTATS DES CAS OPTIMISÉS APRÈS MISE EN PLACE DU RECYCLAGE DU MÉTHANOL

On trouvera dans cette annexe les PFD correspondant aux cas obtenus par optimisation dans le dernier chapitre après la mise en place d'une boucle de recyclage du méthanol.

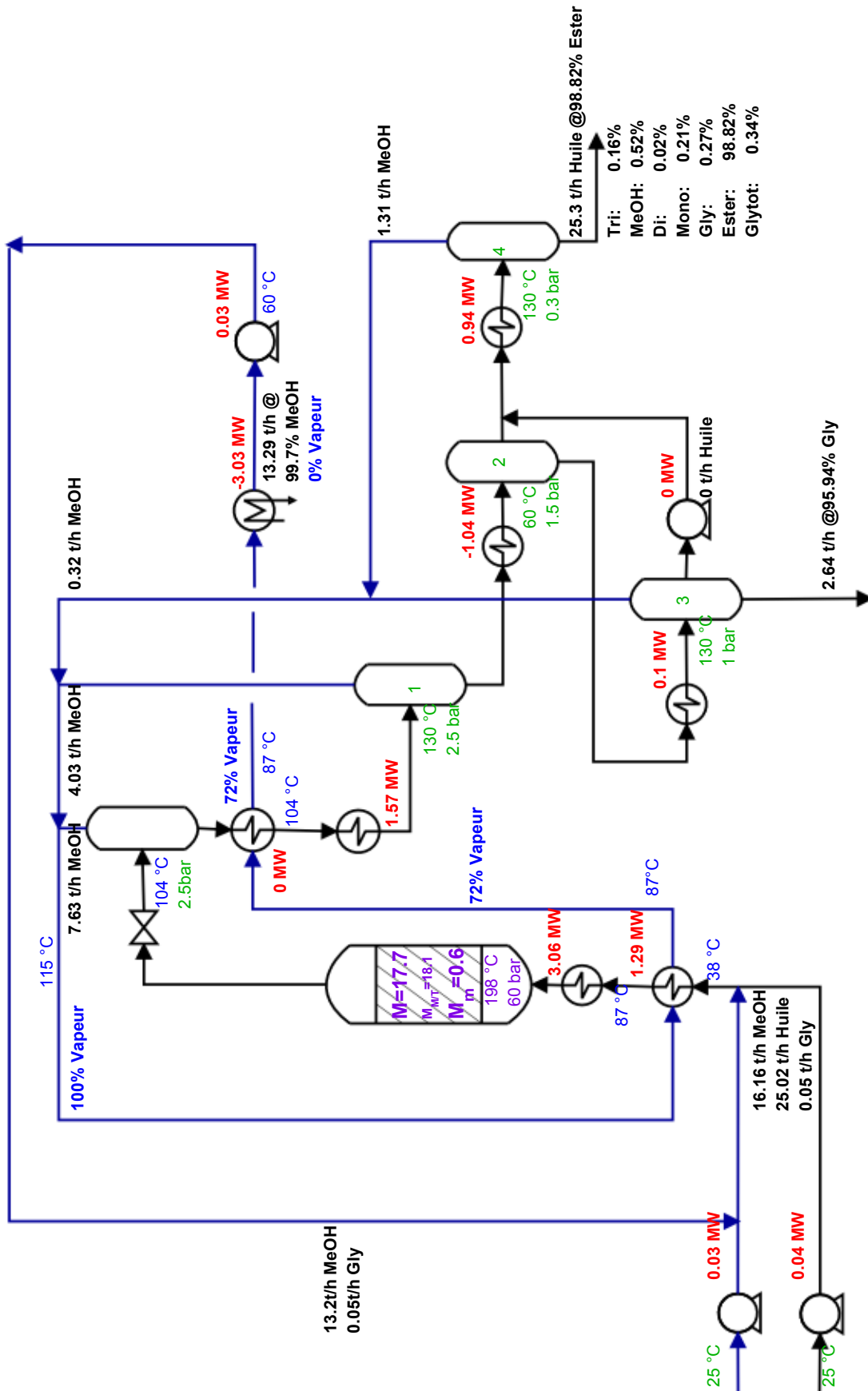


Figure F.1 – PFD de l'unité de production de biodiesel à un étage optimisée avec mise en place de la boucle de recyclage du méthanol.



