



HAL
open science

Intensification des procédés : Réactions multiples et systèmes polyphasiques Rôle du H₂O₂ dans la valorisation de la biomasse&CO₂

Sébastien Leveueur

► **To cite this version:**

Sébastien Leveueur. Intensification des procédés : Réactions multiples et systèmes polyphasiques Rôle du H₂O₂ dans la valorisation de la biomasse&CO₂. Génie chimique. Université de Rouen Normandie, 2015. tel-02017705

HAL Id: tel-02017705

<https://normandie-univ.hal.science/tel-02017705>

Submitted on 28 Feb 2019

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

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

Intensification des procédés :
Réactions multiples et systèmes polyphasiques
*Rôle du H_2O_2 dans la valorisation de la
biomasse & CO_2*

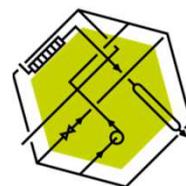


Habilitation à diriger des recherches

Sébastien Leveueur

2015

INSA | INSTITUT NATIONAL
DES SCIENCES
APPLIQUÉES
ROUEN



LSPC
Laboratoire
de sécurité
des procédés
chimiques



Sébastien Leveueur

Né en 1979 au Port, ile de la Réunion, France

2004. Diplôme d'ingénieur en chimie fine et ingénierie. INSA de Rouen
DESS Sécurité des procédés industriels et maîtrise des risques. Université de Rouen

2008. Licentiate thesis, Faculty of Chemical Engineering, Åbo Akademi

2009. Doctorant en co-tutelle entre Åbo Akademi (Finlande) et l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen (France).
Etude de la synthèse catalytique et décomposition des acides peroxy-carboxyliques.

2015. Docent at Åbo akademi (Finlande) on chemical process technology

2015. Habilitation à diriger des Recherches HDR à l'Université de Rouen (France)
Réactions multiples et systèmes polyphasiques: Rôle du H_2O_2 dans la valorisation de la biomasse & CO_2

Intensification des procédés :
Réactions multiples et systèmes polyphasiques
Rôle du H₂O₂ dans la valorisation de la
biomasse&CO₂

MEMOIRE

présenté et soutenu publiquement le 20 février 2015

pour l'obtention de l'

Habilitation à diriger des recherches

par

Sébastien Leveueur

Composition du jury

Rapporteurs : Prof. Jean-Claude Charpentier (LRGP Nancy)
Prof. Christophe Gourdon (LGC Toulouse)
Prof. Pedro Lozano (Université de Murcia, Espagne)

Garant : Prof. Lionel Estel (LSPC INSA de Rouen)

Examineurs : Prof. Bechara Taouk (LSPC INSA de Rouen)
Prof. Jyri-Pekka Mikkola (Université d'Umeå, Suède)
Prof. Tapio Salmi (Université d'Åbo akademi, Finlande)

Président : Prof. Vincent Levacher (COBRA Rouen)

Préface

Ce manuscrit rassemble l'ensemble de mes travaux de recherche sur la période 2005-2014 qui ont été effectués entre le laboratoire de sécurité des procédés chimiques de l'INSA de Rouen et de *Teknisk kemi och Reaktionsteknik* d'Åbo akademi (Finlande). Je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai pu rencontrer au sein de ces deux entités.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance par ordre alphabétiques aux Professeurs Lionel Estel (LSPC-INSA de Rouen), Jyri-Pekka Mikkola (Umeå universitet), Dmitry Yu. Murzin (Åbo akademi), Tapio Salmi (Åbo akademi), Bechara Taouk (LSPC-INSA de Rouen) et Johan Wärnå (Åbo akademi) pour m'avoir guidé dans le monde de la recherche française et scandinave. Je tiens aussi à remercier les supports financiers suivants : les laboratoires *Teknisk kemi och Reaktionsteknik* et LSPC, *Åbo akademis forskningsinstitut*, *Finnish Graduate School in Chemical Engineering (GSCE)*, *Academy of Finland (AKA)*, la région Haute-Normandie et le projet INTERREG E3C3.

Tout a commencé en février 2004, lorsque j'effectuais mon stage ingénieur au laboratoire du Prof. Salmi en Finlande. A cette époque, je ne pensais pas effectuer une carrière dans la recherche mais plus dans la sécurité du monde industriel. Ce stage représentait pour moi une opportunité d'effectuer une période à l'étranger. Je me souviens encore de l'accueil de ce Professeur, nous faisant visiter son laboratoire avec plein d'enthousiasme. J'ai effectué mon stage ingénieur sous l'encadrement du Dr. Niko Musakka (Åbo akademi) sur la décomposition des acides peroxy-carboxyliques. Durant mon stage, j'ai pu assister à de nombreuses présentations données par différents professeurs invités par Åbo akademi, participé à une école d'été (Saaremaa, Estonie, 2004) et vu la vie des doctorants du laboratoire dans cet environnement. C'est grâce à ce stage et cet environnement que j'ai découvert que je voulais faire de la recherche en génie des procédés.

C'est en 2005 que j'ai commencé ma thèse en cotutelle entre l'INSA de Rouen et Åbo akademi sous les directions des professeurs Estel, Salmi et Murzin. Les débuts de ma thèse ne furent pas évident dû aux manques de résultats et de vision sur le sujet. J'ai vraiment eu la chance de pouvoir participer à plusieurs conférences tels qu'ISCRE 2006 (Allemagne), CHEMREACTOR (Malte, 2008), GPE (Venise, 2009), World Congress of Chemical Engineering (Montréal, 2009) ainsi que les cours suivis à l'école d'été d'EFCAT (Saint-Pétersbourg 2006), CACRE (Åbo akademi, 2007), Chemical kinetics (2007) Catalysis Winter School (Suisse, 2009), qui m'ont tant apporté sur le plan personnel et scientifique. Tous ces voyages m'ont vraiment beaucoup aidé, j'en serai à jamais reconnaissant aux professeurs Salmi et Murzin de m'avoir permis de les faire. Ces voyages scientifiques et mon acceptation à la Graduate School of Chemical Engineering m'ont rassuré sur l'intérêt et l'utilité de mes recherches.

L'une de mes grandes chances est d'avoir connu le binôme formé par les professeurs Tapio Salmi et Dmitry Murzin. J'admire leurs capacités à savoir de travailler de concert pour le bien de leur équipe et de leur laboratoire.

Lors de ma thèse, le professeur Salmi lisait et commentait mes rapports ou articles. Il contribuait en écrivant à la main ses équations et je suis heureux de voir que cela continue aujourd'hui. Il a su m'intéresser au génie de la réaction chimique, notamment sur la partie modélisation cinétique. Grâce à lui, j'ai eu l'opportunité de continuer pendant un an en post-doc en encadrant des stages et d'intervenir dans les cours du laboratoire. Enfin, je le suis reconnaissant d'avoir tout fait pour m'intégrer dans son laboratoire. L'un de ses plus beaux cadeaux est de m'avoir permis de garder un lien avec le laboratoire *Teknisk Kemi* en me donnant la possibilité de devenir *docent*.

Le Professeur Murzin a énormément contribué à développer ma curiosité scientifique et a analysé mes résultats expérimentaux. Il a m'a poussé à m'intéresser aux relations structures réactivités qui ont « épiché » ma thèse. Il a toujours été disponible pendant ma thèse et n'était jamais avare de conseils. A l'instar du professeur Salmi, le professeur Murzin a cette remarquable capacité intellectuelle de pouvoir corriger et donner des conseils avisés sur un papier en seulement quelques jours.

Durant cette période, j'ai eu la chance de pouvoir travailler avec le Professeur Johan Wärnå qui m'a apporté une aide inestimable sur tous les problèmes de modélisation que j'ai pu rencontrer. Je le remercie encore de continuer à m'aider sur ces problèmes et aussi de me donner la chance d'intervenir dans son cours de réacteurs idéaux. Jusqu'à aujourd'hui, il continue de vérifier si j'ai bien écrit les codes sous ModEst.

Je remercie le Professeur Jyrki-Pekka Mikkola de m'avoir fait découvrir la vie finlandaise et aussi de toujours animer le laboratoire *Teknisk kemi*. Je le suis reconnaissant pour ces conseils constructifs lors de mon arrivée à Rouen ainsi que pour ces encouragements. Le Prof. Mikkola illustre bien la créativité et la prise de risque *suomi*.

Lors de ma thèse, nous avons cherché à remplacer le catalyseur homogène par un catalyseur hétérogène. Même si cela ne fut pas le meilleur catalyseur, j'ai été heureux de travailler avec le docent Narendra Kumar qui m'a initié au monde des matériaux aluminosilicaté. Je le remercie pour m'avoir guidé dans cette quête de trouver un catalyseur hétérogène durant ma thèse.

Un grand laboratoire a besoin d'un grand ingénieur, j'ai eu l'immense chance de pouvoir compter sur le docent Kari Eränen pour les montages expérimentaux. Je tiens aussi à le remercier pour ces commentaires lors de la rédaction des articles en commun.

Durant cette longue période finlandaise, j'ai pu découvrir des gens formidables tant scientifiquement qu'humainement. Je remercie les docteurs Pasi Tolvanen, Pasi Virtanen, Henrik Grenmån, Atte Aho, Anton Tokarev, Jose Hernandez, Kalle Arve, Mats Källdström avec qui les soirées de laboratoire et les conférences étaient des moments de détente.

Le lecteur pourrait penser que je sois nostalgique de cette période. Je pense avoir passé le temps nécessaire au laboratoire Teknisk kemi mais il fallait partir pour pouvoir évoluer.

En mai 2010, j'ai passé l'audition pour le poste de maître de conférences à l'INSA de Rouen. Je remercie le Prof. Estel pour m'avoir incité à poser ma candidature au concours Galaxie et à ce concours. Je remercie les professeurs Bechara Taouk (LSPC) et Daniel Puechberty (CORIA) pour m'avoir fait confiance. Je tiens à remercier toutes les personnes du LSPC de m'avoir accueilli. Depuis cette période, je fais partie du département maîtrise des risques industriels et environnementaux, et j'ai intégré l'équipe intensification des procédés chimiques. J'ai été ravi de connaître Lamiae et Giovanna pour leurs camaraderies. L'assistance technique de Bruno Daronat et celle de Jean-Pierre Hébert sur les problèmes d'analyse thermique et de calorimétrie ont été très précieuses. Je n'oublie pas mes collègues de PBS Fabrice, Nicolas, Nasreddine, Laurence, Daniela et Murielle avec qui j'ai monté des projets et passé des moments de rigolades.

Le professeur Bechara Taouk m'a donné sa confiance ainsi que les moyens pour pouvoir effectuer mes recherches. Grâce à lui, j'ai pu intervenir sur le projet de recherche de valorisation de l'acide lévulinique ainsi que sur le projet industriel ARKEMA. Je tiens aussi à le remercier pour m'avoir apporté son soutien moral lors de mon arrivée au laboratoire et de m'avoir écouté lors des moments difficiles. Je le suis reconnaissant d'avoir apporté des commentaires constructifs à ce manuscrit.

Le professeur Lionel Estel m'a aussi donné des opportunités de participer à des projets tels que le projet interreg ou encore le projet incluant le consortium EUROKIN. Je lui suis reconnaissant d'avoir écouté mes problèmes scientifiques lors de mon arrivée à Rouen. Je le remercie d'avoir été le garant scientifique de ce mémoire. Les moments de rigolade passés avec lui et sa famille m'ont permis de décompresser.

Durant ces années, j'ai eu la chance de pouvoir travailler avec différents stagiaires. Je remercie Cesar pour avoir été mon premier stage de master. J'ai aimé travailler avec Otto Jula sur la partie réacteur continu, je regrette juste que nous n'ayons pas eu le temps de rédiger un article sur cette partie. Travailler avec Camilo Andrés Cárdenas Torres sur l'époxydation des huiles végétales sous irradiation microonde m'a permis de rédiger un article sur cette thématique. Le travail de Paulo Mendonça, m'a aidé à démarrer la thématique d'époxydation des huiles végétales au LSPC durant son stage de master. Je le remercie aussi d'avoir accepté le manque de moyens au début de son stage sans se plaindre.

Junliu Zheng et Claire Leblay nous ont permis de travailler avec Arkema pendant deux années de suite. Le stage Frederico Safatle a contribué aux expériences permettant d'établir un premier modèle incluant bilan de matières et bilan thermique pour la synthèse de l'acide oléique époxydée.

J'ai eu du plaisir de travailler avec Tamara sur la valorisation de l'acide lévulinique, elle a développé une méthode analytique et a effectué les premières expériences. Durant cette période, j'ai eu la chance de pouvoir travailler avec Martin Thönes lors de son stage bachelor. Je le remercie pour sa contribution et sur les résultats qu'il a pu fournir en seulement trois mois. Pendant les mois de mai à juin 2012, j'ai eu le plaisir de travailler en compagnie de la troupe France Delannoy, Yoan Levesqueau, Kelly Sy et Marion Camilla. J'ai été ravi de travailler avec cette troupe durant leurs projets d'études CFI4. Le stage de Stephen Wallman a contribué à déterminer les paramètres cinétiques pour les réactions d'ouverture de cycle oxirane. Le stage d'Antoine Verove au laboratoire du Prof. Salmi sur l'époxydation des huiles végétales sous irradiation microonde a permis de maintenir le contact entre les deux laboratoires. Je remercie Aurélie Blais, Daphnée Travers et Aurélien Nicolas d'avoir passé du temps sur Aspen afin de pouvoir établir des évaluations économiques de procédés valorisant le dioxyde de carbone. J'ai été ravi de travailler avec Helisoa Rakotondramaro sur la partie sécurité de mes travaux.

Botao Huang, ATER au LSPC, a été un collègue constructif et animé d'un grand professionnalisme. Je le suis reconnaissant d'avoir fini le travail entrepris par Tamara sur la valorisation de l'acide lévulinique. Depuis septembre 2011, je co-encadre la thèse de Chao Gu sur l'optimisation des flux dans un éco-parc industriel. Chao et le Prof. AdnanYassine m'ont fait découvrir cette partie des procédés chimiques. Depuis septembre 2012, j'ai eu la très grande chance de superviser les travaux de recherche de Junliu Zheng. C'est toujours un bon moment scientifique que de l'entendre parler de ses recherches. Depuis septembre 2014, grâce aux professeurs Lionel Estel et Gérard Gréhan, je co-encadre la thèse de Suttiya Chiewudomrat. Je tiens à les remercier de m'avoir accueilli sur cette thématique de recherche.

Dans la préparation de mon dossier pour soutenir mon HDR et pour la préparation de ma présentation, je remercie le Dr. Martine Poux pour ses conseils.

Je remercie le Professeur Vincent Levacher (COBRA Rouen) de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être le président lors de la soutenance de mon HDR.

Je remercie le Professeur Jean-Claude Charpentier (LRGP Nancy) d'avoir été mon *opponent* lors de ma soutenance de thèse et d'avoir accepté d'être rapporteur de mon HDR. Il m'a donné de précieux conseils lors de ma candidature à différentes institutions.

Je remercie le Professeur Christophe Gourdon (LGC Toulouse) de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être rapporteur de mon HDR.

Je remercie le Professeur Pedro Lozano (Université de Murcia, Espagne) de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être rapporteur de mon HDR.

Au-delà des personnes, c'est tout un système éducatif républicain basé sur le mérite et le travail que je souhaite saluer. J'ai eu la chance de grandir dans une ville populaire de l'île de la Réunion, où nous avons à notre disposition une médiathèque, des complexes sportifs et des activités culturels. Je remercierai à jamais ces enseignants qui n'acceptant pas la médiocrité nous ont poussé à étudier. Je remercierai toujours cette institutrice de CM2 de son exigence ainsi que ce professeur de collège en mathématique qui refusait les approches pédagogiques simplistes. Je n'oublie pas la faculté des sciences de Marseille et l'INSA de Rouen qui m'ont permis d'avoir accès à une éducation scientifique.

Je remercierai jamais assez mon père qui m'a écouté et supporté pendant ces années. Un mot, une phrase, un paragraphe, un chapitre et même un livre ne seront jamais assez pour te remercier. Je remercie ma mère et ma famille qui a su être présente le long de ma vie. Je remercie mon p'tit-père Gaby, qui m'a accueilli dans sa Maison.

Je remercie ma belle-famille, en particulier Gilbert et Monique, qui a su m'accepter et me donner un autre refuge familial. Je remercie Christophe d'avoir été l'ami qu'il fallait pendant toutes ses années. Je remercie aussi toute sa famille et notamment sa sœur Magali d'avoir été présent.

Je remercie ma femme, Magali, qui m'a tant apporté, qui a su pardonné mes moments de faiblesse et m'a insufflé sa force.

Résumé

Sébastien Leveneur

Intensification des procédés : réactions multiples et systèmes polyphasiques

Habilitation à diriger des recherches

*Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques EA4704
Institut des Sciences Nationales Appliquées de Rouen, 2015*

142 pages

Mots clés: Valorisation de la biomasse, Chimie verte, Modélisation cinétique, Evaluation des risques thermiques, Calorimétrie.

Ce mémoire présente la synthèse de mes activités sur la période 2005-2014. Ces travaux ont été effectués pour la majorité au laboratoire de sécurité des procédés chimiques (INSA-Université de Rouen) et au laboratoire *teknisk kemi och reaktionsteknik* (Åbo akademi, Finlande). Ce document est constitué de trois parties présentant mes activités de recherche, mon projet de recherche et mes activités d'enseignements.

Mes travaux de recherche ont été effectués sous la direction des professeurs : Tapio Salmi (Åbo akademi), Dmitry Yu. Murzin (Åbo akademi), Lionel Estel (INSA de Rouen) et Bechara Taouk (INSA de Rouen). L'ensemble de ces recherches a utilisé les concepts de chimie verte et de développement durable. Dans cet objectif, je me suis essentiellement intéressé au remplacement des produits chimiques toxiques par des produits plus respectueux de l'environnement, à améliorer les procédés existant en utilisant des catalyseurs hétérogènes, à utiliser des matières premières renouvelables, à intensifier les procédés en améliorant le chauffage des milieux par l'utilisation des microondes, en étudiant le passage réacteur fermé à continu et d'étudier la sécurité des procédés chimiques résultants.

En 2005, j'ai travaillé pendant 6 mois sur un contrat de recherche conclu entre la société Kemira et Åbo akademi (Finlande) concernant l'étude de la stabilité du peroxyde d'hydrogène par un agent stabilisant. Le but de ce travail était de montrer les facteurs influençant la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence et en absence d'agent stabilisant. Une méthode d'analyse en ligne de la phase gazeuse a été mise en place. A l'aide d'un plan d'expérience, il a été constaté qu'en absence d'agent stabilisant et de métaux, la décomposition du peroxyde d'hydrogène est gouvernée par le pH et la température. Il a été montré que l'agent stabilisant avait un effet en présence de fer et de manganèse (Publication X).

Entre 2005 et 2009, j'ai effectué ma thèse doctorale sur l'étude de la décomposition et de la synthèse des acides peroxyкарбоxyliques. Cette thèse a été faite en cotutelle entre l'INSA de Rouen sous la direction du Prof. Lionel Estel et Åbo akademi sous les directions des Professeurs Tapio Salmi et Dmitry Yu. Murzin.

La première partie de ma thèse consistait à étudier la synthèse des acides peroxyкарбоxyliques en réacteur fermé et en catalyse homogène. La réaction de perhydrolyse est :



Un modèle cinétique a été construit et a permis de prendre en compte la non-idéalité de la solution due à la présence d'acide sulfurique et d'expliquer le phénomène de *self*-catalyse dû à la dissociation des acides carboxyliques (Publication XVI).

La deuxième partie de ma thèse a été consacrée à l'étude du passage de catalyseur homogène à hétérogène pour la synthèse des acides peroxyкарбоxyliques. Plusieurs types de catalyseurs acides solides ont été étudiés : matériaux alumino-silicatés (zéolithes et les mésoporeux) et les résines échangeuses de cations. J'ai ainsi montré que les matériaux alumino-silicatés ne sont pas les meilleurs catalyseurs pour cette réaction du fait de leur faible concentration en sites acides de Brønsted. Suivant leur nature, ces matériaux peuvent initier la décomposition des espèces peroxydées (Publication XI). Durant cette étude, il a été montré que les résines échangeuses de cations sont plus efficaces et n'initient pas la décomposition des espèces peroxydées. Afin de comprendre la catalyse hétérogène en présence des résines échangeuses de cations, un effort d'investigation a été effectué en étudiant l'influence de la taille des résines, le taux de réticulation, la forme de résine et l'effet de la désactivation sur la réaction de perhydrolyse en réacteur fermé (Publication XIV). Grâce à cette étude, la résine échangeuse de cation Amberlite IR-120 a montré un bon compromis entre désactivation et efficacité catalytique. Une étude en réacteur fermé a été menée sur la synthèse des acides peroxypropionique et peroxyacétique en utilisant le catalyseur Amberlite IR-120. Un modèle mathématique prenant en compte la diffusion interne a été développé et un modèle cinétique d'Eley-Rideal a été utilisé (Publication XIII).

Une troisième partie de ma thèse consistait à étudier les relations d'énergie libre appliquées aux réactions de perhydrolyse. L'objectif était d'étudier la perhydrolyse d'acides carboxyliques avec différentes longueurs de chaînes, i.e., acides formique, acétique, propionique et butyrique. Nous avons observé que la cinétique de perhydrolyse de ces acides suivait une relation de Taft et que la gêne stérique expliquait les différences de réactivité. Cette étude a été effectuée en catalyse homogène et hétérogène (Publication XV).

La dernière partie de ma thèse consistait à analyser la stabilité de l'acide peroxypropionique en analysant la phase gaz où sont transférés les produits de décomposition de cet acide. Le montage expérimental consiste en un réacteur fermé où se situe la phase liquide; la phase gaz est balayée par un gaz inerte entraînant les produits de décomposition dans un spectromètre de masse. Il a été montré qu'en couplant les bilans massiques de la phase liquide et de la phase gaz et en supposant que les phénomènes d'équilibre liquide-gaz sont plus rapides que ceux des réactions chimiques, un modèle mathématique n'utilisant pas les paramètres de transfert de matière pouvait décrire la cinétique des réactions (Publication XVII).

Une revue résumant les différents travaux sur la synthèse et la décomposition des acides peroxy-carboxyliques a été publiée (Publication XII).

Pendant un an (octobre 2009-septembre 2010), j'ai continué mes recherches postdoctorales au laboratoire *Teknisk kemi och reaktionsteknisk*. L'objectif était de développer un réacteur continu pour la synthèse d'acide peroxy-carboxylique en utilisant des résines échangeuses de cation (Amberlite IR-120). Un travail d'investigation sur l'étude de distribution des temps de séjour en étudiant la nature des molécules traceurs, le mode d'injection, la taille moyenne des particules et la température a été entrepris. Nous avons montré que la dispersion axiale devait être prise en compte et un modèle mathématique a été développé (Publications VIII-IX). Durant cette période, j'ai encadré également le stage « *bachelor* » d'Otto Jula sur la synthèse de l'acide peroxy-formique. Afin de faire face à la plus grande instabilité de l'acide peroxy-formique, j'ai conçu un milliréacteur spécifique. J'ai aussi encadré le stage ingénieur de César de Araujo Filho sur la perhydrolyse de l'acide peroxy-valérique en milieu liquide-liquide-solide. Un modèle mathématique incluant les paramètres de transfert de matière, cinétiques et d'équilibre a été développé (Publication VI). J'ai pu participer aux travaux du Dr. Pasi Tolvanen (Åbo akademi, Finlande) sur l'oxydation de l'amidon par le peroxyde d'hydrogène par ultrasons (Publication VII).

En septembre 2010, j'ai été nommé maître de conférences au département maîtrise des risques industriels et environnementaux et au laboratoire de sécurité des procédés chimiques dans l'équipe intensification des procédés (INSA Rouen). Mes travaux de recherche sont axés sur l'intensification et la sécurité des procédés appliqués à la valorisation de la biomasse.

Depuis septembre 2011, je co-encadre la thèse de Madame Chao Gu sur la modélisation et optimisation des échanges de flux matière/énergie dans un parc éco-industriel. Cette thèse est dirigée par les professeurs Lionel Estel (LSPC) et Adnan Yassine, directeur du Laboratoire de Mathématiques Appliquées du Havre (LMAH). Cette thèse est financée par la chaire CO₂ et certains de ses résultats ont été publiés (Publication IV). Avec Madame Gu, nous travaillons sur les différents procédés de valorisation du CO₂ tels que le diméthyl éther et les produits carbonatés afin de pouvoir déterminer la voie de valorisation la plus intéressante économiquement et énergétiquement. Les modèles de simulation sous Aspen sont en cours de construction.

Durant la période 2011-2012, j'ai participé à un projet en collaboration avec le centre de recherche d'Arkema (cerdato), dont le Prof. Taouk était le responsable scientifique. Nous avons travaillé sur l'optimisation de la synthèse d'un monomère. J'ai pu encadrer les stages ingénieurs de Claire Leblais et de Junliu Zheng sur cette thématique.

En septembre 2011, j'ai travaillé sur la valorisation de l'acide lévulinique grâce à un financement du Grand Réseau de Recherche Végétal, Agronomie et Transformation des Agro-ressources (GRR VATA) obtenu par le Prof. Taouk. Dans le cadre de ce projet, j'ai encadré les stages ingénieurs de Madame Tamara Alexa Zamar Herrero et du Dr Botao Huang sur l'hydrogénation sous atmosphère de CO₂ de l'acide lévulinique en γ -valérolactone. Ce produit est un intermédiaire clé dans la synthèse de polymères à haute valeur ajoutée. Il a été montré que sous haute pression de CO₂, aucune amélioration de la cinétique de production du γ -valérolactone n'était obtenue. Un article a été soumis sur cette thématique.

En 2010, j'ai reçu un financement de l'AKA (académie de Finlande) sur l'étude de l'époxydation des huiles végétales sous irradiation microonde en collaboration avec l'équipe d'intensification des procédés du LSPC. Il a été montré que le chauffage microonde permet d'augmenter la cinétique d'époxydation en réacteur fermé, ceci est sûrement dû à l'amélioration du transfert de matière entre les phases aqueuse et organique (Publication I). De plus, je poursuis ce sujet en étroite collaboration avec le Dr Pasi Tolvanen et Andrea Feires (*master thesis* à Abo akademi) qui effectuent cette étude en Finlande. J'ai aussi encadré le stage *bachelor* de Martin Thönes (étudiant en échange erasmus) sur la synthèse de l'acide peroxyformique en réacteur semi-fermé en mode isopéribolique (Publication V). Cette étude nous a permis de développer un modèle mathématique incluant les paramètres cinétiques et thermiques. Dans le cadre de ces travaux, j'ai encadré les stages ingénieurs de Paulo Mendonça Mileo et de Frederico Safatle qui ont énormément contribué à la partie expérimentale et analytique de la synthèse des huiles végétales époxydées.

Depuis septembre 2011, je co-encadre la thèse de Monsieur Junliu Zheng sur l'époxydation et la carbonatation des huiles végétales. Il s'agit d'une thèse M.R.T dont les directeurs de thèse sont les professeurs Bechara Taouk (LSPC) et Fabrice Burel (PBS). La modélisation cinétique de l'époxydation des huiles végétales dans un réacteur à bilan thermique en mode semi-fermé a permis d'établir un modèle mathématique permettant d'estimer les paramètres cinétiques (Publication III) et une autre publication est en cours de rédaction. Les résultats cinétiques et thermodynamiques sur la partie carbonatation obtenues par Junliu Zheng seront utilisés dans le cadre de la thèse de Chao Gu afin d'élaborer l'évaluation économique du procédé.

Depuis 2013, je participe au projet interreg E3C3, notamment sur la partie valorisation du CO₂. Dans ce cadre, j'ai encadré le projet CoolCap sur la construction d'une unité de CCS (*CO₂ Capture and Storage*) destiné au grand public. De plus, j'ai encadré le stage master de Helisoa Rakotondramaro sur l'évaluation de la sécurité de la synthèse d'un intermédiaire clé pour la valorisation du CO₂ : les huiles végétales époxydées. Ce travail se fait en collaboration avec l'équipe de Cyril Crua à *Brighton university*. Dans la thématique sécurité de la production d'huiles végétales époxydées, j'ai encadré le stage de projet d'étude de France Delannoy sur l'évaluation de la sécurité thermique de ces produits et il a été montré que le mode semi-fermé devait être utilisé pour ce type de réaction (Publication II).

En septembre 2014, avec le soutien du Prof. Tapio Salmi (Åbo akademi, Finlande) et de son laboratoire, j'ai postulé pour le poste de *Docent* « *Kemisk processteknik, speciellt nya reaktionstekniska koncept, modellering av kemiska reaktorer och säkerhetsaspekter* » au laboratoire de chimie industrielle d'Åbo akademi. Ce titre est l'équivalent de l'habilitation de recherche en génie des procédés, avec la spécialité de conception des réacteurs, modélisation et sécurité des procédés. Les deux rapporteurs qui sont les professeurs Ilkka Turunen (*Lappeenranta University of Technology*, Finlande) et Juha Tanskanen (*Oulun Yliopisto*, Finlande) ont jugé positivement ma candidature. La soutenance a eu lieu durant le mois de novembre 2014. En février 2015, je suis devenu *docent* à Åbo akademi. Le but de cette position est de pouvoir créer des cours à Åbo akademi et d'encadrer des doctorants finlandais.

La deuxième partie de ce mémoire consiste à présenter mon projet de recherche, qui est de poursuivre sur la thématique de valorisation de la biomasse et du CO₂ dans le domaine du génie des procédés.

Le premier point décrit mon projet de recherche lié à l'étude de l'époxydation et de la carbonatation des huiles végétales

Le deuxième point consiste en l'utilisation des méthodes optiques pour avoir un meilleur suivi de la concentration de CO₂ dans les sprays. Ce projet se fera par un co-encadrement de la thèse de Madame Suttiya Chiewudomarat. Cette thèse (allocation MRT) est dirigée par le professeur Lionel Estel (LSPC) et co-dirigée par le directeur de recherche Gérard Gréhan (CORIA). En octobre 2014, je travaillerai sur un projet de l'IFPEN dans le cadre du consortium EUROKIN (<http://eurokin.tudelft.nl/>) sur les phénomènes d'absorption et de désorption du CO₂ dont le responsable scientifique est le professeur Lionel Estel.

Le dernier point traitera de mes projets de recherche à long terme.

La troisième partie de ce mémoire présente mon activité d'enseignement, dans laquelle je décris les cours que j'ai délivrés à l'INSA de Rouen et à Åbo akademi.

Sommaire

Préface	i
Résumé	vi
Sommaire	xi
1. Curriculum Vitae	1
2. Introduction	2
3. Activités de recherches	
3.1 Février-Août 2005 : Contrat de recherche pour Kemira	9
3.2 Septembre 2005 – Septembre 2009 : Thèse doctorale	11
3.3 Octobre 2009 – Septembre 2010 : Post-doc	45
3.4 Septembre 2010	
3.4.1 Epoxydation huiles végétales	78
3.4.2 Thèse de Chao Gu	111
3.4.3 Valorisation de l'acide lévulinique	114
3.5 Conclusions	117
4. Projets de recherches	118
5. Activités d'enseignements et responsabilités	125
6. Publications et communications	131
7. Encadrements et rayonnement	139
8. Références	142

Chapitre 1. Curriculum vitae

Sébastien LEVENEUR

Né le 7 juin 1979 à l'île de la Réunion

Nationalité: Française

Parcours

2010 : Enseignant-chercheur au laboratoire de sécurité des procédés chimiques et département de maîtrise des risques chimiques et environnementaux.

2009-2010: Chercheur contractuel à *teknisk kemi och reaktionsteknisk Åbo Akademi* (Finland)

2008 *Licentiate thesis*, Åbo Akademi

2005-2009: Doctorant en co-tutelle entre Åbo Akademi (Finlande) et l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen (France).
Etude de la synthèse catalytique et décomposition des acides peroxycarboxyliques.

2004 Diplôme d'ingénieur en chimie fine et ingénierie. INSA de Rouen
DESS Sécurité des procédés industriels et maîtrise des risques. Université de Rouen

2002 Maîtrise de chimie. Université de la Méditerranée (Marseille)

2000 DEUG des sciences de la vie. Université de la Méditerranée (Marseille)

1997 Baccalauréat scientifique spécialité mathématique. (Aix en Provence)

Chapitre 2. Introduction

Le but de ce chapitre est de montrer aux lecteurs ma démarche concernant mes activités de recherche et d'enseignement. Il est divisé en trois parties : activités de recherche, projet de recherche et activités d'enseignement.

La première partie de ce mémoire est dédiée à mes activités de recherche. J'ai effectué mes recherches principalement dans deux laboratoires : *Teknisk kemi och reaktionsteknisk* (Abo akademi, Finlande) sous la direction des professeurs Tapio Salmi et Dmitry Murzin ; et au laboratoire de sécurité des procédés chimique (INSA de Rouen, France) sous la direction des professeurs Lionel Estel et Bechara Taouk.

En ce qui me concerne, je me suis rattaché aux concepts de chimie verte et d'intensification des procédés, ou pour plus précisément, à ce que j'en ai interprété, à savoir :

- Utilisation de produits chimiques moins toxiques, renouvelables et moins nocifs pour l'environnement,
- Développement de procédés chimiques moins dangereux et plus durables,
- Favoriser le passage au système continu,
- Etudier les systèmes sous irradiation microonde.

Ayant ces deux objectifs en tête, j'ai aussi compris la nécessité d'acquérir des connaissances en modélisation cinétique et simulation des procédés, en génie de la réaction chimique, en catalyse hétérogène et aussi en évaluation économique et sécurité des procédés.

L'autre motivation ou questionnement personnel était la formation à la recherche, et surtout comment intéresser les gens à la recherche. L'encadrement de stagiaires, thèses et de travaux postdoctoraux permet de comprendre et d'accéder partiellement à cet objectif. Je me suis vite aperçu que c'est la tâche la plus compliquée : comment motiver l'étudiant en stage d'ingénieur, stage de recherche ou le doctorant ?

Pour montrer mon évolution scientifique, j'ai choisi de présenter les résultats de mes activités de recherche par ordre chronologie. Pour des raisons de clarté, la partie époxydation des huiles végétales sera plus détaillée.

Avant de commencer ma thèse en co-tutelle entre l'INSA de Rouen et Åbo akademi, j'ai effectué un contrat de recherche pour la société Kemira sur l'étude d'un agent stabilisant du peroxyde d'hydrogène. En effet, ce composé est de plus en plus utilisé dans l'industrie chimique pour remplacer les agents d'oxydation nocifs, i.e, oxydants métalliques, qui sont nuisibles pour l'environnement. D'après Noyori [1], l'utilisation de peroxyde d'hydrogène serait une méthode plus élégante pour l'environnement. L'utilisation d'un tel composé permet de limiter l'utilisation de produits plus nocifs, cependant à cause de son instabilité, il est important de développer des agents de stabilisation.

Entre 2005 et 2009, j'ai effectué ma thèse sur l'étude de la synthèse et la décomposition des acides peroxy-carboxyliques. Ces composés sont utilisés dans l'industrie comme agents de blanchiment, anti-microbien et comme agents oxydants. Ils permettent de remplacer des composés plus nocifs et en plus leurs produits de décomposition ne sont pas toxiques. L'acide peroxy-carboxylique produit est souvent l'acide peroxyacétique à partir de l'acide acétique et du peroxyde d'hydrogène en utilisant l'acide sulfurique comme catalyseur acide homogène.

Les objectifs de ma thèse étaient :

- d'étudier la stabilité des acides peroxy-carboxyliques afin de déterminer les conditions de températures et de pH optimales et par le biais d'une méthode d'analyse en ligne,
- de développer un modèle cinétique en catalyse homogène pour la synthèse de ces composés ceci afin de pouvoir effectuer une juste comparaison avec un catalyseur hétérogène et de comprendre le mécanisme de synthèse et d'équilibre,
- de trouver un catalyseur hétérogène ayant la même activité catalytique que le catalyseur homogène pour diminuer les risques de corrosion,
- d'étudier le passage au réacteur continu montrant la faisabilité à l'échelle industrielle.

Pour mener à bien ma thèse doctorale, j'ai reçu le support financier de la *Finnish Graduate School of Chemical Engineering, Stiftelsen för Åbo Akademis forskningsinstitut* et du laboratoire *Tekniskemi och reaktionsteknisk*.

Entre octobre 2009 et septembre 2010, j'ai continué dans le laboratoire du professeur Tapio Salmi sur les réacteurs continus et les systèmes liquides-liquides. Le but du réacteur continu tubulaire était de démontrer la faisabilité de la production d'acide peroxy-carboxylique en utilisant un catalyseur hétérogène et en proposant un modèle mathématique. Le deuxième objectif était d'étudier la synthèse d'acides gras peroxydés du type acide peroxyvalérique dans un système liquide-liquide. Pendant cette période, j'ai pu intervenir dans différents cours du laboratoire. J'ai aussi encadré le stage « *bachelor* » d'Otto Julla sur la synthèse en continu de l'acide peroxyformique et le stage d'ingénieur de César de Araujo Filho sur la synthèse d'acides gras peroxydés.

La Figure 1 représente de façon synthétique les encadrements ainsi que la démarche scientifique abordée lors de l'étude de la synthèse des acides peroxy-carboxyliques.

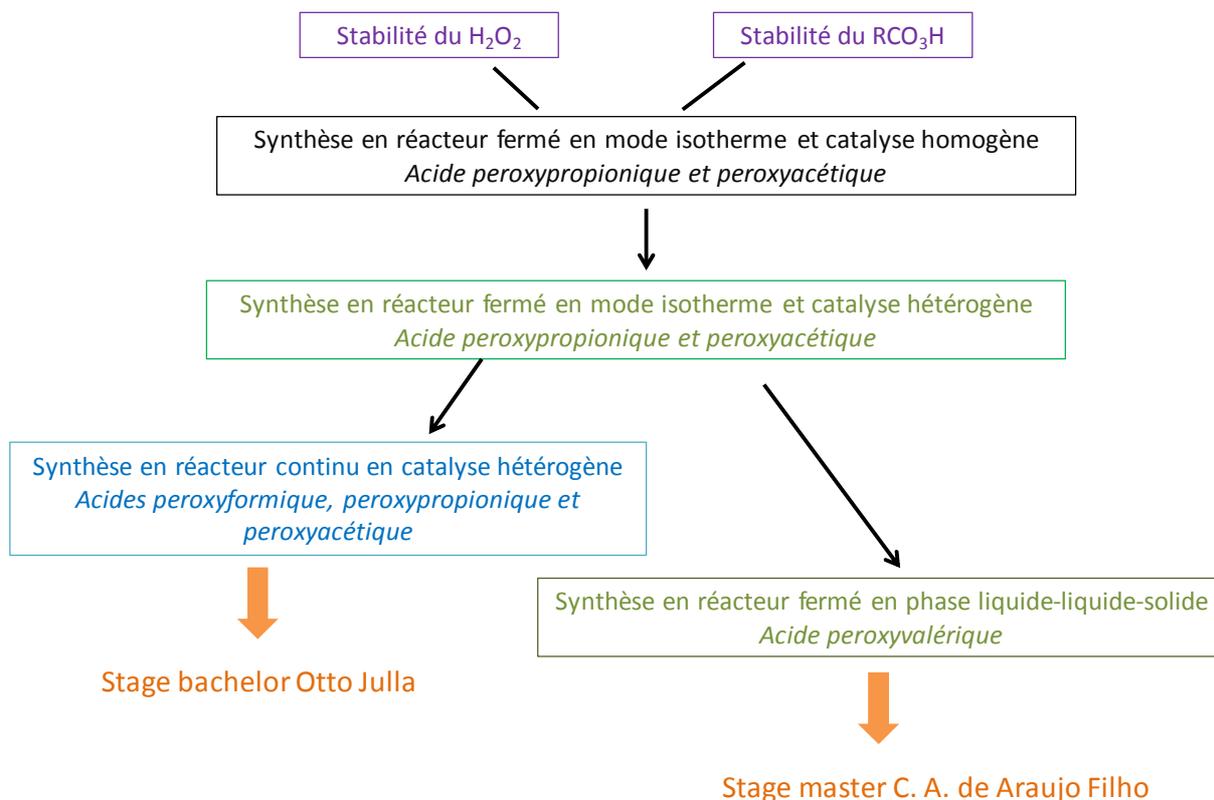


Figure 1. Vue schématique de l'étude des acide peroxy-carboxyliques

Depuis septembre 2010, je travaille au LSPC sur l'analyse thermique et calorimétrique ainsi que l'intensification des procédés appliqués à la valorisation de la biomasse et du CO₂. La philosophie du travail a évolué par rapport à mon statut de chercheur doctoral et postdoctoral en Finlande. J'ai eu la possibilité de développer des thématiques de recherche telles que la valorisation de la biomasse, d'acquérir des compétences en calorimétrie et microonde et aussi de pouvoir élaborer des cours.

J'ai pu participer à deux projets industriels depuis mon arrivée au LSPC. Entre 2011-2012, j'ai eu l'opportunité de travailler avec la société Arkema sur l'étude de la faisabilité d'un procédé de synthèse d'un monomère. J'ai encadré les stages ingénieurs de Junliu Zheng et de Claire Leblay. Cette étude a été effectuée sous la responsabilité scientifique de Bechara Taouk et du CERTI INSA de Rouen. En septembre 2014, avec le Pr. Lionel Estel et le Dr. Alain Ledoux je participerai à un projet déposé par le consortium EUROKIN sur les mécanismes d'absorption du CO₂.

En 2011, le laboratoire a obtenu un financement de la région Haute-Normandie par le GRR VATA pour la synthèse du γ -valérolactone à partir de l'acide lévulinique sous atmosphère CO₂. J'ai encadré le stage master de Tamara Alexa Zamar ainsi que le stage postdoctoral du Dr Botao Huang sur cette thématique. Ce projet est aussi en collaboration avec le laboratoire du professeur Jyri-Peka Mikkola (Umeå, Suède).

Depuis septembre 2011, je co-encadre la thèse doctorale de Chao GU sur la modélisation et optimisation des échanges de flux de matières et d'énergie dans des parcs industriels. Cette thèse est sous la direction des Professeurs Adnan YASSINE LMAH (Laboratoire de Mathématiques Appliquées du Havre) et de Lionel Estel (INSA de Rouen LSPC). Du fait que cette thèse ait été financée par la chaire CO₂, un grand effort en simulation des procédés de valorisation du CO₂ est demandé. C'est dans ce cadre que j'ai dirigé aussi les stages de projet d'étude de Mesdames Aurélie Blais et Daphnée Travers sur la simulation et l'évaluation économique de procédés valorisant le dioxyde de carbone.

Depuis 2013, je participe au programme Interreg E3C3 dont l'un des objectifs est d'étudier les différents procédés de simulation pour la valorisation du CO₂. Dans ce cadre, je co-supervise avec le Dr Alain Ledoux et le Professeur Lionel Estel, le projet CoolCap dont le but est de construire un démonstrateur expliquant le procédé CCS aux écoliers et de construire un pilote. Ce travail m'a permis de développer de nouvelles collaborations avec le professeur Crua (*The University of Brighton*).

La Figure 2 présente mes activités de recherche sur cette thématique.