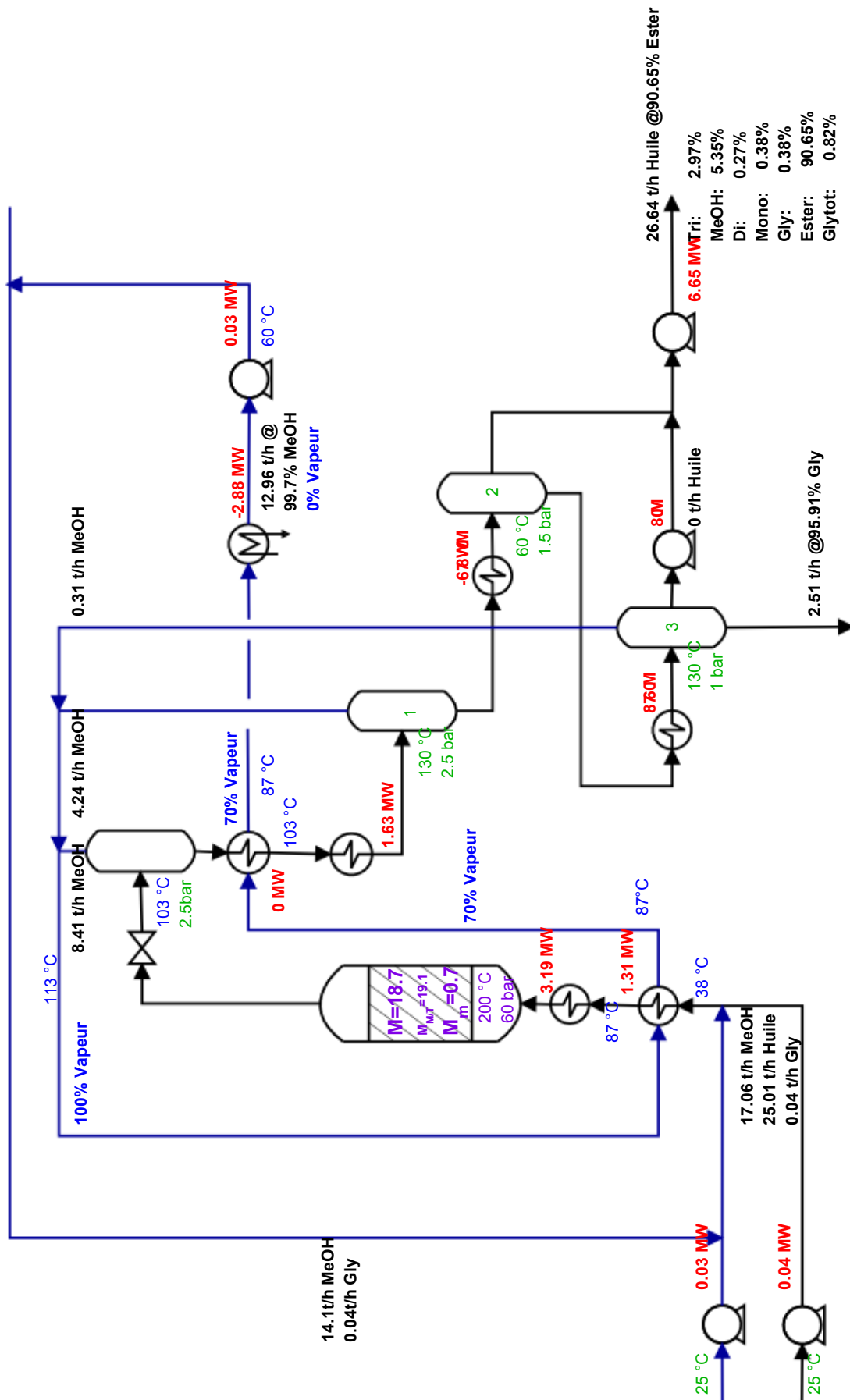


Figure F.2 – PFD du premier étage de l'unité de production de biodiesel à deux étages optimisée avec mise en place de la boucle de recyclage du méthanol.

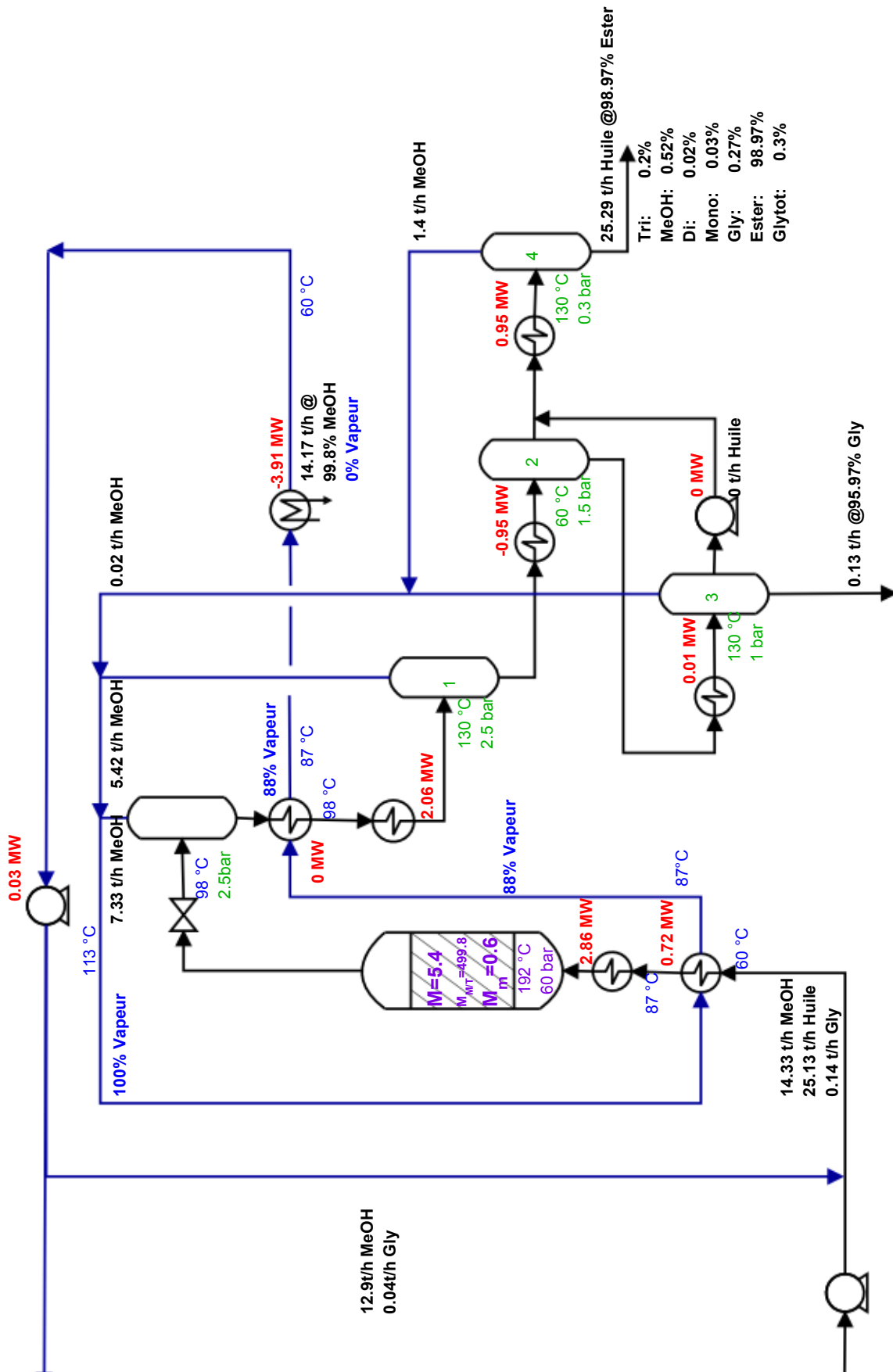


Figure F.3 – PFD du deuxième étage de l'unité de production de biodiesel à deux étages optimisée avec mise en place de la boucle de recyclage du méthanol.

---

---

## ANNEXE G

---

# ANALYSE DE SENSIBILITÉ DU MODÈLE DE PROCÉDÉ À DES VARIATIONS DE TEMPÉRATURE, RATIO MOLAIRE ET COEFFICIENT DE DIFFUSION DE LA TRIOLÉINE

Une analyse de sensibilité rapide du modèle de procédé développé sous matlab est conduite dans cette annexe. Les calculs sont effectués sur un seul étage de réaction séparation, avec évaporation sous vide du méthanol en sortie.

On effectue une analyse de la sensibilité de de certains résultats du modèle en fonction de variations de  $\pm 10\%$  de la température, du ratio molaire et du coefficient de diffusion moléculaire de la trioléine. On observe l'influence des variations sur la conversion en trioléine, la conversion en glycérol lié et le rendement en ester. Les influences couplées ne seront pas étudiées. Les tableaux G.1, G.2 et G.3 montrent les influences des variations des différents paramètres sur les résultats.

**Tableau G.1** – Sensibilité de la conversion en trioléine en fonction des variations de différents paramètres, en % de la valeur obtenue pour les paramètres de base.

Base		T=200 °C M=20	T=200 °C M=5	T=160 °C M=20	T=160 °C M=5
T	+10%	0.1	1.5	4.3	10.0
	-10%	-1.0	-4.7	-9.4	-14.8
M	+10%	0.0	0.5	-0.2	2.2
	-10%	0.0	-0.8	0.1	-2.8
$D_{T,m}$	+10%	0.0	0.2	0.6	1.0
	-10%	0.0	-0.	-0.8	-1.2

Les plus grandes influences sur les résultats sont liées à une variation de température, avec des écarts pouvant atteindre les 15 %, soit un pourcentage plus élevé que la variation elle même. Le modèle est sensible à la température. Cependant, il faut noter que les plus grandes influences sont à basse température bas ratio molaire, là où le modèle est probablement le moins fiable étant

**Tableau G.2** – Sensibilité de la conversion en glycérol lié en fonction des variations de différents paramètres, en % de la valeur obtenue pour les paramètres de base.

Base		T=200 °C M=20	T=200 °C M=5	T=160 °C M=20	T=160 °C M=5
T	+10%	0.2	1.9	5.1	11.8
	-10%	-1.3	-5.7	-10.6	-16.6
M	+10%	0.0	1.4	-0.1	3.3
	-10%	0.0	-2.2	0.0	-4.2
$D_{T,m}$	+10%	0.0	0.3	0.7	1.1
	-10%	0.0	-0.3	-0.9	-1.3

**Tableau G.3** – Sensibilité du rendement en ester en fonction des variations de différents paramètres, en % de la valeur obtenue pour les paramètres de base.

Base		T=200 °C M=20	T=200 °C M=5	T=160 °C M=20	T=160 °C M=5
T	+10%	0.1	1.4	4.8	11.1
	-10%	-1.2	-5.2	-10.1	-16.0
M	+10%	0.0	0.9	-0.2	2.7
	-10%	0.0	-1.3	0.0	-3.4
$D_{T,m}$	+10%	0.0	0.3	0.7	1.1
	-10%	0.0	-0.3	-0.8	-1.3

donné la complexité de la thermodynamique du système. Les étapes de séparation sont difficiles à simuler lorsque la trioléine est fortement présente dans le mélange.

L'influence d'une variation du ratio molaire est relativement faible, tout comme celle d'une variation du coefficient de diffusion de la trioléine. L'influence des paramètres sur la teneur en ester dans la phase et son rendement sont identiques, les deux décrivant la même grandeur.

---

# NOMENCLATURE & ABRÉVIATIONS

## Abréviations

D	Dioléine	PFD	Process Flow Diagram
E	Ester	PR	Peng-Robinson
G	Glycérol	RPA	Réacteur Parfaitement Agité
Gr	Phase grasse	SRK	Soave-Redlich-Kwong
M	Monooléine	T	Trioléine
MeOH	Méthanol	WS	Wong-Sandler
OH	Phase alcool		

## Lettres grecques

$\varepsilon_{m_{\text{MeOH}}} = \frac{m_{\text{MeOH}}^{\text{evap}} - m_{\text{MeOH,calc}}^s}{m_{\text{MeOH}}^{\text{evap}}}$	Erreur	entre	$\Delta z_E$	Pas de discrétisation spatiale dans le fluide entre P et E	(m)
théorie et pratique sur le méthanol dans l'échantillon en sortie dans un prélèvement d'une heure			$\Delta z_N$	Pas de discrétisation spatiale dans le solide entre P et N	(m)
$\Delta E$	Ester formé		$\Delta z_S$	Pas de discrétisation spatiale dans le solide entre S et P	(m)
$\Delta m_{\text{MeOH}} = m_{\text{MeOH,co}}^e - m_{\text{MeOH}}^{\text{evap}}$	Masse	moyenne	$\Delta z_W$	Pas de discrétisation spatiale dans le fluide entre W et P	(m)
de méthanol consommé au cours de la réaction dans un prélèvement d'une heure			$\Delta v = v_C + v_D - v_A - v_B$	Somme des coefficients stœchiométriques	
$\Delta MeOH$	Méthanol consommé		$\eta$	Facteur d'efficacité du catalyseur dans le modèle pseudo-homogène	
$\Delta r_{\text{surf}}$	Pas de discrétisation dans le solide à l'interface liquide solide		$\eta$	Viscosité	
$\Delta t$	Pas de temps		$\gamma_i$	Coefficient d'activité de l'espèce i	
$\Delta V_P$	Volume élémentaire dans le solide		$\Gamma_k$	Coefficient d'activité résiduel du groupe k	
$\Delta V_{P0}$	Volume élémentaire au centre du solide		$\Gamma_k^i$	Coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution ne contenant que l'espèce i	
$\Delta V_{P,R}$	Volume élémentaire à la surface du solide				

$\mu_f$	Viscosité dynamique du fluide	(Pa.s)	$\tau_1 = \frac{\tau_g(1+R)}{2(1+\alpha R)}$	Temps de passage dans le réacteur
$v = u/\varepsilon_l$	Vitesse interstitielle	(m <sup>3</sup> )	1	(s <sup>-1</sup> )
$v_i$	Coefficient stœchiométrique relatif à l'espèce $i$ (positif pour les réactifs et les produits)		$\tau_2 = \frac{\tau_g}{2}$	Temps de passage dans le réacteur 2 (s <sup>-1</sup> )
$v_{i,j}$	Coefficient stœchiométrique de l'espèce $i$ dans la réaction $j$		$\tau_g = \frac{V_{R1} + V_{R2}}{Q_{A0} + Q_{B0}}$	Temps de passage global dans le système (s <sup>-1</sup> )
$\omega_i$	Facteur acentrique de l'espèce $i$		$\theta_i$	Fraction surfacique moléculaire de l'espèce $i$
$\Omega_R$	Section du réacteur	(m <sup>3</sup> )	$\theta_m$	Fraction surfacique du groupe $m$
$\Phi_i$	Fraction volumique moléculaire de l'espèce $i$		$\varepsilon_{m_{exp}} = \frac{m_{co}^e - m_{exp}^s}{m_{exp}^s}$	Erreur entre masse théorique et expérimentale d'échantillon
$\phi_s = \frac{\bar{r}d_p^2}{36D_{eff}C_s}$	Critère de Weisz		$\varepsilon_l$	Porosité du lit de catalyseur
$\psi_j$	Fraction du débit de recyclage de méthanol envoyée dans le réacteur $j$		$\varepsilon_p$	Porosité interne du catalyseur
$\rho_{cata,s}$	Masse volumique structurelle du catalyseur	(kg.m <sup>-3</sup> )	$\varepsilon_s = 1 - \varepsilon_l$	Fraction de solide dans le lit
$\rho_f$	Masse volumique du fluide	(kg.m <sup>-3</sup> )	$\varepsilon_{w,i}$	Erreur des mesures de compositions massiques de l'espèce $i$ dans la phase grasse
$\rho_i$	Masse volumique de l'espèce $i$	(kg.m <sup>-3</sup> )	$\varepsilon_{z,i}$	Erreur des mesures de compositions molaires de l'espèce $i$ dans le mélange
$\sigma$	Critère de convergence ou d'optimisation		$\varphi_{i,j}$	Fugacité de l'espèce $i$ dans la phase liquide $j$
$\sigma_{w,i}$	Écart type des mesures de compositions massiques de l'espèce $i$ dans la phase grasse		$\varphi_{i,V}$	Fugacité de l'espèce $i$ dans la phase vapeur
$\sigma_{z,i}$	Écart type des mesures de compositions molaires de l'espèce $i$ dans le mélange		$\xi_i = \frac{L_i}{F}$	Fraction de phase de la phase liquide $i$