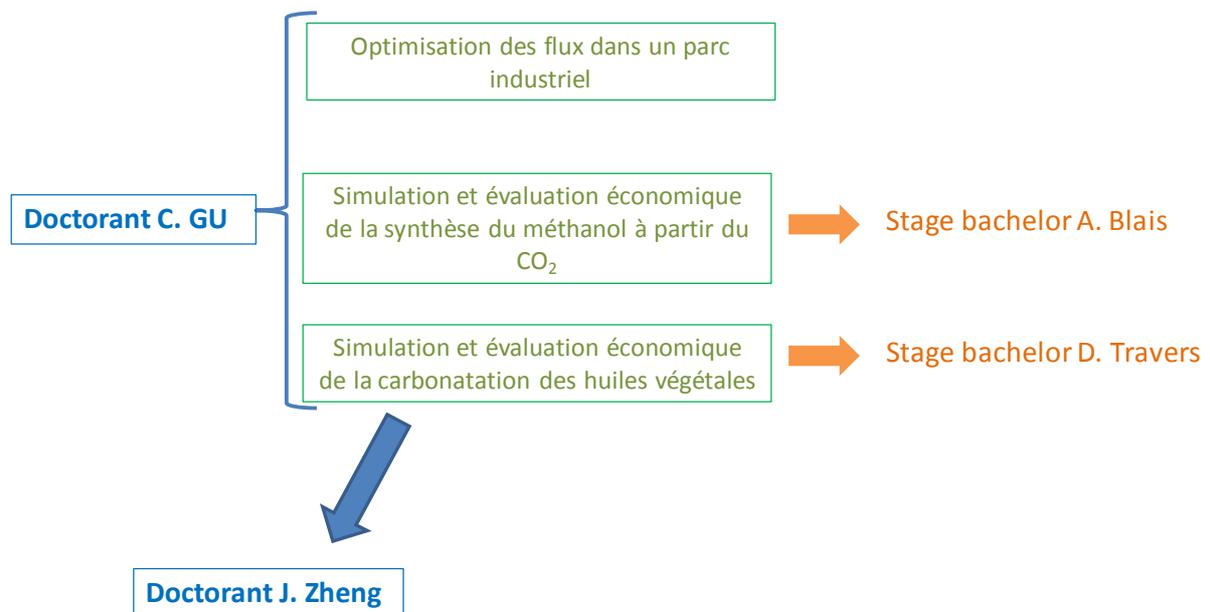


Figure 2. Evaluation économique et optimisation des flux de CO₂.

L'une des activités que j'ai le plus développée est l'époxydation des huiles végétales. Ce projet est en étroite collaboration avec les laboratoires Teknisk kemi och reaktionsteknik (Abo akademi) et PBS (Université-INSA de Rouen). En 2010, j'ai reçu un financement de l'AKA (académie de Finlande) pour étudier l'époxydation des huiles végétales. Il s'agissait d'un projet de collaboration entre Teknisk Kemi et l'équipe intensification des procédés du LSPC. Nous avons montré que la cinétique de formation des époxydes est plus rapide en chauffage microonde que conventionnel, développé un modèle cinétique incluant les paramètres thermiques en réacteur semi-fermé pour l'époxydation des huiles végétales ainsi que la perhydrolyse de l'acide formique et proposé une étude de sécurité. Depuis 2013, le docteur Pasi Tolvanen effectue ses recherches postdoctorales (en Finlande) sur l'utilisation des microondes pour la synthèse des époxydes en réacteur à recyclage. L'étudiant Antoine Verove est allé faire son stage de projet d'étude dans le laboratoire du Professeur Salmi sur cette thématique et aussi Adraiana Feires a pu effectuer son stage de fin d'étude sur la modélisation cinétique de l'époxydation des huiles végétales sous irradiation microonde.

Depuis septembre 2012, je co-encadre la thèse doctorale de Junliu Zheng (co-direction Pr. Bechara Taouk et Fabrice Burel) qui est partiellement dédiée à l'étude cinétique des huiles végétales. En effet, la seconde partie de sa thèse correspond à l'époxydation des huiles végétales. Sa thèse est en co-direction avec le laboratoire Laboratoire Polymères Biopolymères Surfaces UMR 6270 (Université de Rouen).

Par l'intermédiaire du projet Interreg E3C3, nous avons étudié la sécurité des procédés pour la valorisation du CO₂. Dans ce cadre-là, nous avons dû évaluer la sécurité thermique lors de la synthèse des huiles végétales époxydées qui sont un intermédiaire clé pour la valorisation du CO₂. J'ai encadré les stages de projet d'étude de France Delannoy et le stage master d'Helisoa Rakoondramaro sur cette thématique.

La Figure 3 résume mes activités de recherche et d'encadrement sur la thématique d'époxydation.

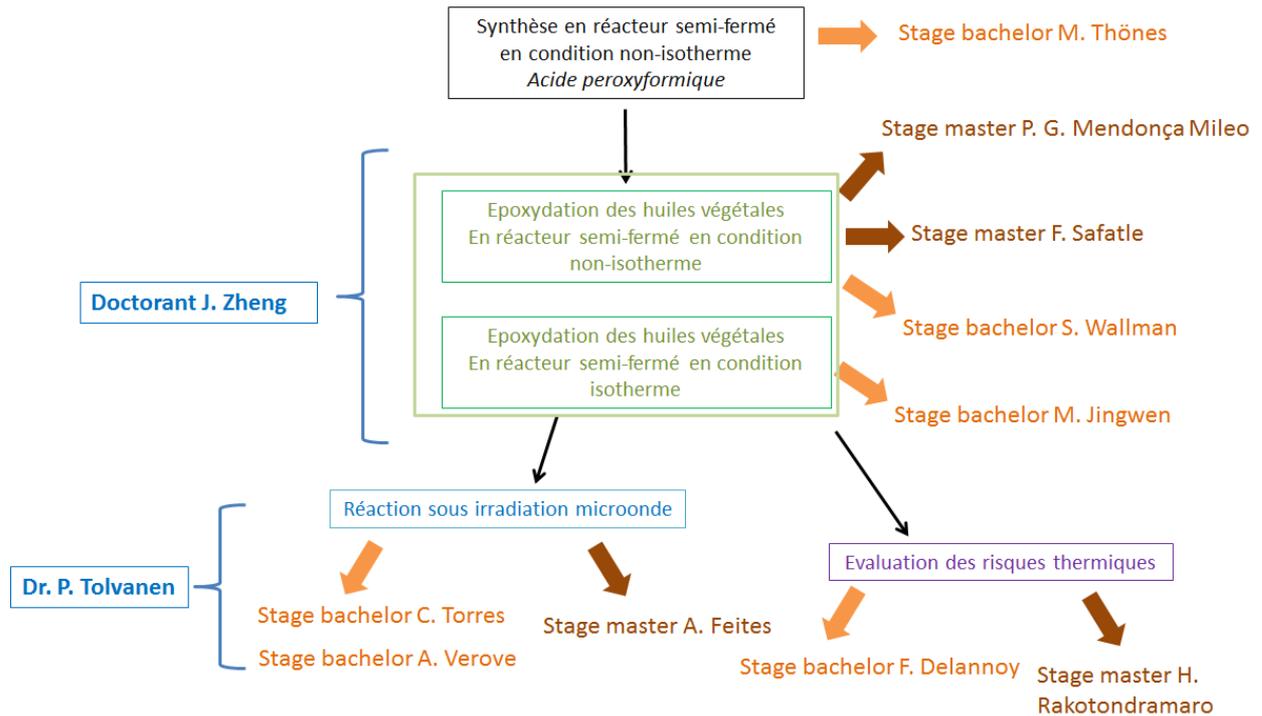


Figure 3. Epoxydation des huiles végétales.

La deuxième partie de ce mémoire concerne le projet de recherche. Je souhaite continuer sur la thématique valorisation de la biomasse et du CO₂.

Je décrirai la continuité de mon projet sur l'époxydation et la carbonatation des huiles végétales, l'étude des mesures optiques dans le cadre du captage du CO₂ ainsi que les autres projets que je souhaite développer.

La Figure 4 représente de façon schématique les problèmes liés à mon projet de recherche.

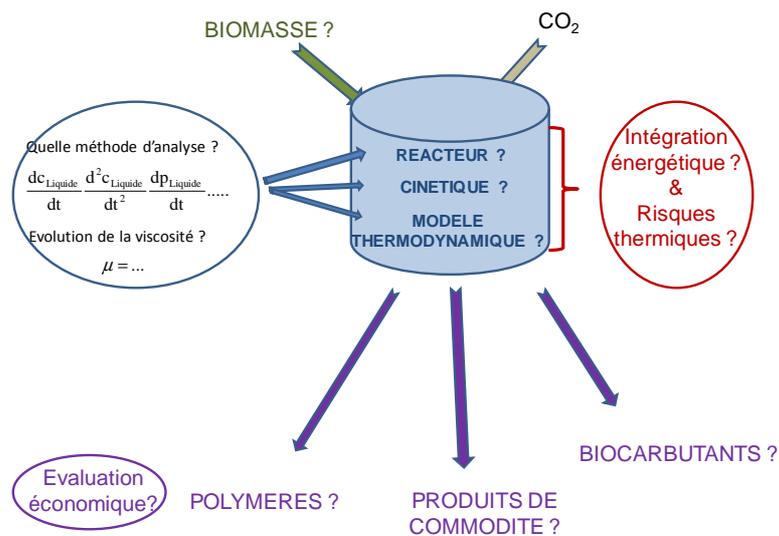


Figure 4. Illustration du projet de recherche.

La troisième partie de ce mémoire concerne la partie enseignement en France et en Finlande.

Durant la période 2009-2010 (Finlande), j'ai préparé des travaux dirigés pour les étudiants de niveau licence sur la distribution du temps de séjour. J'ai aussi inclus une partie traitant de la modélisation cinétique sous Matlab®.

Depuis septembre 2010, j'ai été recruté au sein du département de maîtrise des risques chimiques et environnementaux (MRIE) et j'interviens aussi au sein du département chimie fine et ingénierie (CFI). Le cursus ingénieur au sein de l'INSA de Rouen est composé d'un cycle préparatoire suivi de trois années de cycle ingénieur dans les départements. La nomenclature suivante est utilisée : MRIE3 et CFI3 correspond à la promotion d'étudiants en première année des départements MRIE et CFI. Cette nomenclature est similaire pour les promotions MRIE4, CFI4, MRIE et CFI.

Le premier cours que j'ai développé fut le cours de transfert de matière pour les étudiants de MRIE3 dès l'occupation de mon poste de maître de conférences. Durant la période 2011-2012, j'ai créé le cours de biocarburants (21 heures) et d'évaluation économique des procédés chimiques (21 heures) pour les étudiants de cinquième année. En 2012-2013, j'ai repris le cours de simulation des procédés destiné aux étudiants de CFI5 ainsi que les cours de génie de la réaction chimique pour les étudiants de CFI4.

En 2012-2013, les professeurs Tapio Salmi et Johan Wärnå m'ont proposé d'intervenir dans leur cours de génie des procédés et notamment sur les parties sécurité des procédés chimiques. En 2013-2014, je suis à nouveau intervenu dans ces cours et j'ai en plus participé au cours de CACRE destiné aux doctorants sur la modélisation cinétique et le couplage bilan massique et bilan thermique.

Chapitre 3. Activités de recherche

3.1 Février-Aout 2005 : Contrat de recherche pour la société Kemira

Cela a été mon premier contact avec l'industrie durant ma période de recherche. Cette étude a été effectuée dans le cadre d'un contrat de recherche pour la société Kemira (Finlande), et a donné lieu à un papier dans le journal « *Oxidation communications* » [Publication X]. Le sujet de ce travail fut d'étudier la stabilité du peroxyde d'hydrogène en présence d'un agent stabilisant : le PHA et des impuretés métalliques telles que le manganèse, et fer à différents pH et différentes températures.

Les propriétés fonctionnelles du polymère stabilisant le peroxyde d'hydrogène, i.e., acide poly- α -hydroxyacrylique (PHA) ont été effectuées en analysant la quantité d'oxygène libérée à l'aide d'un spectromètre de masse. Il a été montré que l'agent PHA a un effet stabilisant sur H_2O_2 en présence de 2 mg/kg de fer et de manganèse à pH 10 mais que sa stabilisation est limitée à des températures inférieures à 60°C.

Le terme temps de demi-réaction a été inséré dans le plan d'expérience comme terme de réponse.

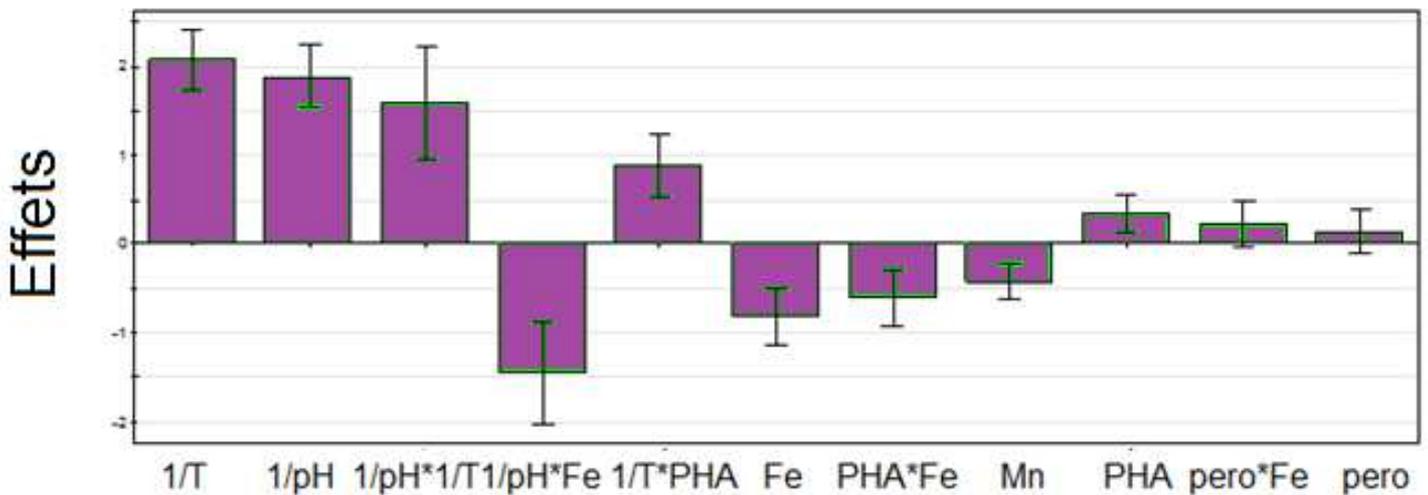


Figure 5. Facteurs primaires affectant la stabilité du H_2O_2 .

Les facteurs affectant le temps de demi-vie de la décomposition du peroxyde d'hydrogène sont affichés sur la Figure 5. L'axe des y est gradué et centré et montre l'importance des différents facteurs. Les trois facteurs affectants la décomposition du peroxyde d'hydrogène sont la température, le pH et leurs contributions mutuelles. L'augmentation simultanée de ces trois facteurs accélère la décomposition de H_2O_2 . Sans ajout de PHA et de métaux, la décomposition est gouvernée par le pH. L'effet de la température est surtout significatif à faible pH (5-7,5).

A titre personnel, ce travail a été très enrichissant. Il m'a permis de me sensibiliser aux plans d'expériences. Ces derniers sont utiles pour des phénomènes ayant des variations linéaires et dans un intervalle de mesure. La deuxième conclusion est qu'utiliser cette méthode en faisant varier plusieurs paramètres devient rapidement compliqué. Ce travail m'a aussi permis de voir comment la politique scientifique est gérée au sein d'une société internationale comme Kemira.

3.2 Thèse doctorale : Synthèse catalytique et décomposition des acides peroxyкарбоxyliques.

J'ai effectué ma thèse en cotutelle sous la direction des professeurs Tapio Salmi (Åbo akademi), Dmitry Murzin (Åbo akademi) et Lionel Estel (INSA de Rouen). En Finlande, une thèse s'effectue sur quatre années dont une année est réservée à acquérir des crédits ECTS. Ceci m'a permis de suivre des cours avancés en génie de la réaction chimique, en catalyse hétérogène, en génie des bioprocédés, et en modélisation cinétique dans plusieurs universités de Finlande et d'Europe. Au-delà de rencontrer différentes cultures de recherche, ces cours m'ont permis de consolider et de renforcer mes connaissances de base. Une partie de mes recherches se sont effectuées en France et notamment sur la partie calorimétrique.

Les acides peroxyкарбоxyliques sont utilisés pour la purification de l'eau, la désinfection dans le domaine alimentaire et pour le blanchiment en papeterie. Le but était d'étudier les réactions de synthèse avec un catalyseur homogène classique, de trouver un catalyseur hétérogène solide et d'effectuer le passage de réacteur fermé à réacteur continu. Cette thèse est basée sur 6 articles et a été évaluée par les Professeurs Janez Levec (*Department of Chemical Engineering, University of Ljubljana*) et Jean-Claude Charpentier (LRGP, Université de Lorraine). Le jury lors de ma soutenance de thèse était composé de :
Professeur Dmitry Yu. Murzin (Åbo Akademi), président de jury et directeur de thèse
Professeur Jean Claude Charpentier (LRGP, Université de Lorraine), *opponent* (≈ critique)
Professeur Tapio Salmi (Åbo Akademi), directeur de thèse (*kustos*)
Professeur Johan Wärnå (Åbo Akademi),
Academic lecturer Päivi Mäki-Arvela (Åbo Akademi),
Professeur Lionel Estel (LSPC, INSA de Rouen), directeur de thèse,
Professeur Jyri-Pekka Mikkola (Umeå universitet, Suède).

La Figure 6 représente une description schématique de ma thèse.

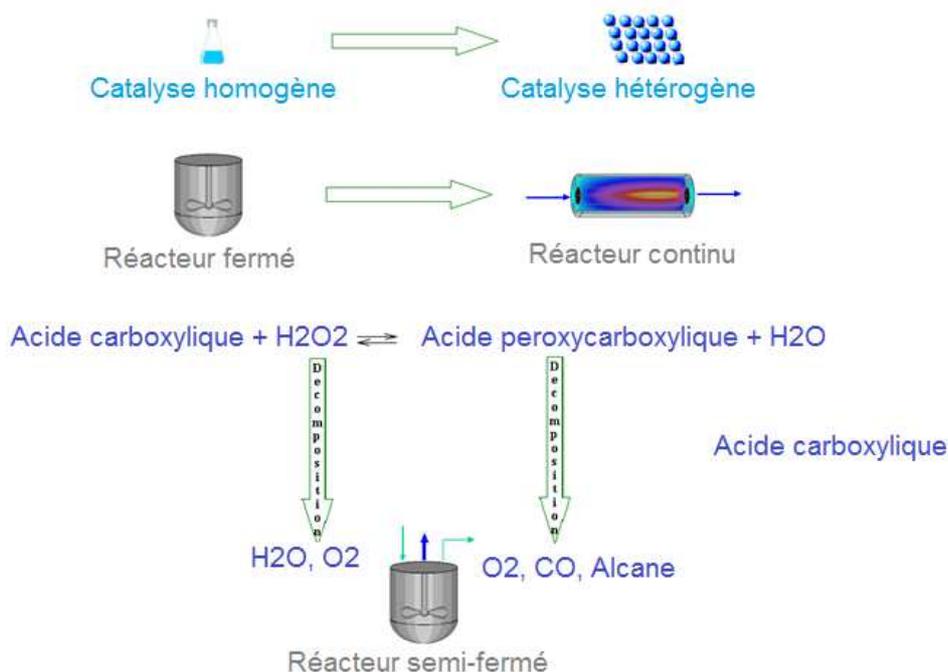


Figure 6. Vue schématique de la thèse

Ils existent plusieurs voies de synthèse d'acides peroxyacidyliques : oxydation des aldéhydes [2] ou des acides carboxyliques [3]. Le H₂O₂ a été sélectionné pour oxyder l'acide carboxylique en phase liquide :



Cette réaction est réversible et nécessite la présence d'un catalyseur acide suivant la nature de l'acide carboxylique (AC). Les premières recherches effectuées sur cette réaction ont été effectuées par D'Ans *et al.* [4]. En 1914, ils ont étudié la perhydrolyse de différents acides carboxyliques catalysée par de l'acide sulfurique. En 1970, Swern [5] a publié un livre résumant les différentes méthodes de synthèse et d'analyse des peroxydes organiques.

Ma thèse doctorale s'est découpée de la manière suivante :

- Etude de la décomposition des acides peroxyacidyliques,
- Etude de leur synthèse en réacteur fermé en utilisant un catalyseur homogène,
- Application de la relation linéaire de l'énergie libre,
- Modélisation cinétique en utilisant un catalyseur hétérogène.

En utilisant l'isotope ¹⁸O, Bunton *et al.* [6] ont démontré que lors de la réaction de perhydrolyse, il n'y a pas de dissociation de la liaison O-O du peroxyde d'hydrogène, mais le groupe hydroxyle est remplacé par le groupe hydroperoxyde.

Ceci implique que la réaction de perhydrolyse n'implique pas des radicaux durant la formation des acides peroxy-carboxyliques. Afin d'avoir une meilleure compréhension de cette réaction, une étude cinétique en présence de catalyseurs homogènes est importante pour déterminer les paramètres cinétiques gouvernant le système réactionnel.

Un effort a été effectué pour trouver un catalyseur solide acide pour surmonter les problèmes liés au catalyseur homogène et évitant la décomposition des espèces peroxydées. La relation linéaire de l'énergie libre a été appliquée pour comprendre les mécanismes réactionnels et établir une comparaison entre catalyse homogène et hétérogène.

3.2.1 Décomposition de l'acide peroxy-carboxylique

Dans cette partie, une étude de la stabilité des acides peroxy-carboxyliques a été effectuée. La décomposition de ces acides s'effectue en phase liquide, mais les principaux produits de décomposition, *i.e.*, CO₂ et O₂, sont transférés dans la phase gazeuse. La cinétique de décomposition peut être déterminée par une méthode d'analyse rapide en ligne de la phase gazeuse. Cette étude a été effectuée sous la supervision du Dr. Niko Musakka.

3.2.1.1 Partie expérimentale

Le schéma expérimental est présenté sur la Figure 7.

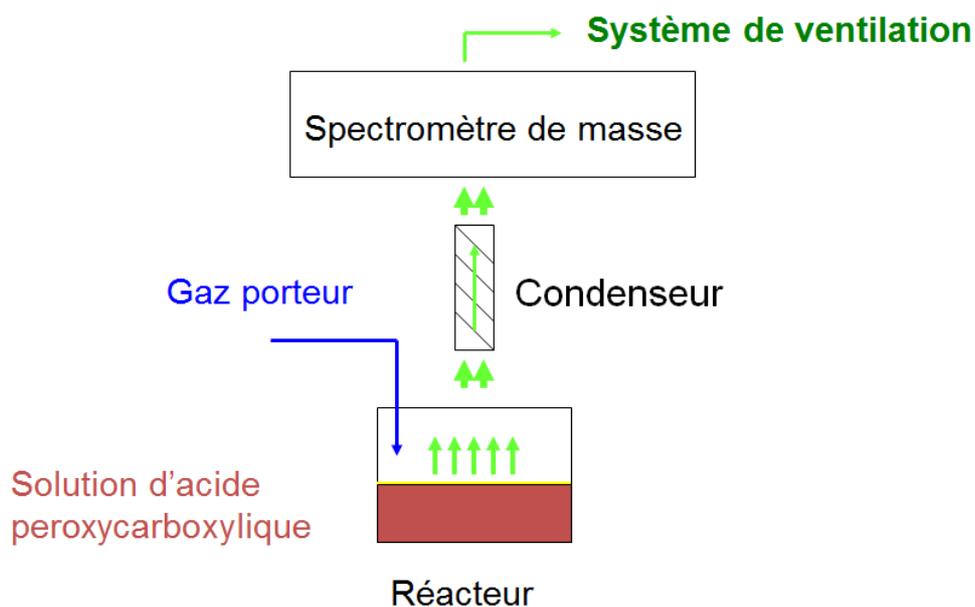


Figure 7. Représentation schématique du montage expérimental pour les études de décomposition.

La méthode repose sur l'analyse en ligne des produits de décomposition présents dans la phase gazeuse. Un spectromètre de masse quadrupôle (Balzers Omnistar GSD 300 O) est utilisé comme moyen d'analyse. Le système est constitué de deux parties : la phase liquide dans un réacteur fermé et la phase gazeuse en mode continu. Un gaz vecteur (Hélium) passe dans le réacteur, et quitte le réacteur avec les produits gazeux de décomposition. Environ 200 grammes d'une solution d'acide peroxy-carboxylique sont versés dans le réacteur et le flux de gaz vecteur est fixé à 10 ml/min à 20°C. La température du condenseur est ajustée à -20°C pour éviter que les produits de la phase liquide (tels que l'eau, acide carboxylique, peroxyde d'hydrogène...) n'entrent dans le spectromètre de masse. Il est suffisant d'utiliser une pression atmosphérique dans le réacteur pour extraire les composés gazeux de décomposition.

3.2.1.2 Caractéristiques du flux

La distribution du flux gazeux a été déterminée par des expériences de traceurs en introduisant un flux inerte d'argon (Ar) dans le flux de gaz vecteur d'hélium et en analysant les gaz en sortie au spectromètre de masse. La concentration de traceur dans un réacteur parfaitement agité [7] est donnée par l'expression suivante :

$$c = c_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1)$$

Une droite est obtenue (Figure 8), ce qui implique que le flux gazeux est parfaitement mélangé.

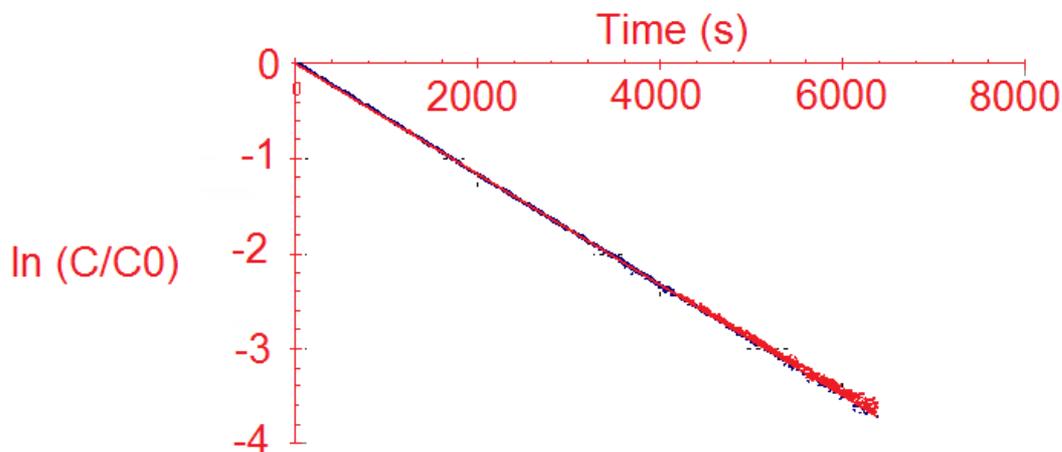


Figure 8. Résultats obtenus par le traceur.

Ce protocole opératoire a été appliqué pour l'étude de la décomposition des acides peroxy-carboxyliques et de la stabilité du peroxyde d'hydrogène.

3.2.1.3 Bilan matière dans les phases liquides et gazeuses

En combinant les bilans matière en phase liquide et gazeuse et en supposant que les phénomènes de transfert de matière sont plus rapides que la cinétique des réactions chimiques, alors les équations (2) et (3) peuvent décrire le système. Le modèle de diffusion double film est utilisé.

$$\frac{dc_{Gi}}{dt} = \frac{\alpha r_i - c_{Gi}}{\frac{\alpha}{K_i} + 1} \quad (2)$$

où $\alpha = \frac{V_{0L}}{V_G}$, $c_{Li} = \frac{c_{Gi}}{K_i}$, V_{0L} = volume initial de liquide, V_G = volume de la phase gaz et

c_{Gi} = concentration de i dans la phase gaz

τ_G représente le temps de passage dans la phase gazeuse et est égal à $\frac{V_G}{\dot{V}_G}$.

Pour les composés non-volatils, nous avons:

$$\frac{dc_{Li}}{dt} = r_i \quad (3)$$

L'avantage d'utiliser cette relation est que seuls les paramètres cinétiques et les constantes d'équilibre sont utilisés mais les paramètres de transfert sont exclus.

La concentration à l'interface gaz-liquide C_{Li}^* est obtenue en utilisant les données de solubilité des gaz par la relation d'Henry. En supposant que ce transfert est rapide et en négligeant la résistance côté gaz, nous avons :

$$K_i = \frac{c_{Gi}^*}{c_{Li}^*} \quad (4)$$

3.2.1.4 Cinétique et modélisation

La Figure 9 montre la cinétique de décomposition de l'APP (acide peroxypropionique) en fonction du temps à différentes températures.

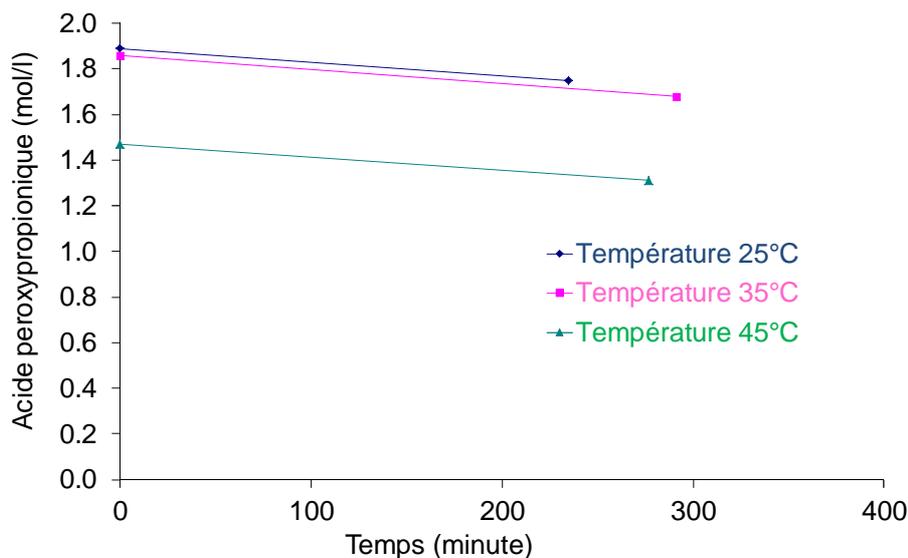


Figure 9. Evolution de la concentration d'acide peroxypropionique dans la phase liquide.

La Figure 9 montre que la cinétique de décomposition est lente (ca. 6×10^{-4} mol.l⁻¹.min⁻¹).

En se basant sur nos résultats expérimentaux et sur la littérature, le mécanisme de décomposition suivant a été établi :



Le système réactionnel ne reflète pas le mécanisme réactionnel intrinsèque car des réactions radicalaires complexes peuvent avoir lieu. Pour cela une expression semi-empirique des expressions cinétiques a été développée.

$$R_j = \frac{k_j \cdot c_{\text{PPA}} \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1 + K_{\text{O}_2} c_{\text{O}_2}} \quad (5)$$

où j représente l'indice des réactions.

D'après la littérature, l'oxygène moléculaire réagit comme un inhibiteur de radicaux et retarde les vitesses de décomposition. Le paramètre K_{O_2} prend en compte cet effet dans l'équation (5).

Les paramètres de solubilité K_i ont été déterminés séparément [8]. L'estimation des paramètres a été effectuée sous ModEst. Le logiciel utilisé lors de la modélisation cinétique est ModEst (Model Estimation) [9]. C'est un logiciel écrit sous Fortran 90 Compaq Visual FORTAN 6.0. Les équations différentielles ordinaires (ODEs) obtenues dans les systèmes réactionnels peuvent être raides (*stiff*) due à la présence de réactions chimiques à cinétiques rapides et d'autres à cinétiques lentes. Toutes les ODEs sont résolues en utilisant le solveur ODESSA qui utilise une méthode de différences finies (*backward difference method*) et qui est implémenté dans ModEst.

La dépendance entre température et constantes de vitesse est décrite par une équation modifiée d'Arrhenius :

$$k = k_{\text{ave}} \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ave}}}\right)\right) \quad (6)$$

où $k_{\text{ave}} = A e^{-\left(\frac{E_a}{RT_{\text{ave}}}\right)}$, T_{ave} est la température moyenne dans une série d'expérience. Le but de cette modification est de minimiser la corrélation entre le facteur de fréquence et l'énergie d'activation durant l'estimation des paramètres.

Le coefficient de détermination du modèle est définie tel que :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad (7)$$

où y_i est l'observable obtenue par la modélisation, \bar{y}_i est la valeur moyenne de l'observable et \hat{y}_i est la valeur expérimentale de l'observable.

La fonction-objectif ω pour l'observable est définie par :

$$\omega = \sum_i \sum_t \left(y_{it} - \hat{y}_{it} \right)^2 w_{it} \quad (8)$$

où i est l'indice pour les composés, t indique le point expérimental et w est la matrice de poids pour les données expérimentales.

La fonction-objectif est minimisée par l'algorithme de Levenberg-Marquardt qui est une modification de la méthode de Newton-Raphson et par l'algorithme Simplex. L'optimisation commence avec l'algorithme Simplex (faible connaissance des valeurs initiales supposées) puis lorsque le système se rapproche du minimum l'algorithme Levenberg-Marquardt est utilisé.

Les équations ordinaires différentielles (2) et (3) ont été résolues par la méthode de différence finie. Les réactions de (II) à (V) ont été prises en compte dans le modèle. Les résultats de la modélisation sont affichés dans le Tableau 2 et Figure 11.

Tableau 2. Paramètres cinétiques du modèle avec une température de $T_{ave} = 35^\circ\text{C}$

Paramètres	Estimation	Erreur (%)
k_3 (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$0,172 \cdot 10^{-4}$	44,5
Ea_3 (kJ.mol ⁻¹)	132	4,6
k_4 (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$0,177 \cdot 10^{-4}$	44,9
Ea_4 (kJ.mol ⁻¹)	150	3,4
k_5 (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$0,677 \cdot 10^{-6}$	51,4
Ea_5 (kJ.mol ⁻¹)	13,9	208,1
K_{O_2}	1790	53,5

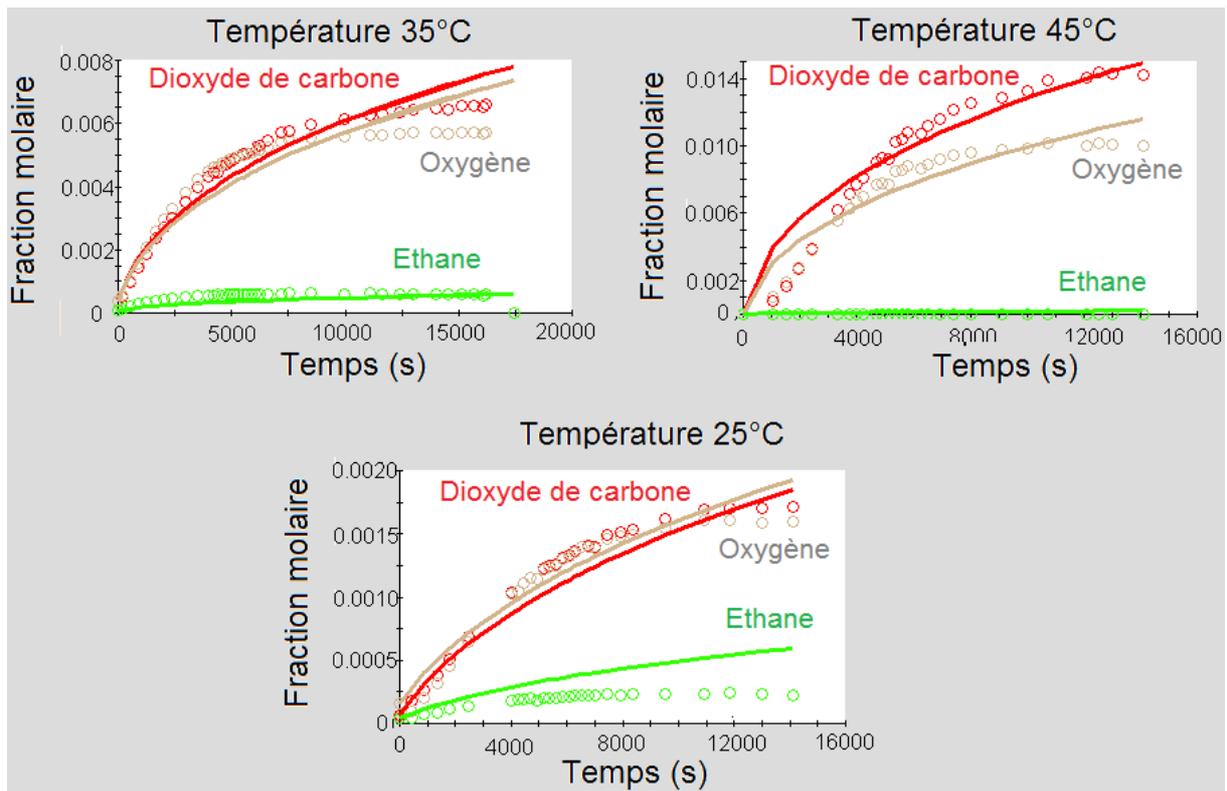


Figure 11. Comparaison entre le modèle et les données expérimentales en fonction du temps avec une solution initiale de 15 % en masse d'acide peroxypropionique à différentes températures.

Le coefficient de détermination du modèle est de 99,6 %. En se basant sur ces résultats, nous pouvons conclure que la décomposition de l'acide peroxypropionique était négligeable dans ce domaine de températures.

3.2.1.4 Comparaison avec la décomposition de l'APA (Acide PeroxyAcétique)

Le Tableau 3 compare les cinétiques de décomposition des acides peroxyacétique [10] et peroxypropionique.

Tableau 3. Cinétique de décomposition des acides peroxy-carboxyliques à 45°C

	APA	APP
1) $\text{APC} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{AC} + \text{H}_2\text{O}_2$ k_1 (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹) Ea (kJ/mol)	2,45.10 ⁻⁰⁶ 80	5,86.10 ⁻⁰⁴ 45,39
2) $2 \text{APC} \rightarrow 2 \text{AC} + \text{O}_2$ k_2 (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹) Ea (kJ/mol)	5,19.10 ⁻⁰⁴ 117	1,72.10 ⁻⁰⁵ 132
3) $\text{APC} \rightarrow \text{ROH} + \text{CO}_2$ k_3 (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹) Ea (kJ/mol)	1,06.10 ⁻⁰⁴ 115	1,77.10 ⁻⁰⁵ 150
4) $2 \text{APC} \rightarrow 2 \text{Alcane} + 2 \text{CO}_2 + \text{O}_2$ k_4 (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹) Ea (kJ/mol)	5,28.10 ⁻⁰⁶ 117	6,77.10 ⁻⁰⁷ 13,9

D'après le Tableau 3 et la Figure 12, la cinétique de décomposition des acides peroxy-carboxyliques est essentiellement due à la réaction de perhydrolyse. Nous avons montré que la cinétique de décomposition spontanée des acides peroxyacétique et peroxypropionique est négligeable dans le domaine de température 25-45°C. D'après Zhao *et al.* [11], la décomposition spontanée de l'acide peroxyacétique est négligeable pour des températures inférieures à 55°C.

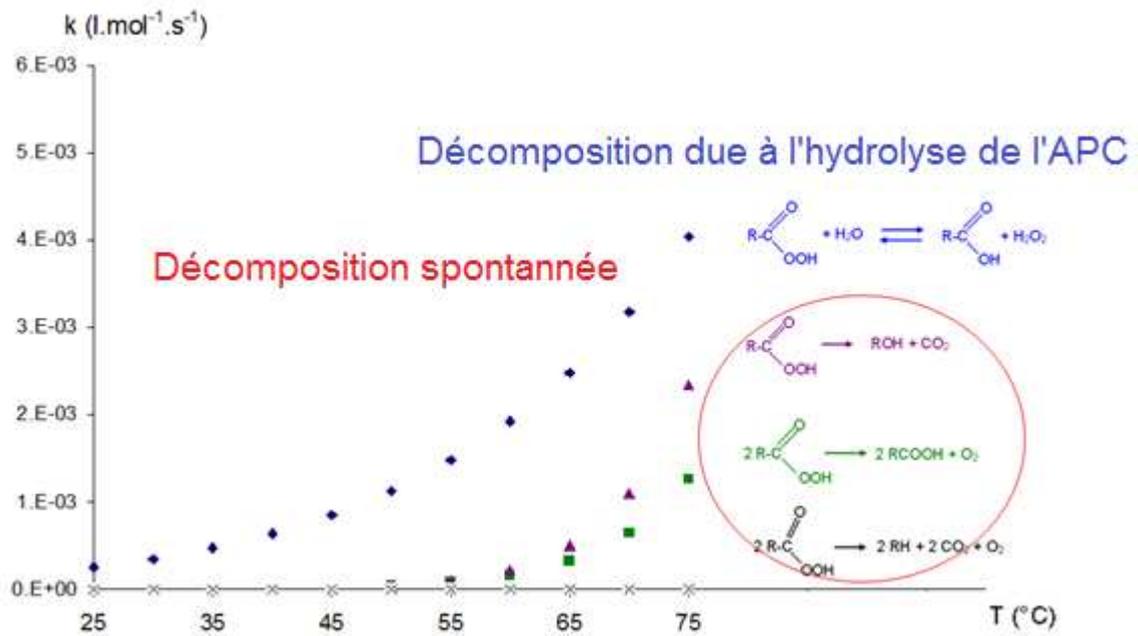


Figure 12. Cinétique de décomposition de l'APP.

3.2.2 Réacteur fermé en présence de catalyseurs homogènes

L'étude de cette réaction s'est effectuée en réacteur fermé à différentes températures (30-60°C) en mode isotherme, différentes concentrations en acide propionique et acétique, peroxyde d'hydrogène, eau et acide sulfurique.

Le principal objectif de cette partie est d'obtenir les paramètres cinétiques intrinsèques et les constantes thermodynamiques telles que l'enthalpie normale de réaction ΔH_r^0 . Il est plus aisé de déterminer ces paramètres en catalyse homogène car les phénomènes d'adsorption et de transfert de matières sont inexistantes.

- Etude de l'équilibre chimique

Une étude préliminaire de ces expériences montre que le système est non-idéal. Cette observation s'est faite en se basant sur le quotient de réaction défini comme $Q = \frac{[APC]^* [H_2O]}{[AC]^* [H_2O_2]}$. Dès que cette valeur devient constante alors l'équilibre est atteint et Q devient K^c . Cette valeur est ainsi notée parce qu'elle est calculée en se basant sur les concentrations et non pas sur les activités.

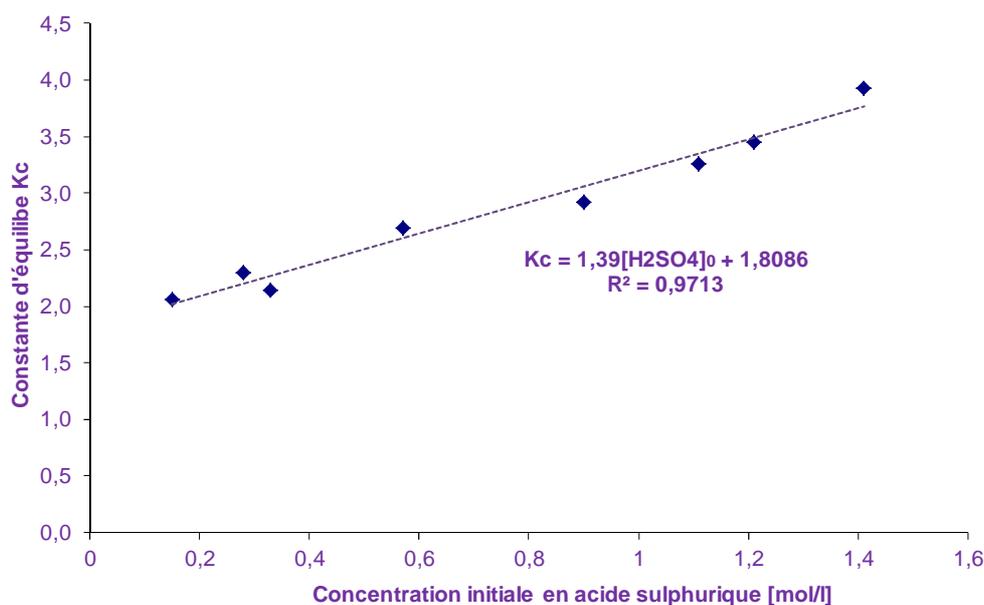


Figure 13. K^c versus concentration initiale en acide sulfurique à 40°C pour la synthèse de l'acide peroxypropionique.