### Lettres romaines

$\bar{r}$	Vitesse moyenne de réaction (mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )	$a_s = \frac{6}{d_p}(1 - \varepsilon_l)$	Aire interfaciale du catalyseur (m)
$\hat{x}_i$	Fraction molaire de l'espèce $i$ dans la phase alcool	$A_{ET}$	Aire de l'étalon sur le chromatographe
$w_i$	Fraction massique de l'espèce $i$ dans la phase grasse	$a_{ij}$	Paramètre d'interaction de groupe entre les groupes $i$ et $j$
$x_i$	Fraction molaire de l'espèce $i$ dans la phase grasse	$C^0$	Concentration de référence pour l'activité chimique (mol.m <sup>-3</sup> )
$\dot{W}$	Puissance d'une pompe (W)	$C_{p,i}^L$	Capacité calorifique molaire liquide de l'espèce $i$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
$\mathcal{Q}$	Puissance thermique d'un bloc sous Aspen Plus (W)	$C_{i0}$	Concentration en espèce $i$ en entrée du système (mol.m <sup>-3</sup> )
$\mathcal{Q}_{ech}$	Puissance nécessaire au fonctionnement d'un échangeur (W)	$C_{ij'}$	Concentration en espèce $i$ en entrée du réacteur R(j+1) (mol.m <sup>-3</sup> )
$A_E$	Aire de l'espèce E sur le chromatographe	$C_{ij}$	Concentration en espèce $i$ en sortie du réacteur Rj (mol.m <sup>-3</sup> )
$a_i$	Activité de l'espèce $i$		

## Nomenclature & abréviations

$C_i$	Concentration en espèce $i$	$(mol.m^{-3})$	$F_{i,Rj}$	Débit d'espèce $i$ entrant dans le réacteur $j$ ne provenant pas de la boucle de recyclage du méthanol	$(mol.s^{-1})$
$D_m$	Diffusivité moléculaire	$(m.s^{-1})$	$F_{i,s}$	Débit molaire de l'espèce $i$ en sortie du procédé Esterfip	$(mol.s^{-1})$
$d_p$	Diamètre du catalyseur	$(m)$	$F_{i,V}$	Débit d'espèce $i$ provenant de la boucle de recyclage en méthanol	$(mol.s^{-1})$
$d_t$	Diamètre interne du tube ou du réacteur	$(m)$	$F_{i0}$	Flux molaire en espèce $i$ en entrée du système	$(mol.s^{-1})$
$D_{eff,i}$	Diffusivité effective de l'espèce $i$ dans el catalyseur	$(m.s^{-1})$	$F_{ij'}$	Flux molaire en espèce $i$ en entrée du réacteur R(j+1)	$(mol.s^{-1})$
$D_{A,i}$	Dispersion axiale de l'espèce $i$	$(m^2.s^{-1})$	$F_{ij}$	Flux molaire en espèce $i$ en sortie du réacteur Rj	$(mol.s^{-1})$
$Da^{(-1)} = C_{A0}^{v_C+v_D-1} k_{-1} \tau_g$	Nombre de Damköhler global relatif à l'espèce A pour la réaction inverse		$k_1$	Constante cinétique de la réaction en sens direct	
$Da^{(1)} = C_{A0}^{v_A+v_B-1} k_1 \tau_g$	Nombre de Damköhler global relatif à l'espèce A pour la réaction en sens direct		$k_l$	Coefficient de transfert de matière liquide-solide	$(m.s^{-1})$
$Da_1^{(-1)} = \frac{Da^{(-1)}(1+R)}{2(1+\alpha R)^{v_C+v_D}}$	Nombre de Damköhler relatif à l'espèce A pour la réaction inverse dans le premier réacteur		$k_{-1}$	Constante cinétique de la réaction inverse	
$Da_1^{(1)} = \frac{Da^{(1)}(1+R)}{2(1+\alpha R)^{v_A+v_B}}$	Nombre de Damköhler relatif à l'espèce A pour la réaction en sens direct dans le premier réacteur		$K_{i,j} = \frac{\varphi_{i,j}}{\varphi_{i,3}}$	Coefficient de partage de l'espèce $i$ entre la phase vapeur et la phase Lj	
$Da_2^{(-1)} = \frac{Da^{(-1)}}{2(1+R)^{v_C+v_D-1}}$	Nombre de Damköhler relatif à l'espèce A pour la réaction inverse dans le premier réacteur		$k_{l,i}$	Coefficient de transfert de matière liquide/solide pour l'espèce $i$	$(m.s^{-1})$
$Da_2^{(1)} = \frac{Da^{(1)}}{2(1+R)^{v_A+v_B-1}}$	Nombre de Damköhler relatif à l'espèce A pour la réaction en sens direct dans le premier réacteur		$L^I$	Débit molaire dans le flash en phase liquide L1	$(mol.s^{-1})$
$dV_L = (\varepsilon_l + \varepsilon_s \varepsilon_p) dV_R$	Volume différentiel de liquide	$(m^3)$	$L^{II}$	Débit molaire dans le flash en phase liquide L2	$(mol.s^{-1})$
$dV_R$	Volume différentiel du réacteur	$(m^3)$	$M$	Ratio molaire entre les phases alcool et grasse en entrée du pilote	
$dV_S$	Volume différentiel de solide	$(m^3)$	$M = \frac{F_{B0}}{F_{A0}}$	Ratio molaire en entrée du système	
$Ex$	Exergie à fournir au procédé en terme d'échangeurs et de pompes	$(W)$	$m_{co}^e$	Masse théorique d'un échantillon sur un prélèvement d'une heure	
$F$	Débit molaire total dans le flash	$(mol.s^{-1})$	$m_{exp}^s$	Masse expérimentale moyenne des échantillons sur un prélèvement d'une heure	
$f_e = \frac{\bar{r} d_p}{6k_l C_e}$	Fraction de résistance au transfert externe		$M_{mel}$	Masse molaire de mélange	$(kg.mol^{-1})$
$F_i^0$	Débit molaire en espèce $i$ dans le réacteur à t=0	$(mol.s^{-1})$	$m_{MeOH,calc}^s = w_{MeOH}^s m_{co}^e$	Masse théorique de méthanol en sortie dans un prélèvement d'une heure	
$F_{i,e}$	Débit molaire de l'espèce $i$ en entrée du procédé Esterfip	$(mol.s^{-1})$	$m_{MeOH,co}^e$	Masse théorique de méthanol en entrée sur une période d'une heure, d'après la consigne du débitmètre	
			$m_{MeOH}^{evap}$	Masse de méthanol évaporée au turbovap	

$M_{mol,i}$	Masse molaire de l'espèce $i$ ( $kg.mol^{-1}$ )	$r_i$	Volume de Van der Waals de l'espèce $i$
$M_E$	Masse injecté de l'espèce E (g)	$r_j$	Vitesse de la réaction $j$ rapportée à la masse de catalyseur ( $mol.kg_{cata}^{-1}.s^{-1}$ )
$M_S$	Ratio molaire entre les phases alcool et grasse en sortie du pilote	$R_k$	Contribution volumique du groupe $k$
$M_{ET}$	Masse injecté de l'étalon (g)	$R_{Gr}$	Ratio entre l'entrée et la sortie de la phase grasse
$N$	Nombre totale de mole dans un mélange	$R_{MeOH/i}$	Ratio molaire entre méthanol et espèce $i$ dans la phase globale
$n_i^e$	Nombre de mole de l'espèce ou de la phase $i$ en entrée du pilote	$R_{OH}$	Ratio entre l'entrée et la sortie de la phase grasse
$n_i^s$	Nombre de mole de l'espèce ou de la phase $i$ en sortie du pilote	$Re = \frac{ud_p\rho_f}{\mu_f}$	Nombre Reynolds de particule
$N_i$	Nombre totale de mole de l'espèce $i$ dans un mélange	$S_0$	Surface d'échange entre le fluide et la couche limite ( $m^2$ )
$n_G$	Nombre de groupes dans le mélange dans la corrélation UNIFAC-LLE	$S_n$	Surface d'échange entre le point P et le point N au nord ( $m^2$ )
$n_S$	Nombre d'espèces dans le mélange dans la corrélation UNIFAC-LLE	$S_s$	Surface d'échange entre le point P et le point S au sud ( $m^2$ )
$P^0$	Pression standard, 100 000 Pa	$S_{s,0}$	Surface d'échange entre le solide et la couche limite ( $m^2$ )
$P_{c,i}$	Pression critique de l'espèce $i$ (Pa)	$Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f D_m}$	Nombre de Schmidt
$Pe_A = \frac{d_p u}{\epsilon_l D_A}$	Nombre de Péclet axial	$Sh_i = \frac{d_p k_{l,i}}{D_{m,i}}$	Nombre de Sherwood
$Pe_m = \frac{d_p u}{\epsilon_l D_m}$	Nombre de Péclet moléculaire	$So$	Terme source regroupant la réaction ( $mol.m^{-3}.s^{-1}$ )
$Q_0$	Débit volumique dans le réacteur à $t=0$ ( $m^3.s^{-1}$ )	$T_{c,mel}$	Température critique de mélange (K)
$q_i$	Surface moléculaire de Van der Waals de l'espèce $i$	$t_{reac}$	Temps caractéristique de réaction (s)
$q_i$	débit volumique en espèce B entrant dans le réacteur $Ri$ ( $m^3.s^{-1}$ )	$T_{ref}$	Température de référence (K)
$Q_k$	Surface du groupe $k$	$T_e$	Température d'entrée d'un bloc sous Aspen Plus ( $^{\circ}C$ )
$Q_r = \frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}}$	Quotient de réaction	$t_r$	Temps caractéristique de réaction (s)
$Q_i$	débit volumique en espèce $i$ ( $m^3.s^{-1}$ )	$T_s$	Température de sortie d'un bloc sous Aspen Plus ( $^{\circ}C$ )
$Q_{Ri}$	débit volumique dans le réacteur $Ri$ ( $m^3.s^{-1}$ )	$T_{c,i}$	Température critique de l'espèce $i$ (K)
$r$	Vitesse de réaction ( $mol.m^{-3}.s^{-1}$ )	$T_{c,i}$	Température critique de l'espèce $i$ (K)
$R = \frac{Q_{B0}}{Q_{A0}}$	Ratio volumique en entrée du système	$T_{r,i} = \frac{T}{T_{c,i}}$	Température réduite relative à l'espèce $i$
$R_{min}$	Valeur minimale du ratio volumique d'alimentation $R$ nécessaire pour obtenir un optimum en conversion de l'espèce A par étagement de B.	$u$	Vitesse du fluide en fût vide ( $m.s^{-1}$ )
		$V$	Débit molaire dans le flash en phase vapeur ( $mol.s^{-1}$ )



---

$V_{c,mel}$	Volume molaire critique de mélange	(K)	$X_{Ai}^{eq}$	Conversion en espèce A à l'équilibre thermodynamique en sortie du réacteur $Ri$
$v_{mol}$	Volume molaire du mélange	$(m^3.mol^{-1})$		
$V_{c,i}$	Volume molaire critique de l'espèce $i$	(K)	$X_A$	Conversion globale en espèce A dans le système
$V_{Ri}$	Volume du réacteur $i$	$(m^3)$		
$X_E^t$	Conversion en ester basée sur la trioléine d'entrée		$X_{G,lié}$	Conversion en glycérol lié
$X_E$	Conversion en ester basée sur l'ester d'entrée		$x_{i,j}$	Fraction molaire de l'espèce $i$ dans la phase liquide $j$
$x_i$	Fraction molaire de l'espèce $i$		$y_i$	Fraction molaire de l'espèce $i$ dans la phase vapeur
$X_m$	Fraction du groupe $m$		$z_i$	Fraction molaire de l'espèce $i$ dans le mélange global
$X_{Ai}$	Conversion en espèce A dans le réacteur $Ri$			
$X_{Ai}^{irr}$	Conversion en espèce A en sortie du réacteur $Ri$ dans le cas d'une réaction totale d'ordre 2		$VVH_{huile}$	Vitesse volumique horaire $(h^{-1})$
			$k_l$	Coefficient de transfert de matière liquide-solide $(m.s^{-1})$
$X_{Ai}^{-1}$	Conversion en espèce A en sortie du réacteur $Ri$ dans le cas d'une réaction équilibrée d'ordre 2 et de constante d'équilibre $K_{eq} = 1$		$Q_{m,tot}$	Débit massique totale dans le réacteur à $t=0$ $(kg.s^{-1})$