Comme le montre la Figure 13, la non-idéalité des solutions peut être expliquée par la présence de forts électrolytes (i.e., acide sulfurique). A dilution infinie K^c et K^T devraient être les mêmes. Alors K^c est lié à K^T par

$$K^c = \delta^* [H_2SO_4]_0 + K^T \quad (9)$$

où δ est un paramètre prenant en compte la non-idéalité de la solution.

L'effet de la température sur la constante d'équilibre thermodynamique est décrit par la loi de van't Hoff:

$$\frac{d \ln K^T}{dT} = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2} \quad (10)$$

où ΔH_r° représente l'enthalpie de réaction à pression normale. Nous avons démontré que ce paramètre thermodynamique est indépendant de la température (sur le domaine étudié), et l'intégration de l'équation (10) d'une température particulière vers une température donnée conduit à la relation :

$$\ln \frac{K^T}{K_{ref}^T} = \frac{-\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (11)$$

- Mécanisme et cinétique de réactions

Les concentrations en acide sulfurique et en eau ont une influence sur la cinétique de réaction. L'eau est à la fois un solvant un produit de la réaction et doit apparaître dans l'expression cinétique. De plus, le transfert de proton est plus facile de l'acide vers l'eau que de l'acide vers l'eau [12].

Le mécanisme suivant (Fig. 14) est proposé pour expliquer la perhydrolyse de l'acide carboxylique : les étapes I-V représentent les étapes de protolyse et les étapes VI-VII sont les réactions.

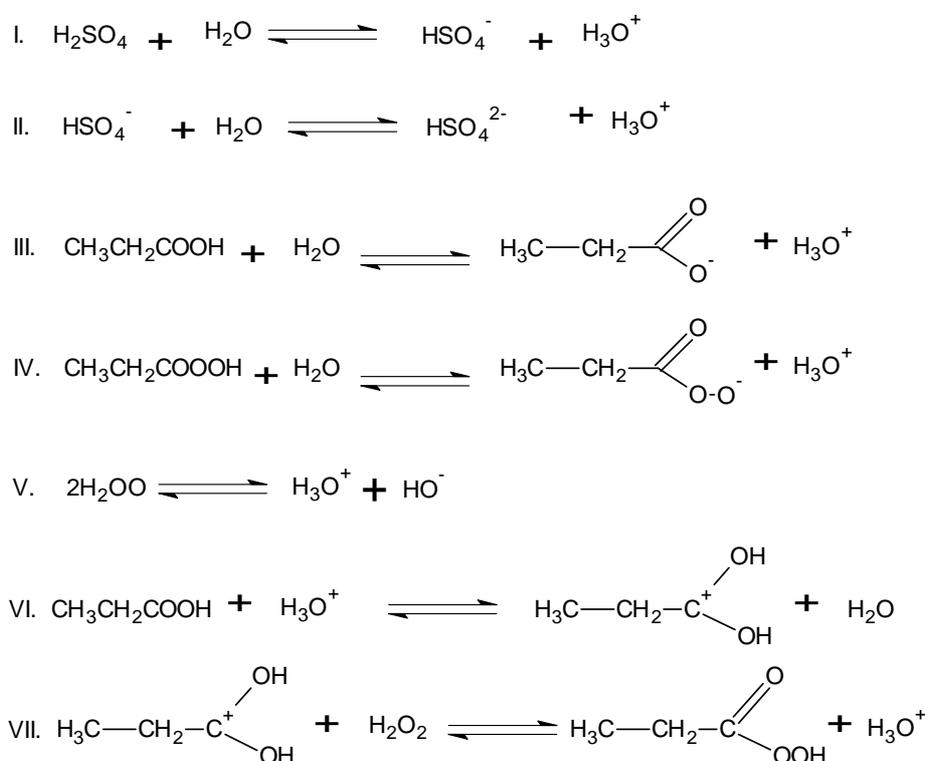


Figure 14. Mécanisme simplifié de la synthèse des acides peroxycarboxyliques (APC) par de l'acide sulfurique en solution aqueuse.

Plusieurs intermédiaires sont susceptibles de se former lors de la synthèse, mais seules les étapes VI et VII seront considérées comme les étapes de formation d'intermédiaires. Les réactions I à V sont les sources d'ions hydroxonium. Les étapes de formation de protons (I-V) sont supposées être rapides en comparaison avec les étapes de synthèse (VI-VII).

- Expressions cinétiques

En utilisant l'hypothèse des états quasi-stationnaires sur le transfert rapide des protons de la réaction VI et en définissant la réaction VII comme étant l'étape déterminante, alors l'expression cinétique devient

$$r = r_{VII} = k_{VII} * K_{VI}^c * \frac{[H_3O^+]}{[H_2O]} * \left([RCO_2H] * [H_2O_2] - \frac{1}{K_{VI}^c * K_{VII}^c} * [RCO_3H] * [H_2O] \right) \quad (12)$$

Les termes $K_{VI}^c * K_{VII}^c$ représentent les constantes d'équilibres globales notées par K_{hom}^c , laquelle est estimée par les équations (9) et (12). Les termes $k_{VII} * K_{VI}^c$ sont fusionnés en la constante k_{hom} .

In fine, l'expression de la cinétique devient :

$$r = r_{VII} = k_{hom} * \frac{[H_3O^+]}{[H_2O]} * \left([RCO_2H] * [H_2O_2] - \frac{1}{K_{hom}^c} * [RCO_3H] * [H_2O] \right) \quad (13)$$

Les détails du calcul de la concentration en ion hydroxonium sont décrits dans le papier [Publication XVI]. En se basant sur le bilan de matières pour les différentes espèces et les principes d'électroneutralité, l'expression en ion hydroxonium devient

$$[H_3O^+] = \frac{1}{2} * [H_2SO_4]_0 + \sqrt{\frac{[H_2SO_4]_0^2}{4} + 2 * K_{II}^c * [H_2SO_4]_0 * [H_2O] + K_{III}^c * [H_2O] * [RCO_2H]} \quad (14)$$

Modélisation et résultats statistiques

L'estimation des paramètres a été effectuée par le logiciel ModEst [9]. La fonction-objectif θ a été minimisée en utilisant les algorithmes Simplex et Levenberg-Marquardt. Cette fonction-

objectif a été définie par $\theta = w_i \sum \left(y_i - \hat{y}_i \right)^2$, où y_i est la mesure expérimentale, et \hat{y}_i est la valeur estimée obtenue par le modèle mathématique.

Les expressions cinétiques et bilan de matières des composés ont été combinées dans le cas du réacteur fermé:

$$r_{CA} = \frac{d[CA]}{dt} = -r_{VII}$$

$$r_{PCA} = \frac{d[PCA]}{dt} = +r_{VII}$$

$$r_{H_2O_2} = \frac{d[H_2O_2]}{dt} = -r_{VII}$$

$$r_{H_2O} = \frac{d[H_2O]}{dt} = r_{VII}$$

Dans ce modèle, quatre paramètres ont été estimés : k_{ave} , E_a , ΔH_r^o , et K_{ref}^T avec une température moyenne de la série des expériences fixée à 30°C. La dépendance de la température sur la constante de vitesse a été décrite par une équation d'Arrhenius modifiée :

$$k = k_{ave} \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ave}}\right)\right) \quad (15)$$

où $k_{ave} = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT_{ave}}\right)}$, T_{ave} est la moyenne d'une série d'expérience.

Le paramètre δ décrivant la non idéalité de la solution (éq. (9)) est supposé indépendant de la température dans le domaine 30-60°C. La constante d'équilibre K^C est calculée par une combinaison des équations (9) et (11),

$$K^c = \delta * [H_2SO_4]_0 + K_{ref}^T * \exp\left(\frac{-\Delta H_r^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (16)$$

où T_{ref} est fixé à 30°C (303 K).

Le coefficient de détermination R^2 est défini comme :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum \left(y_i - \hat{y}_i\right)^2}{\sum \left(y_i - \bar{y}_i\right)^2} \quad (17)$$

où y_i est la valeur expérimentale, \hat{y}_i est la valeur estimée et \bar{y}_i est la moyenne des observables.

Le coefficient de détermination R^2 des modèles est supérieure à 99% dans le cas de la perhydrolyse de l'acide acétique et propionique indiquant une bonne correspondance entre les valeurs expérimentales et calculées. Le Tableau 4 montre les paramètres estimés avec les données statistiques.

Deux modèles ont été construits, l'un avec des expériences se déroulant sur de longues périodes afin de pouvoir déterminer avec une plus grande précision les paramètres d'équilibres. Le deuxième modèle est un modèle cinétique avec des expériences se déroulant sur de courtes périodes. L'article [Publication XVI] décrit les différentes étapes de la modélisation.

Modèle cinétique

Trois paramètres ont été estimés simultanément : k_{ave} , E_a et δ .

Le but d'estimer δ était de vérifier si ce paramètre a une forte corrélation avec les paramètres cinétiques. Ce modèle est plus précis pour décrire la cinétique. Pour cette modélisation, les expériences ont été effectuées sur une période plus courte (4-10 heures).

Le Tableau 4 donne la valeur des paramètres cinétiques avec les données statistiques.

Tableau 4. Résumé des paramètres estimés et des données statistiques à $T_{ave} = 45^\circ\text{C}$ pour la perhydrolyse des acides acétique (gauche) et propionique (droite)

Paramètres d'équilibres

Paramètres	Estimation	Erreur (%)
$K^T(30^\circ\text{C})$	2,39	3,4
ΔH_r° (kJ.mol ⁻¹)	-5,66	25,6

Paramètres d'équilibres

Paramètres	Estimation	Erreur (%)
$K^T(30^\circ\text{C})$	2,05	2,4
ΔH_r° (kJ.mol ⁻¹)	-4,17	26,9

Perhydrolyse par l'acide sulfurique

Paramètres	Estimation	Erreur (%)
k_{ave} (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$1.70 \cdot 10^{-3}$	3,7
E_a (kJ/mol)	75,58	3,3
δ (l.mol ⁻¹)	0,40	33,2

Perhydrolyse par l'acide sulfurique

Paramètres	Estimation	Erreur (%)
k_{ave} (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$2.00 \cdot 10^{-3}$	3,3
E_a (kJ/mol)	44,24	6,9
δ (l.mol ⁻¹)	1,33	4,8

La Figure 15 montre les résultats de la modélisation pour la perhydrolyse de l'acide propionique.

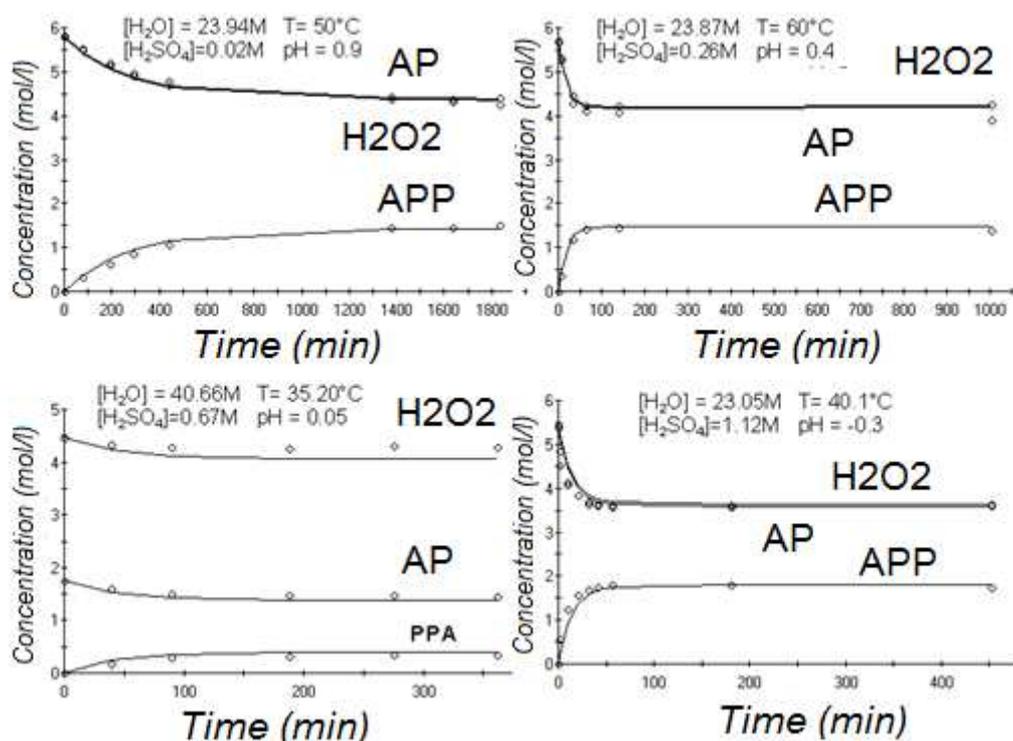


Figure 15. Comparaison entre le modèle et les points expérimentaux pour la synthèse de l'acide peroxypropionique.

Le modèle établie fait bien correspondre les points expérimentaux et la simulation.

3.2.3 Recherche de catalyseurs hétérogènes

Après avoir déterminé le mécanisme en catalyse homogène (compréhension de la cinétique et thermodynamique) et afin de rendre le procédé le plus vert possible, la recherche d'un catalyseur hétérogène solide a été effectuée.

Dans notre système, la catalyse est due à la présence d'acide de Brønsted. Deux familles de catalyseurs ont été étudiées : les aluminosilicates et les résines échangeuses de cations.

Le principal défi était de trouver un catalyseur ayant une acidité comparable à celle de l'acide sulfurique, ne décomposant pas les espèces peroxydées et ne subissant pas une forte désactivation. Comme la Figure 16 le montre, la synthèse de l'acide peroxypropionique dépend fortement de la concentration en acide de Brønsted.

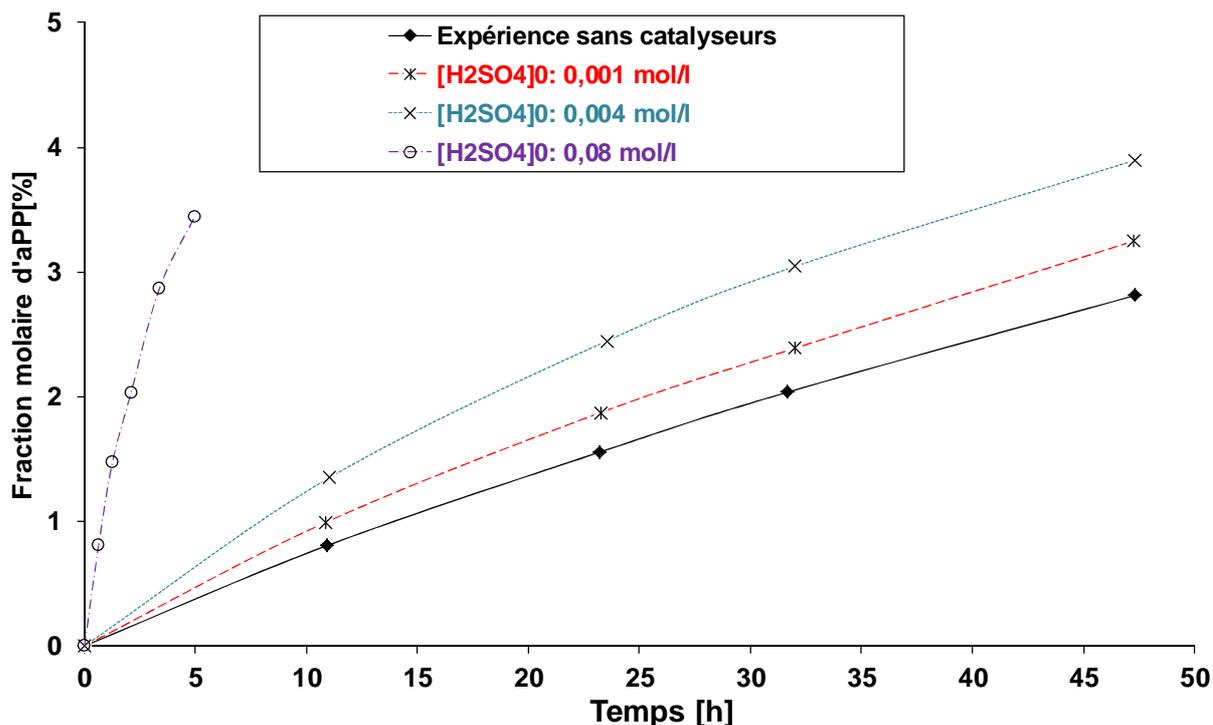


Figure 16. Fraction molaire de l'acide peroxypropionique en fonction du temps à 40°C à différentes concentrations d'acide sulfurique.

3.2.3.1 Les matériaux aluminosilicatés

Les propriétés acides des différents matériaux aluminosilicatés sont montrées dans le Tableau 5. La concentration des sites de Brønsted et de Lewis a été déterminée par IRTF en utilisant la pyridine comme molécule sonde [13–16]. La surface spécifique a été déterminée par adsorption de N₂, selon la méthode de Dubinin pour les matériaux microporeux et par la méthode BET pour les mésoporeux H-MCM-41 [13–16]. Une comparaison entre résines échangeuses d'ions, i.e., Amberlite IR-120 et zéolithes a été effectuée. Les caractéristiques de la résine échangeuse d'ions sont affichées dans le Tableau 5.

Tableau 5. Caractéristiques des zéolithes

	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ mol/mol	Sites acide Brønsted à 523 K μmol/g	Sites acide Lewis à 523 K μmol/g	Surface spécifique m ² /g
H-β-25	25	269	162	807
H-β-75	75	147	39	664
H-β-300	300	82	30	805
H-ZSM5-23	23	416	36	443
H-ZSM5-31	31	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	7	156	299
H-MCM-41	40	26	40	1242

Tableau 6. Caractéristiques des résines échangeuses d'ions

Fournisseur	Aldrich
Type de polymères	Gel
Taux de réticulation %	8
Taux d'humidité % massique	45
Capacité en masse sèche meq/g	4,4
Granulométrie mm	0,3-1,2

Ce papier [Publication XI] décrit l'étude de la stabilité du peroxyde d'hydrogène sur différents matériaux alumino-silicates lors de la perhydrolyse de l'acide propionique. Il a été démontré que des matériaux alumino-silicatés (tels que H- β , H-MCM-41 ou alumine) décomposent le peroxyde d'hydrogène mais d'autres tels que H-ZSM-5 catalyse la réaction de perhydrolyse. Les expériences effectuées avec des zéolithes H- β montrent que la décomposition du peroxyde d'hydrogène n'est pas proportionnelle au ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou au nombre de sites d'acide de Lewis présent sur les matériaux (Figure 17). Il apparaît que la décomposition du peroxyde d'hydrogène est due à la désalumination partielle des zéolithes extra-réseaux, libérant des espèces Al dans le milieu induisant la décomposition. Cette hypothèse est supportée par la littérature et par une expérience remarquant que l'alumine décompose le peroxyde d'hydrogène. Une quantité minimale de ce catalyseur est nécessaire (ca. 8,26 g/l) pour initier la décomposition. La variation de charge de catalyseur dans le domaine 10,24-18,25 g/l n'affecte pas la cinétique initiale de décomposition. La période d'induction précédant la décomposition est liée à la désalumination partielle des zéolithes. La durée de cette période dépend de plusieurs paramètres tels que le pH, quantité de catalyseur et le type de zéolithe.

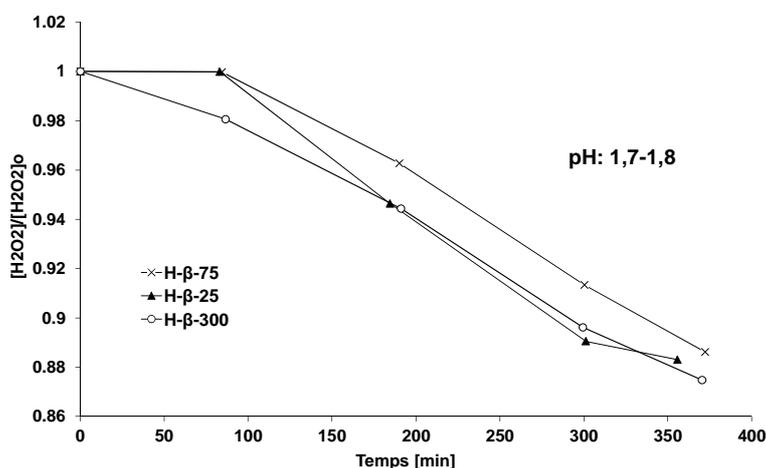


Figure 17. Expériences effectuées avec un mélange d'acide propionique et de peroxyde d'hydrogène en présence de zéolithes H- β à 50°C, à 350 rpm et une charge de 18,25 g/l.

La Figure 18 montre que la zéolithe H-ZSM-5 catalyse la réaction de perhydrolyse. L'activité de H-ZSM-5-23 est plus importante que celle de H-ZSM-5-31 due à une plus grande quantité de sites de Brønsted.

La Figure 18 montre que les résines échangeuses de cations sont meilleurs catalyseurs que les zéolithes pour la synthèse des acides peroxycarboxyliques à partir de peroxyde d'hydrogène et d'acide carboxyliques.

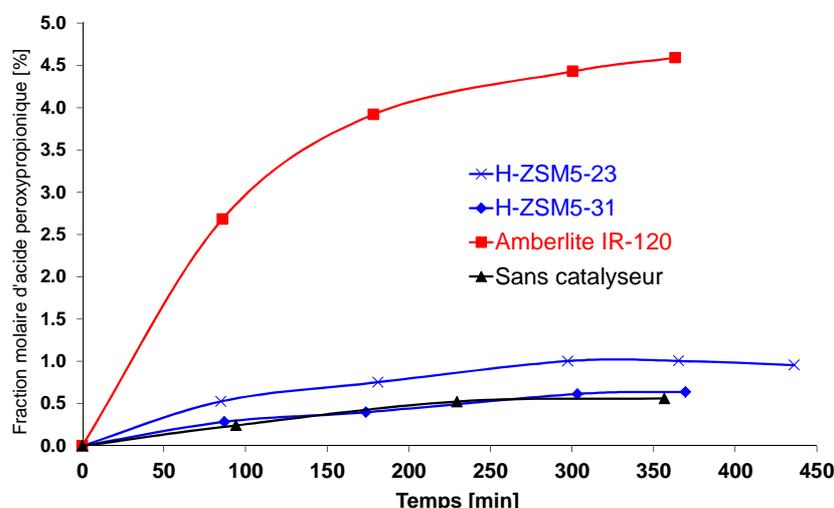


Figure 18. Formation d'acide peroxypropionique en présence de différents catalyseurs à 50°C, 43,38 g/l et 350 rpm.

3.2.3.2 Les résines échangeuses de cations

Les résines échangeuses de cation sont les catalyseurs les plus adaptés. Cependant, une étude préalable de comparaison entre différentes résines doit être menée afin de pouvoir mieux comprendre le mécanisme de catalyse.

Une comparaison de différentes résines échangeuses de cations par rapport à leur efficacité, à l'influence du transport de matières et à la désactivation de catalyseurs a été faite [Publication XIV]. Toutes les expériences ont été effectuées dans des conditions similaires de température, de concentration en eau, en acide propionique et en peroxyde d'hydrogène, et en concentration apparente en acide de Brønsted $[H^+]$. L'estimation de la concentration apparente en acide $[H^+]$ (nombre de sites de Brønsted sur le catalyseur solide par litre) a été effectuée sur la base de la capacité de la résine en masse sèche (meq/g) indiquée par le fabricant. La masse de catalyseur a été fixée pour avoir une concentration apparente de 0,2 M. Le catalyseur a été séché à 70°C pendant 48 heures. Les différents types de catalyseurs utilisés sont résumés dans le Tableau 7.

Tableau 7. Caractéristiques des résines échangeuses de cations

	Farbican	Nature du polymère	Taux de réticulation %DVB	Taux d'humidité % massique	Capacité en masse sèche meq/g	Distribution des particules mm	Pores nm
Amberlite IR-120	Aldrich	Gel	8	45	4,4	0.3-1.2	-
Amberlyst 15	Fluka	Macroreticular	20-25	5	4,7	0.45-0.60	40-80
Dowex 50Wx2-100	Acros	Gel	2	78	4,8	0.15-0.3	-
Dowex 50Wx8-400	Sigma-Aldrich	Gel	8	54	4,8	0.04-0.08	-
Dowex 50Wx8-100	Sigma-Aldrich	Gel	8	52	4,8	0.15-0.3	-
Dowex 50Wx8-50	Fluka	Gel	8	55	4,8	0.3-0.84	-
Smopex 101	Smoptech 101	Fibre	2	6	2,6	-	-

Effets du transport de matières

En se basant sur les données expérimentales, il n'y a pas de limitation du transfert de matière externe avec une vitesse d'agitation dans le domaine 250-600 rpm. En utilisant une résine échangeuse de cations avec un degré de réticulation égal à 8 % (Dowex 50Wx8), la présence de transfert de matière interne a été observée. Le Tableau 8 résume les valeurs des facteurs d'efficacité (η) obtenues au temps zéro et 90 minutes après la réaction dans le cas des expériences effectuées avec des particules de différentes tailles à 40°C.

$$\eta = \frac{\text{Vitesse de formation d'APP observée}}{\text{Vitesse de formation d'APP sans diffusion interne}} \quad (18)$$

Tableau 8. Facteur d'efficacité

	Dowex 50Wx8-100	Dowex 50Wx8-50	
η (with pretreated catalyst)	1,0	0,8	0 h
η (with pretreated catalyst)	1,00	0,95	1,5 h

La valeur initiale des facteurs d'efficacité confirme que le transport de matière interne (diffusion interne) ne peut pas être totalement négligé dans le cas des particules ayant un diamètre supérieur à 0,3 mm et avec un degré de réticulation égal à 8 %. La cinétique de perhydrolyse de l'acide propionique en présence d'Amberlite IR-120 est influencée par le transport de matière interne. On peut noter qu'après 1h30, il n'y a pratiquement plus de limitation diffusionnelle interne, parce que l'équilibre chimique est approché et la vitesse de réaction devient lente.

Effet du degré de réticulation

Le degré de réticulation d'une résine a une forte influence sur sa structure. Ce paramètre contrôle le degré de porosité de la résine, e.g., X8 (8 % de DVB) indique une porosité moyenne et X2 (2% of DVB) indique une forte porosité. Dowex 50Wx8-100 et Dowex 50Wx2-100 ont été sélectionnés pour la similarité dans leurs propriétés physiques et chimiques à l'exception de leur degré de réticulation.

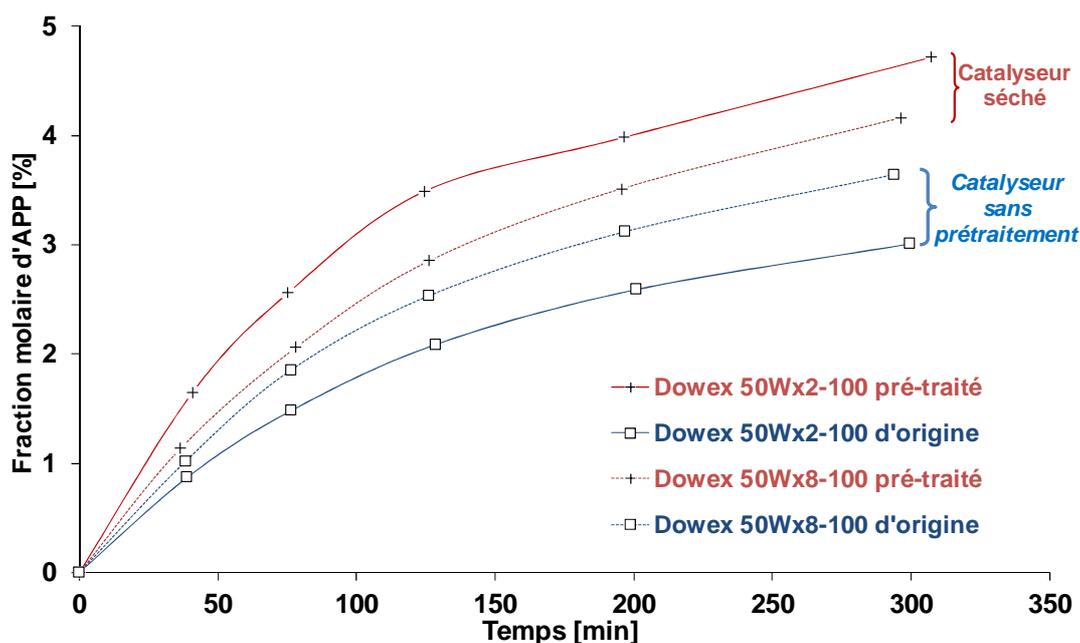


Figure 19. Effet du taux de réticulation sur la synthèse de l'APP à 40°C.

La Fig. 19 confirme le fait qu'il y a une différence d'activités entre les catalyseurs natifs et prétraités (chauffage à 90°C pendant 48 heures). L'activité de Dowex 50Wx2-100 prétraité est supérieure à celle de Dowex 50Wx8-100 prétraité. Cependant, ceci est inversé en cas d'expérience effectuée avec des catalyseurs natifs.

A cause de la petite taille des réactifs (acide propionique et peroxyde d'hydrogène) et des produits (APP et eau), la porosité de ces matériaux ne devrait pas être un paramètre déterminant. Par exemple, Amberlite n'a pas de porosité réelle, mais des distances intramoléculaires d'environ 40 Å (fournisseur). Le prétraitement modifie la structure interne de la matrice, et donc le facteur de tortuosité. On peut noter que le prétraitement améliore l'activité de la résine, et diminue le facteur de tortuosité. Cette tendance est confirmée par le fait que les sites actifs, *i.e.*, les groupes sulfoniques sont localisés à l'intérieur des particules [17]. L'amélioration du facteur de tortuosité par le prétraitement est meilleure pour les résines avec un faible pourcentage de divinylbenzène. Dans le cas des résines natives, le facteur de tortuosité est supérieur avec un faible degré de réticulation.

Comparaison entre catalyseurs solides et acide sulfurique

Une comparaison sur l'efficacité catalytique entre les catalyseurs hétérogènes solides et le catalyseur homogène a été effectuée. En effet, la structure chimique des groupes acide sulfonique est proche de l'acide sulfurique. La Figure 20 montre l'évolution de la fraction molaire en APP en fonction du temps de différents catalyseurs prétraités.

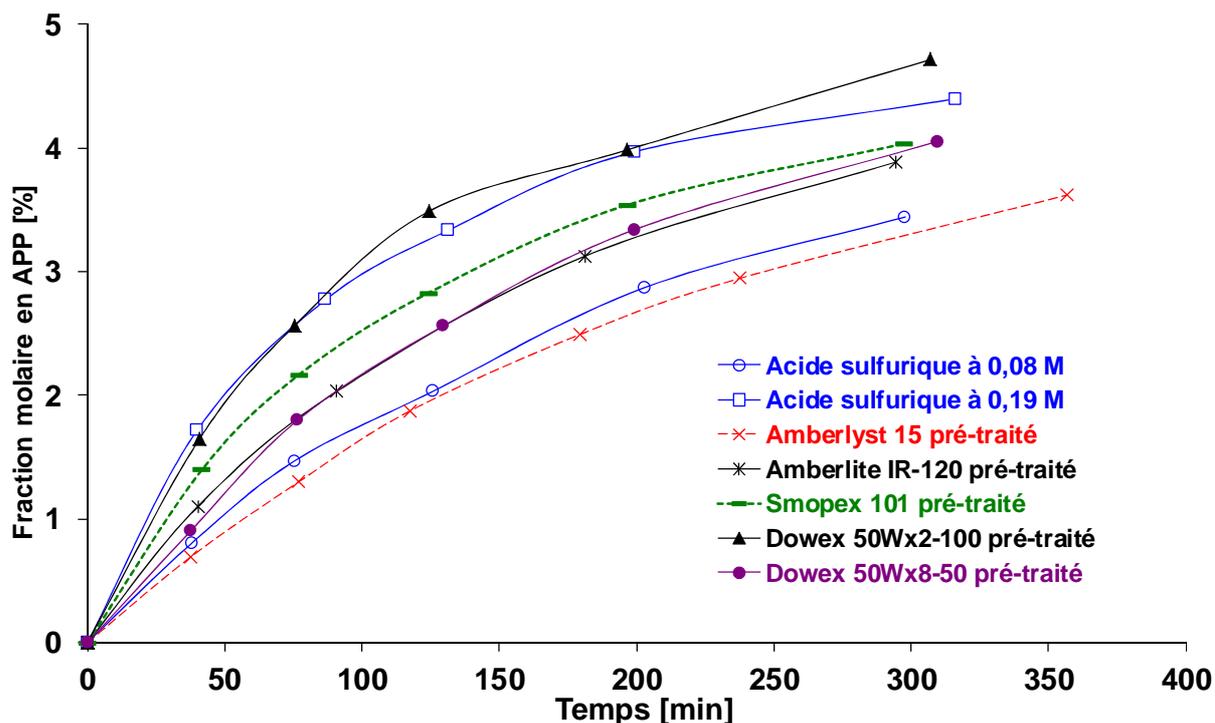


Figure 20. Synthèse de l'APP sur différents catalyseurs à 40°C et 250 rpm.

L'efficacité des résines est moins efficace que celles de l'acide sulfurique à la même concentration en acide de Brønsted. Cependant, l'activité de Dowex 50Wx2-100 est similaire à celle de l'acide sulfurique à un niveau de concentration égal à 0,19 M. En se basant sur la concentration apparente, l'activité du catalyseur diminue dans l'ordre suivant : Dowex 50Wx2 > Smopex-101 > Dowex 50Wx8 ≈ Amberlite IR-120 > Amberlyst 15. La plus grande activité est fournie par Dowex 50Wx2 due à sa faible tortuosité. Les procédés de diffusion pour les résines sous forme de gel sont importants et contrôlent les activités vis-à-vis de la perhydrolyse de l'acide propionique. L'activité catalytique d'Amberlyst 15 est plus faible que celle de l'acide sulfurique à une concentration de 0,08M. La structure macro réticulaire et le haut degré de réticulation de ce matériau augmente la résistance de diffusion et diminue l'activité. Il a été observé que l'utilisation des catalyseurs solides permet de diminuer l'acidité du milieu réactionnel d'une unité pH par rapport à l'acide sulfurique, ce qui diminue les problèmes de corrosion.

Désactivation des catalyseurs

Peu d'articles prennent en compte la désactivation des résines échangeuses de cations [18-19]. Les phénomènes de désactivation pour l'Amberlite IR-120, le Dowex 50Wx8-100 et le Dowex 50Wx8-50 sont négligeables. Les caractéristiques communes de ces résines sont : similarité dans le degré de réticulation de 8 % et particules de taille supérieure à 0,10 mm. Cependant, dans le cas de Dowex 50Wx8-400, Dowex 50Wx2-100 et Amberlyst 15, une désactivation significative est observée.

3.2.4 Relation entre longueur de chaîne et cinétique

D'un point de vue industriel, les acides peroxyacétiques et peroxypropioniques sont les plus utilisés. Le Prof. Murzin m'a proposé d'étudier l'influence de la chaîne carbonée sur la cinétique de perhydrolyse. Je le remercie encore de m'avoir présenté ces relations entre structure et réactivité.

La relation linéaire de l'énergie libre suppose l'existence d'une corrélation entre la cinétique et la thermodynamique. Ces relations sont un outil puissant pour comprendre le mécanisme d'une réaction et de pouvoir prédire les constantes cinétiques et thermodynamiques. L'hypothèse de base de ce concept est l'existence d'une relation entre les constantes cinétiques et d'équilibres [20-21] :

$$k = \text{const} \times K^\alpha \quad (19)$$

L'équation (19) est équivalente à la relation entre l'énergie de Gibbs d'activation (ΔG^\ddagger) et l'énergie de Gibbs de réaction (ΔG_R) :

$$(\Delta G^\ddagger) = \alpha.(\Delta G_R) + \text{const} \quad (20)$$

Cette partie est traitée en détail dans la publication [Publication XV].

Cette approche peut être utilisée seulement pour une série congénérique de composés, c'est-à-dire des composés partageant le même groupe fonctionnel ou centre de réaction Y (c'est-à-dire, -SH, -COOH, -CO) et uniquement avec des variations du substituant R attaché à ce groupe fonctionnel. Alors, ce concept implique qu'il y a une relation quantitative entre les propriétés structurales de la molécule et sa réactivité. L'équation (20) est largement utilisée [22], bien que l'explication théorique soit largement débattue [23].

Deux types d'équations ont été développés : Hammett qui décrit le comportement des méta et para substitués et l'équation de Taft qui concerne la réactivité des dérivés aliphatiques.

L'équation de Taft appliquée à la perhydrolyse des acides carboxyliques est :

$$\log(k/k_o) = \delta E_s + \rho^* \sigma^* \quad (21)$$

où

- k : constante de vitesse d'une réaction de perhydrolyse particulière d'un acide carboxylique
- k_o : constante de vitesse de la perhydrolyse de l'acide acétique
- δ : constante donnant la sensibilité d'une série de réaction donnée par rapport à l'effet stérique
- E_s : constante décrivant la gêne stérique
- ρ^* : constante donnant la sensibilité d'une série de réactions données par rapport aux effets polaires
- σ^* : constante représentant la polarité pour un groupe R par rapport au groupe standard CH₃.

Comparaison en se basant sur les constantes de vitesse apparente

La perhydrolyse des acides formique (AF), acétique (AA), propionique (AP) et butyrique (AB) a été investie par catalyse homogène (acide sulfurique) et hétérogène (Amberlite IR-120). La comparaison est basée sur la constante de vitesse apparente k_{app} ($r \approx k_{app} * [AC]^* [H_2O_2]$)

Table 9: Apparent rate constants ($l.mol^{-1}.s^{-1}$)

	Acide sulfurique		Amberlite IR-120 pré-traité	
	30	45	30	45
AF	2,00E-04	x	1,00E-04	x
AA	1,06E-05	1,95E-05	7,00E-06	2,23E-05
AP	7,29E-06	1,64E-05	1,16E-06	1,59E-05
AB	non-soluble	1,28E-05	non-soluble	5,00E-06

Comme on peut le noter, les constantes de vitesse apparente diminuent dans l'ordre suivant : k_{app} (APF) > k_{app} (APA) > k_{app} (APP) > k_{app} (APB). Il n'y a pas d'effet de résonance dans notre système entre les groupes fonctionnels et le radical R. Les différents paramètres polaires σ^* peuvent être négligeables parce que leurs valeurs sont faibles (Tableau 9) et les expériences sont effectuées dans un milieu acide [24]. En effet, Taft-Ingold et Charton ont noté que l'effet polaire est négligeable pour les expériences effectuées en milieu acide [24]. Alors l'équation (21) devient :

$$\log\left(\frac{k}{k_o}\right) = \delta E_s \quad (22)$$

Les paramètres stériques de Taft (E_s) pour les différents substituants sont montrés dans le Tableau 10.

Tableau 10. Paramètres stériques et polaires de Taft

Substituant	E_s	σ^*
H-	1,12	0,49
CH₃-	0,00	0,00
CH₃-CH₂-	-0,08	-0,10
CH₃-CH₂-CH₂-	-0,31	-0,12

La Figure 21 représente l'équation de Taft pour la perhydrolyse de différents acides carboxyliques avec de l'acide sulfurique et de l'Amberlite prétraitée à 30 et 45 °C.

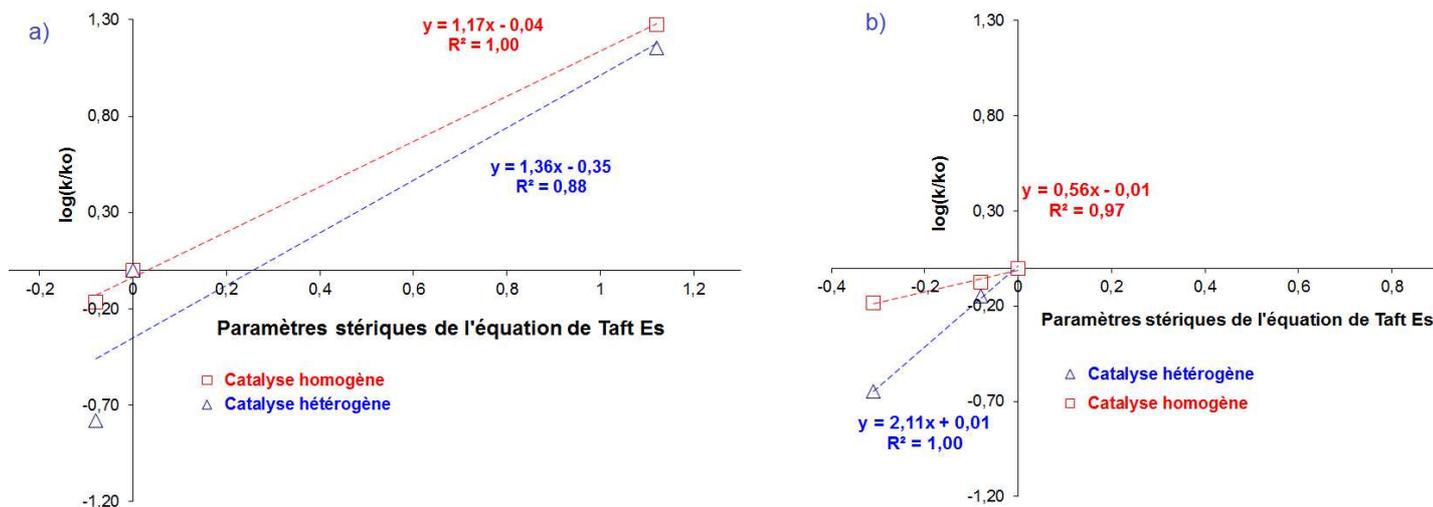


Figure 21. Equation de Taft (éq. (22)) lors de la perhydrolyse de différents acides carboxyliques en présence de H_2SO_4 et d'Amberlite IR-120 à 30°C (a) et à 45°C (b).

Les valeurs du coefficient δ sont résumées dans le Tableau 11 :

Tableau 11. Valeur des coefficients δ en se basant sur k_{app} .

	Coefficient δ	
	T = 30°C	T = 45°C
Catalyse homogène	1,17	0,56
Catalyse hétérogène	1,36	2,11

La Figure 21 montre que la perhydrolyse des acides carboxyliques catalysée par un acide suit l'équation de Taft en ne considérant que l'aspect stérique. On peut donc conclure que le mécanisme de formation des acides peroxy-carboxyliques par perhydrolyse des acides carboxyliques avec des chaînes carbonées linéaires est similaire.

Pour la catalyse homogène, la constante de vitesse apparente k_{app} peut être divisée en deux parties, l'une due aux ions hydroxonium provenant de la dissociation de l'acide sulfurique et l'autre de la dissociation de l'acide carboxylique, $k_{app} = f(H_2SO_4, AC)$.

Pour la catalyse hétérogène, la cinétique est plus complexe à cause des phénomènes d'adsorption. Dans ce cas, la constante de vitesse apparente k_{app} dépend des ions hydroxonium due à la dissociation de l'acide carboxylique, la concentration des sites actifs du catalyseur et du terme d'adsorption des différentes espèces K_{ads} ; $k_{app} = f(CA, Amberlite, K_{ads})$.