---

## RÉFÉRENCES

- [1] F.R. Abreu, D.G. Lima, E.H. Hamú, C. Wolf, and P.A.Z. Suarez. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of brazilian vegetable oils with different alcohols. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 209(1-2) :29–33, 2004.
- [2] AFNOR. EN 14105 - fat and oil derivatives - fatty acid methyl esters (FAME) - determination of free and total glycerol and mono-, di-, triglyceride contents, 2003.
- [3] AFNOR. EN 14105 - fat and oil derivatives - fatty acid methyl esters (FAME) - determination of free and total glycerol and mono-, di-, triglyceride contents, 2011.
- [4] AFNOR. EN 14214 - automotive fuels - fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - requirements and test methods, 2013.
- [5] M. Agarwal, K. Singh, and S. P. Chaurasia. Kinetic modeling for biodiesel production by heterogeneous catalysis. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 4(1) :013117, 2012.
- [6] A.E. Andreatta, L.M. Casás, P. Hegel, S.B. Bottini, and E.A. Brignole. Phase equilibria in ternary mixtures of methyl oleate, glycerol, and methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47(15) : 5157–5164, 2008.
- [7] I. P. Androulakis and S. C. Reyes. Role of distributed oxygen addition and product removal in the oxidative coupling of methane. *AIChE journal*, 45(4) :860–868, 1999.
- [8] J. N. Armor. Overcoming equilibrium limitations in chemical processes. *Applied Catalysis A : General*, 222(1) :91–99, 2001.
- [9] I.M. Atadashi, M.K. Aroua, and A. A. Aziz. Biodiesel separation and purification : A review. *Renewable Energy*, 36(2) :437–443, 2011.
- [10] D. Ballerini and N. Alazard-Toux. *Les biocarburants : état des lieux, perspectives et enjeux du développement*. Editions Technip, Paris, 2006.
- [11] F.X. Bally and J.M. Berroir. Incertitudes expérimentales. *Le Bup*, 104(928) :995–1019, November 2010.
- [12] A. Barreau, I. Brunella, J.-C. de Hemptinne, V. Coupard, X. Canet, and F. Rivollet. Measurements of liquid–liquid equilibria for a methanol + glycerol + methyl oleate system

---

and prediction using group contribution statistical associating fluid theory. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49(12) :5800–5807, 2010.

- [13] A. Baudot, L. Bournay, and E. Toth. Procédé de fabrication d'esters alkyliques à partir d'huile végétale ou animale et d'un monoalcool aliphatique utilisant une séparation membranaire, June 2010. EP 2 202 288 A1.
- [14] D. Bockey and H. Prankl. Biodiesel - a success story. Technical report, International Energy Agency, Vienna, 2002.
- [15] M.E. Borges and L. Díaz. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5) :2839–2849, 2012.
- [16] J. Boro, D. Deka, and A.J. Thakur. A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1) : 904–910, 2012.
- [17] L. Bournay, G. Hillion, P. Boucot, J.A. Chodorge, C. Bronner, and A. Forestiere. Procédé de production d'esters alkyliques à partir d'une huile végétale ou animale et d'un monoalcool aliphatique, October 2003. EP 1 352 893 A1.
- [18] L. Bournay, D. Casanave, B. Delfort, G. Hillion, and J.A. Chodorge. New heterogeneous process for biodiesel production : A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. *Catalysis Today*, 106(1-4) :190–192, 2005.
- [19] L. Bournay, V. Coupard, P.Y. Martin, Y. Scharff, and Y. Lepine. Process for the production of alkyl esters from animal or vegetable oil and an aliphatic mono-alcohol with thermal integration, April 2012. US Patent 8,664,416.
- [20] J.C. Bricker. Advanced catalytic dehydrogenation technologies for production of olefins. *Topics in Catalysis*, 55(19-20) :1309–1314, December 2012.
- [21] D.R. Burgess. Thermochemical data. In *WebBook de Chimie NIST, Base de Données Standard de référence NIST numéro 69*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, p.j. linstrom and w.g. mallard edition, 2014.
- [22] W Cao, H Han, and J Zhang. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel*, 84(4) :347–351, 2005.
- [23] A.P.S. Chouhan and A.K. Sarma. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production : A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(9) :4378–4399, 2011.
- [24] D02 Committee. Specification for biodiesel fuel blend stock (b100) for middle distillate fuels. Technical report, ASTM International, 2012.
- [25] J. M. P. Q. Delgado. A critical review of dispersion in packed beds. *Heat and Mass Transfer*, 42(4) :279–310, 2006.
- [26] A. Demirbas and M. Fatih Demirbas. Importance of algae oil as a source of biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 52(1) :163–170, 2011.

- [27] M. Diasakou, A. Louloudi, and N. Papayannakos. Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. *Fuel*, 77(12) :1297–1302, 1998.
- [28] A.G. Dixon. Correlations for wall and particle shape effects on fixed bed bulk voidage. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 66(5) :705–708, 1988.
- [29] T.F. Dossin, M.F. Reyniers, R.J. Berger, and G.B. Marin. Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. *Applied Catalysis B : Environmental*, 67(1-2) :136–148, 2006.
- [30] T.F. Dossin, M.F. Reyniers, and G. Marin. Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. *Applied Catalysis B : Environmental*, 62(1-2) :35–45, 2006.
- [31] T. Čerče, S. Peter, and E. Weidner. Biodiesel-transesterification of biological oils with liquid catalysts : Thermodynamic properties of oil–methanol–amine mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(25) :9535–9541, 2005.
- [32] EurObserv'ER. Baromètre biocarburants. Technical report, 2014.
- [33] B. Freedman, E. H. Pryde, and T. L. Mounts. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J Am Oil Chem Soc*, 61(10) :1638–1643, 1984.
- [34] B. Freedman, R.O. Butterfield, and E.H. Pryde. Transesterification kinetics of soybean oil 1. *J Am Oil Chem Soc*, 63(10) :1375–1380, 1986.
- [35] S Glisic and D Skala. The prediction of critical parameters for triolein, diolein, monoolein and methyl esters. In *9th International Symposium on Supercritical Fluids*, 2009.
- [36] L Guillou, S. Paul, and V. L. Courtois. Investigation of h<sub>2</sub> staging effects on CO conversion and product distribution for fischer-tropsch synthesis in a structured microchannel reactor. *Chemical Engineering Journal*, 136 :66–76, 2008.
- [37] D. J. Gunn. Axial and radial dispersion in fixed beds. *Chemical Engineering Science*, 42(2) : 363–373, 1987.
- [38] A. Gupta. Physical and chemical properties. In *Handbook of Chemical Engineering Calculations*. 2004.
- [39] C. Hamel, S. Thomas, K. Shädlich, and A. Seidel-Morgenstern. Theoretical analysis of reactant dosing concepts to perform parallel-series reactions. *Chemical Engineering Science*, 58(19) :4483–4492, 2003.
- [40] C. Hamel, A. Töta, F. Klose, E. Tsotsas, and A. Seidel-Morgenstern. Analysis of single and multi-stage membrane reactors for the oxidation of short-chain alkanes - simulation study and pilot scale experiments. *Chemical Engineering Research and Design*, 86(7) :753–764, 2008.
- [41] C. Hamel, T. Wolff, P. Subramaniam, and A. Seidel-Morgenstern. Multicomponent dosing in membrane reactors including recycling—concept and demonstration for the oxidative dehydrogenation of propane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (23) :12895–12903, 2011.
- [42] G. Hillion and D. Le Pennec. Process for the alcoholysis of acid oils of vegetable or animal origin, September 2008. US Patent 7,420,073.

- 
- [43] G. Hillion, S. Leporq, D. Le Pennec, and B. Delfort. Procédé de préparation d'un catalyseur à base d'aluminate de zinc et catalyseur obtenu, 2004.
- [44] Kenthorai Raman Jegannathan, S. Abang, D. Poncelet, E.S. Chan, and P. Ravindra. Production of biodiesel using immobilized lipase—a critical review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 28(4) :253–264, 2008.
- [45] D.T. Johnson and K.A. Taconi. The glycerin glut : Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. *Environmental Progress*, 26(4) :338–348, 2007.
- [46] A. Kapil, K. Wilson, A.F. Lee, and J. Sadhukhan. Kinetic modeling studies of heterogeneously catalyzed biodiesel synthesis reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(9) :4818–4830, 2011.
- [47] R. Krishna and S. T. Sie. Strategies for multiphase reactor selection. *Chemical Engineering Science*, 49(24) :4029–4065, 1994.
- [48] D. Kusdiana and S. Saka. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*, 80(5) :693–698, 2001.
- [49] M.K. Lam, K.T. Lee, and A.R. Mohamed. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel : A review. *Biotechnology Advances*, 28(4) :500–518, 2010.
- [50] M.J. Lee, Y.C. Lo, and H.M. Lin. Liquid–liquid equilibria for mixtures containing water, methanol, fatty acid methyl esters, and glycerol. *Fluid Phase Equilibria*, 299(2) :180–190, 2010.
- [51] D.Y.C. Leung, X. Wu, and M.K.H. Leung. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87(4) :1083–1095, 2010.
- [52] Y. Lu, A.G. Dixon, W.R. Moser, and Y.H. Ma. Analysis and optimization of cross-flow reactors for oxidative coupling of methane. *Industrial & engineering chemistry research*, 36(3) :559–567, 1997.
- [53] Y. Lu, A.G. Dixon, W.R. Moser, and Y.H. Ma. Analysis and optimization of cross-flow reactors with staged feed policies-isothermal operation with parallel-series, irreversible reaction systems. *Chemical engineering science*, 52(8) :1349–1363, 1997.
- [54] Y. Lu, A.G. Dixon, W.R. Moser, and Y.H. Ma. Analysis and optimization of cross-flow reactors with distributed reactant feed and product removal. *Catalysis Today*, 35(4) : 443–450, 1997.
- [55] F. Ma and M.A. Hanna. Biodiesel production : a review. *Bioresource technology*, 70(1) :1–15, 1999.
- [56] T. Magnussen, P. Rasmussen, and A. Fredenslund. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 20(2) :331–339, 1981.
- [57] F. Mathieu, J.M. Commenge, L. Falk, and S. Lomel. Technologies comparison for iterative data acquisition strategies. *Chemical Engineering Science*, 104 :829–838, 2013.

- [58] K. Miyabe and R. Isogai. Estimation of molecular diffusivity in liquid phase systems by the wilke–chang equation. *Journal of Chromatography A*, 1218(38) :6639–6645, 2011.
- [59] K. Mohan and R. Govind. Analysis of equilibrium shift in isothermal reactors with a permselective wall. *AIChE Journal*, 34(9) :1493–1503, 1988.
- [60] D.S. Negi, F. Sobotka, T. Kimmel, G. Wozny, and R. Schomäcker. Liquid–liquid phase equilibrium in glycerol–methanol–methyl oleate and glycerol–monoolein–methyl oleate ternary systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45(10) :3693–3696, 2006.
- [61] P. A. Nelson. Rapid phase determination in multiple-phase flash calculations. *Computers & Chemical Engineering*, 11(6) :581–591, 1987.
- [62] H. Nouredini and D. Zhu. Kinetics of transesterification of soybean oil. *J Amer Oil Chem Soc*, 74(11) :1457–1463, 1997.
- [63] M. J. Nye, T. W. Williamson, W. Deshpande, J. H. Schrader, W. H. Snively, T. P. Yurkewich, and C. L. French. Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification : preliminary tests. *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 60(8) :1598–1601, 1983.
- [64] M.B. Oliveira, A.R.R. Teles, A.J. Queimada, and J.A.P. Coutinho. Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the cubic-plus-association (CPA) equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 280(1–2) :22–29, 2009.
- [65] M.B. Oliveira, S.I. Miguel, A.J. Queimada, and J.A.P. Coutinho. Phase equilibria of ester + alcohol systems and their description with the cubic-plus-association equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49(7) :3452–3458, 2010.
- [66] M.B. Oliveira, A.J. Queimada, and J.A.P. Coutinho. Modeling of biodiesel multicomponent systems with the cubic-plus-association (CPA) equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49(3) :1419–1427, 2010.
- [67] H. Orbey and S.I. Sandler. *Modeling Vapor-liquid Equilibria : Cubic Equations of State and Their Mixing Rules*. Cambridge University Press, 1998.
- [68] S. Patankar. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. CRC Press, 1980.
- [69] C. Perego and D. Bianchi. Biomass upgrading through acid–base catalysis. *Chemical Engineering Journal*, 161(3) :314–322, 2010.
- [70] Bruce Poling, J. Prausnitz, and J. O’Connell. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw Hill Professional, 2000.
- [71] J.F. Portha, S. Louret, M.N. Pons, and J.N. Jaubert. Estimation of the environmental impact of a petrochemical process using coupled LCA and exergy analysis. *Resources, Conservation and Recycling*, 54(5) :291–298, March 2010.
- [72] V. Pugnet, S. Maury, V. Coupard, A. Dandeu, A.A. Quoineaud, J-L. Bonneau, and D. Tichit. Stability, activity and selectivity study of a zinc aluminate heterogeneous catalyst for the transesterification of vegetable oil in batch reactor. *Applied Catalysis A : General*, 374(1–2) : 71–78, 2010.
- [73] Véronique Pugnet. *Identification des sites actifs dans la transesterification de triglycerides sur catalyseurs heterogenes acido-basiques*. PhD thesis, Montpellier 2, 2009.