Les sites actifs des Amberlite IR-120 sont les groupes fonctionnels $-SO_3H$ qui sont structurellement proche des acides sulfuriques. La constante de vitesse apparente est proportionnelle à la concentration des sites actifs dans le cas des catalyseurs hétérogènes et de la concentration des ions hydroxoniums en catalyse homogène. Cependant, en catalyse

hétérogène, la constante de vitesse et le terme d'adsorption sont liées par $k_{het} \propto \frac{1}{1 + K_{ads}}$.

Alors, la principale différence entre les systèmes catalytiques sont les termes d'adsorption ce qui explique la différence de valeur de la pente δ entre les systèmes catalytiques homogènes et hétérogènes.

Le Tableau 11 montre que la valeur δ dépend de la température de la réaction, et de la nature du catalyseur à 45 °C.

3.2.5 Modélisation réacteur fermé avec résines échangeuses de cations

La résine échangeuse de cations Amberlite IR-120 est le catalyseur le plus adéquate pour la synthèse des acides peroxyacétyliques. Un modèle incluant les paramètres cinétiques et de transfert de matière dans les particules poreuses a été développé pour un réacteur fermé. La distribution de taille des particules a été prise en compte. Le modèle a été utilisé pour la synthèse des acides peroxyacétique et peroxypropionique. Les concentrations dans les phases liquides et à l'intérieure du catalyseur ont été prédites. Cette partie est décrite dans l'article [Publication XIII].

3.2.5.1 Caractérisation du catalyseur

La concentration des sites acides sur le catalyseur a été déterminée par une méthode de titration conventionnelle et par analyse élémentaire en analysant les traces de sulfures. La valeur de la capacité varie entre 4,4 et 4,7 meq/g (en poids sec), une valeur moyenne de 4,7 sera utilisée pour la modélisation.

Une étude de la distribution des particules a été effectuée en utilisant un Malvern 2600. Cette mesure est basée sur la diffraction du système laser He-Ne.

La distribution de taille des particules prétraitées avec un diamètre supérieur à 500 μm est égale à 63,6 %, alors que celle avec un diamètre inférieure à 500 μm est égale à 36,4%.

La Figure 22 illustre la distribution de la taille des particules de résines mouillées dans de l'eau.

Grains de catalyseurs dont le diamètre est inférieur à 500 μm représente 23,5 %

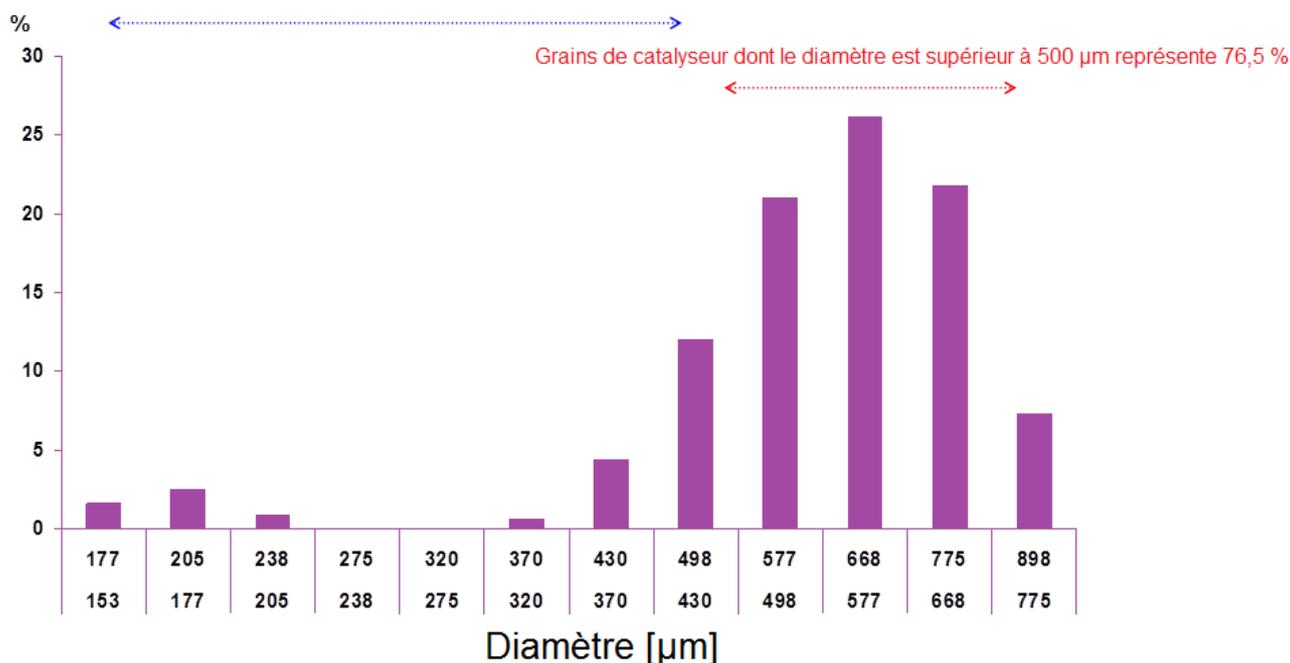


Figure 22. Distribution de la taille des particules d'Amberlite IR-120 dans l'eau.

D'après Musante *et al.* [17], dans le cas de la perhydrolyse de l'acide acétique sur Amberlite IR 120, l'eau est fortement absorbée et la résine a un diamètre plus important dans l'eau que dans l'acide acétique. Pour des raisons de simplicité, l'effet de gonflement est supposé être la même dans l'eau et dans le mélange eau-acide carboxylique- H_2O_2 .

3.2.5.2 Mécanisme

Plusieurs articles traitent l'estérification des acides carboxyliques [19, 25] ou hydrolyse de l'ester [26] catalysée par des résines échangeuses de cations comme un mécanisme de Eley Rideal. Ce mécanisme implique qu'une seule des molécules de réactif s'adsorbe sur la surface.

D'après plusieurs études, la protonation des acides carboxyliques est l'étape clé, ce qui est un argument pour supposer que l'acide carboxylique s'adsorbe sur le site actif et que la molécule de peroxyde d'hydrogène réagisse sur le complexe acide carboxylique-acide sulfonique. Cependant, la protolyse de l'acide carboxylique et l'adsorption de l'eau [26] sur les sites actifs doit être prise en compte. Le mécanisme suivant est proposé :

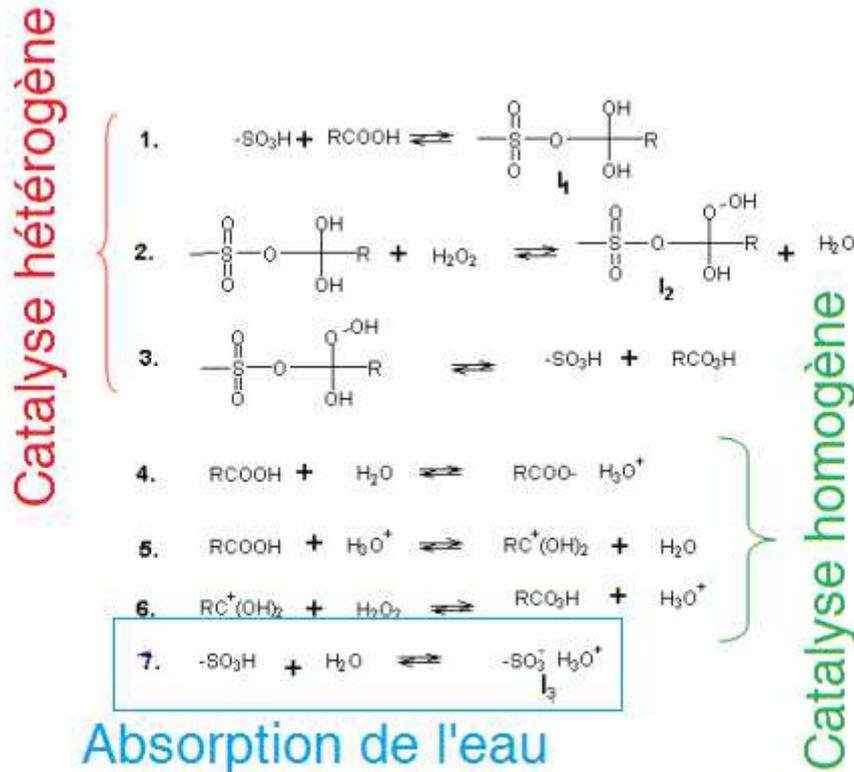


Figure 23. Mécanisme simplifié pour la synthèse de l'acide peroxy-carboxylique sur Amberlite IR-120 dans un milieu aqueux.

Le mécanisme peut être divisé en deux parties (Figure 23) : la catalyse homogène due à la protolyse de l'acide carboxylique produisant des ions hydroxonium et la catalyse hétérogène due au groupe sulfonique. La vitesse de réaction r_{tot} de la réaction est la somme des vitesses de réaction 2 et 6.

3.2.5.3 Expressions cinétiques

Pour la partie homogène du système, l'hypothèse des états quasi-stationnaires a été utilisée sur la réaction 5. L'étape déterminante du système homogène est la réaction réversible 6.

Pour la partie hétérogène du système, l'hypothèse des états quasi-stationnaires (*quasi equilibrium hypothesis*) est appliquée sur les réactions 1, 3 et 7 avec les constantes d'équilibre K_1^C , K_3^C et K_7^C . L'étape déterminante pour la partie hétérogène est la réaction réversible 2.

La principale hypothèse est que la constante d'équilibre globale dans le cas de la catalyse homogène K_{hom}^C et hétérogène K_{het}^C est égale. Due à une structure chimique similaire les coefficients d'adsorption des acides carboxyliques et peroxy-carboxyliques K_1^C et K_3^C sont supposées égales. L'autoprotolyse de l'eau est négligée.

Alors la vitesse totale en combinant les parties homogènes et hétérogènes est exprimée :

$$\begin{aligned}
 r_{\text{tot}} &= r_{\text{hom}} + r_{\text{het}} \\
 &= \left[\frac{k_{\text{hom}} * \sqrt{K_4^C * [\text{RCO}_2\text{H}] * [\text{H}_2\text{O}]} + \frac{k_{\text{het}} * [-\text{SO}_3\text{H}]_0}{1 + K_1^C * ([\text{RCO}_2\text{H}] + [\text{RCO}_3\text{H}]) + K_7^C * [\text{H}_2\text{O}]} \right] * \\
 &\quad \left[[\text{RCO}_2\text{H}] * [\text{H}_2\text{O}_2] - \frac{1}{K^C} * [\text{RCO}_3\text{H}] * [\text{H}_2\text{O}] \right] \quad (23)
 \end{aligned}$$

La valeur de k_{hom} a été estimée à partir du modèle cinétique pour la perhydrolyse des acides carboxyliques en présence d'acide sulfurique. La valeur de K_4^C a été calculée en se basant sur l'équation de Sue *et al.* [27]. La valeur du coefficient d'adsorption d'eau K_7^C a été calculée en se basant sur l'équation d'Altiokka [26]. Dans la modélisation cinétique, la constante de vitesse hétérogène k_{het} et le coefficient d'adsorption K_1^C ont été estimés par régression non-linéaire.

3.2.5.4 Modélisation du transfert de matière

En tamisant les particules Amberlite IR-120 prétraitées en deux fractions : inférieure et supérieure à 500 μm , la présence de transfert de matière interne au début de la réaction est confirmée. Le même phénomène a été observé avec Dowex 50Wx8, qui est similaire à Amberlite IR-120 (par rapport à l'acidité et le degré de réticulation).

Le traitement mathématique de l'effet de la diffusion interne est divisé en deux parties : modèle particule et réacteur fermé en prenant en compte la distribution de taille.

Modèle de particule catalyseur

La distribution de taille des particules est incluse dans le modèle de diffusion pour les particules poreuses. Les particules sphériques avec un rayon de r_j seront considérées. Le processus de catalyse hétérogène se fait sur le site acide des catalyseurs solides, alors que la catalyse homogène prend place dans les pores des catalyseurs.

Pour un élément de volume infinitésimal et en supposant que la particule est sphérique avec un diamètre r_j , le bilan matière pour un composé (i) peut être écrit comme :

$$\frac{\partial C_{pi}}{\partial t} = \frac{r_i \rho_p}{\varepsilon_p} + r_i + \frac{D_{ei}}{\varepsilon_p r_j^2} \left(\frac{\partial^2 C_{pi}}{\partial X^2} + \frac{2}{X} \frac{\partial C_{pi}}{\partial X} \right) \quad (24)$$

où,

r_i' est la réaction catalysée par la partie hétérogène en $\text{mol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$,

r_i est la réaction catalysée par la partie homogène en $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$,

D_{ei} est le coefficient de diffusion effectif,

C_{pi} est la concentration à l'intérieur de la particule mol.m^{-3} ,

X est égale à r/r_j et $\in [0, 1]$.

$C_i(X=1) = C_{pi}$ au cœur de la phase liquide et $\left(\frac{\partial C_{pi}}{\partial X} \right)_{X=0} = 0$ pour des raisons de symétrie.

Le coefficient de diffusion effectif est : $D_{ei} = \left(\frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \right) D_i$, où D_i est le coefficient de diffusion

moléculaire pour le composé (i), et a été déterminé en utilisant l'équation de Wilke-Chang. L'équation (24) est résolue numériquement pour chaque diamètre de particule pour obtenir le profil de concentrations dans les particules.

Modèle de réacteur fermé avec distribution de taille des particules

Grâce à une agitation vigoureuse, la limitation due au transfert de matière externe est supprimée et les gradients de concentration entre le cœur de la phase liquide et autour de la particule de catalyseur ont été éliminés.

La distribution de taille des particules est prise en compte dans la modélisation. Le bilan matière pour un composé (i) devient :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = r_i + a_p \sum_j y_j N_{ij} x_j^2 \quad (25)$$

où N_{ij} est le flux de matière calculé à partir de la loi de Fick et pour chaque diamètre de

particule. x_j est le ratio $\frac{r_j}{\bar{r}}$ avec $\bar{r} = \sqrt{\sum_j y_j r_j^2}$

Eq. (25) est valide pour une distribution discrète des particules. A partir de la Figure 21, nous pouvons noter que la distribution des particules est continue dans un domaine 320-898 μm . Cependant, les particules avec un diamètre inférieur à 238 μm représentent ca. 5% de la distribution, et donc la limitation du transport de matière interne est absent. Pour cette raison dans ce modèle, seul les particules avec un diamètre de 320-898 μm ont été prise en compte pour la diffusion, La distribution de taille des particules peut être remplacée par une distribution continue.

Après quelque traitement mathématique [Publication V], le bilan matière incluant la distribution de taille devient

$$\frac{dC_i}{dt} = r_i + 2a_p \int_0^{r_{\max}} N_i y(x) x dx \quad (26)$$

Les équations (24) et (26) sont couplées pour estimer le facteur de tortuosité τ des résines et avoir le profil de concentrations dans les particules. Les équations sont résolues numériquement en discrétisant les équations différentielles partielles (*PDEs*) par rapport aux coordonnées spatiales (X).

La méthode des différences finies (*central finite difference formulae*) a été utilisée pour approximer les dérivés premières et secondes. Alors les *PDEs* ont été transformées en équation différentielle ordinaire en fonction du temps. Les *ODEs* ont été résolues avec la méthode des différences finies (*backward difference method*).

3.2.5.5 Modélisation et résultats statistiques

Trois paramètres ont été estimés : k_{ave} , E_a et $K(\text{CA})$. Les résultats préliminaires ont montré qu'une valeur de 2,2 pour le facteur de tortuosité τ_p donnait un meilleur résultat.

L'équation (23) a été utilisée pour déterminer les paramètres cinétiques et d'adsorption. La valeur de k_{hom} a été déterminée dans le modèle homogène.

Le coefficient de détermination des modèles est supérieur à 99 %. Le Tableau 12 résume les valeurs des paramètres estimés et les données statistiques.

La valeur du coefficient d'adsorption pour l'eau sur la résine K_7^C à 45°C est égale à 0,72 en utilisant l'équation d'Altiokka [26]. Les erreurs standards pour les paramètres cinétiques sont faibles. Cependant, elles sont élevées pour les coefficients d'adsorption due à la difficulté de les mesurer.

Tableau 12. Résumé des paramètres estimés et des données statistiques à $T_{ave} = 45^{\circ}\text{C}$ pour la perhydrolyse de l'acide acétique (gauche) et propionique (droite)

Perhydrolyse de l'acide acétique par Amberlite IR-120

Perhydrolyse de l'acide propionique par Amberlite IR-120

Paramètres	Estimation	Erreur (%)
k_{ave} ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	$0.99 \cdot 10^{-3}$	12,7
Ea (kJ/mol)	42,5	7,0
K(AA) ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}$)	0,89	49,1

Paramètres	Estimation	Erreur (%)
k_{ave} ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	$0.91 \cdot 10^{-3}$	26,2
Ea (kJ/mol)	51,4	4,6
K(PA) ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1,39	80,5

Les Figures 24 et 25 montrent les résultats de la modélisation cinétique.

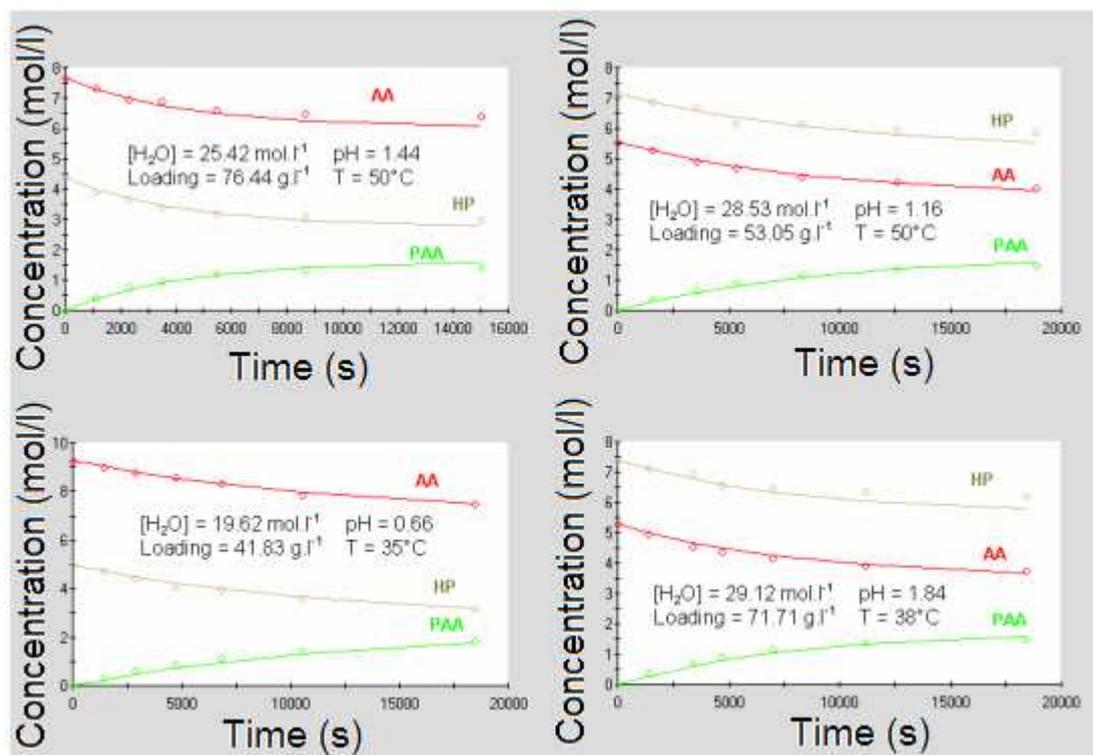


Figure 24. Comparaison entre le modèle et les points expérimentaux lors de la perhydrolyse de l'acide acétique catalysée par Amberlite IR-120.

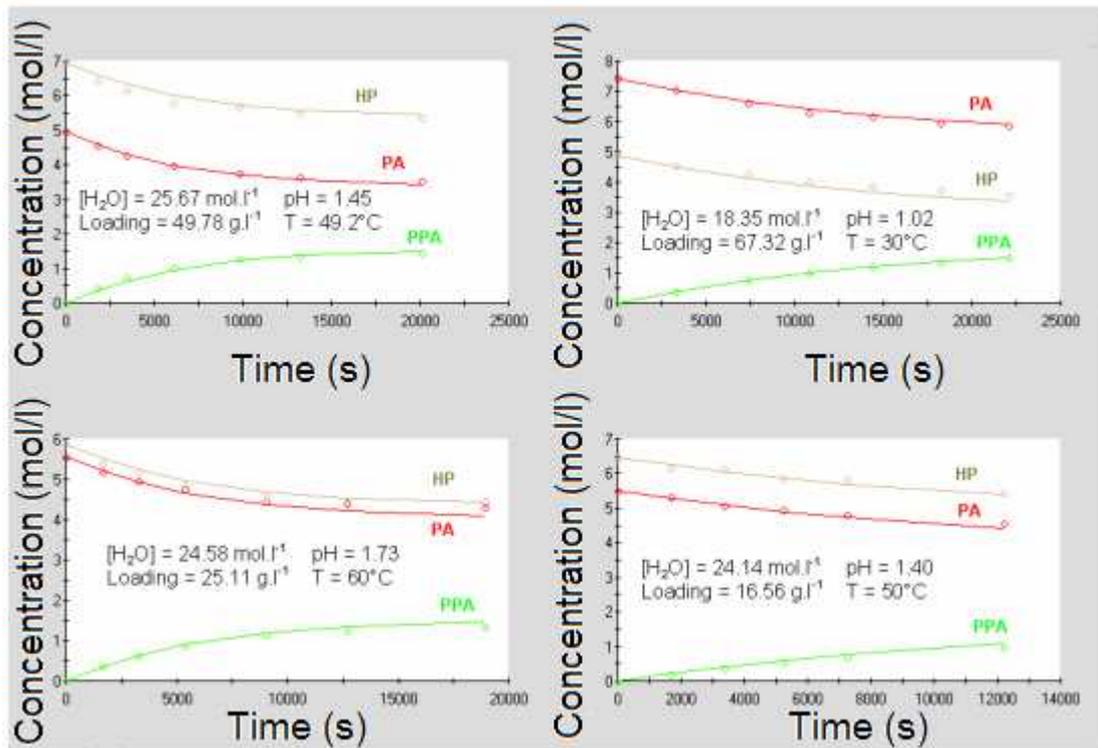


Figure 25. Comparaison entre le modèle et les points expérimentaux lors de la perhydrolyse de l'acide propionique catalysée par Amberlite IR-120.

Les Figures 26 and 27 représentent les profils de concentration de l'acide peroxyacétique en fonction du temps et de sa localisation dans le cas d'une particule de diamètre égal à 898 μm à 30 et 60°C.

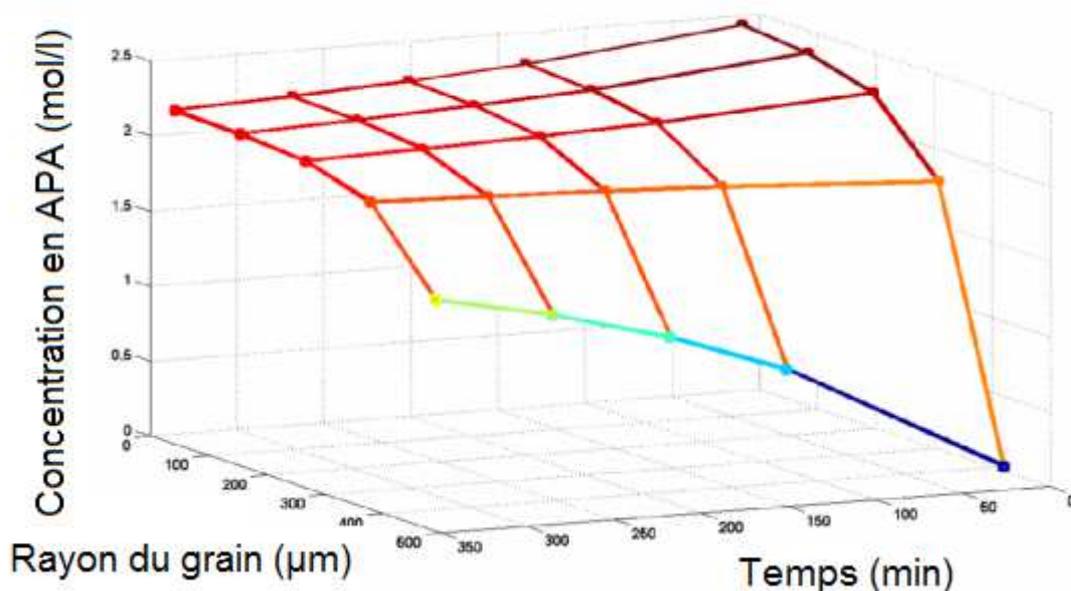


Figure 26. Profil de concentrations de l'acide peroxyacétique dans une particule de diamètre égal à 898 μm et à 30°C.

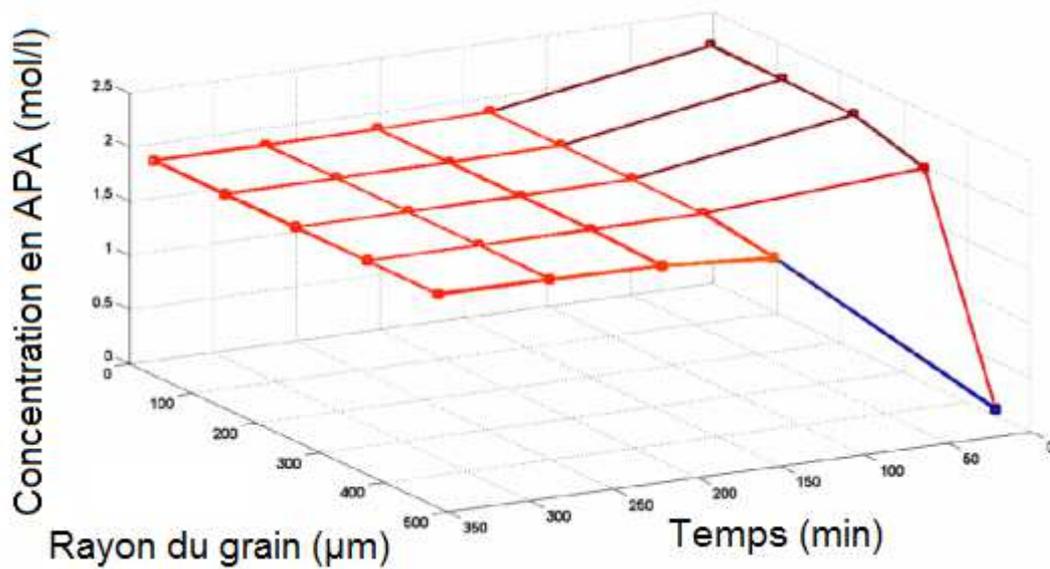


Figure 27. Profil de concentrations de l'acide peroxyacétique dans une particule de diamètre égal à 898 μm et à 60°C.

Nous pouvons noter la présence de phénomènes de transport de matière interne à 30 et 60°C. La Figure 26 montre que la concentration en APA augmente de 0 à 2,43 mol/l en allant de l'extérieur vers le centre de la particule. La diffusion interne est essentiellement présente en début de réaction alors que la concentration en APA est uniforme dans la particule après 100 minutes à 60°C. Lorsque la réaction avance, la cinétique de formation devient lente et l'effet de la diffusion est diminué.

3.3 Octobre 2009 – Septembre 2010 : Chercheur *junior* à *Teknisk kemi och Reaktionsteknisk*

Durant cette période, j'ai pu continuer mes recherches en favorisant le passage au réacteur continu. J'ai encadré les travaux du stage *bachelor* de Otto Jula. J'ai aussi encadré le stage de fin d'étude de Cesar de Araujo Filho sur la synthèse des acides gras peroxydés. Je me suis aussi investi dans différentes tâches d'enseignements.

3.3.1 Procédés continus verts pour la synthèse des acides peroxy-carboxyliques.

L'objectif de cette partie est de démontrer la faisabilité d'un procédé continu en catalyse hétérogène et d'effectuer une comparaison entre réacteurs fermé et continu. Le second objectif est d'effectuer une étude approfondie des régimes d'écoulement en utilisant différentes méthodes d'injections (échelon et pulse) ainsi que différentes molécules traceurs. Le but final est de développer un modèle incluant les paramètres cinétiques et les effets de dispersion.

3.3.1.1 Partie expérimentale

La réaction chimique et la mesure de la distribution des temps de séjours ont été effectuées dans un réacteur continu. Le réacteur a été installé en diagonale pour faciliter l'échantillonnage et éviter les phénomènes de retour de mélange (*back-mixing*).

Réaction de Perhydrolyse

Un réacteur à lit fixe à double enveloppe composé de couche de catalyseurs et de matériaux inertes (pour l'échantillonnage) a été utilisé. Le réacteur fonctionne en mode circulation ascendante pour augmenter le mouillage du catalyseur. En inclinant le réacteur dans cette position, on peut supposer que la formation de volume mort ou de chemins préférentiels (*bypassing*) est négligeable, ce qui n'a pas été détecté lors de l'étude de la distribution des temps de séjours. Les principales raisons pour un tel système sont : facilité l'échantillonnage, diminuer les phénomènes de retour de mélange par rapport à une colonne verticale et d'éviter l'emprisonnement de gaz en cas de décomposition des acides peroxy-carboxyliques (par rapport à une colonne horizontale). Les échantillons liquides sont soutirés à différentes positions du réacteur. Amberlite IR-120 a été utilisée comme catalyseur. La Figure 28 représente le montage expérimental. La longueur du réacteur est de 60 cm avec un diamètre interne de 1,45 cm.

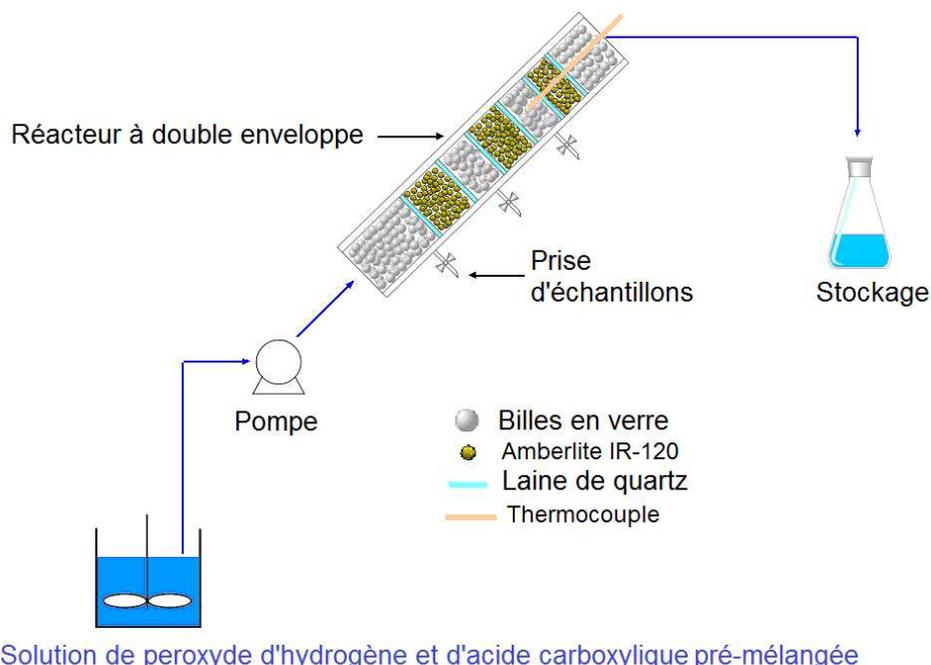


Figure 28. Schéma expérimental du montage.

Dans une première étape, l'acide carboxylique (propionic acid: Acros, 99 wt.% ou acetic acid: J.T.Baker 99-100 wt.%) et de peroxyde d'hydrogène (Merck, 30 wt.%) ont été mélangés dans un réacteur placé dans un bain marie. Après 30 minutes (temps pour atteindre la température souhaitée) la solution est envoyée dans le réacteur continu à l'aide d'une pompe. Les données expérimentales pour la modélisation cinétique ont été obtenues après trois heures de temps d'écoulement pour être en régime permanent. Différentes quantités de catalyseurs et de matériaux inertes ont été utilisées comme illustré sur le schéma 1.

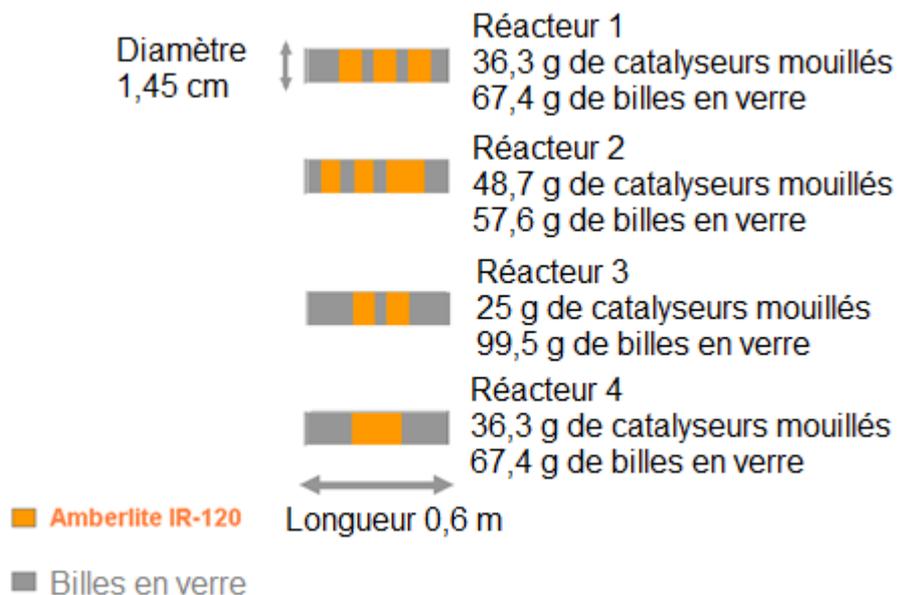


Schéma 1. Vue schématique des différents taux de charge et de disposition du catalyseur dans le réacteur.

Le Tableau 13 montre les conditions expérimentales et le Tableau 14 montre les propriétés des billes de quartz et Amberlite IR-120.

Tableau 13. Matrice expérimentale.

Quantité de billes en verre [g]	57,6 - 99,5
Quantité d'Amberlite IR-120 [g]	25,0 - 48,7
Débit volumétrique [ml.min ⁻¹]	0,6-3,6
Température [°C]	30 - 50
[AC] ₀ [mol.l ⁻¹]	5,10-5,90
[H ₂ O ₂] ₀ [mol.l ⁻¹]	6,10-7,00
[H ₂ O] ₀ [mol.l ⁻¹]	24,80-31,40

Tableau 14. Propriétés du quartz et catalyseur.

Quartz		Amberlite IR-120	
Diamètre [mm]	3	Diamètre [mm]	0.15-0.90
Densité [kg.m ⁻³]	2687	Densité [kg.m ⁻³]	1260
		Porosité	0,5

Distribution des temps de séjour

Les expériences d'injection échelon et impulsion ont été utilisées pour déterminer la distribution des temps de séjour (DTS) dans un réacteur continu. En général, les molécules de traceur doivent avoir une structure chimique similaire aux réactifs et produits sans interférer avec le catalyseur. Pour des raisons de comparaison, l'acide acétique, l'acide propionique, le peroxyde d'hydrogène et l'acide chlorhydrique ont été utilisés comme traceurs.

3.3.1.2 Résultats et discussion

Distribution des temps de séjour

Injection-impulsion

Les expériences impulsion ont été effectuées avec de l'acide chlorydrique et de l'acide propionique.

HCl comme traceur

L'acide chlorydrique a été utilisé parce que c'est un puissant électrolyte qui n'interfère pas avec la résine. La Figure 29 montre les courbes enregistrées à différents débits volumétriques à la sortie du réacteur. La fonction E est définie par :

$$E(t) = \frac{C(t)}{\text{Area under concentration of pulse versus time}} \quad (27)$$
$$= \frac{C(t)}{\sum C(t)\Delta t}$$

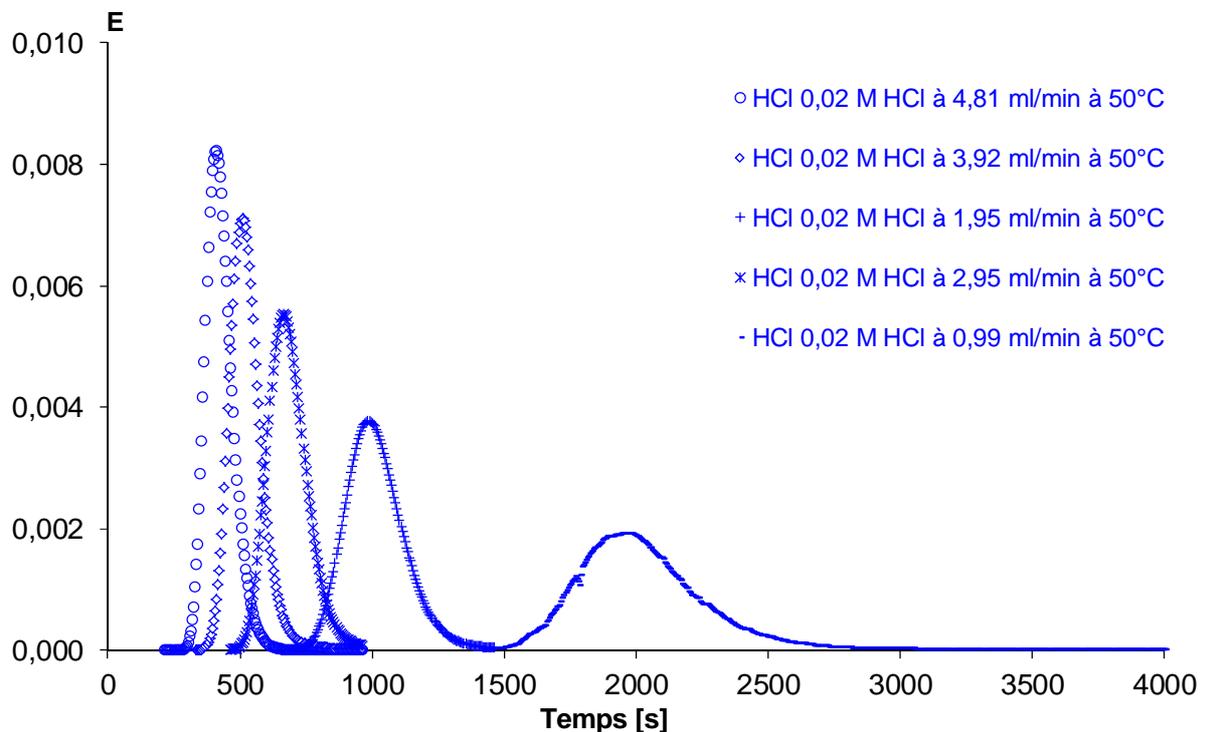


Figure 29. Courbes E à 30°C en utilisant HCl comme molécules traceurs.

La Figure 29 montre que la distribution est symétrique.

Levenspiel [28] a introduit le nombre adimensionnel $\frac{D}{uL}$, où D [$m^2.s^{-1}$] est le coefficient de dispersion axial, L est la longueur du réacteur [m] et u est la vitesse superficielle [$m.s^{-1}$]. Ce paramètre est appelé nombre de dispersion du réacteur et mesure l'importance de la dispersion axiale. La valeur réciproque $D/(uL)$ est appelée nombre de Péclet (Pé).

Lorsque, $\frac{D}{uL} \rightarrow 0$ la dispersion est négligeable et nous sommes en présence d'un réacteur

piston par contre lorsque $\frac{D}{uL} \rightarrow \infty$ la dispersion est importante. .

Le paramètre $D/(uL)$ peut être déterminé expérimentalement en enregistrant le temps de séjour moyen (\bar{t}) et la variance (Var).

$$\frac{\text{Var}}{\bar{t}^2} = 2 \left(\frac{D}{uL} \right) \quad (28)$$

La quantité de catalyseurs et de matériaux inertes entre les réacteurs 1 et 4 sont similaires mais leurs distributions sont différentes. La Figure 30 montre l'évolution du paramètre D/uL à différents flux volumétriques pour les réacteurs 1 et 4.

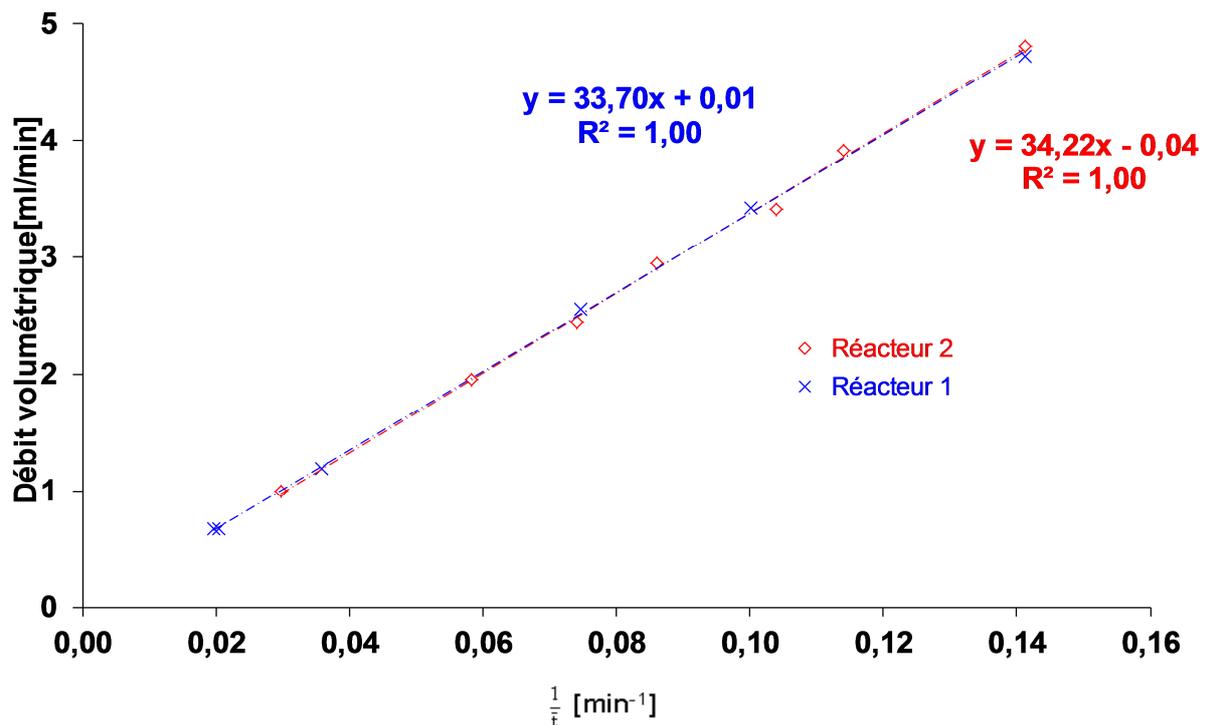


Figure 30. Débit volumétrique versus $1/\bar{t}$ à 50°C.

Le Tableau 15 montre la valeur du paramètre $D/(uL)$ et du nombre Pé pour chaque réacteurs à différents débits volumétriques. Nous pouvons conclure que la dispersion axiale est plutôt négligeable dans chaque cas.

Tableau 15. Evolution des paramètres de dispersion D/uL et Pé.

	Température [°C]	\bar{t} [min]	$\frac{D}{uL}$	Pé
REACTEUR 1	50	50	0,006	168
	50	28	0,007	138
	50	13	0,008	119
	50	10	0,011	91
	50	7	0,011	91
REACTEUR 4	50	34	0,007	140
	50	17	0,011	90
	50	13	0,007	141
	50	10	0,007	138
	50	9	0,009	117
	50	7	0,007	137

La Figure 29 et le Tableau 15 confirment que le régime d'écoulement ne dépend pas de la distribution du catalyseur et du matériau inerte. Les mesures de distribution des temps de séjour effectuées à 30°C donnent la même valeur de \bar{t} et D/uL; alors le régime d'écoulement ne dépend pas de la température dans le domaine 30-50°C.