- 
- [74] A. Rafiee and M. Hillestad. Staging of the fischer–tropsch reactor with an iron based catalyst. *Computers & Chemical Engineering*, 39 :75–83, 2012.
- [75] A.S. Ramadhas, S. Jayaraj, and C. Muraleedharan. Use of vegetable oils as i.c. engine fuels—a review. *Renewable Energy*, 29(5) :727–742, 2004.
- [76] H. Sanli and M. Canakci. Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel production from different vegetable oils. *Energy Fuels*, 22(4) :2713–2719, 2008.
- [77] D. Schweich. *Génie de la réaction chimique*. Tec & Doc Lavoisier, 2001.
- [78] Y. Shimada, Y. Watanabe, A. Sugihara, and Y. Tominaga. Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing. *Journal of Molecular Catalysis B : Enzymatic*, 17(3) :133–142, 2002.
- [79] A. K. Singh and S. D. Fernando. Reaction kinetics of soybean oil transesterification using heterogeneous metal oxide catalysts. *Chemical Engineering & Technology*, 30(12) : 1716–1720, 2007.
- [80] S. Srinivas and E. Gulari. Preferential CO oxidation in a two-stage packed-bed reactor : Optimization of oxygen split ratio and evaluation of system robustness. *Catalysis Communications*, 7(10) :819–826, 2006.
- [81] J Szargut. *Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes*. Hemisphere, New York, 1988.
- [82] T. Tan, J. Lu, K. Nie, L. Deng, and F. Wang. Biodiesel production with immobilized lipase : A review. *Biotechnology Advances*, 28(5) :628–634, 2010.
- [83] Z. Tang, Z. Du, E. Min, L. Gao, T. Jiang, and B. Han. Phase equilibria of methanol–triolein system at elevated temperature and pressure. *Fluid Phase Equilibria*, 239(1) :8–11, 2006.
- [84] S. Thomas, S. Pushpavanam, and A. Seidel-Morgenstern. Performance improvements of parallel-series reactions in tubular reactors using reactant dosing concepts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(4) :969–979, 2004.
- [85] Ufip. Consommation française de carburants routiers en septembre 2014., October 2014. URL [http://www.ufip.fr/actualites/consommation-francaise-de-carburants-routiers-en-septembre-2014#news\\_6023](http://www.ufip.fr/actualites/consommation-francaise-de-carburants-routiers-en-septembre-2014#news_6023).
- [86] J.G. Van de Vusse and H. Voettler. Optimum pressure and concentration gradients in tubular reactors. *Chemical Engineering Science*, 14 :90–98, 1961.
- [87] J. Villermaux. *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*. Génie des procédés de l'École de Nancy, ISSN 1251-5159 ; 1993. Tec & Doc, Paris ; Londres ; New York, 1993.
- [88] N. Viriya-empikul, P. Krasae, B. Puttasawat, B. Yoosuk, N. Chollacoop, and K. Faungnawakij. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. *Bioresource Technology*, 101(10) :3765–3767, 2010.



- [89] N. Viriya-empikul, P. Krasae, W. Nualpaeng, B. Yoosuk, and K. Faungnawakij. Biodiesel production over ca-based solid catalysts derived from industrial wastes. *Fuel*, 92(1) : 239–244, 2012.
- [90] A. P. Vyas, J. L. Verma, and N. Subrahmanyam. A review on FAME production processes. *Fuel*, 89(1) :1–9, 2010.
- [91] T. Waku, S.Y. Yu, and E. Iglesia. Staged o2 introduction and selective h2 combustion during catalytic reactions of alkanes on cation-exchanged h-ZSM5. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(16) :3680–3689, 2003.
- [92] Y. Warabi, D. Kusdiana, and S. Saka. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology*, 91(3) :283–287, 2004.
- [93] Y. Xiao, L. Gao, G. Xiao, and J. Lv. Kinetics of the transesterification reaction catalyzed by solid base in a fixed-bed reactor. *Energy & Fuels*, 24(11) :5829–5833, 2010.



---

## Étude expérimentale et théorique de la transestérification des huiles végétales par catalyse hétérogène : approche multi-étagée du procédé de synthèse du biodiesel

Un excès de réactif est souvent utilisé pour améliorer les conversions des réactions chimiques équilibrées. Un exemple est la synthèse du biodiesel par catalyse hétérogène, réaction soumise à des limitations thermodynamiques et physico-chimiques, qui est généralement effectuée avec un large excès de méthanol, conduisant à un coût de séparation important.

L'étude expérimentale et la modélisation numérique du système réactif de la transestérification d'huile végétale sur un catalyseur hétérogène à base d'aluminate de zinc nous permet de déterminer quels sont les phénomènes les plus limitants lors de la synthèse du biodiesel et de comprendre l'effet de l'excès de méthanol. On observe ainsi des limitations liées à la cinétique, thermodynamique ou encore à la diffusion dans le catalyseur. Cette étude nous conduit de plus à l'identification de la loi cinétique et de ses paramètres et aux constantes de diffusion des espèces.

Une technique de déplacement d'équilibre par étagement d'un réactif sur une série de réacteurs est étudiée dans le but de réduire l'excès mis en place. Bien que prometteuse dans des cas spécifiques, elle n'est pas applicable au système considéré dans ce travail.

Enfin une simulation numérique du procédé *Esterfip-H* de synthèse du biodiesel dans son ensemble, mettant en place un modèle hétérogène de réacteur considérant les limitations au transfert de matière ainsi qu'un modèle thermodynamique permettant la simulation des étapes de séparations, est réalisée. L'optimisation du modèle nous permet de réduire la consommation énergétique du procédé ainsi que l'excès de méthanol nécessaire à une conversion élevée tout en conservant sa configuration actuelle.

**Mots clés :** Etagement, modélisation, procédé Esterfip-H, régime transitoire, diffusion, cinétique

---

## Experimental and theoretical study of the transesterification of vegetable oils by heterogeneous catalysis : multi-stage approach of the biodiesel synthesis process

The conversions of chemical equilibriums are often enhanced through the use of an excess of reactant. An example is the heterogeneously catalyzed biodiesel synthesis, a reaction that is limited by its thermodynamics as well as chemical and physical phenomena, and which is usually carried out with an excess of methanol, leading to high separation costs.

The experimental and theoretical study of the system of vegetable oils transesterification on a zinc aluminate catalyst enables us to precisely determine the limiting phenomena occurring during biodiesel synthesis as well as to understand the effects of an excess of methanol on the system. Limitations are identified in the kinetics and thermodynamics of the system as well as in the diffusion inside the catalyst particles. The study also enables us to determine the kinetic rate law, its parameters and the diffusion coefficients of the species.

An equilibrium shifting technique of reactant staging on a series of reactors is studied in order to reduce the excess of reactant needed. Even though promising in specific cases, it cannot be applied for the considered system.

Finally a numerical simulation of the *Esterfip-H* process of biodiesel synthesis is conducted, using a heterogeneous model of reactors and a thermodynamics model to simulate the separation steps. The optimization of this model enables us to reduce the energy consumption of the process as well as to reduce the methanol excess that is needed while conserving the current process configuration.

**Keywords :** Staging, modeling, Esterfip-H process, transient regime, diffusion, kinetics