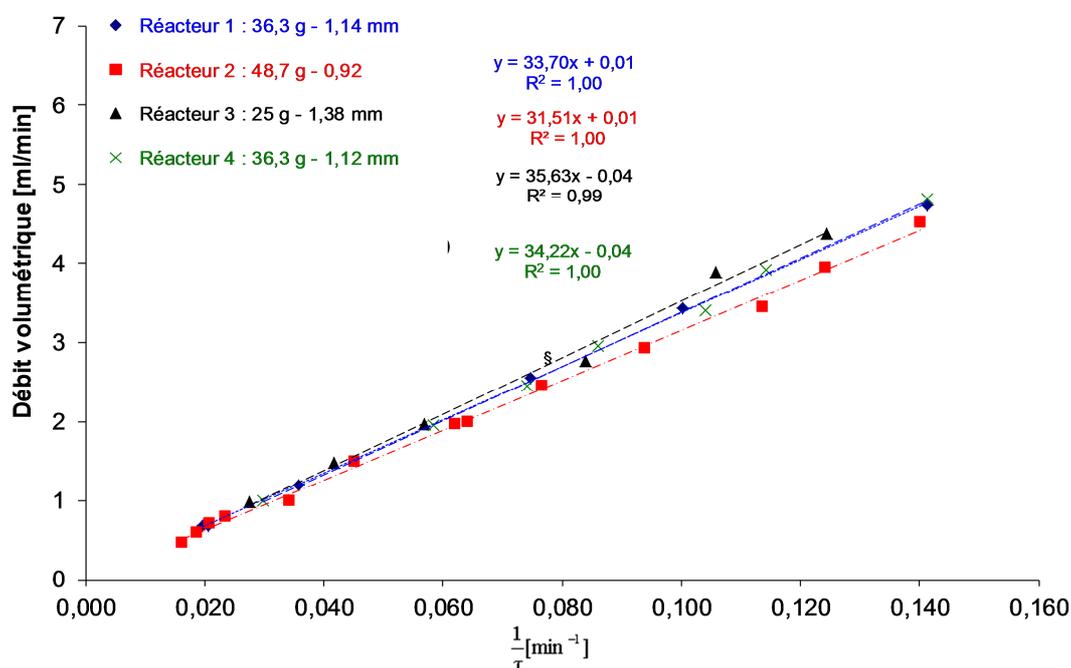


Figure 31. Evolution de \bar{t} dans les différents réacteurs.

La Figure 31 présente l'évolution du temps de séjour moyen \bar{t} avec le débit volumétrique. L'augmentation de la charge de catalyseur dans le réacteur conduit à une diminution du volume liquide dans le réacteur. En effet, en diminuant la quantité de catalyseurs dans le réacteur, le diamètre moyen \bar{d}_p augmente car la quantité de billes de quartz augmente.

Dans le cas des réacteurs 1,2 et 4, la dispersion axiale est négligeable durant les expériences injection-impulsion effectuées avec la solution HCl. Cependant, dans le cas du réacteur 3 (plus faibles charges de catalyseur), la dispersion axiale est observable. La Figure 32 montre la présence d'une queue à différents débits volumétriques.

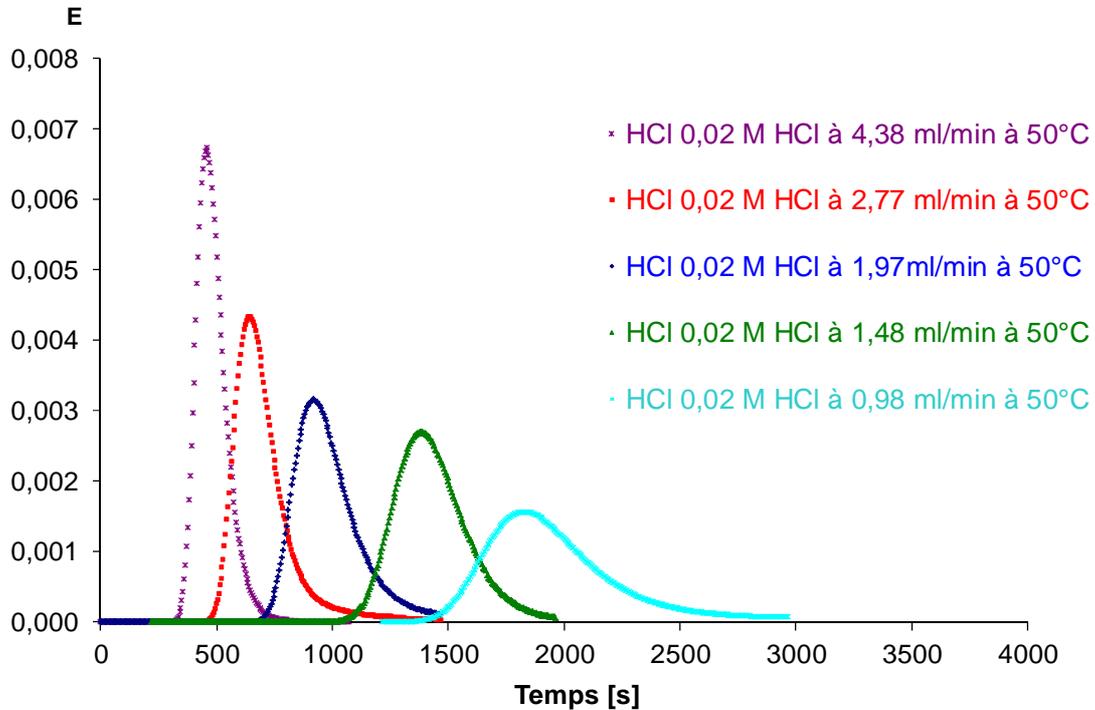


Figure 32. Courbes E pour le réacteur 3 à différents débits volumétriques.

Le paramètre $D/(uL)$ est inférieur à 0,01 pour les réacteurs 1, 2 et 4, mais dans le cas du réacteur 3 il est légèrement supérieur (cf. Tableau 16).

Tableau 16. Paramètre $D/(uL)$ et nombre de Péclet pour le réacteur 3.

	Température [°C]	\bar{t} [min]	$\frac{D}{uL}$	Pé
REACTEUR 3	50	36	0,07	14
	50	18	0,06	17
	50	12	0,03	29
	50	8	0,01	70

D'après le montage expérimental, les mesures ont été effectuées en condition fermée à la dispersion [7]. Pour évaluer $D/(uL)$, l'équation suivante a été utilisée :

$$\frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2\left(\frac{D}{uL}\right) - 2\left(\frac{D}{uL}\right)^2 [1 - e^{-uL/D}] \quad (29)$$

Acide propionique comme traceur

En se basant uniquement sur les résultats DTS obtenus avec HCl, cela peut poser des problèmes d'interprétation. En effet, la gêne stérique de H₂O₂ ou HCl est similaire, mais pas celle de l'acide propionique ou acétique. L'acide propionique est un faible électrolyte, c'est pour cette raison qu'une solution plus concentrée a été utilisée. Cependant, la distribution des âges en sortie de réacteur peut être calculée en considérant l'intensité des signaux comme suit :

$$E = \frac{\sigma(t)}{\text{area under conductivity versus time}} \quad (30)$$
$$= \frac{\sigma(t)}{\sum \sigma(t)\Delta t}$$

Deux concentrations d'acide propionique ont été utilisées, 1 et 5M. Les résultats obtenus avec une solution d'un molaire donnent de meilleurs résultats, c'est-à-dire une distribution de type Gaussienne. Les courbes E sont montrées sur la Figure 33.

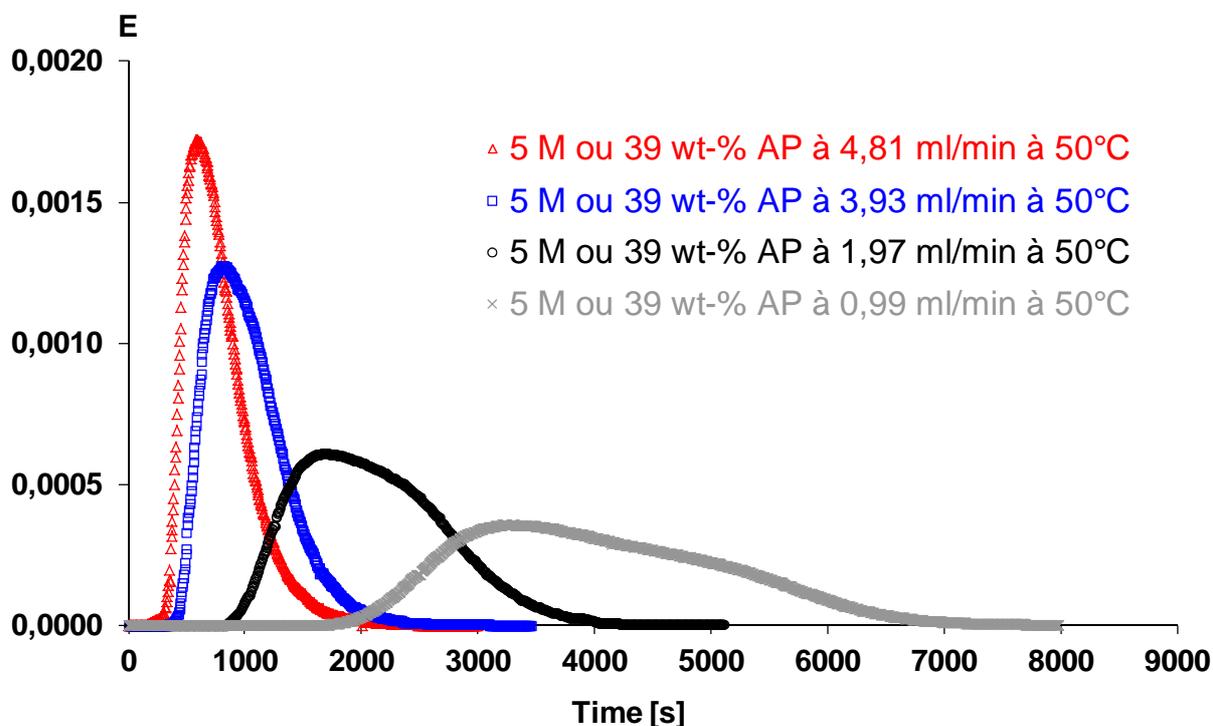


Figure 33. Courbes E pour le réacteur 4 à 50°C utilisant une solution d'acide propionique à 5 M.

En utilisant l'acide propionique comme molécule traceur, le volume de liquide est estimé entre 60-63 ml, ce qui est plus élevé que celui déterminé en utilisant HCl. La différence de DTS pour HCl et l'acide propionique est due au fait que l'acide propionique s'adsorbe sur les sites actifs du catalyseur [14] et le temps de séjour est donc plus long.

Le Tableau 17 affiche les valeurs des paramètres de dispersion calculées avec les expériences de DTS effectuées avec différentes concentrations d'acide propionique. On peut noter que les valeurs estimées de Pé sont faibles, ce qui est sûrement dû à l'adsorption de l'acide propionique sur la résine.

Tableau 17. Paramètres de dispersion pour les expériences effectuées en mode impulse avec l'acide propionique.

	Température [°C]	\bar{t} [min]	$\frac{D}{uL}$	Pé
PA, 1 M	50	54	0,02	53
	50	28	0,03	33
	50	19	0,04	23
	50	15	0,05	19
	50	12	0,06	15
PA, 5 M	50	67	0,04	28
	50	35	0,05	22
	50	22	0,05	20
	50	17	0,06	17
	50	13	0,07	14

Conclusions sur les DTS

La Figure 34 montre la variation des débits en fonction du temps de séjour moyen avec les différentes méthodes (pulse et échelon) et molécules traceurs.

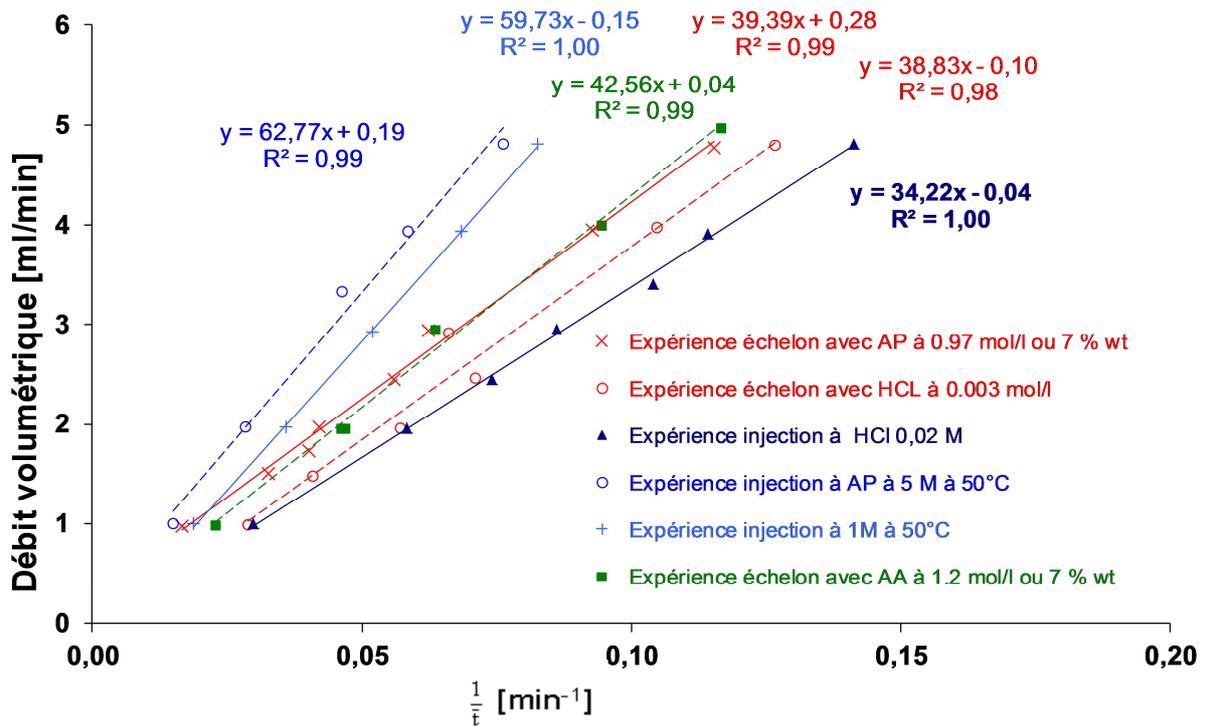


Figure 34. Débit volumétrique versus $1/\bar{t}$ pour le réacteur 4 à 50°C.

La Figure 34 montre que les profils de DTS donnés par les expériences échelon avec une solution d'acide propionique et acétique à 7 % massique sont similaires. Ceci est dû à la similarité des molécules par rapport à l'adsorption et confirme que ces molécules ne peuvent pas être utilisées pour déterminer la DTS.

La mesure de la distribution des temps de séjour par la méthode injection impulsion avec les acides carboxyliques donnent des réponses différentes qu'avec HCl ou qu'injection échelon avec acide carboxylique.

Le Tableau 18 montre les valeurs $D/(uL)$ et du nombre de Péclet à 50°C avec différents débits volumétriques en utilisant la méthode impulsion HCl.

Tableau 18. Paramètres de dispersion pour les différents réacteurs à 50°C.

Débit volumétrique [ml/min]	Réacteur 1		Réacteur 2		Réacteur 3		Réacteur 4	
	$\frac{D}{uL}$	Pé	$\frac{D}{uL}$	Pé	$\frac{D}{uL}$	Pé	$\frac{D}{uL}$	Pé
1	0,01	169	0,01	149	0,07	14	0,01	140
3	0,01	119	0,01	130	0,03	29	0,02	59
5	0,01	91	0,01	107	0,01	70	0,01	117

Le Tableau 18 confirme que la dispersion dans le réacteur 3 doit être pris en compte. Deux différents modèles doivent être construits l'un avec dispersion axiale et l'autre en modèle piston.

Effets du transfert de matière

En utilisant différentes corrélations, il a été montré que les phénomènes de transport de matière interne et externe pouvaient être négligés.

Bilan matière

La perte de charge, évaluée par l'équation d'Ergun, les phénomènes de transfert de matière externe évalués par plusieurs corrélations [29], ont été trouvés négligeables. Alors, le modèle pseudo-homogène a été utilisé dans le réacteur à lit fixe. Le bilan massique du composé (i) s'écrit comme suit :

$$\dot{n}_{i,in} + \left(-D_a \frac{\partial C_i}{\partial l} A_l \right)_{in} + r_{i,tot} \Delta V_L = \dot{n}_{i,out} + \left(-D_a \frac{\partial C_i}{\partial l} A_l \right)_{out} + \frac{\partial n_i}{\partial t} \quad (31)$$

Après quelques modifications mathématiques, l'équation (31) devient :

$$\frac{D_a}{w^2} \frac{\partial^2 c_i}{\partial \bar{t}^2} + r_{i,tot} \varepsilon = \frac{\partial c_i}{\partial \bar{t}} + \varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial \bar{t}} \quad (32)$$

Où $\varepsilon = \frac{V_L}{V}$ V étant le volume du réacteur, V_L le volume de la phase liquide et Da est la dispersion axiale définie par εD .

En régime permanent, il n'y a pas d'accumulation, $\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0$ l'équation se simplifie en

$$\frac{D_a}{w^2} \frac{\partial^2 c_i}{\partial \bar{t}^2} + r_{i,tot} \varepsilon = \frac{\partial c_i}{\partial \bar{t}} \quad (33)$$

Les conditions aux limites de Danckwerts ont été utilisées pour l'équation différentielle,

$$\text{A l'entrée du réacteur } c_{oi} = c_i - \frac{D_a}{w^2} \frac{dc_i}{d\bar{t}} \text{ à } \bar{t} = 0$$

$$\text{A la sortie du réacteur } \frac{dc_i}{d\bar{t}} = 0 \text{ à } \bar{t}$$

En l'absence de dispersion axiale et en régime permanent, l'équation de bilan matière devient :

$$\epsilon r_{i,tot} = \frac{dc_i}{d\bar{t}} \quad (34)$$

i.e., le modèle en réacteur piston.

Expression cinétique de la perhydrolyse

Le modèle cinétique utilisé est le même que celui décrit lors de la synthèse en réacteur fermé.

Modélisation

La rétention de liquide est supposée constante dans les différentes parties du réacteur. En faisant cette hypothèse, on peut calculer le temps de séjour \bar{t} de chaque section du réacteur et définir un paramètre de dispersion axial global.

L'estimation des paramètres est effectuée avec le logiciel ModEst [9]. La fonction-objectif

$$\theta = \sum (c_i - \hat{c}_i)^2 \text{ où } c_i \text{ est la concentration expérimentale et } \hat{c}_i \text{ est la concentration estimée.}$$

Les concentrations en acide carboxylique, peroxyacide carboxylique et H_2O_2 sont inclus dans la fonction-objectif avec le même poids.

Dans ce modèle, deux paramètres ont été estimés par régression : k_{ave} et E_a avec une température de référence fixée à 45°C.

Absence de dispersion axiale –modèle piston

La vitesse d'apparition ou de disparition est combinée au bilan matière d'un réacteur continu (Eq. 34),

$$\begin{aligned} \frac{d[PA]}{d\bar{t}} &= -\epsilon r_{i,tot} \\ \frac{d[PPA]}{d\bar{t}} &= +\epsilon r_{i,tot} \\ \frac{d[H_2O_2]}{d\bar{t}} &= -\epsilon r_{i,tot} \\ \frac{d[H_2O]}{d\bar{t}} &= +\epsilon r_{i,tot} \end{aligned}$$

Le système d'équation différentielle est résolu par la méthode de différence finie (méthode de différenciation rétrograde) implémentée dans la routine Odessa. La Figure 35 montre les résultats de la modélisation obtenus en négligeant la dispersion axiale.

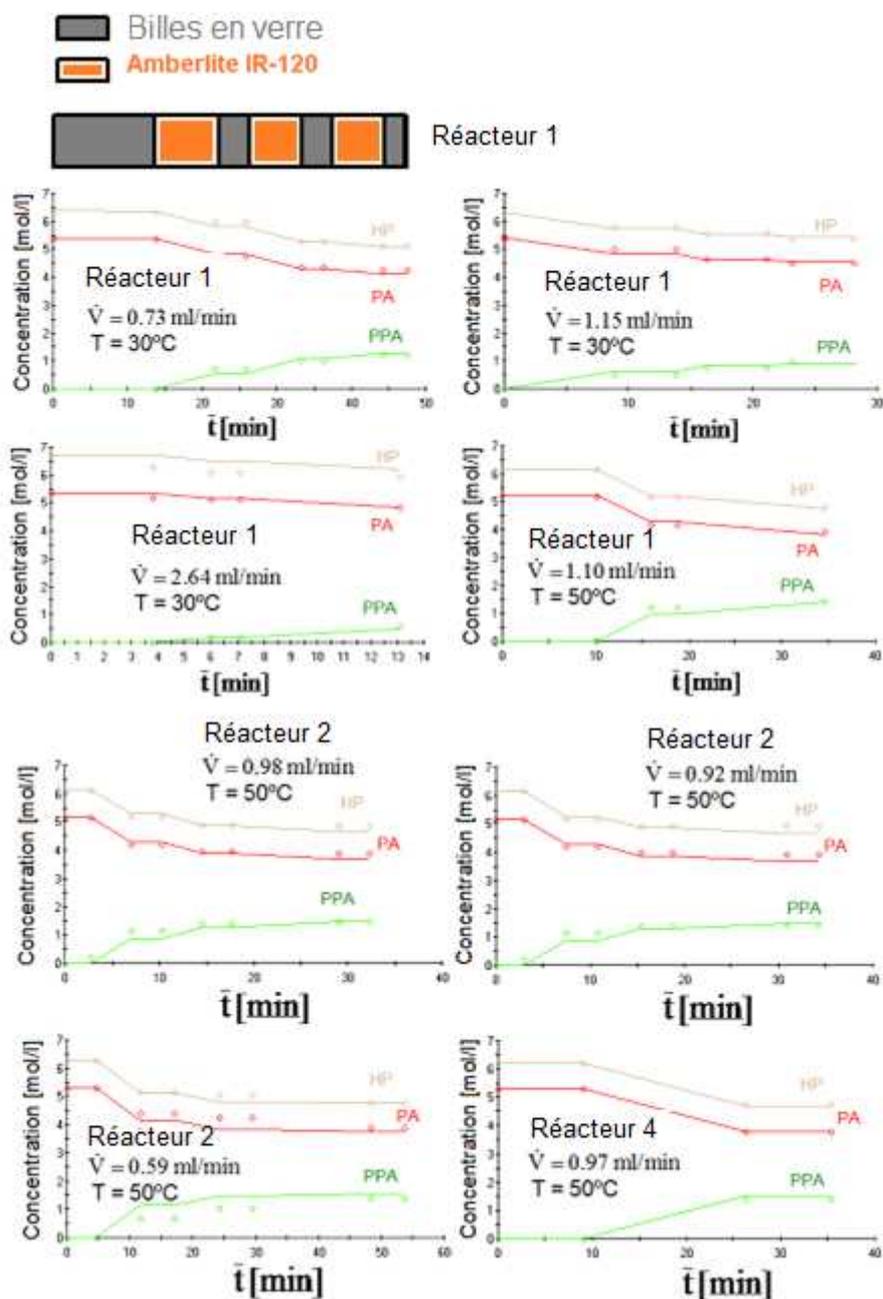


Figure 35. Comparaison entre modèle piston et les points expérimentaux pour la perhydrolyse de l'acide propionique.

Le réacteur est divisé en plusieurs compartiments alternativement remplis avec des matériaux inertes et catalyseurs. Le temps de séjour moyen a été calculé en supposant que la rétention de liquide est la même le long du réacteur.

Le coefficient de détermination est de 99,40 %. Le Tableau 19 donne les valeurs des paramètres estimés.

Tableau 19. Estimation des paramètres cinétiques et données statistiques à 45°C avec R^2 : 99.40 %

Paramètres	Estimation	Erreur (%)
k_{ave} ($l.mol^{-1}.s^{-1}$)	$1,47 \cdot 10^{-3}$	3,7
E_a (kJ/mol)	43,20	5,5

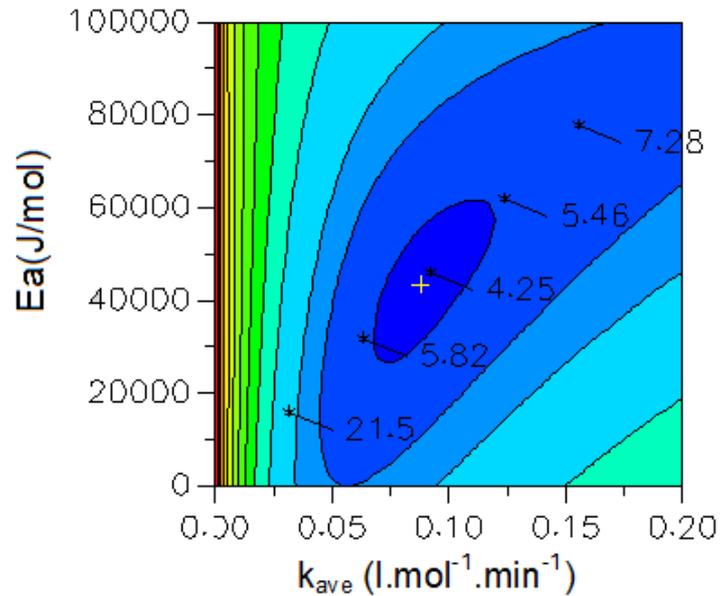


Figure 36. Plot de contour pour les paramètres cinétiques.

La Figure 36 représente les traces de contour de E_a en fonction de k_{ave} démontrant un minimum prononcé et que les paramètres ne sont pas corrélés. La constante de vitesse de référence et l'énergie d'activation pour la synthèse de l'acide peroxypropionique dans un réacteur fermé ont été estimées à $k_{ave} = 0,91 \cdot 10^{-3} l.mol^{-1}.s^{-1}$ et $E_a = 51.4 kJ.mol^{-1}$. Nous pouvons constater que les valeurs sont proches.

Modélisation en présence de dispersion axiale

D'après les mesures de DTS, la présence de dispersion axiale a été remarquée dans les expériences effectuées dans le réacteur 3. Le système d'équations différentielles suivant est obtenu

$$\frac{D_a}{w^2} \frac{\partial^2 [AA]}{\partial \bar{t}^2} - r_{tot} \mathcal{E} = \frac{\partial [AA]}{\partial \bar{t}}$$

$$\frac{D_a}{w^2} \frac{\partial^2 [PAA]}{\partial \bar{t}^2} + r_{tot} \mathcal{E} = \frac{\partial [PAA]}{\partial \bar{t}}$$

$$\frac{D_a}{w^2} \frac{\partial^2 [H_2O_2]}{\partial \bar{t}^2} - r_{tot} \mathcal{E} = \frac{\partial [H_2O_2]}{\partial \bar{t}}$$

$$\frac{D_a}{w^2} \frac{\partial^2 [H_2O]}{\partial \bar{t}^2} + r_{tot} \mathcal{E} = \frac{\partial [H_2O]}{\partial \bar{t}}$$

Ces équations différentielles partielles sont transformées en équation différentielle ordinaire en utilisant la méthode « *central finite difference method* ». Le coefficient de dispersion axiale D_a et les paramètres cinétiques sont estimés par régression. La Figure 37 montre les résultats de la modélisation en présence de dispersion axiale.

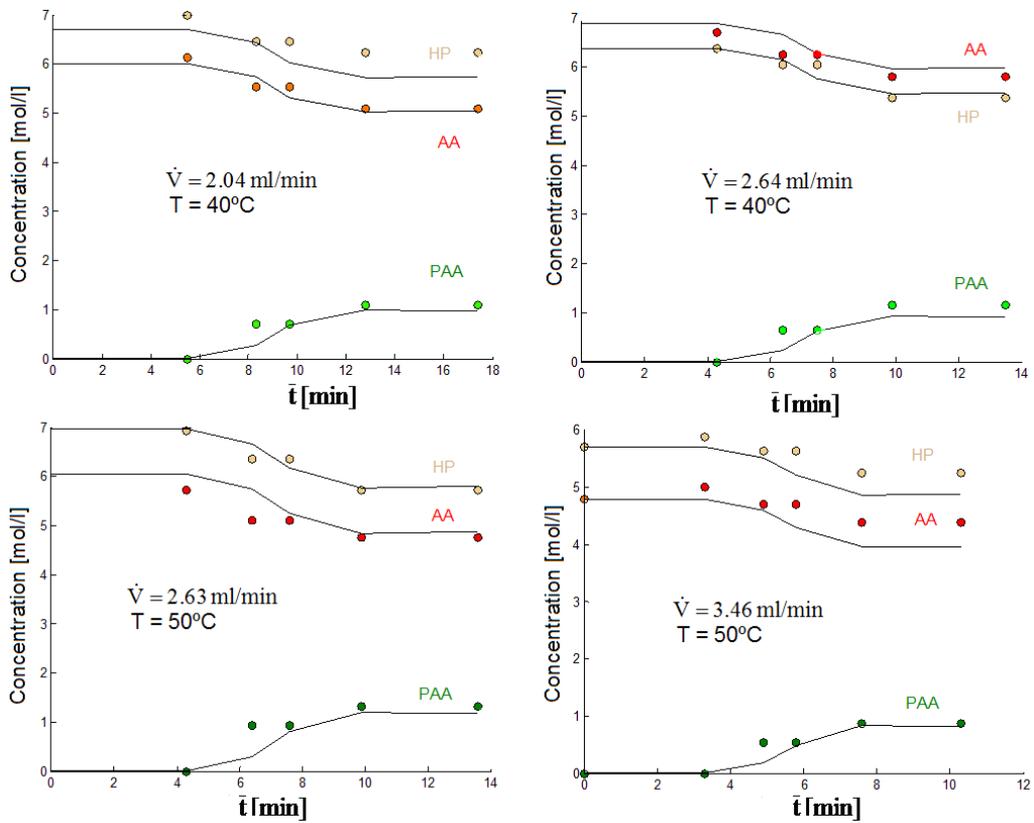


Figure 37. Comparaison entre modèle prenant en compte la dispersion axiale et les points expérimentaux pour le réacteur 3.

Le coefficient de détermination est de 99,20 % et le Tableau 20 donne la valeur des paramètres estimés, l'erreur standard et la matrice de corrélation.

Tableau 20. Valeur des paramètres estimés et des données statistiques à 45°C avec R^2 : 99,20 %

Paramètres	Estimation	Erreur (%)
k_{ave} ($l.mol^{-1}.s^{-1}$)	$2,10 \cdot 10^{-3}$	6,4
E_a (kJ/mol)	45,20	23,7
D_a ($m^2.s^{-1}$)	$4,98 \cdot 10^{-3}$	28,5

Pour la modélisation, les paramètres estimés ont été vérifiées par une analyse de sensibilité des paramètres utilisant la méthode *Markov Chain Monte Carlo* (MCMC) (Fig. 38). La Figure 38 montre que les paramètres ont été bien identifiés.

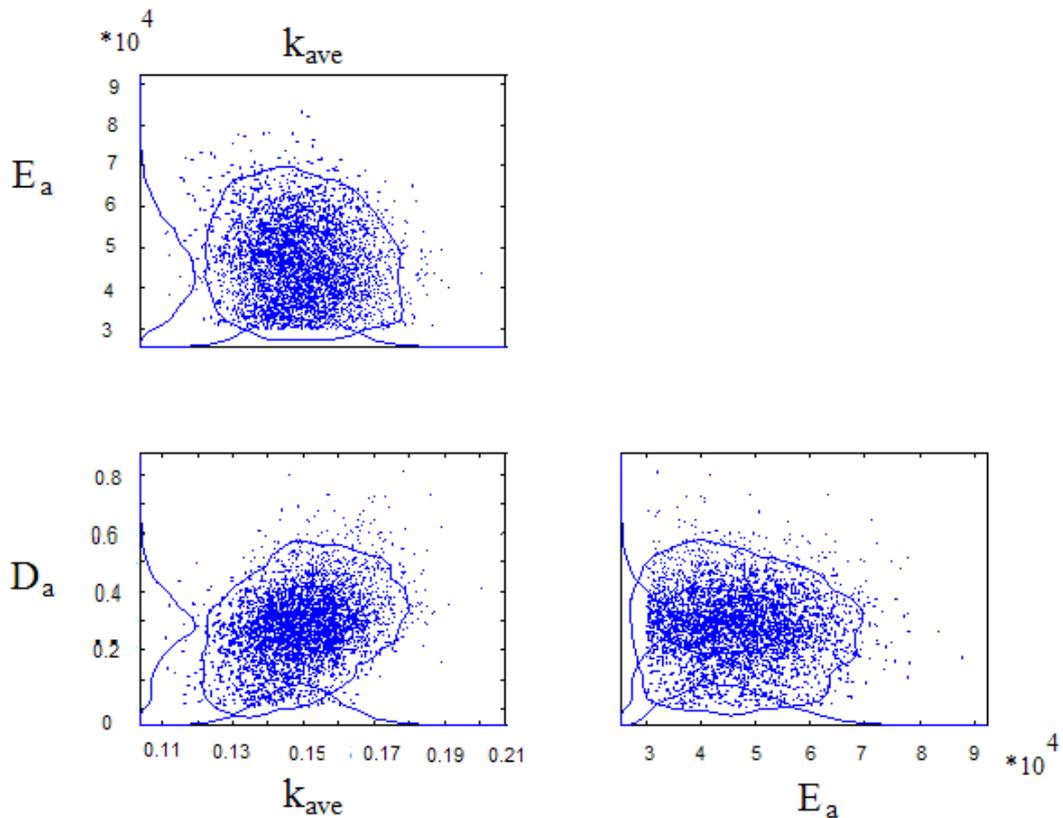


Figure 38. Analyse de sensibilité des paramètres (MCMC).

3.3.1.3 Conclusions

Le but de cette partie était de démontrer la faisabilité et la possibilité d'extrapolation de la production industrielle d'acide peroxy-carboxylique (APA et APP) à partir des acides carboxyliques correspondants et du peroxyde d'hydrogène dans un réacteur à lit fixe continu en présence de catalyseurs hétérogènes. La partie expérimentale permet de prélever des échantillons à différents endroits du réacteur. Il est donc possible de vérifier le profil de concentrations avec la modélisation.

Les mesures de distributions des temps de séjour ont été effectuées par injection échelon et impulsion avec différents traceurs. Les expériences effectuées par injection impulsion utilisant HCl comme molécule traceur ont donné une meilleure description du régime d'écoulement. Il a été observé que ni la température du réacteur et ni la distribution du catalyseur dans le réacteur n'ont d'influence sur le régime d'écoulement. L'augmentation du diamètre moyen des particules conduit à une augmentation du temps de séjour moyen, puisque la fraction de vide du lit augmente. Dans le cas des expériences effectuées avec une plus faible charge de catalyseur (i.e., réacteur 3), les phénomènes de dispersion axiale doivent être pris en compte dans la modélisation.

3.3.2 Synthèse de l'acide peroxyformique en milliréacteur

Dans le cursus d'Åbo akademi, les étudiants doivent faire un stage de trois mois, appelé *bachelor thesis*. C'est dans ce cadre que j'ai encadré les travaux d'Otto Jula sur la synthèse en continu de l'acide peroxyformique. En juin 2010, nous pensions que la synthèse de ce composé était trop dangereuse pour l'effectuer en réacteur fermé due à la haute instabilité de ce composé [5]. C'est pour cette raison qu'un milli-réacteur a été construit par le *Docent* Kari Eränen (Figure 39).

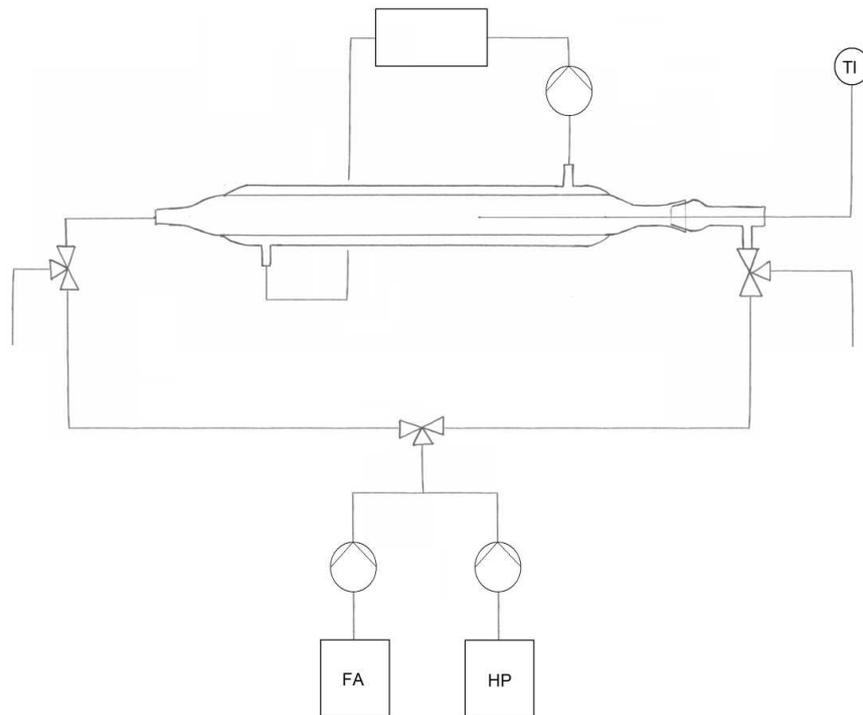


Figure 39. Vue schématique du réacteur continu.

Un catalyseur fibreux Smopex-101 (Figure 40) portant des groupes sulfoniques a été utilisé. L'avantage de ce genre de catalyseur est la suppression du transfert de matière interne [30].

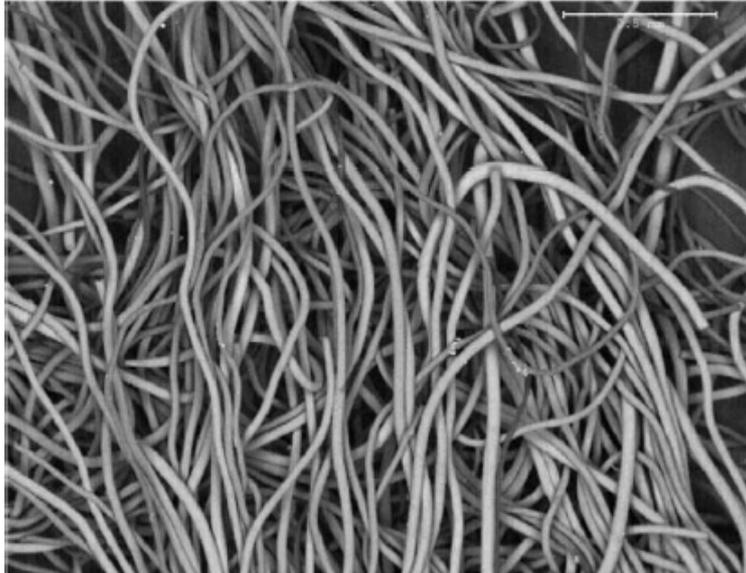


Figure 40. Image par microscopie électronique à balayage (SEM).

Otto Jula a effectué plusieurs expériences de DTS pour pouvoir caractériser l'hydrodynamisme d'un tel système.

Cependant, lors des réactions il y a eu du bullage dû à la décomposition de l'acide peroxyformique. L'originalité de ces travaux est qu'ils ont permis l'utilisation d'un catalyseur fibreux.

3.3.3 Synthèse de l'acide peroxyvalérique

En février 2010, j'ai supervisé le stage ingénieur de Cesar de Araujo de Filho sur la synthèse de l'acide peroxyvalérique à partir de l'acide valérique et du peroxyde d'hydrogène. Les travaux de son stage ont été publiés dans Ind. Eng. Chem. Res. [Publication VI].

Les recherches concernant la synthèse des acides peroxyкарбоxyliques à courtes chaînes carbonées (1-3 atomes de carbone) sont très décrites en présence de catalyseurs homogènes [4-5 ; 31-35] et hétérogènes [17, 36-39]. En effet, ce sont les acides peroxyкарбоxyliques les plus utilisés à l'échelle industrielle, essentiellement due à leurs fortes réactivités et donc leurs faibles stabilités. L'étude de la synthèse des acides peroxyкарбоxyliques à longues chaînes carbonées (supérieures à 4) sont rares [40-41]. Ces acides peroxyкарбоxyliques à longues chaînes carbonées pourraient être utilisés, quand la solubilité des acides peroxyкарбоxyliques à courtes chaînes ou celle du peroxyde d'hydrogène dans la phase organique sont faibles. Une application des acides gras peroxyкарбоxyliques sont les lessives, dans laquelle leur rôle est de libérer du peroxyde d'hydrogène afin de permettre une action de blanchiment dans la phase organique. Comme illustrée sur la Figure 41, en augmentant la longueur de la chaîne carbonée, la cinétique de perhydrolyse est ralentie [Publication XV]. C'est pour cela qu'il est nécessaire d'ajouter un catalyseur acide.

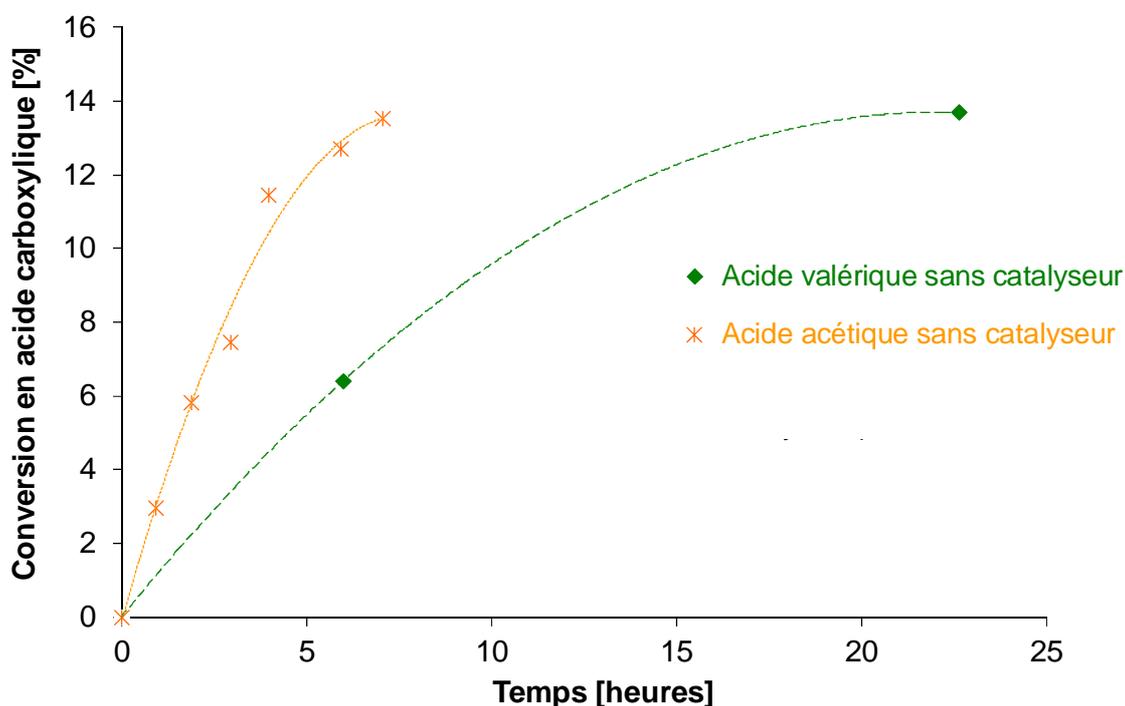


Figure 41. Expérience de perhydrolyse des acides acétique et propionique en l'absence de catalyseurs solides à 60°C.

La perhydrolyse des acides gras est un système réactionnel liquide-liquide. Dans ces systèmes, l'étude des équilibres est un paramètre important pour comprendre la distribution des espèces chimiques entre les phases. Le but de ce stage a été d'étudier la cinétique de la réaction de perhydrolyse de l'acide valérique par un catalyseur solide hétérogène. Un modèle cinétique en réacteur fermé incluant les paramètres de transfert de matière a été construit.

3.3.3.1 Partie expérimentale

Réacteur

Le même réacteur fermé que précédemment fut utilisé. Le Tableau 21 introduit la matrice expérimentale en présence de catalyseur hétérogène.

Table 21. Conditions expérimentales

Température du milieu réactionnel	40-60°C
Vitesse d'agitation	200-800 rpm
Fraction massique initiale d'AV	20-84 wt.%
Fraction massique initiale (H ₂ O + H ₂ O ₂)	16-80 wt.%
Charge de catalyseur en masse sèche	0-29 g
Volume réactionnel	250 ml

La même méthode analytique a été utilisée [43]

Catalyseur

Le catalyseur Amberlite IR-120 a été utilisé pour l'étude cinétique et d'équilibre ; et Dowex pour l'étude du transfert de matière interne. Les deux types de résines échangeuses de cations sont similaires (Tableau 22). Le catalyseur est utilisé sous forme de billes.

Tableau 22. Propriétés des résines échangeuses de cations

	Taux de réticulation % DVB	Humidité % mass	Capacité meq/g	Diamètre mm
Amberlite IR-120	8	45	4,4	0,3-1,2
Dowex 50Wx8-400	8	54	4,8	0,04-0,08
Dowex 50Wx8-50	8	55	4,8	0,3-0,84

Avant les expériences, la résine est nettoyée avec du peroxyde d'hydrogène en solution (10 wt.%) et de l'eau déionisée. Puis, le catalyseur est séché pendant 24 heures à 99°C. Le but de ce prétraitement est d'enlever les impuretés des résines et de savoir la masse exacte du catalyseur introduit dans le réacteur.

A la fin des expériences, le catalyseur est filtré une première fois pour enlever le liquide résiduel interstitiel entre les particules. Puis, le catalyseur est filtré plusieurs fois avec de l'eau déionisée et le filtrat est analysé. En utilisant cette méthode il est possible d'estimer la concentration en acide carboxylique et peroxy-carboxylique et en peroxyde d'hydrogène dans le catalyseur.

3.3.3.2 Résultats et discussion

La détermination de la phase continue et dispersée est cruciale dans ce système. En utilisant une méthode de conductivité, il a été montré qu'avec un pourcentage massique de phase organique de moins de 45 %, la phase continue est la phase aqueuse.

Les résultats expérimentaux montrent que les réactifs consommés étaient l'acide valérique de la phase organique et le peroxyde d'hydrogène de la phase aqueuse. Cependant, la concentration de l'acide valérique de la phase aqueuse et du peroxyde d'hydrogène de la phase organique reste constante.

La quantité et la nature de la phase dispersée peut avoir un important effet sur la tension interfaciale conduisant à une distribution des gouttes de différentes tailles, sur la polarité du mélange réactionnel conduisant à différents étages d'équilibres, et sur le gonflement du catalyseur conduisant à différentes distributions de particules [Publication XIII].

Pour que la tension interfaciale et l'effet de gonflement soient constants, alors le même ratio initial d'acide valérique et de solution aqueuse a été utilisé pour toutes les expériences.

Une valeur initiale de 50 % massique en acide valérique a été utilisée, du fait que la cinétique et la conversion en acide valérique étaient optimales (Figure 42).

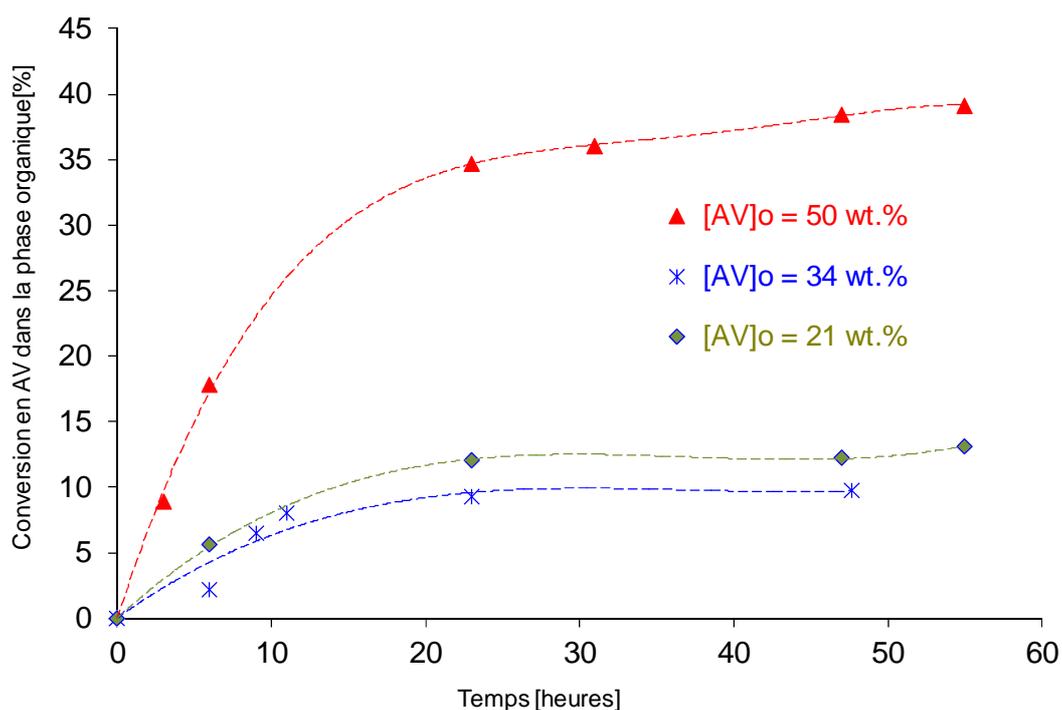


Figure 42. Conversion de l'acide valérique dans la phase organique à 40°C catalysée par Amberlite IR-120.

En utilisant un pourcentage initial de 50 wt.% en acide valérique, la phase dispersée est la phase aqueuse alors que la phase continue est la phase organique.

Analyse d'équilibre

- Equilibre chimique

Les réactions de perhydrolyse, comme les réactions d'estérification, sont gouvernées par une constante d'équilibre. Bucalà *et al.* [43] ont démontré que dans le cas des systèmes liquides-liquides, les constantes d'équilibre thermodynamique dans les phases organiques et aqueuses sont égales :

$$K_{\text{org}}^T = K_{\text{aq}}^T = \frac{\sum a_{\text{org}}^{\text{Products}}}{\sum a_{\text{org}}^{\text{Reactants}}} = \frac{\sum a_{\text{aq}}^{\text{Products}}}{\sum a_{\text{aq}}^{\text{Reactants}}} \quad (35)$$

où a représente l'activité des composés.

Pour déterminer les constantes thermodynamiques, *e.g.*, les constantes d'équilibres et les enthalpies de réactions, la méthodologie décrite précédemment a été utilisée [Publication XIII et XVI]. L'autre but de ces expériences est de déterminer les coefficients de distribution (m) des différents composés entre les phases organiques et aqueuses à différentes températures.

$$\ln \frac{K^T}{K_{\text{ref}}^T} = \frac{-\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \quad (36)$$

Avec une quantité initiale en acide valérique égale à 50 % en masse, l'enthalpie de réaction est égale à -13,84 kJ/mol.

- Détermination des coefficients de distribution

Les coefficients de distribution ou les ratios d'équilibres molaires dépendent de la température et de la polarité des systèmes réactionnels, comme les constantes d'équilibre thermodynamique. Les coefficients de distribution des différents composés chimiques sont définis par

$$m(i) = \frac{[i]_{\text{org}}^*}{[i]_{\text{aq}}^*} \approx \left(\frac{[i]_{\text{org}}}{[i]_{\text{aq}}} \right)_{\text{à l'équilibre}} \quad (37)$$

L'équilibre liquide-liquide est un équilibre thermodynamique. Alors, les constantes de distribution $m(i)$ sont reliées à l'énergie de Gibbs de distribution :

$$m(i) = \exp \left(\frac{-\Delta G_d}{RT} \right) \quad (38)$$

En appliquant la loi de van't Hoff, il est possible d'obtenir

$$\ln \frac{m(i)_T}{m(i)_{T_{ref}}} = \frac{-\Delta H_d^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (39)$$

Ceci implique que $\ln m(i)_T$ versus $\frac{-1}{RT}$ soit une ligne droite (Figure 43).

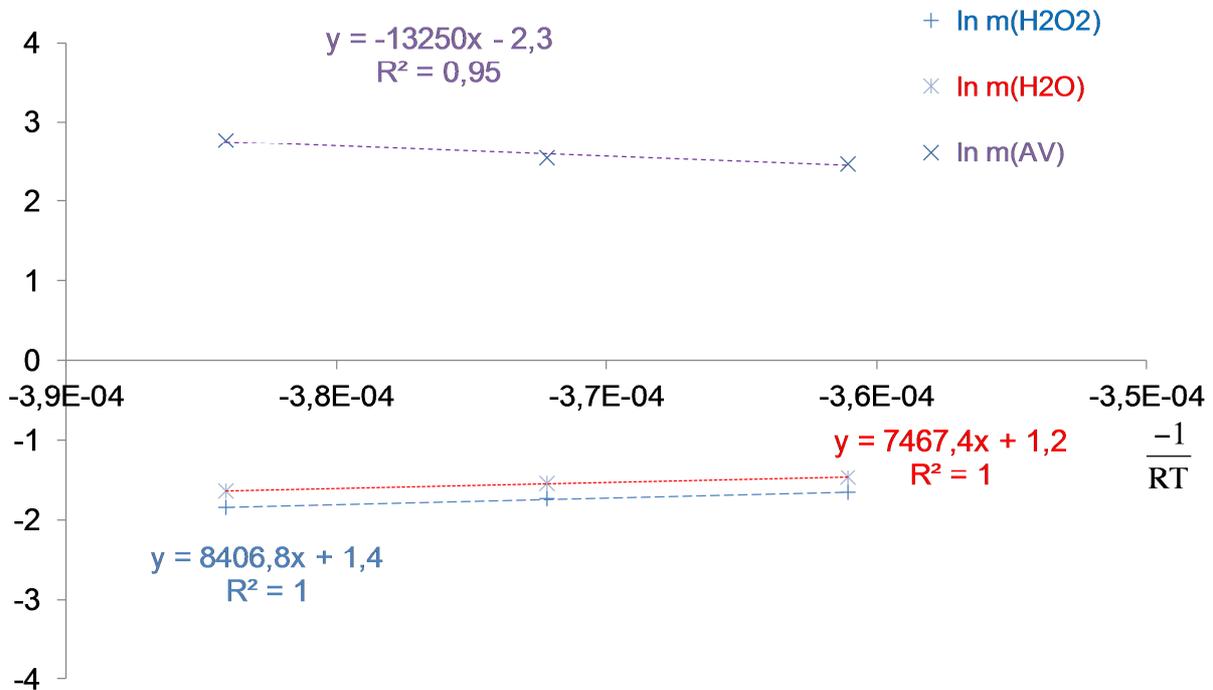


Figure 43. $\ln m(i)_T$ en fonction de $\frac{-1}{RT}$ avec une solution de 50 % en masse d'acide valérique et une charge de catalyseurs de 45 g.l⁻¹.

La Figure 43 montre que la distribution du peroxyde d'hydrogène, eau et acide valérique entre phases organique et aqueuse est antagoniste. En effet, une augmentation de la température conduit à la diminution de l'acide valérique dans la phase organique et vice versa pour le peroxyde d'hydrogène et l'eau. Les équations de la constante d'équilibre (équation 36) et du coefficient de distribution (équation 39) sont incluses dans le modèle.

Concentration dans le catalyseur

Il a été montré que les concentrations dans les particules de catalyseur ne sont pas affectées par la température ou la charge de catalyseurs. Cependant, ces valeurs dépendent fortement de la concentration des espèces dans les phases organiques et aqueuses comme illustré par la Figure 44. Une dépendance linéaire entre la concentration du peroxyde d'hydrogène au sein de la phase liquide et au sein de la phase solide est observée. La quantité initiale d'acide valérique est maintenue pendant les expériences, alors les variations de concentration sont moins prononcées. Les concentrations à l'intérieur des catalyseurs et au sein des phases liquides peuvent être approximées par les relations suivantes :

$$\left. \begin{aligned} [\text{H}_2\text{O}_2]_p &= \alpha [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{aq}} \\ [\text{H}_2\text{O}]_p &= \alpha [\text{H}_2\text{O}]_{\text{aq}} \\ [\text{VA}]_p &= \beta [\text{VA}]_{\text{aq}} \\ [\text{PVA}]_p &= \beta [\text{PVA}]_{\text{aq}} \end{aligned} \right\} (40)$$

Dans le système d'équations 40, les acides valérique et peroxyvalérique, l'eau et le peroxyde d'hydrogène sont supposés avoir un comportement similaire vis-à-vis de l'absorption, c'est pour cela qu'ils ont les mêmes coefficients d'absorption α et β . Ces paramètres sont supposés indépendants de la température dans un domaine de 40-60°C.

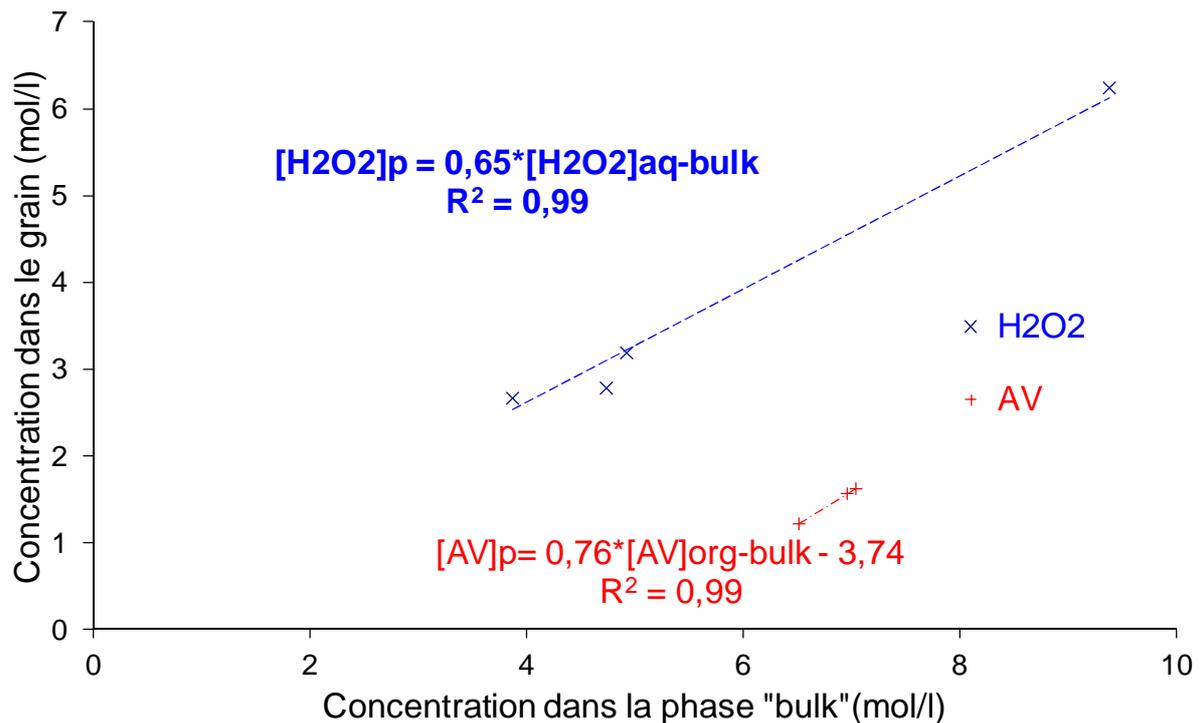


Figure 44. Relation entre concentrations au sein des phases organiques, aqueuses et solides.

La Figure 44 montre que l'ordonnée à l'origine n'est pas égale à 0 dans le cas de l'acide valérique. Ceci est due au fait que les concentrations en acide valérique sont du même ordre de grandeur dans cette étude. Le système d'équation (40) est inclus dans le modèle cinétique pour obtenir les constantes de vitesse intrinsèques.

Transfert de matière

D'après nos analyses, l'acide peroxyvalérique est détectable que dans la phase organique. D'après l'étude cinétique, il a été observé que l'acide valérique de la phase organique et le peroxyde d'hydrogène de la phase aqueuse sont consommés lors de la réaction.

Dans le cas de la synthèse de l'acide peroxyvalérique à partir de l'acide valérique et du peroxyde d'hydrogène, il y a deux mécanismes distincts : catalyse homogène (r_{hom}) et hétérogène (r_{het}). Le mécanisme homogène est dû à la dissociation de l'acide valérique produisant des ions hydroxoniums et l'hétérogène est due aux sites actifs des catalyseurs. La quantité initiale d'acide valérique est fixée à 50 wt.%, alors que la phase organique est la phase continue. Pour étudier le transfert de matière liquide-liquide-solide, le coefficient de transfert pour la phase continue (k_c), pour la phase dispersée (k_d) et la phase solide (k_p) doivent être prise en compte. D'après la littérature [43-46], plusieurs paramètres peuvent affecter la cinétique des systèmes réactionnels liquide-liquide-solide, comme la forme de l'agitateur, le ratio diamètre de l'agitateur sur diamètre du réacteur, position de l'agitateur par rapport au sol du réacteur, chicane ou non-chicane, viscosité du milieu réactionnel, etc. Dans le cas présent, l'influence de la vitesse d'agitation et de la taille des grains de catalyseurs seront investies.

Dans le but d'établir les différents bilans massiques gouvernant le système, les hypothèses suivantes sont prises en compte :

- production d'APV due à la dissociation de l'acide valérique se déroule dans les phases organique et aqueuse,
- production d'APV due à la dissociation de l'acide valérique est considérée comme négligeable dans les pores du catalyseur,
- eau et peroxyde d'hydrogène de la phase aqueuse diffusent dans la phase organique et dans la particule de catalyseur,
- acide valérique de la phase organique diffuse dans les phases aqueuse et organique,
- acide peroxyvalérique des particules diffuse au cœur de la phase organique.

La Figure 45 montre les phénomènes de transfert de matière qui se déroulent en se basant sur la théorie du modèle double-film.

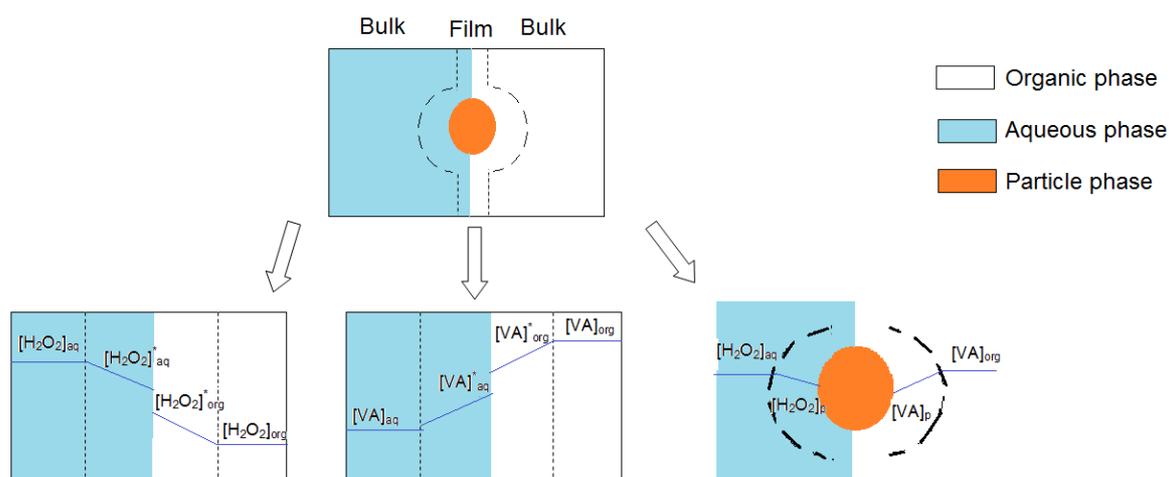


Figure 45. Profil de concentrations du peroxyde d'hydrogène et de l'acide valérique dans un système liquid-liquide-solide.

- Influence du transfert de matière interne

Pour mesurer l'importance du transfert de matière interne, lequel est différent de l'effet de gonflement, différentes tailles de particules de catalyseurs ont été utilisées. Au lieu d'utiliser Amberlite IR-120, deux différentes tailles de Dowex 50Wx8 ont été utilisées : Dowex 50Wx8-400 (0,04-0,08 mm) et Dowex 50Wx8-50 (0,3-0,84 mm). En utilisant les catalyseurs Dowex et Ambelite, il est possible de déterminer l'influence du transfert de matière interne. Les deux catalyseurs sont chimiquement similaires (Tableau 22). Il a été montré que l'influence du transfert de matière interne est négligeable pour ce système réactionnel. Dans le cas de la synthèse des acides peroxyacétique et peroxypropionique effectuées avec le même catalyseur hétérogène, la limitation par le transfert de matière interne a été trouvée non-négligeable [Publications XIII et XIV]; ceci est due à une cinétique plus rapide avec des acides carboxyliques à courte chaîne carbonée [Publication XV].

Dans le cas des résines, l'effet de gonflement est présent [17, 47], qui est causé par le fait que l'eau est préférentiellement absorbée par rapport aux autres composés conduisant à une augmentation de la taille des particules. Ce phénomène de gonflement est supposé rapide et constant le long de la réaction chimique.

Etude cinétique

En se basant sur une étude antérieure [Publication XIII], la réaction de perhydrolyse en présence de résines échangeuses de cations consiste en deux différentes parties : réaction *self*-catalysée due à la protolyse des acides carboxyliques (catalyse homogène) et le mécanisme de Eley-Rideal avec l'adsorption des acides carboxyliques sur le groupe sulfonique (catalyse hétérogène).

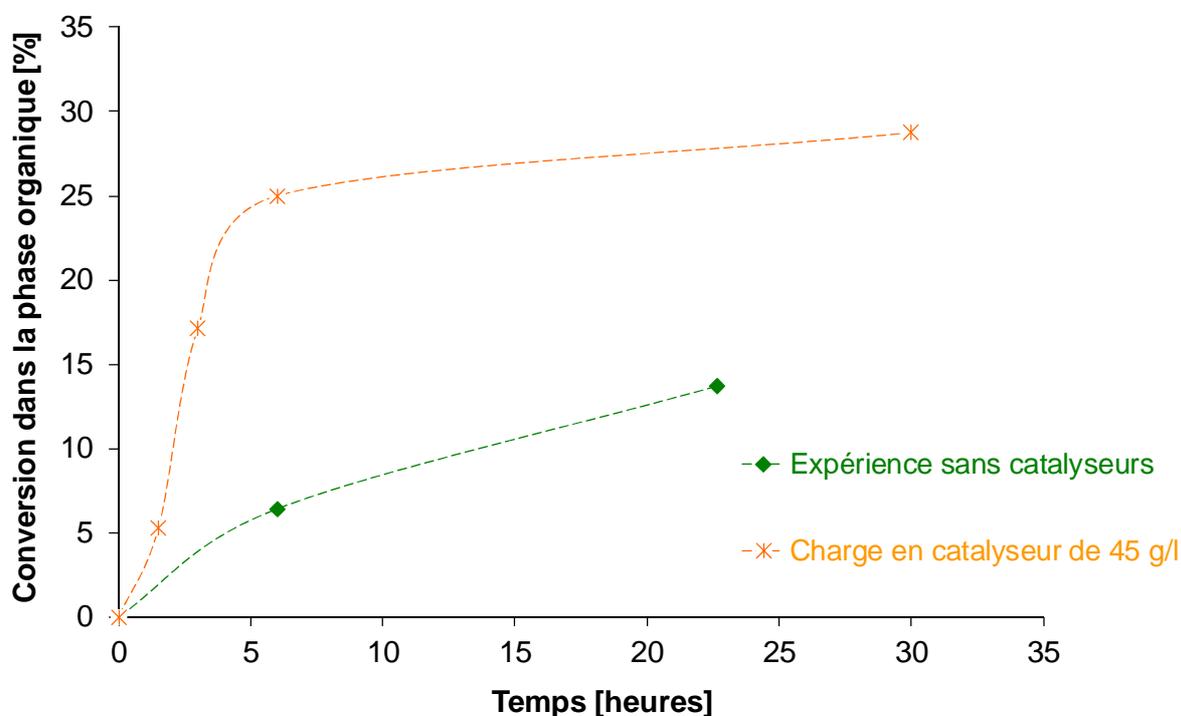


Figure 46. Conversion d'acide valérique en présence et absence de catalyseurs acides hétérogènes à 60°C.

La Figure 46 montre que la réaction due à la catalyse homogène ne peut pas être négligée.

La cinétique de réaction catalysée hétérogènement est exprimée en prenant en compte les concentrations de particules comme

$$r_{\text{het}} = \frac{k_{\text{het}} \times [-\text{SO}_3\text{H}]_p}{1 + K_{\text{VA and PVA adsorption}}^C \times ([\text{VA}]_p + [\text{PVA}]_p) + K_{\text{Water adsorption}}^C \times [\text{H}_2\text{O}]_p} \times \left([\text{VA}]_p \times [\text{H}_2\text{O}_2]_p - \frac{1}{K_{\text{het}}^C} \times [\text{PVA}]_p \times [\text{H}_2\text{O}]_p \right) \quad (41)$$

où l'indice (p) est la particule. La concentration $[-\text{SO}_3\text{H}]_p$ est la quantité de groupes d'acide sulfonique par unité de volume dans la particule (Tableau 22). Les concentrations des acides peroxy-carboxyliques et carboxyliques, peroxyde d'hydrogène et eau sont calculées par le système d'équations (49). La valeur du coefficient d'adsorption de l'eau $K_{\text{water adsorption}}^C$ a

été calculée en se basant sur l'équation d'Altiokka [26]. La constante cinétique k_{het} et le coefficient d'adsorption de l'acide valérique et peroxyvalérique $K_{\text{VA and PVA adsorption}}^C$ ont été estimés par le modèle. Du fait de la similarité de la structure des acides peroxy-carboxyliques et carboxyliques, les coefficients d'adsorptions $K_{\text{VA adsorption}}^C$ et

$K_{\text{PVA adsorption}}^C$ sont approximativement égaux.

Les vitesses des réactions homogènes dans les phases aqueuses et organiques sont exprimées par [Publications XIII et XVII]

$$r_{\text{hom,org}} = \frac{k_{\text{hom,org}} \sqrt{K_{\text{VA dissociation}}^C \times [\text{VA}]_{\text{org}} \times [\text{H}_2\text{O}]_{\text{org}}}}{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{org}}} \times \left([\text{VA}]_{\text{org}} \times [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{org}} - \frac{1}{K_{\text{hom,org}}^C} \times [\text{PVA}]_{\text{org}} \times [\text{H}_2\text{O}]_{\text{org}} \right) \quad (42)$$

$$r_{\text{hom,aq}} = \frac{k_{\text{hom,aq}} \sqrt{K_{\text{VA dissociation}}^C \times [\text{VA}]_{\text{aq}} \times [\text{H}_2\text{O}]_{\text{aq}}}}{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{aq}}} \times \left([\text{VA}]_{\text{aq}} \times [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{aq}} - \frac{1}{K_{\text{hom,aq}}^C} \times [\text{PVA}]_{\text{aq}} \times [\text{H}_2\text{O}]_{\text{aq}} \right) \quad (43)$$

où $K_{\text{VA dissociation}}^C$ est la constante de dissociation calculée en se basant sur les équations de Sue *et al.* [27]. La concentration d'acide peroxyvalérique dans la phase aqueuse était trop faible pour être détectée et était supposée égal à $[\text{PVA}]_{\text{aq}} \approx 0$. En conséquence, l'équation (43) devient :

$$r_{\text{hom,aq}} = \frac{k_{\text{hom,aq}} \sqrt{K_{\text{VA dissociation}}^C \times [\text{VA}]_{\text{aq}} \times [\text{H}_2\text{O}]_{\text{aq}}}}{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{aq}}} \times \left([\text{VA}]_{\text{aq}} \times [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{aq}} \right) \quad (44)$$

Les paramètres cinétiques $k_{\text{hom,org}}$ et $k_{\text{hom,aq}}$ ont été estimés dans le modèle. La principale hypothèse est que les constantes d'équilibres globales dans le cas du système homogène K_{hom}^C et dans le cas du système hétérogène K_{het}^C sont égales.

Modèle mathématique

Le but de ce modèle mathématique est d'inclure les paramètres cinétiques, thermodynamiques et de transfert de matière. Comme illustré sur la Figure 45, le peroxyde d'hydrogène et l'eau sont supposés diffuser de la phase aqueuse vers la particule de catalyseur et de la phase aqueuse vers la phase organique ; l'acide valérique est supposé diffuser de la phase organique vers la particule de catalyseur et de la phase organique vers la phase aqueuse ; l'acide peroxyvalérique est supposé diffuser de la particule vers la phase organique.

- Bilan matière dans la phase aqueuse

Le bilan matière des espèces présentes dans la phase aqueuse donne

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[VA]_{aq}}{dt} &= k_{aq-VA} \cdot a_o \cdot \frac{V_{o,tot}}{V_{aq}} \left([VA]_{aq}^* - [VA]_{aq} \right) - r_{hom, aq} \\ \frac{d[H_2O]_{aq}}{dt} &= -k_{aq-H_2O} \cdot a_o \cdot \frac{V_{o,tot}}{V_{aq}} \left([H_2O]_{aq} - [H_2O]_{aq}^* \right) - k_{p-H_2O} \frac{A_{liq/p}}{V_{aq}} \left([H_2O]_{aq} - [H_2O]_p \right) + r_{hom, aq} \\ \frac{d[H_2O_2]_{aq}}{dt} &= -k_{aq-H_2O_2} \cdot a_o \cdot \frac{V_{o,tot}}{V_{aq}} \left([H_2O_2]_{aq} - [H_2O_2]_{aq}^* \right) - k_{p-H_2O_2} \frac{A_{liq/p}}{V_{aq}} \left([H_2O_2]_{aq} - [H_2O_2]_p \right) - r_{hom, aq} \end{aligned} \right\} (45)$$

où a_o est l'aire interfaciale entre les phases organique et aqueuse : $a_o = \frac{A_{aq/org}}{V_{o,tot}}$

- Bilan matière de la phase organique

De la même manière, le bilan matière des espèces présentes dans la phase organique s'écrit

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[VA]_{org}}{dt} &= -k_{org-VA} \cdot a_o \cdot \frac{V_{o,tot}}{V_{org}} \left([VA]_{org} - [VA]_{org}^* \right) - k_{p-VA} \frac{A_{liq/p}}{V_{org}} \left([VA]_{org} - [VA]_p \right) - r_{hom, org} \\ \frac{d[H_2O]_{org}}{dt} &= k_{org-H_2O} \cdot a_o \cdot \frac{V_{o,tot}}{V_{org}} \left([H_2O]_{org}^* - [H_2O]_{org} \right) + r_{hom, org} \\ \frac{d[H_2O_2]_{org}}{dt} &= k_{org-H_2O_2} \cdot a_o \cdot \frac{V_{o,tot}}{V_{org}} \left([H_2O_2]_{org}^* - [H_2O_2]_{org} \right) - r_{hom, org} \\ \frac{d[PVA]_{org}}{dt} &= k_{p-PVA} \frac{A_{liq/p}}{V_{org}} \left([PVA]_{org} - [PVA]_p \right) + r_{hom, org} \end{aligned} \right\} (46)$$

- Bilan massique dans la phase solide

Le bilan matière des espèces présentes dans le solide donne

$$\begin{aligned}
 \frac{d[VA]_p}{dt} &= k_{p-VA} \frac{A_{liq/p}}{\varepsilon_p V_p} ([VA]_{org} - [VA]_p) - r_{het} \\
 \frac{d[H_2O]_p}{dt} &= k_{p-H_2O} \frac{A_{liq/p}}{\varepsilon_p V_p} ([H_2O]_{aq} - [H_2O]_p) + r_{het} \\
 \frac{d[H_2O_2]_p}{dt} &= k_{p-H_2O_2} \frac{A_{liq/p}}{\varepsilon_p V_p} ([H_2O_2]_{aq} - [H_2O_2]_p) - r_{het} \\
 \frac{d[PVA]_p}{dt} &= -k_{p-PVA} \frac{A_{liq/p}}{\varepsilon_p V_p} ([PVA]_{org} - [PVA]_p) + r_{het}
 \end{aligned} \tag{47}$$

Le paramètre $A_{liq/p}$ est la surface externe de particules qui est en contact avec le mélange réactionnel.

- Estimation des coefficients de transfert de matière

Les corrélations trouvées dans la littérature sont utilisées pour estimer les différents paramètres cinétiques inclus dans le modèle, k_{org-i} , k_{aq-i} et k_{p-i} .

Coefficient de transfert de matière dans la phase continue organique

La relation de Calderbank et Moo-Young [48] a été utilisée pour estimer la valeur des coefficients de transfert de matière dans la phase organique continue :

$$k_{c-i} = 1,3 \times 10^{-3} \left[\frac{P \mu_c}{V_c \rho_c} \right]^{\frac{1}{4}} \left[\frac{\mu_c}{D_{m-i} \rho_c} \right]^{\frac{-2}{3}} \tag{48}$$

où, μ_c ($kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$), V_c (m^3) et ρ_c ($kg \cdot m^{-3}$) sont la viscosité, le volume et la densité de la phase continue; le paramètre P ($kg \cdot m^2 \cdot s^{-3}$) est la puissance dissipée par l'agitateur et D_{m-i} ($m^2 \cdot s^{-1}$) est le coefficient de diffusion dans le mélange multi composé. Le facteur P est égal à $P = \psi \rho_m n_a^3 D_a^5$, où ψ est la puissance d'agitation égale à 1,5 [49], ρ_m ($kg \cdot m^{-3}$) est la densité du mélange égal à $\phi_c \rho_c + \phi_d \rho_d$, n_a est la vélocité de l'agitation et D_a est le diamètre de l'agitateur. La viscosité de la phase continue μ_c ($kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$) est supposée égale à celle de l'acide valérique [50].

Coefficient de transfert de matière dans la phase dispersée aqueuse

La valeur du coefficient de transfert de matière dépend du comportement de la goutte : rigide ou pas. Pour évaluer le dernier phénomène, le nombre de diamètre (d^*) doit être calculé [51-52]:

$$d^* = d_{32} \left[\frac{\mu_c^2}{\rho_c g \Delta \rho} \right]^{-1/3} \quad (49)$$

où d_{32} est le nombre de Sauter (m) égal à $\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$ où n_i représente le nombre de gouttes

avec un diamètre d_i , g est l'accélération de la pesanteur ($9,81 \text{ m.s}^{-2}$), ρ_c la densité de la phase continue, ρ_d la densité de la phase dispersée et $\Delta \rho = \rho_c - \rho_d$. Pour considérer la sphère rigide, la valeur de d^* doit être inférieure à 10. En se basant sur l'équation (49), la goutte de notre système peut être considérée comme rigide. Pour une sphère rigide, Treybal [53] propose la relation suivante

$$k_{d-i} = \frac{2\pi^2 D_{m-i}}{3 d_{32}} \quad (50)$$

Coefficient de transfert de matière dans la particule solide

Le coefficient de transfert de matière dans le solide peut être estimé en utilisant la théorie de Kolmogoroff, laquelle suppose une turbulence isotropique. Les coefficients de transfert de matière sont calculés en utilisant les relations de Calderbank et Jones [54],

$$k_{p-i} = \frac{D_{p-i}}{d_p} \left(2 + 0,31 \left[\frac{d_p^3 g (\rho_p - \rho_c)}{\mu_c D_{p-i}} \right]^{1/3} \right) \quad (51)$$

où d_p est le diamètre des particules de résine, laquelle est supposé égale à $500 \mu\text{m}$ [54].

La Figure 47 montre la valeur du coefficient de transfert de matière dans la phase organique, aqueuse et initial avec un pourcentage initial en acide valérique égal à 50 % en masse.

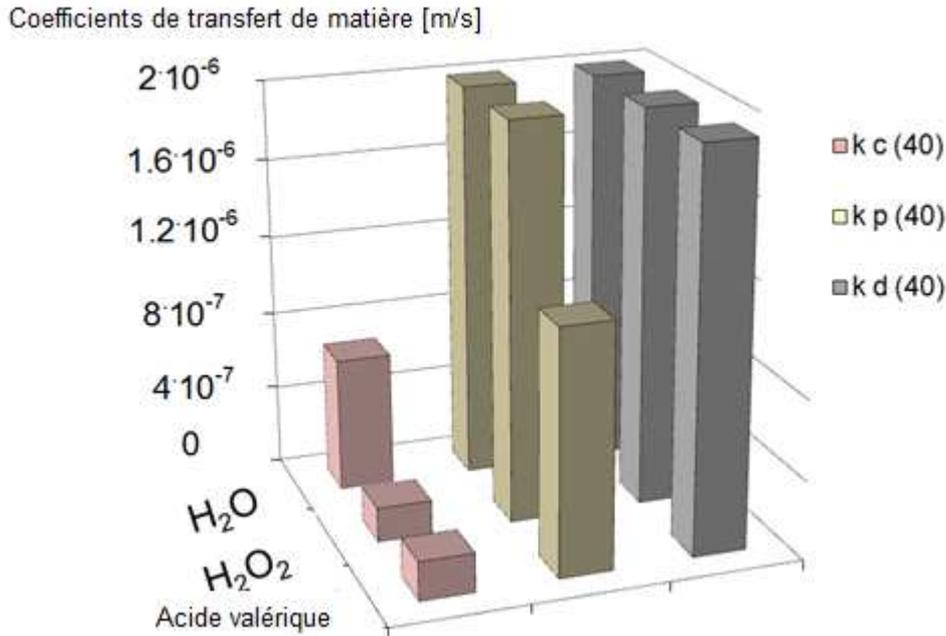


Figure 47. Coefficient de transfert de matières des composes pour les phases continues, dispersées et solides à 40°C.

La Figure 47 indique $k_{aq-i} > k_{p-i} > k_{org-i}$, et que le transfert de matière de l'eau est supérieur à 1.

Simplifications

Des différentes corrélations utilisées, on peut noter que le transfert de matière dans la phase aqueuse est d'environ 100 fois supérieur comparé à ceux dans la phase organique ou dans les particules solides. Alors, on peut supposer qu'il n'y a pas de résistance aux transfert de matière dans le film aqueux ($[i]_{aq}^* \approx [i]_{aq}$). L'équation (37) devient,

$$m(i) = \frac{[i]_{org}^*}{[i]_{aq}^*} \approx \frac{[i]_{org}^*}{[i]_{aq}} \quad (52)$$

En supposant que le flux de diffusion à travers l'interface liquide –solide est identique à celui de la réaction chimique, les systèmes d'équations 45 et 46 peuvent se simplifier en

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[VA]_{aq}}{dt} &= -r_{hom,aq} \\ \frac{d[H_2O]_{aq}}{dt} &= \frac{r_{het} \cdot \epsilon_p \cdot V_p}{V_{aq}} + r_{hom,aq} \\ \frac{d[H_2O_2]_{aq}}{dt} &= -\frac{r_{het} \cdot \epsilon_p \cdot V_p}{V_{aq}} - r_{hom,aq} \end{aligned} \right\} \quad (53)$$

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{d[\text{VA}]_{\text{org}}}{dt} &= -k_{\text{org-VA}} \cdot a_o \cdot \frac{V_{o,\text{tot}}}{V_{\text{org}}} \left([\text{VA}]_{\text{org}} - m(\text{VA}) \times [\text{VA}]_{\text{aq}} \right) - \frac{r_{\text{het}} \cdot \varepsilon_p \cdot V_p}{V_{\text{org}}} - r_{\text{hom,org}} \\
 \frac{d[\text{H}_2\text{O}]_{\text{org}}}{dt} &= k_{\text{org-H}_2\text{O}} \cdot a_o \cdot \frac{V_{o,\text{tot}}}{V_{\text{org}}} \left(m(\text{H}_2\text{O}) \times [\text{H}_2\text{O}]_{\text{aq}} - [\text{H}_2\text{O}]_{\text{org}} \right) + r_{\text{hom,org}} \\
 \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{org}}}{dt} &= k_{\text{org-H}_2\text{O}_2} \cdot a_o \cdot \frac{V_{o,\text{tot}}}{V_{\text{org}}} \left(m(\text{H}_2\text{O}_2) \times [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{aq}} - [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{org}} \right) - r_{\text{hom,org}} \\
 \frac{d[\text{PVA}]_{\text{org}}}{dt} &= \frac{r_{\text{het}} \cdot \varepsilon_p \cdot V_p}{V_{\text{org}}} + r_{\text{hom,org}}
 \end{aligned} \right\} \quad (54)$$

Les systèmes d'équations 53 et 54 sont inclus dans le modèle pour l'estimation des paramètres cinétiques.

Modélisation cinétique et résultats

Les équations différentielles ordinaires 53 et 54 sont résolues à l'aide du logiciel ModEst [9]. La fonction-objectif Q a été minimisée en utilisant les algorithmes de Simplex et Levenberg-Marquardt. La fonction-objectif est définie comme suit $Q = \sum (C_i - \hat{C}_i)^2$ où C_i est la

concentration expérimentale et \hat{C} est la concentration estimée. Les concentrations en AV, APV, eau et H_2O_2 sont incluses dans le modèle avec des poids similaires.

Deux différents modèles ont été développés, l'un pour estimer les paramètres cinétiques pour la catalyse homogène et l'autre pour l'estimation cinétique en catalyse hétérogène.

Dans ce modèle, les paramètres d'équilibre K^C et ΔH_f déterminés dans la section précédente sont utilisés, *i.e.*, 2,1 à 40°C et -13,84 kJ/mol. Les coefficients de distribution de l'acide valérique, le peroxyde d'hydrogène et l'eau sont déterminés en utilisant l'équation (39).

Catalyse homogène

Les résultats de la modélisation cinétique sont affichés dans le Tableau 23.

Tableau 23. Paramètres estimés et données statistiques

Paramètres	Estimation	Erreur (%)
$k_{\text{hom_aq}} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$0,64 \cdot 10^{-4}$	311
$k_{\text{hom_org}} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$0,33 \cdot 10^{-5}$	138,3

Catalyse Hétérogène

Dans ce modèle, les paramètres cinétiques en présence de catalyseur hétérogène sont estimés en utilisant la loi d'Arrhenius modifiée. Deux paramètres sont estimés : k_{ave_het} et E_{a_het} . Les résultats préliminaires de la modélisation ont montré qu'une valeur de $6,19 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{mol}$ pour $K_{VA \text{ and PVA adsorption}}^C$ donne de meilleurs résultats statistiques. Compte tenu de la complexité pour estimer les paramètres, la valeur de $6,19 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{mol}$ a été utilisée.

Le coefficient de détermination est supérieur à 99%. Le Tableau 24 donne les valeurs des résultats des paramètres estimés et des données statistiques.

Tableau 24. Paramètres estimés, données statistiques et matrice de corrélation à 45°C

Paramètres	Estimation	Erreur (%)	Matrice de corrélation	
			k_{ave_het} ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
k_{ave_het} ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$2,72 \cdot 10^{-12}$	12,9	1	
E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	64,5	20,4	-0,456	1

Des exemples de modélisations sont illustrés sur la Figure 48.

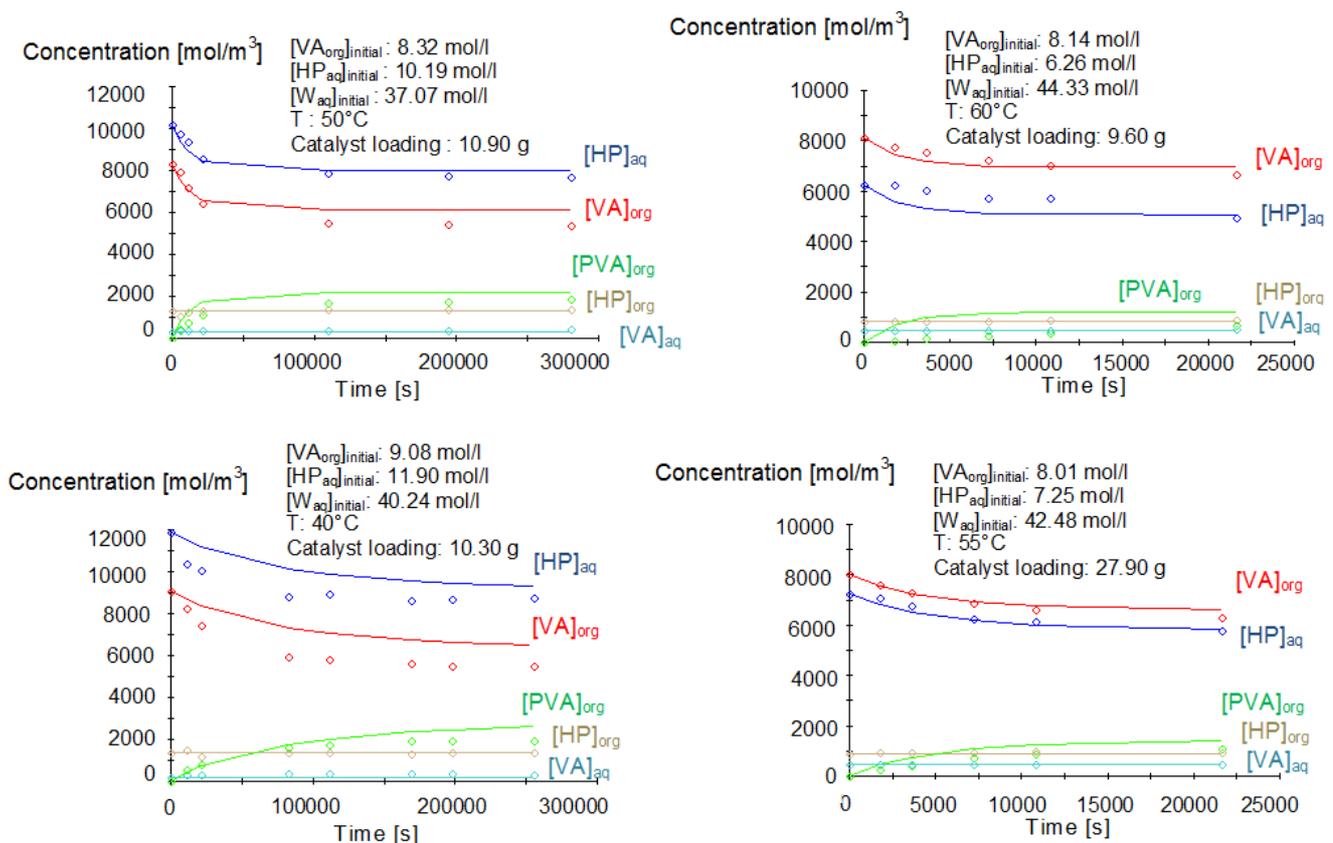


Figure 48. Comparaison entre modèle cinétique et points expérimentaux lors de la perhydrolyse de l'acide valérique catalysée par Amberlite IR-120.

La Figure 48 montre que le modèle prédit les points expérimentaux

3.3.3.3 Conclusion

Le but de ce travail a été de développer un modèle pour un système liquide-liquide-solide dans un réacteur fermé. La synthèse de l'acide peroxyvalérique à partir de l'acide valérique et du peroxyde d'hydrogène en utilisant Amberlite IR-120 comme catalyseur a été étudiée dans un domaine de température de 40-60°C.

Les constantes thermodynamiques et d'équilibre ont été prises en compte. Il a été observé que les paramètres suivent la loi de van't Hoff. Dans le cas d'un mélange réactionnel avec une fraction initiale de 50 % en masse en acide valérique, l'enthalpie de réaction a été estimée à -13,04 kJ/mol. Les constantes de distribution de l'eau et du peroxyde d'hydrogène sont constantes dans le domaine de température 40-60°C et avec une concentration initiale de 50 wt.%. La résistance au transfert de matière dans le film aqueux est négligeable et le flux de matière liquide solide est supposé égal aux vitesses de réaction.

Le mécanisme d'Eley-Rideal a été utilisé pour la modélisation en supposant que l'acide valérique s'adsorbe sur le site actif. Il a été possible de développer un modèle mathématique prenant en compte la concentration des composés à l'intérieur du catalyseur solide.

3.4 Septembre 2010

Depuis Septembre 2010, je suis enseignant-chercheur au LSPC. J'ai pu développer la thématique de recherche de valorisation de la biomasse et du CO₂ par rapport aux développements des procédés chimiques. En effet, j'ai pu travailler sur la modélisation cinétique, l'évaluation des risques thermiques, la simulation des procédés et l'évaluation économique des procédés. Ces projets ont été réalisés à travers la participation à des projets régionaux, finlandais (AKA) ou européen (INTERREG). J'encadre trois thèses doctorales qui sont celles de

- Chao Gu : elle est plus orientée sur l'optimisation des flux de matières et de chaleurs sur un éco-parc industriel;
- Junliu Zheng : orientée sur la valorisation des huiles végétales et du CO₂;
- Suttiya Chiewudomrat : orientée sur l'utilisation des méthodes optiques lors de l'absorption du CO₂. Les recherches liées à cette thèse seront traitées dans mon projet de recherche.

Durant cette période, j'ai aussi pu encadrer les recherches postdoctorales du Dr. Pasi Tolvanen sur l'époxydation des huiles végétales sous irradiation microonde et du Dr. Botao Huang sur la valorisation de l'acide lévulinique.

J'ai pu aussi participer à deux projets industriels l'un lié à Arkema sur la synthèse de polymères et le second lié au consortium EUROKIN sur l'absorption et la désorption du CO₂. Pour des raisons de confidentialités, je ne peux pas traiter ces sujets.

Ce chapitre est divisé en trois parties qui sont :

- Les recherches liées à l'époxydation des huiles végétales;
- Les recherches liées aux travaux de Chao Gu ;
- Les recherches liées à la valorisation de l'acide lévulinique.

Due à l'antériorité des recherches portant sur l'époxydation des huiles végétales, cette partie sera plus développée.

3.4.1 Epoxydation des huiles végétales

J'ai eu la chance de pouvoir travailler avec beaucoup de « jeunes chercheurs » sur ce sujet et aussi de pouvoir explorer différents aspects de cette synthèse allant de la modélisation à l'intensification et la sécurité des procédés.

Ce projet a eu le support de plusieurs entités : l'académie de Finlande auprès de laquelle j'ai eu un contrat de trois ans, l'INSA de Rouen par l'intermédiaire d'un BQR, le LSPC, *Teknisk kemi och Reaktionsteknisk* et le projet Interreg pour la synthèse d'intermédiaires clés pour la valorisation du CO₂.

Le schéma suivant permet de voir tous les acteurs de ce projet :

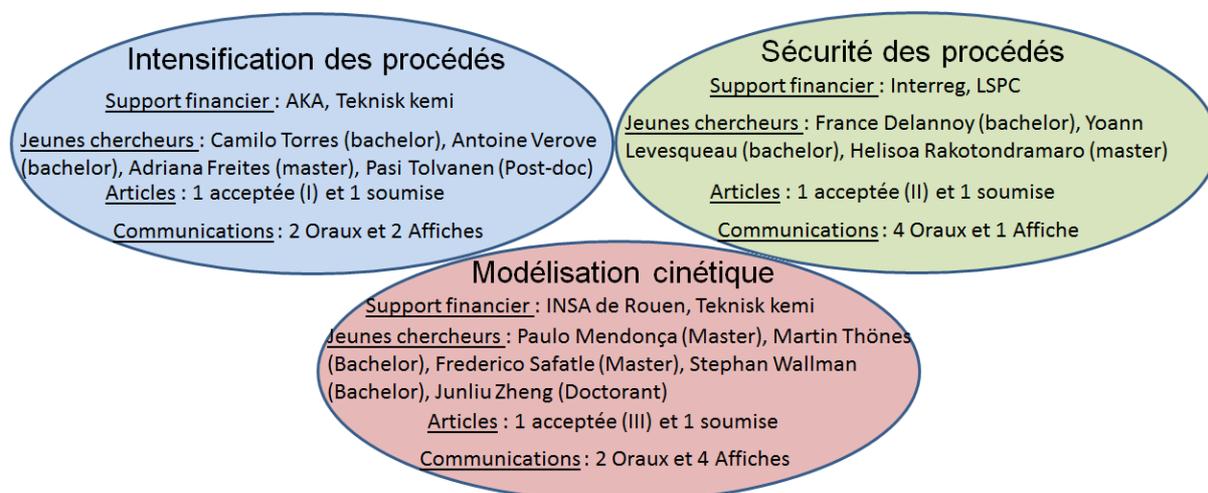


Figure 49. Vue synthétique des différentes tâches

La raréfaction des ressources fossiles, l'augmentation des prix du baril de pétrole et la prise de conscience globale de la nécessité de protéger l'environnement ont poussé les industries et le milieu académique à développer des produits renouvelables et des procédés respectueux de l'environnement. La valorisation des huiles végétales est une option pour favoriser le développement durable dans notre domaine de recherche.

C'est dans ce cadre que j'ai étudié la synthèse des huiles végétales époxydées, qui sont de bons candidats pour remplacer les lubrifiants issus de l'industrie pétrochimique ou comme intermédiaires pour la synthèse des polymères. Elles sont utilisées comme plastifiants et stabilisants pour la synthèse des résines de polychlorure de vinyle pour améliorer leur flexibilité et leur élasticité. Ce sont de bons candidats pour remplacer les phtalates, qui sont bannis dans de nombreux pays de l'UE, dû à leur faible toxicité, non corrosivité et biodégradabilité. De plus, elles peuvent réagir avec le dioxyde de carbone pour former des huiles végétales carbonatées qui sont des monomères plateformes pour des polymères à forte valeur ajoutée. En termes de production, l'huile végétale de soja est la plus produite avec une production mondiale de 200 000 tonnes/an et une production européenne de 9000 t/an en 2011.

L'oxydation de Prileschajew (Figure 50) est la méthode la plus utilisée pour l'époxydation des huiles végétales. C'est un système réactionnel liquide-liquide. Cette méthode consiste à produire *in-situ* un acide peroxy-carboxylique à partir de la réaction de perhydrolyse. L'acide peroxy-carboxylique transfère de la phase aqueuse vers la phase organique pour époxyder les insaturations des huiles végétales. En industrie, les acides carboxyliques les plus utilisés sont l'acétique et le formique. Les principaux défauts de ces procédés sont :

- Utilisation de catalyseurs homogènes, e.g., l'acide sulfurique, nécessitant de mettre une unité de recyclage;
- Risque d'emballement thermique dû à la présence de réactions exothermiques ;
- Formation de sous-produits.

Ce procédé de fabrication présente l'avantage d'éviter l'utilisation d'oxygène ou d'agents oxydants toxiques. Les recherches sur l'époxydation des huiles végétales sont :

- développement d'un catalyseur acide solide, comme les résines échangeuses d'ions (i.e., Amberlite IR-120), enzymes immobilisées (i.e., Novozym®435) et autres catalyseurs solides pour augmenter la cinétique de perhydrolyse,
- développement de catalyseurs basés sur le tungstène pour augmenter la cinétique d'époxydation,
- établissement de l'étude cinétique et thermique avec différentes approches :
 - + construire un modèle cinétique en prenant en compte les phénomènes de transfert de matière
 - + construire un modèle cinétique en prenant en compte le bilan énergétique,
 - + étudier les procédés d'intensification et en particulier les microondes (Finnish academy project AKA 2011-2013) et les micro-réacteurs (EU COPIRIDE project 2007-2013)

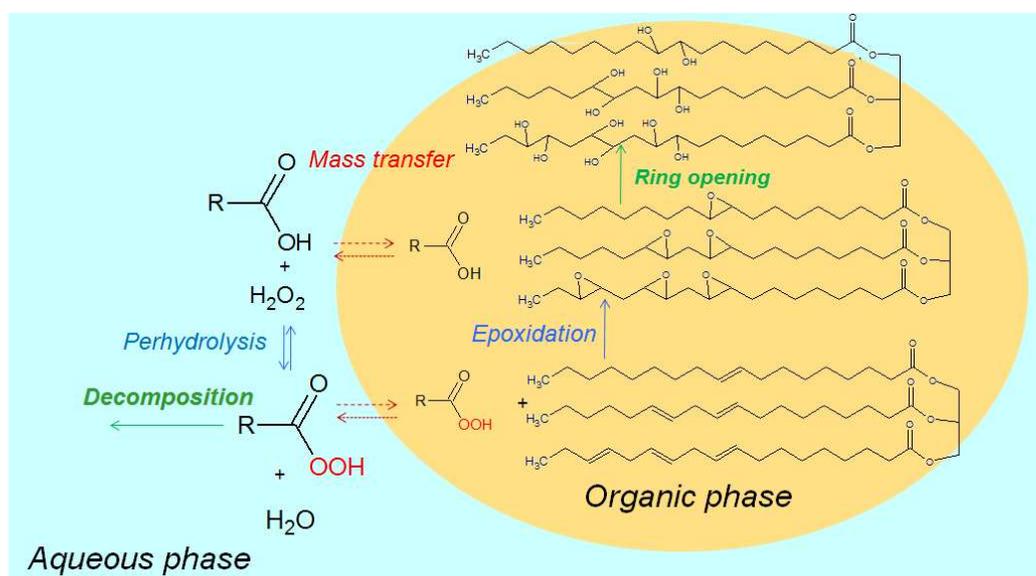


Figure 50. Mécanisme simplifié de l'oxydation de Prileschajew.

Les différentes parties sur lesquelles j'ai étudié ce système réactionnel sont présentées ci-dessous.

3.4.1.1 Intensification des procédés

Lors de ma thèse, nous avons évoqué la possibilité d'effectuer quelques expériences de perhydrolyse sous irradiation microonde. Par manque de temps, je ne l'ai pas fait. En 2010, Le Professeur Salmi m'a demandé de candidater à l'Académie de Finlande pour un contrat de trois ans comme post-doctorant. Après quelques recherches bibliographiques, j'ai envoyé un projet sur « *Epoxidized vegetable oils, a crucial intermediate for bio-lubricant production* » en collaboration avec le LSPC. Le projet a été accepté en septembre 2010 pour la période janvier 2011-décembre 2013. Ayant été recruté comme maître de conférences, le professeur Salmi m'a proposé d'utiliser les fonds pour ma recherche en France.

La majorité des procédés chimiques utilisent le chauffage conventionnel entraînant la perte d'énergie pour chauffer les parois du réacteur, les inserts, le solvant et le catalyseur. La technologie microonde pourrait fournir une alternative pour optimiser la consommation d'énergie. En effet, il n'y a pas de contact direct entre la source d'énergie et le mélange réactionnel, éliminant la convection thermique. De plus, par rapport à la permittivité diélectrique de la matière, un chauffage rapide et sélectif peut être atteint. L'utilisation des microondes dans la littérature est très dense, *e.g.*, environ 6000 articles ont été publiés depuis 1998. Le débat sur la présence ou la non-présence d'un effet non-thermique des microondes est toujours d'actualité. Les travaux du professeur Kappe sur la synthèse organique sous irradiation microonde doivent être cités [57].

L'aptitude de convertir l'énergie électromagnétique en énergie thermique dépend des propriétés diélectriques de chaque matériau et peut être décrite en utilisant la permittivité complexe (ϵ). La partie réelle (ϵ') caractérise la capacité d'un matériau à stocker l'énergie, et la partie imaginaire (ϵ'') définit l'efficacité d'un matériau à convertir l'énergie électromagnétique en énergie thermique. Les propriétés diélectriques dépendent de la composition, la température et la fréquence.

Alors certains matériaux peuvent être transparents ou absorbants aux irradiations microondes, ce qui pourrait être un avantage en milieu multiphasique réactionnel [57-60], comme l'époxydation des huiles végétales.

En étudiant la littérature, je me suis aperçu que l'époxydation sous irradiation microonde était peu traitée [61-62]. Saiffudin et al. [62] ont surtout développé un modèle des éléments finis pour prédire le profil de température et Pillai et al. ont étudié l'époxydation des oléfines sur différents catalyseurs hydrotalcites sous irradiation microonde. Cependant, ces articles n'ont pas proposé de comparaison entre chauffage conventionnel et microonde.

A. Expériences effectuées en France,

L'un des obstacles sur la synthèse des huiles végétales à partir de l'oxydation de Prileschajew vient du fait que le peroxyde d'hydrogène est peu soluble dans la phase organique. Notre problématique était de savoir si en utilisant le procédé microonde, le transfert de matière serait amélioré ou pas.

Le but de cet article est de proposer une comparaison entre chauffage conventionnel et microonde en étudiant différent ratio de phase organique sur phase aqueuse. Les expériences ont été effectuées en réacteur fermé en mode isotherme. Les conditions expérimentales sont décrites dans l'article [Publication I]. La Figure 51 montre le système de chauffage microonde travaillant à 2,45 GHz avec une puissance incidente comprise entre 0-1950 W.

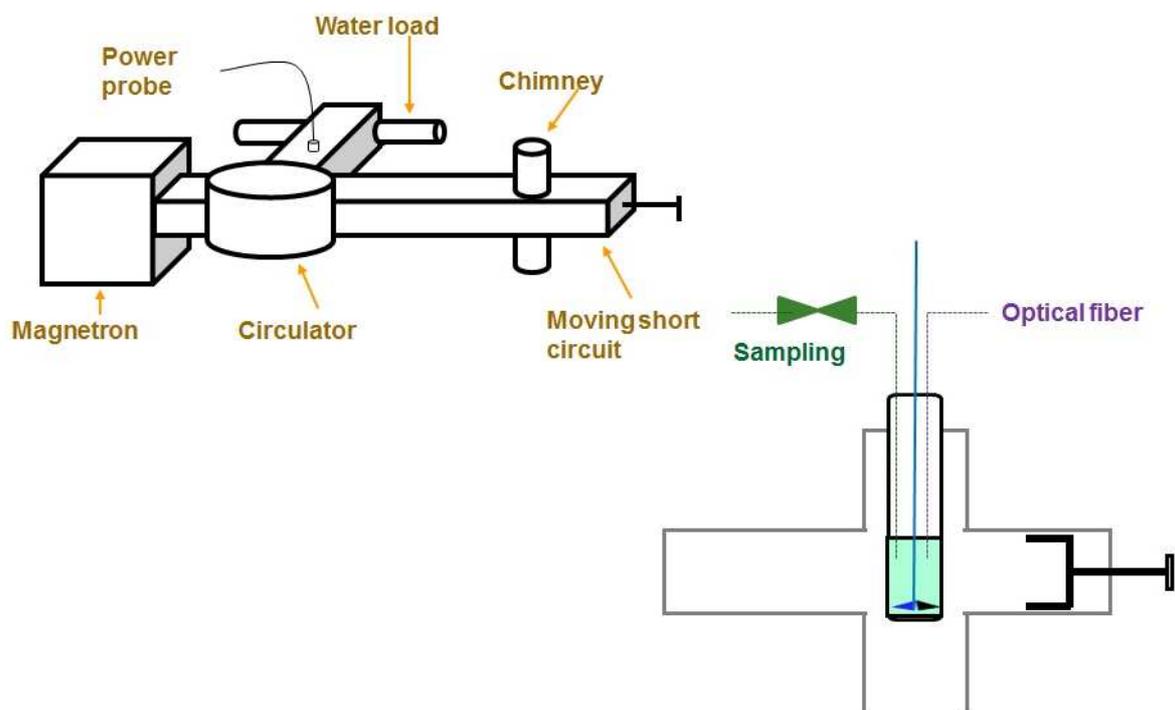


Figure 51. Vue schématique du chauffage microonde.

Les premiers essais d'époxydation ont été faits en présence d'un catalyseur solide, Amberlite IR-120. J'ai supervisé le travail de Camilo Andrés Cárdenas Torres et ces travaux ont été présentés lors d'une présentation orale à CAMURE. Par la suite, j'ai décidé de m'affranchir du catalyseur solide à cause des problèmes de mélange et il était plus facile d'étudier l'effet des microondes sans ce catalyseur.

A.1. Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre gouvernant le transfert de matière dans les phases organique et aqueuse [53-54, 63]. D'après nos analyses préliminaires, un minimum de 300 rpm est nécessaire pour obtenir une émulsion stable. Dans cette section, nous allons présenter les résultats concernant les chauffages conventionnel et sous microonde.

La Figure 52 montre que la vitesse d'agitation est négligeable dans un domaine 400-650 rpm sous chauffage conventionnel. Nous pouvons conclure que la taille des gouttes n'interfère pas avec la cinétique dans ce domaine d'agitation. Le nombre initial de Sauter, mesurant le diamètre moyen des gouttes peut être estimé par l'équation (55).

$$\frac{d_{32}}{D_a} = \frac{A \cdot f(\Phi_d)}{We^{0,6}} \quad (55)$$

Ce diamètre moyen dépend de la densité de la phase continue, du diamètre de l'agitateur et de la tension de surface interfaciale.

Tableau 25. Nombre de Sauter à différentes vitesses d'agitation.

Rotation speed	Organic phase 30 wt. %	Organic phase 70 wt. %
400 rpm	$d_{32} = 582 \mu\text{m}$	$d_{32} = 831 \mu\text{m}$
650 rpm	$d_{32} = 268 \mu\text{m}$	$d_{32} = 382 \mu\text{m}$

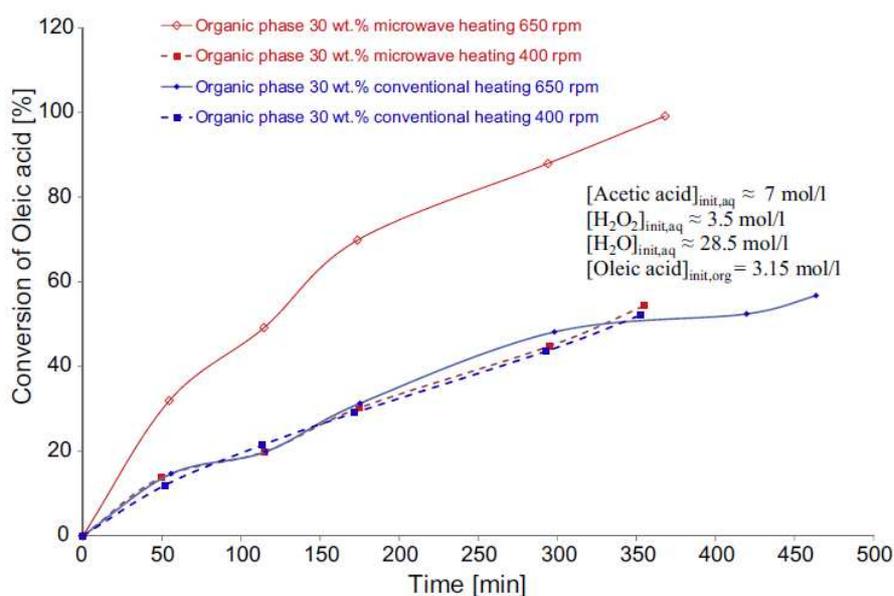


Figure 52. Effet de la vitesse d'agitation sur la conversion de l'acide oléique à 60°C en présence d'acide acétique

La cinétique d'époxydation pour les expériences effectuées à 400 rpm sont similaires sous chauffage conventionnel et sous microonde. Cependant, l'expérience effectuée à 650 rpm sous irradiation microonde présente une accélération significative. Sous chauffage conventionnel, la vitesse d'agitation n'a pas d'influence dans le domaine 400-650 rpm, ce qui signifie que la surface d'échange est optimale. L'irradiation microonde n'interfère pas avec ce paramètre.

En augmentant la vitesse d'agitation (éq. 56), la puissance consommée par l'agitateur augmente. Sous irradiation microonde, l'énergie délivrée au milieu réactionnel est plus importante que sous chauffage conventionnel. C'est pour cette raison que la cinétique augmente à 650 rpm. Une meilleure dissipation de l'énergie améliorerait le coefficient de transfert de matière de la phase aqueuse k_{aqueous} dû à une meilleure homogénéisation de la puissance délivrée au milieu réactionnel.

$$P = \psi \cdot \rho_m \cdot n_a^3 \cdot D_a^5 \quad (56)$$

Dans ce travail, les chauffages microonde et conventionnel a été comparé. J'ai pu effectuer ce travail et cet article grâce à la participation du stage de Camillo Torres lors de son projet d'étude. Les expériences ont été effectuées en réacteur fermé en mode isotherme à différentes vitesses d'agitation et différents ratios phase organique sur phase aqueuse. Il a été observé que l'irradiation microonde avait un effet bénéfique sur la cinétique d'époxydation lorsque la phase continue est la phase aqueuse. Ceci peut être expliqué par une meilleure dissipation de l'énergie sous irradiation microonde. Cette tendance a aussi été observée avec l'acide propionique.

B. Expériences effectuées en Finlande,

Afin de renforcer la collaboration sur cette thématique avec le laboratoire du Professeur Tapio Salmi, des réactions d'époxydation ont été effectuées dans son laboratoire. Pour cela j'ai pu superviser avec la collaboration du Dr. Pasi Tolvanen, les stages *bachelor* d'Antoine Verove et le stage de fin d'étude d'Adriana Freites.

Le but du stage d'Antoine Verove était de remettre en place l'appareillage microonde et de mettre en place un mode opératoire. Il a réussi les objectifs de son stage et une communication affiche a été acceptée à GPE 2014.

Le montage à Åbo akademi diffère de celui de Rouen, par le fait qu'il s'agisse d'un réacteur à recirculation comme l'illustre la Figure 53.

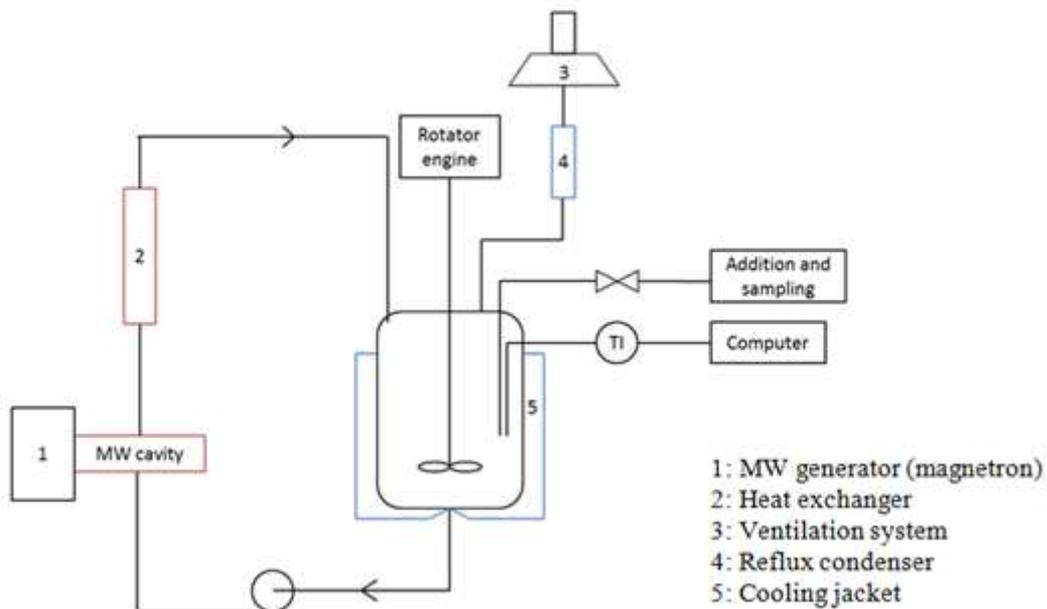


Figure 53. Système microonde à boucle

Une autre publication est en cours de préparation sur la modélisation cinétique entre chauffage conventionnel et microonde. Les résultats obtenus à Åbo akademi confirment aussi que le chauffage microonde améliore la cinétique de production des huiles végétales époxydées comme le montre la Figure 54.

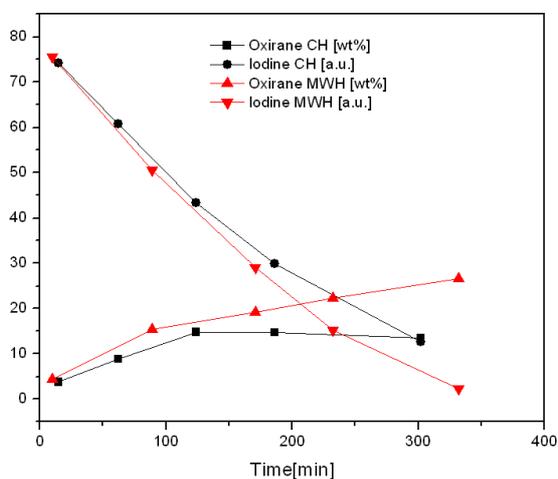


Figure 54. Nombre d'oxirane et d'iode en fonction du temps sous chauffage microonde et conventionnel.

3.4.1.2 Sécurité thermique du procédé

La valorisation des huiles végétales en huiles végétales époxydées peut présenter certains risques thermiques. Bien que le procédé soit vert, l'époxydation des huiles végétales par un acide peroxy-carboxylique doit subir une évaluation des risques thermiques. J'ai encadré le stage de projet d'étude de France Delannoy [Publication II] et le stage ingénieur d'Helisoa Rakotondramaro. Les supports financiers ont été le LSPC et le projet interreg E3C3. De plus, une collaboration avec le Dr. Cyril Crua (Brighton University) a été faite sur cette thématique/

A. Apport de la micro-calorimétrie

En se référant aux études de sécurité thermique [64], deux éléments sont importants à définir :

- La probabilité d'emballement thermique liée à la cinétique des réactions
- La sévérité liée à la thermodynamique des réactions, à savoir les enthalpies des réactions.

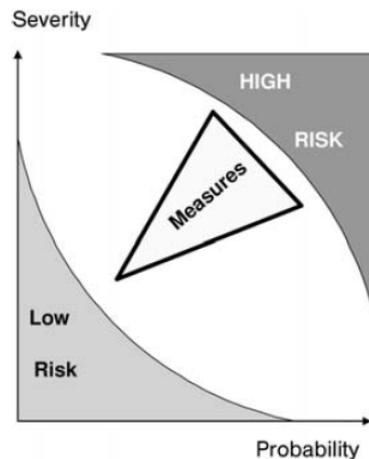


Figure 55. Diagramme de risque

En présence d'un système réactionnel multiple et exothermique, il est donc nécessaire d'étudier la sécurité d'un tel système en utilisant la calorimétrie à balayage (*DSC*) et le réacteur à accélération de vitesse (*ARC*).

Ce premier travail a été effectué avec les étudiants Yoan Levesqueau et France Delannoy et a donné lieu à une publication dans *Chemical Engineering Transactions* [Publication II] et à des communications dans des congrès [Conférences V, VIII et XX].

La notion de probabilité peut être ramenée au temps maximal pour atteindre la température maximale en condition adiabatique ou encore appelé TMR_{ad} et la sévérité à l'élévation de température adiabatique ΔT_{adr} .

Dans ce chapitre, nous verrons les résultats obtenus en étudiant l'époxydation de l'acide oléique (molécule modèle) par l'acide peroxyformique.

La Figure 56 permet de mieux illustrer ces critères de sécurité.

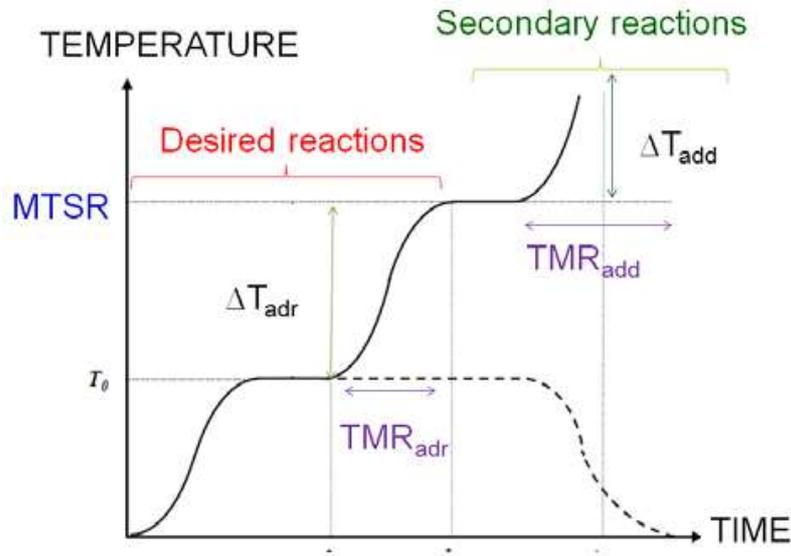


Figure 56. Critères de sécurité

La Figure 56 est une illustration des différents phénomènes lors de l'arrêt du fluide de circulation du fluide caloporteur. Il est difficile d'observer une nette cassure entre l'élévation de température due aux réactions de synthèses et celle due aux réactions dites secondaires, qui sont des réactions de décomposition.

$$MTSR = T_p + \Delta T_{adr} = T_p + \frac{Q_r}{m_r \cdot \hat{C}_{PR}} \quad (57)$$

où T_p correspond à la température initiale du procédé, m_r la masse du système réactionnel, \hat{C}_{PR} est la capacité spécifique du milieu réactionnel et Q_r correspond à l'énergie totale libérée par les réactions de synthèse. Dans cette définition, nous constatons qu'il n'y a pas de termes cinétiques. Dans le cas d'une réaction simple du type $A \rightarrow B$, la quantité de chaleur totale libérée est $Q_R = \frac{\Delta H_R}{n_{A0}}$.

Le temps pour atteindre la vitesse maximale de réaction en condition adiabatique est donné par la relation suivante

$$TMR_{adr}(T) \approx \frac{\hat{C}_{PR} \cdot R \cdot T^2}{q(T) \cdot E_a} \quad (58)$$

Dans l'équation (58), la notion de temps apparaît au dénominateur avec la puissance libérée à la température T . Cette puissance est liée à la cinétique par

$$q(T) = \sum_j^N r_j \cdot \Delta H_{R,j} \quad (59)$$

La Figure 56 montre qu'il y a deux vitesses de réactions maximales, l'une due aux réactions de synthèse (réactions désirées), et l'autre aux réactions de décomposition (non-souhaitées).

Le temps pour atteindre la vitesse maximale des réactions de synthèse en condition adiabatique à partir de la température initiale du procédé est :

$$\text{TMR}_{\text{ad, synthèse}}(T_P) \approx \frac{\hat{C}_{PR} \cdot R \cdot T_P^2}{q(T_P) \cdot E_{\text{a synthèse}}} \quad (60)$$

Le temps pour atteindre la vitesse maximale des réactions de décomposition en condition adiabatique à partir de la température initiale du procédé est :

$$\text{TMR}_{\text{ad, Décomposition}}(\text{MTSR}) \approx \frac{\hat{C}_{PR} \cdot R \cdot T_{\text{MTSR}}^2}{q(\text{MTSR}) \cdot E_{\text{a Décomposition}}} \quad (61)$$

Il y a plusieurs difficultés à surmonter lorsque la cinétique du système réactionnel n'est pas connue pour pouvoir estimer $\text{TMR}_{\text{ad, Décomposition}}$. La première consiste à connaître les concentrations initiales des réactifs à la MTSR et la seconde à connaître les cinétiques et les enthalpies de réactions de décomposition.

Il me semble important de souligner les points suivants :

- Nous sommes en présence de plusieurs réactions se déroulant dans deux phases. Il est donc difficile d'isoler une seule réaction de synthèse. Dans les équations (60) et (61), il s'agit d'énergies d'activations moyennes obtenues par *DSC* en appliquant l'ordre 0;
- Certaines réactions de décomposition débutent durant la phase de formation de l'acide peroxyformique;
- Les expériences effectuées en micro-calorimétrie ont été réalisées sans agitation mécanique, ce qui risque d'interférer avec les cinétiques obtenues en réacteurs semi-fermé ;
- Après discussion avec Jean-Pierre Hébert, il nous a semblé plus judicieux d'utiliser l'ARC pour déterminer les TMR_{ad} et la *DSC* pour déterminer les ΔT_{adr} .

Les expériences en *DSC* ont été effectuées en mode dynamique et en mode isotherme. Il est bien évident que la *DSC* n'est pas le mode le plus idéal car les expériences se font en mode fermé, à savoir il n'y a pas moyen d'ajouter un des réactifs à un instant *t*.

Les expériences en *DSC* ont été effectuées avec des creusets en or résistant aux hautes pressions (M20 crucible from Swiss institute for the promotion of Safety&Security). Les concentrations en réactifs utilisées dans ces creusets sont proches de celle utilisées en industrie à savoir 30 % en masse de phase organique avec les concentrations (Tableau 26).

Tableau 26. Matrice expérimentale

	molar %
FA	7.36
HP	13.44
W	76.62
OA	2.58

A.1. DSC en mode dynamique

La Figure 62 montre un résultat typique d'une expérience obtenue en DSC (calorimétrie différentielle à balayage) pour l'époxydation en utilisant l'acide peroxyformique en mode dynamique. La présence des deux pics peut être attribuée à deux mécanismes différents, l'un concernant la partie synthèse (perhydrolyse de l'acide peroxyformique, époxydation et ouverture du cycle) et l'autre pic serait attribuée aux réactions de décompositions (peroxyde d'hydrogène, acide peroxyformique à haute température).

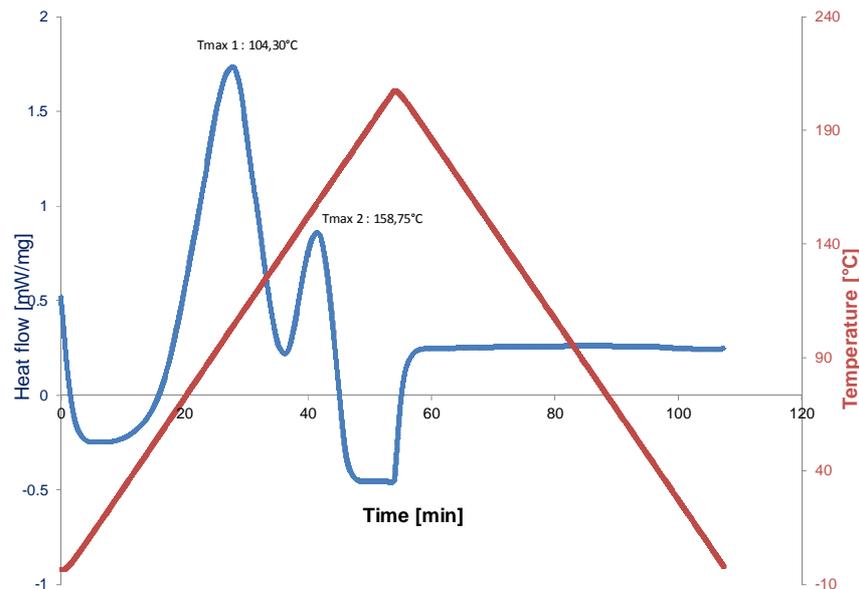


Figure 57. DSC en mode dynamique avec une rampe de 2°C/min.

En consultant la littérature, il nous a été recommandé d'utiliser la relation de Kissinger [65]. La démonstration de Kissinger-Ozawa débute par $\frac{dC}{dt} = k \cdot f(C)$, ce qui permet de constater que ce n'est pas une approximation par un ordre 0. En appliquant la relation de Kissinger [65] à un système multiréactionnel,

$$\ln\left(\frac{a}{T_{\max.}^2}\right) = \ln(\text{constante}) - \frac{Ea}{RT_{\max.}} \quad (62)$$

avec $a = \frac{dT}{dt}$ = vitesse de chauffe

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'englober l'ordre de la réaction dans le terme $\ln(\text{constant})$.

En faisant différentes expériences à différentes vitesses de chauffe, il est possible de déterminer l'énergie d'activation pour la partie synthèse et pour la partie décomposition. La Figure 58 montre la version graphique de la relation de Kissinger.

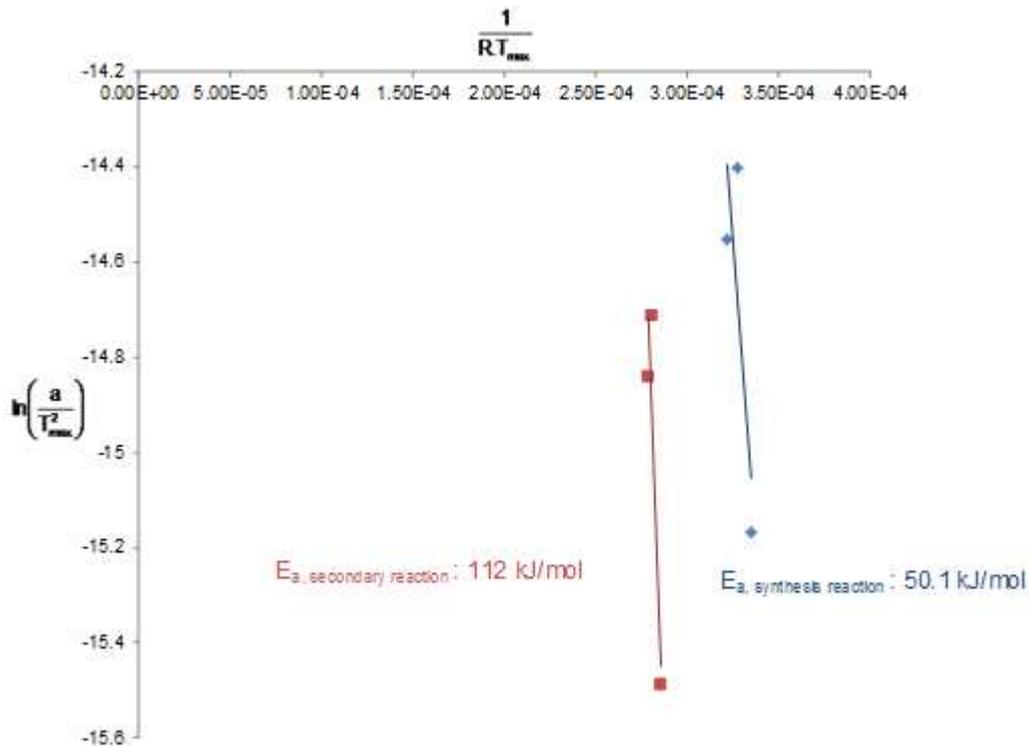


Figure 58. Graphique de la relation de Kissinger pour l'époxydation de l'acide oléique par l'acide peroxyformique.

L'énergie d'activation de décomposition est supérieure à l'énergie d'activation de synthèse, ce qui est normal. Il est important de rappeler qu'il s'agit d'énergie d'activation globale.

A.2. DSC en mode isotherme

Une autre façon de résoudre ces problèmes est d'utiliser le mode isotherme et ainsi de déterminer la puissance maximale libérée par le système réactionnel à une température donnée.

L'avantage de cette méthode est qu'elle ne prend pas en compte la puissance moyenne sur le temps de la réaction mais la puissance maximale. Ceci est important car dans les accidents, l'instabilité thermique (Semenov) provient du fait que la puissance réactionnelle est supérieure à celle du fluide caloporteur.

La Figure 59 montre les courbes isothermes de l'époxydation de l'acide oléique par l'acide peroxyformique.

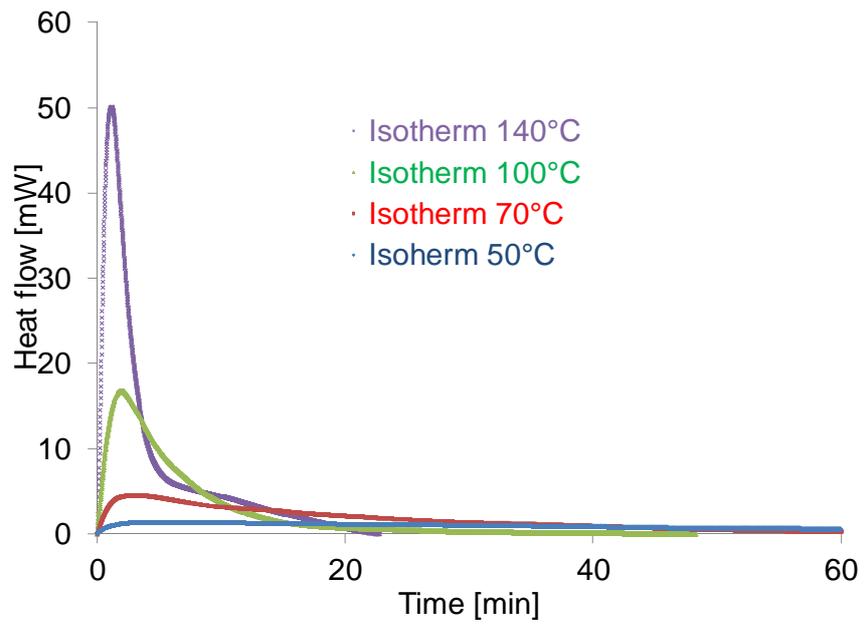


Figure 59. Courbes isothermes lors de l'époxydation de l'acide oléique par l'acide peroxyformique.

La Figure 60 montre la puissance maximale libérée par le système à différentes températures.

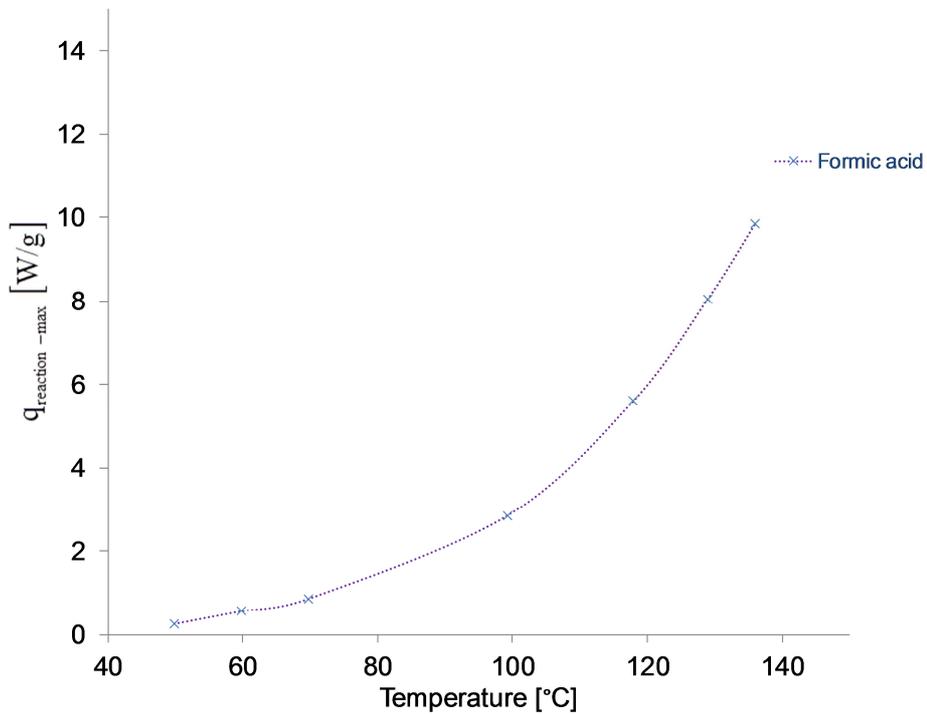


Figure 60. Puissance maximale versus température.

La puissance libérée par les réactions chimiques s'expriment ainsi :

$$q_{\text{réaction}}(T) = \sum_j^N r_j \cdot \Delta H_{R,j} \quad (63)$$

Beaucoup d'auteurs proposent la corrélation suivante pour relier la puissance à une température :

$$q_{\text{réaction}}(T) = q_{\text{réaction}}(T_{\text{référence}}) \cdot \exp\left[\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{référence}}} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (64)$$

Cependant, cette relation n'est valable que pour les ordres 0. L'argument utilisé pour utiliser cette corrélation dans le domaine des risques est que l'ordre 0 donnera les conséquences les plus désastreuses.

En utilisant la relation 64, il est possible de tracer le graphique sur la Figure 61.

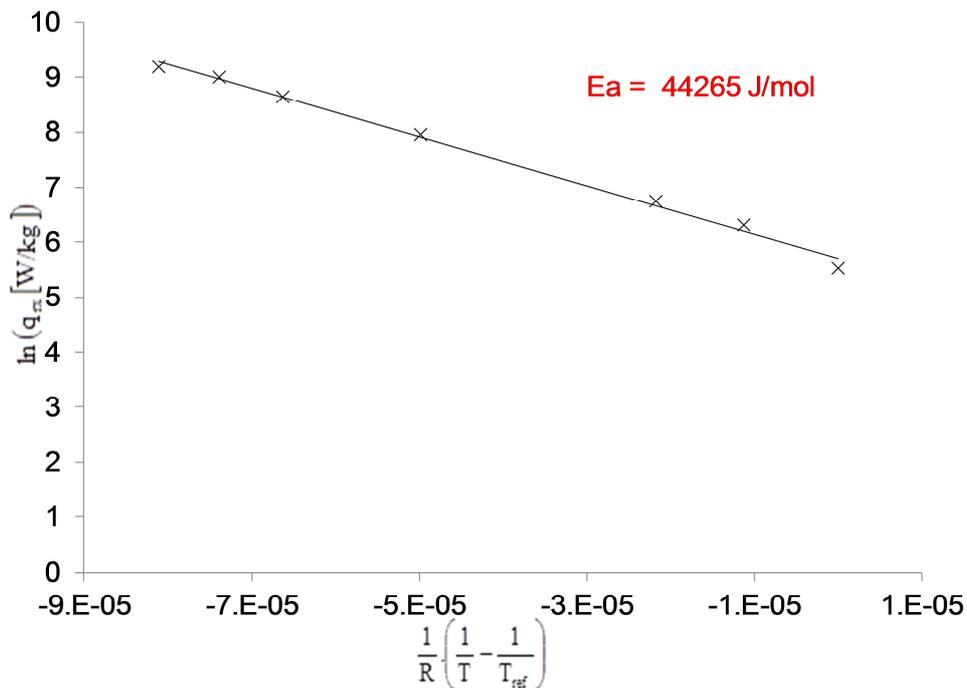


Figure 61. Relation entre puissance et température.

L'énergie d'activation trouvée par cette relation ne doit pas être confondue avec celle trouvée par la méthode de Kissinger. En effet, il s'agit ici d'une corrélation en se basant sur l'ordre 0 et de plus on ne peut pas faire la discrimination entre réactions de synthèses et de décompositions.

A partir des données obtenues par *DSC*, nous allons essayer de déterminer les critères de sécurité tels que les élévations de températures adiabatiques ainsi que le temps où la vitesse de réaction est maximale.

Détermination des élévations de températures adiabatiques de synthèse $\Delta T_{ad, synthèse}$ et

$$\underline{\Delta T_{ad, totale}}$$

En se basant sur l'intégration de la courbe de chaleur en mode dynamique, la valeur moyenne d'énergie libérée est d'environ 2100 J/g. Une valeur moyenne de 2,5 J/g/K sera supposée pour la capacité thermique moyenne. L'élévation de température totale en condition adiabatique est de :

$$\Delta T_{ad, totale} = \frac{2100}{2,5} = 840 \text{K} \quad (65)$$

Dans les expériences effectuées en condition isotherme, nous devons différencier les expériences à faible température (inférieure à 100°C) et à haute température (supérieure à 100°C). Dans le cas des expériences inférieures à 100°C, nous pouvons supposer que ce sont les réactions de synthèse qui sont majoritaires, ceci se vérifie par le fait que l'intégration du signal de chaleur est similaire à ces températures et est égale à environ 1000 J/g. Pour les expériences effectuées à des températures supérieures à 100°C, l'intégration donne une valeur moyenne de 2200 J/g ce qui est proche de celle obtenue par mode dynamique.

Il nous est donc possible de déterminer les élévations de température en condition adiabatique pour la synthèse et la décomposition :

$$\begin{aligned} \Delta T_{ad, synthèse} &= \frac{1000}{2,5} = 400 \text{K} \\ \Delta T_{ad, totale} &= \frac{2200}{2,5} = 880 \text{K} \\ \Delta T_{ad, décomposition} &= 880 - 400 = 440 \text{K} \end{aligned} \quad (66)$$

Détermination des critères de sécurité de probabilité $TMR_{ad, synthèse}$ et $TMR_{ad, totale}$

Après certaines approximations, l'équation (58) peut être utilisée pour déterminer la valeur de ces paramètres.

Afin de prendre en compte le pire des scénarii, la puissance maximale dégagée par la réaction chimique obtenue en condition isotherme sera utilisée. Nous discriminerons les températures inférieures et supérieures à 90°C et utiliserons les énergies d'activation obtenue en mode dynamique.

En utilisant cette méthodologie, les résultats sont affichés dans le Tableau 27.

Tableau 27. Valeur de TMR_{ad} à différentes températures.

T_p [°C]	49.83	59.78	69.74	99.27	118	129.03	136.1
$TMR_{adr}(T_p)$ [s]	154	76	53	9	5	4	3

Un autre paramètre utile à déterminer est le T_{D24} , *i.e.*, à quelle température de procédé de départ avons-nous le TMR égal à 24 heures ?

Il suffit de résoudre l'Eq. (58) en utilisant l'énergie d'activation de décomposition et la relation (64). La valeur de T_{D24} est de -53,83°C. L'interprétation de ces résultats sera donnée dans le dernier chapitre.

A.3 Utilisation d'un calorimètre adiabatique de réaction ARC (*Accelerating Rate calorimeter*)

Afin de pouvoir comparer les données obtenues par la DSC, nous avons décidé de les confronter avec celle de l'ARC. La Figure 62 représente une figure type obtenue par ARC.

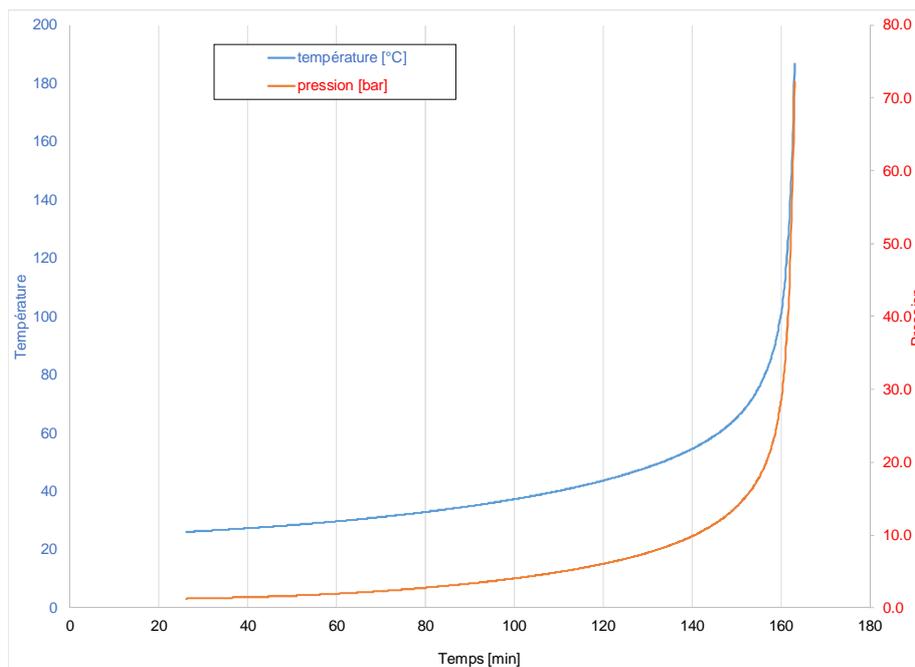


Figure 62. Résultats obtenus par l'ARC dans le cas de la synthèse de l'époxydation de l'acide oléique par l'acide peroxyformique.

Cependant, pour obtenir la véritable température finale, il faudra prendre en compte l'inertie de la cellule en introduisant le facteur ϕ de l'adiabacité.

$$\phi = \frac{m_R \cdot \hat{C}_{P_R} + m_{cellule} \cdot \hat{C}_{P_{cellule}}}{m_R \cdot \hat{C}_{P_R}} \quad (67)$$

$$T_{i,\text{corrigé}} = T_0 + \varphi(T_{i,\text{corrigé}} - T_0) \quad (68)$$

En traçant les valeurs des TMR_{ad} en abscisse et les températures en ordonnée, nous obtenons la Figure 63.

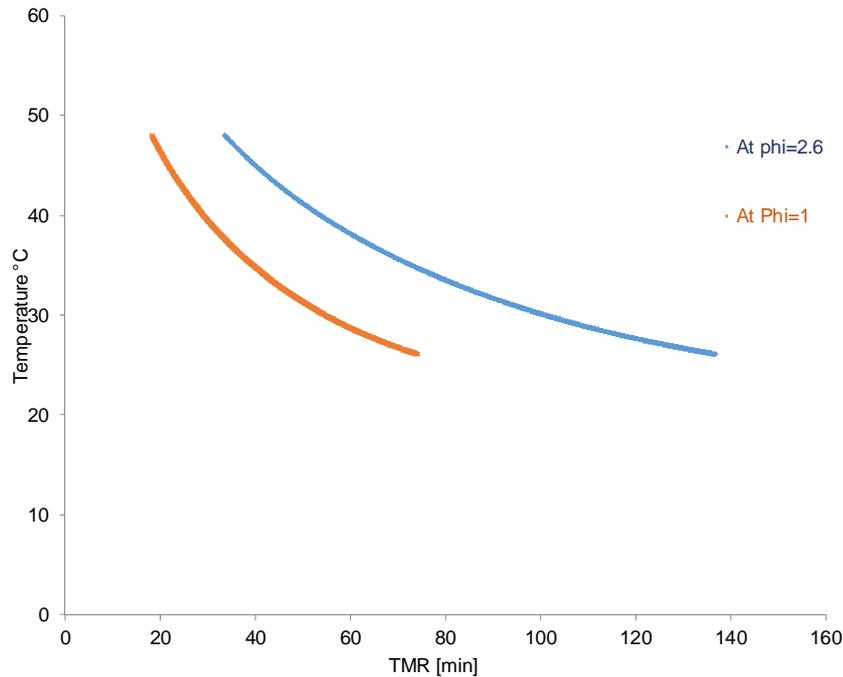


Figure 63. Valeur de TMR à différentes températures initiales.

La température maximale dans notre système est de 322,34°C.

Par extrapolation, c'est à dire en utilisant la relation (64), nous obtenons le Tableau 28.

Tableau 28. Valeurs de TMRad en fonction de la température initiale.

	T [°C]	TMRad [min]
TD24	-12.1	1440.00
TD8	0.7	480.00
	20	110.15
	30	55.27
	40	28.98
	50	15.81
	60	8.95
	70	5.23
	80	3.16
	90	1.96
	100	1.24
	110	0.81

A.4 Comparaison entre DSC et ARC

Les critères de sécurité obtenus avec l'ARC et la DSC sont affichés sur le Tableau 29.

Tableau 29. Comparaison des critères de sécurité entre DSC et ARC

	DSC	ARC
T_{D24}	-54	-12
MTT [°C]	100	100
MTSR (si T_p : 50°C) [°C]	450	x
$\Delta T_{ad, totale}$ [°C]	880	272
T_P [°C]	50	50

La différence entre ARC et DSC vient du fait que le T_{D24} (obtenu en DSC) est calculé à partir de la puissance maximale libérée par le système chimique. En ce qui concerne l'élévation de température adiabatique totale, elle est plus importante en DSC car la décomposition du H_2O_2 se déroule.

En analysant ce Tableau 29 et en se basant sur la classification de Stoessel, nous nous apercevons que nous sommes en classe de criticité 5. Cela signifie qu'après la perte de contrôle du circuit de refroidissement, la réaction ira à l'emballement thermique ($T_{D24} < MTSR$) et les réactions secondaires commenceront. Il faudra donc voir si l'énergie consommée par l'évaporation sera nécessaire et surtout de passer sur un réacteur semi-fermé en évitant tout phénomène d'accumulation.

Cette étude nous a permis de conclure que les résultats obtenus en DSC devaient être analysés avec beaucoup de précautions. Nous pensons qu'il est parfois dangereux de déterminer les critères de probabilité comme T_{D24} en extrapolant les résultats de la DSC, car cela se fait en se basant sur un ordre zéro. Nous pensons qu'il faut utiliser les données de la DSC pour déterminer les élévations de température adiabatique et qu'il faut utiliser l'ARC pour déterminer les TMR. Un article sur cette thématique est en cours de rédaction.

B. Etude d'une panne de circulation du fluide caloporteur

Une partie du stage d'Helisoa Rakorondramaro était d'effectuer des *scenarii* d'accidents en réacteur semi-fermé de laboratoire (Figure 64).

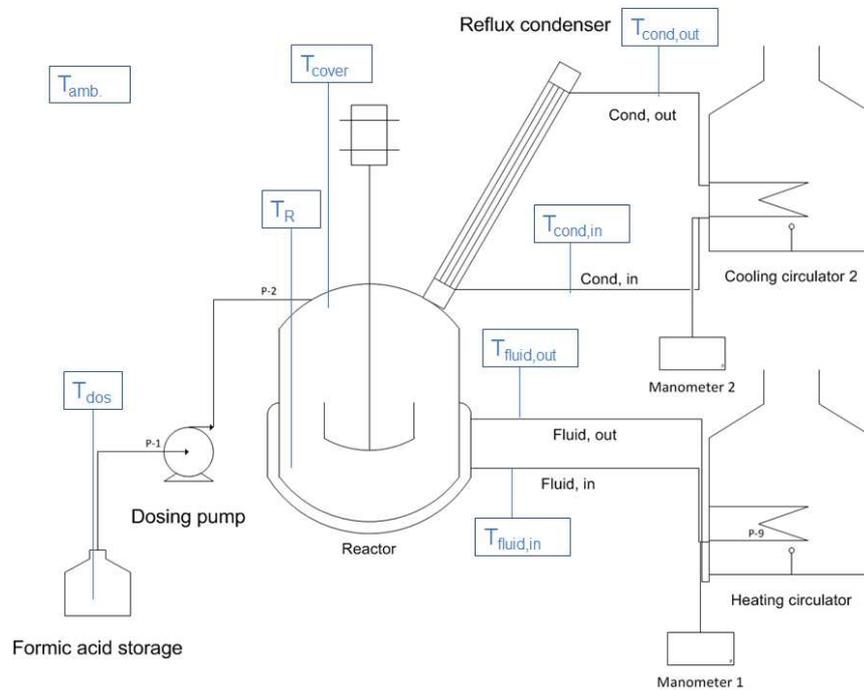


Figure 64. Montage expérimental.

L'objectif de ce stage était d'améliorer l'estimation des paramètres cinétiques et thermodynamiques des réactions de perhydrolyse de l'acide formique, de décompositions de l'acide peroxyformique, de l'époxydation de l'acide oléique et l'ouverture du cycle de l'acide oléique époxydé. Le second objectif est de pouvoir modéliser les scénarii d'accidents lors de l'arrêt du circuit de circulation du fluide caloporteur. Pour des raisons de sécurité, le réacteur est en mode semi-fermé et en présence d'un condenseur pour éviter ces risques de surpression.

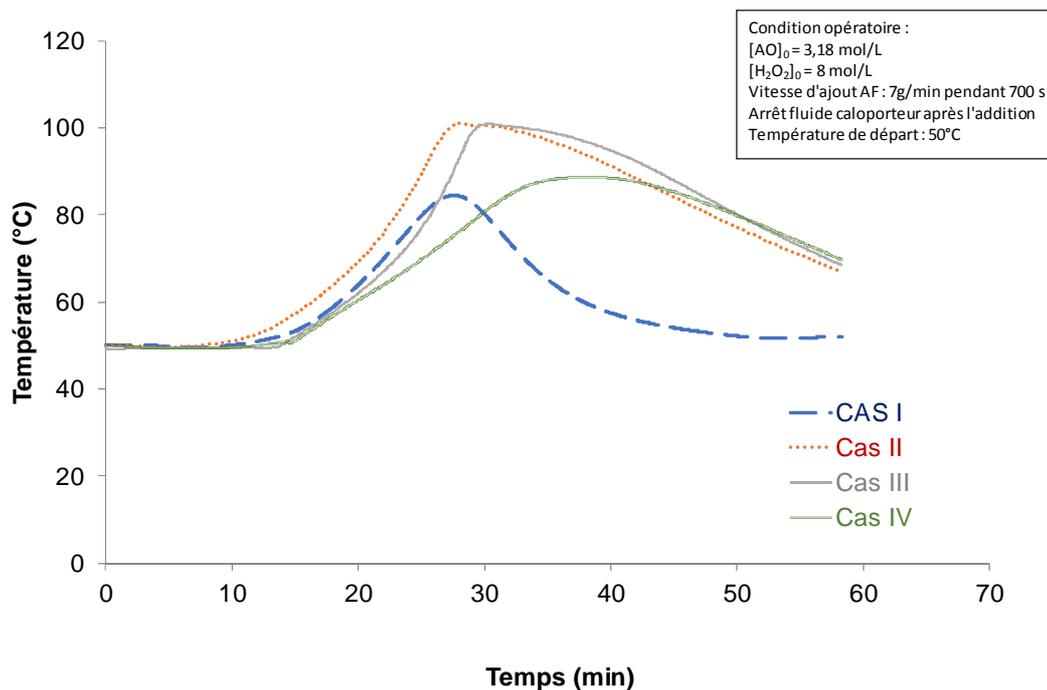


Figure 65. Evolution de la température du milieu réactionnel en fonction du temps pour les différents *scenarii* étudiés.

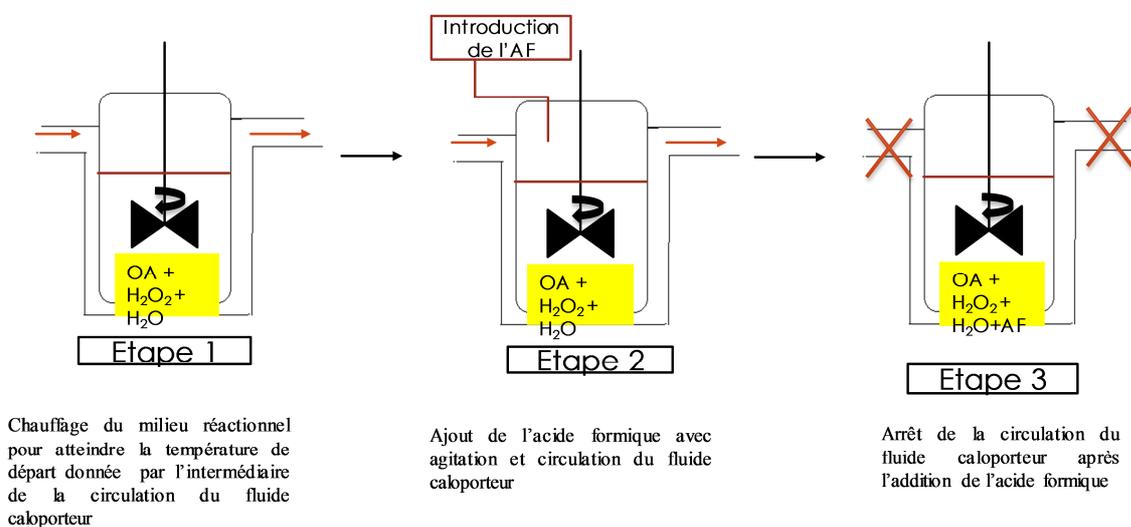


Figure 66. Cas II

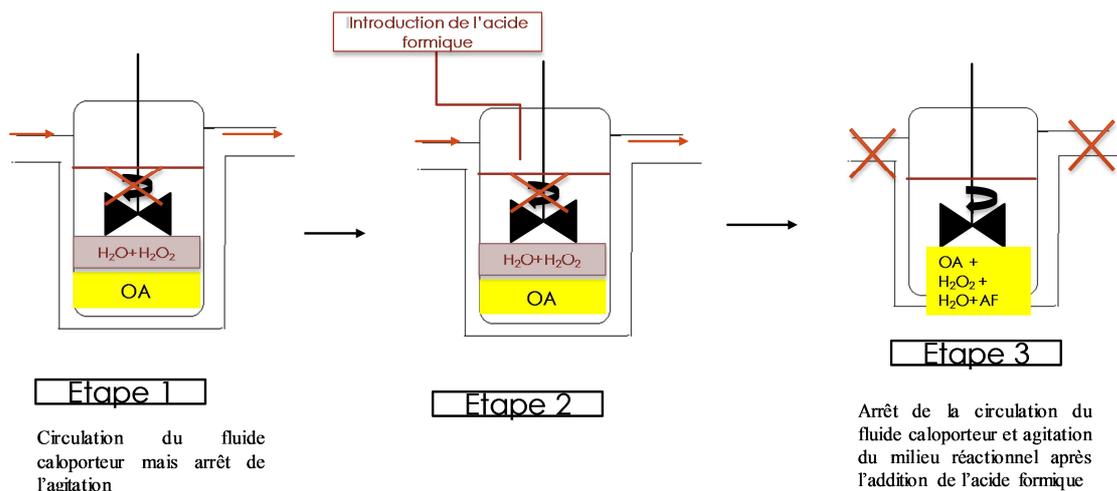


Figure 67. Cas III.

La Figure 65 représente les quatre cas étudiés lors de la synthèse de l'acide oléique époxydé par l'acide peroxyformique.

- Cas I : la réaction se déroule en condition normale.
- Cas II : arrêt de la circulation du fluide caloporteur lorsque tout l'acide formique est ajouté dans le réacteur (Figure 66).
- Cas III : Lors de l'ajout de l'acide formique, le moteur d'agitation est arrêté. Lorsque tout l'acide formique est ajouté, l'agitation redémarre et la circulation du fluide caloporteur est arrêtée (Figure 67).
- Cas IV : Similaire au cas III mais avec une faible vitesse d'agitation pour que seule la phase aqueuse soit agitée.

En comparant, le cas II et le cas I, nous constatons que l'élévation de température est plus importante lors de l'arrêt de circulation du fluide caloporteur.

Le but de l'étude de scénarii d'accident suivant le cas III était de voir si l'arrêt de l'agitation ne ralentirait pas la vitesse de synthèse de l'acide peroxyformique. Lorsque tout l'acide formique serait ajouté sans agitation, l'accumulation du réactif serait plus grande et si en plus il y a arrêt de la circulation du fluide caloporteur, on aurait pu observer un plus grand dégagement d'énergie. La seule différence observée entre les études effectuées dans le cas II et III est un déplacement de la température maximale. Le but de l'étude du cas IV est l'influence d'un défaut d'agitation. Nous constatons que lorsque la phase aqueuse est agitée seule, on diminue les risques thermiques.

Les travaux sont encore en cours d'exploitation. Les premières conclusions de ce projet sont les suivantes :

- En l'absence d'agitation et sans accident de circulation du fluide caloporteur, la cinétique est extrêmement lente;
- En l'absence d'agitation lors de la phase d'ajout, la température maximale est déplacée ou la TMR est plus grande ;
- Les résultats diffèrent de la DSC ou de l'ARC car le système est ouvert et que l'évaporation des produits constitue une barrière de sécurité.

3.4.1.3 Modélisation cinétique

La modélisation cinétique de l'époxydation des huiles végétales par un acide peroxy-carboxylique a été étudiée durant :

- Stage de fin d'étude de P. G. Mendonça Mileo en 2011 qui a m'a aidé à mettre en place les méthodes d'analyses, calibration thermique, une présentation affiche a été présentée à ISCRE 22 [Conférences XXIII].
- Stage Bachelor de Martin Thönes sur la synthèse de l'acide peroxyformique en réacteur semi-fermé a été présenté lors d'une conférence orale à CHISA en 2012 [Conférences XXV] et une publication dans *Industrial Engineering Chemical Research* [Publication V].
- Stage de fin d'étude de Frederico Safatle en 2012, qui a effectué les expériences cinétiques et calorimétriques, ce qui a pu contribuer à la rédaction d'un article [Publication III].
- Thèse doctorale de Junliu Zheng qui a permis d'écrire deux articles sur cette thématique.

La Figure 68 représente la stratégie développée pour estimer les paramètres cinétiques et thermiques gouvernant le système réactionnel d'époxydation.

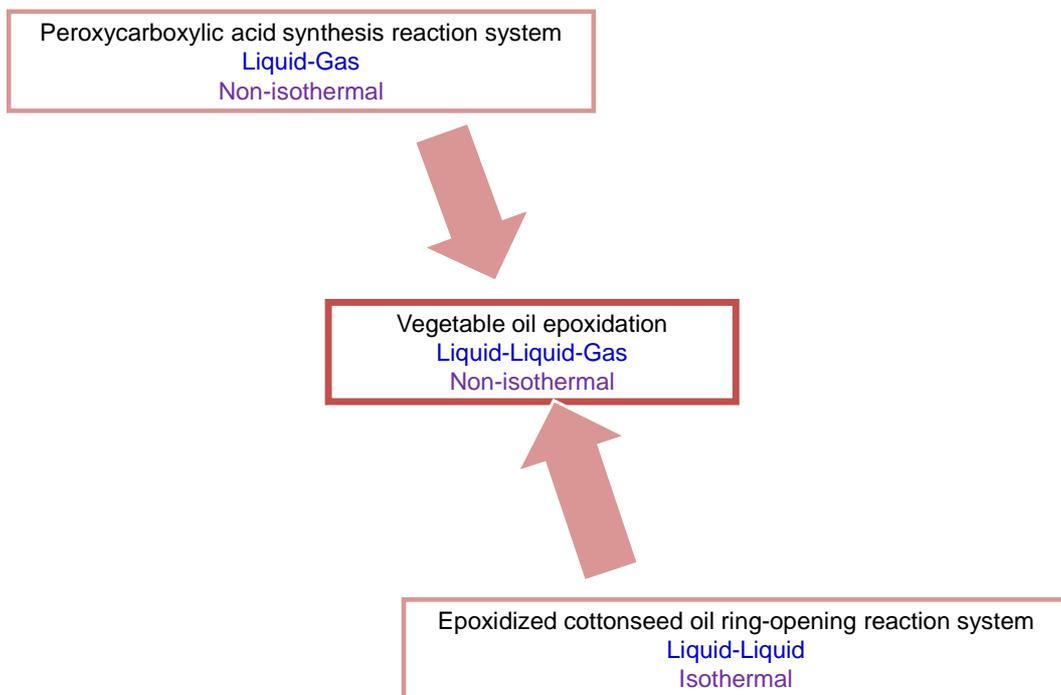


Figure 68. Stratégie de modélisation cinétique.

A.1. Synthèse des acides peroxyformiques

Cette étude a été effectuée par Martin Thönes [Publication V] et une partie par Helisoa Rakotondramaro. La légère différence entre ces deux travaux est que dans le cas de Martin Thönes les températures initiales étaient inférieures à celles des expériences effectuées par Helisoa Rakotondramaro, et donc l'élévation de température moindre.

Les expériences ont été effectuées en réacteur semi-fermé calorimétrique avec ajout de l'acide formique en mode isopéribolique comme le montre la Figure 64.

Le mécanisme réactionnel de la synthèse et décomposition de l'acide peroxyformique est affiché sur la Figure 69.

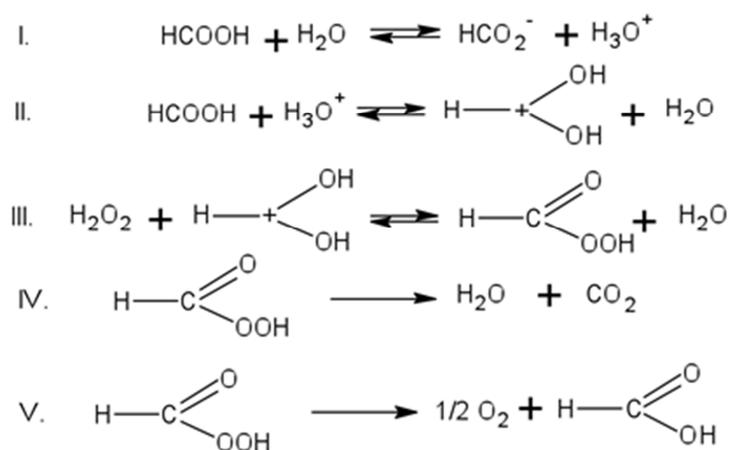


Figure 69. Synthèse et décomposition de l'acide peroxyformique

Les vitesses de perhydrolyse et de la décomposition peuvent s'écrire tel que :

$$r_{\text{Perh}} = k_{\text{Perh}} \sqrt{K_{\text{FAD}} \frac{[\text{HCOOH}]}{[\text{H}_2\text{O}]}} \left([\text{HCOOH}][\text{H}_2\text{O}_2] - \frac{1}{K_c} [\text{HCO}_3\text{H}][\text{H}_2\text{O}] \right) \quad (69)$$

où K_{FAD} est la constante de dissociation de l'acide formique

$$r_{\text{decomp},1} = k_{\text{decomp},1} \cdot [\text{HCO}_3\text{H}] \quad (70)$$

$$r_{\text{decomp},2} = k_{\text{decomp},2} \cdot [\text{HCO}_3\text{H}] \quad (71)$$

Pour des températures inférieures à 50°C, la réaction de décomposition V peut être négligée. Le bilan massique d'un tel système réactionnel peut s'écrire :

$$\frac{d[\text{HCOOH}]}{dt} = \frac{Q_f}{V_R} \cdot ([\text{HCOOH}]_f - [\text{HCOOH}]) - r_{\text{perh}} + r_{\text{decomp},2} \quad (72)$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -\frac{Q_f}{V_R} \cdot ([\text{H}_2\text{O}_2]) - r_{\text{perh}} \quad (73)$$

$$\frac{d[\text{HCO}_3\text{H}]}{dt} = -\frac{Q_f}{V_R} \cdot ([\text{HCO}_3\text{H}]) + (r_{\text{perh}} - r_{\text{decomp},1} - r_{\text{decomp},2}) \quad (74)$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = -\frac{Q_f}{V_R} \cdot ([\text{H}_2\text{O}]) + (r_{\text{perh}} + r_{\text{decomp},1}) \quad (75)$$

$$\frac{dV_R}{dt} = Q_f \quad (76)$$

Etant donné que le milieu réactionnel est en condition non-isotherme, le bilan énergétique doit être pris en compte et est décrit par l'équation (77) :

$$\frac{dT_R}{dt} = \frac{1}{m_R \cdot \hat{C}_{P_R}} \cdot \left(\begin{array}{l} - (r_{\text{perh}} \cdot \Delta H_{R,\text{perh}} + r_{\text{decomp},1} \cdot \Delta H_{R,\text{decomp},1} + r_{\text{decomp},2} \cdot \Delta H_{R,\text{decomp},2}) \\ + [\text{HCOOH}]_{\text{feed}} \cdot Q_{\text{HCOOH}} \cdot \bar{C}_{P_{\text{HCOOH}}} \cdot (T_{\text{feed}} - T_R) \\ - \frac{\Delta H_{\text{mixing}} \cdot Q_{\text{HCOOH}}}{V_{\text{molar}}(\text{HCOOH})} - UA \cdot (T_R - T_j) - \beta \cdot (x_{\text{water}} \cdot P_{\text{water}} + x_{\text{HCOOH}} \cdot P_{\text{HCOOH}}) \end{array} \right) \quad (77)$$

L'enthalpie de mélange correspond à la solvatation des molécules d'acide formique dans le milieu réactionnel lors de l'ajout. Cette constante thermodynamique est évaluée à l'aide du calorimètre Calvet C80. La valeur obtenue est de -0,66 kJ par mole d'acide formique ajoutée.

La capacité thermique a été déterminée en utilisant les valeurs des références bibliographiques mais a aussi été mesurée en utilisant la sonde de calibration de notre système. Par calibration électrique il est possible de remonter à la capacité thermique du mélange réactionnel et au coefficient de transfert thermique.

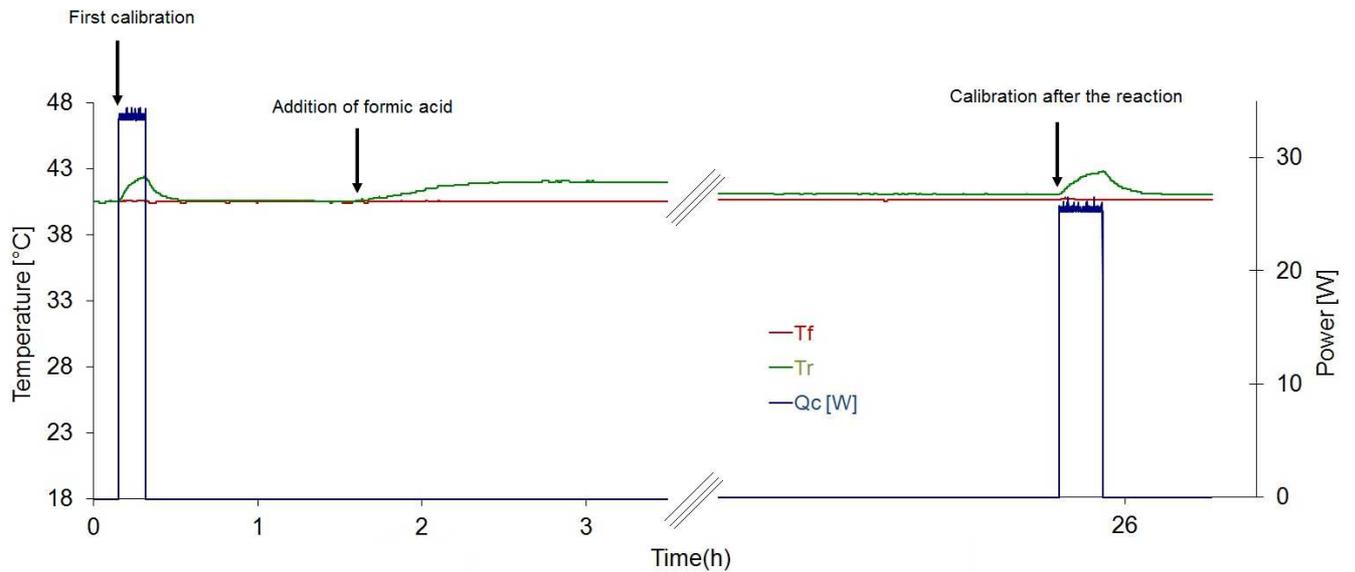


Figure 70. Evolution de la température durant une réaction type.

Afin de s'assurer de la réalité des coefficients de transfert thermique, les courbes de Wilson ont été utilisées. Ces dernières montrent qu'il y a une relation linéaire entre l'inverse du coefficient de transfert thermique et la vitesse d'agitation.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{C} \cdot N^{-a} + \frac{1}{\phi_R} \tag{78}$$

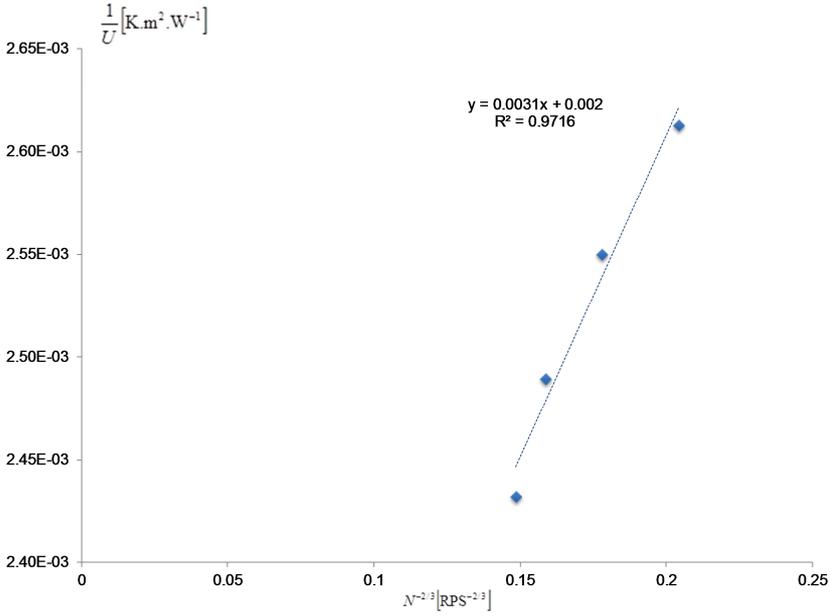
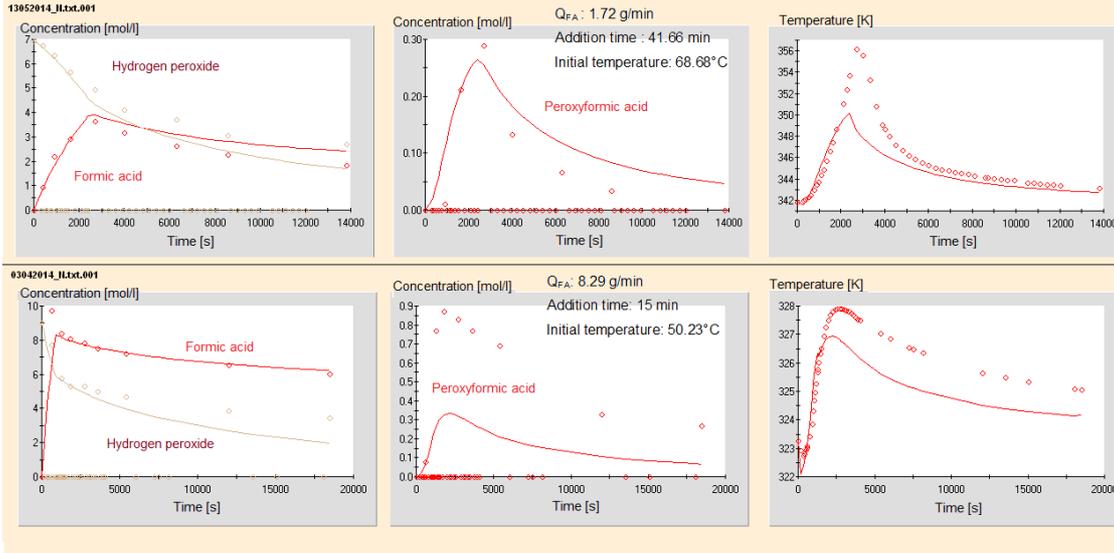


Figure 71. Courbes de Wilson à 60°C pour un mélange eau et peroxyde d'hydrogène.

Le dernier terme de l'équation (78) correspond aux pertes thermiques, essentiellement due aux évaporations. La Figure 72 montre la comparaison entre les points expérimentaux et la modélisation cinétique lors de l'étude de la synthèse de l'acide peroxyformique.



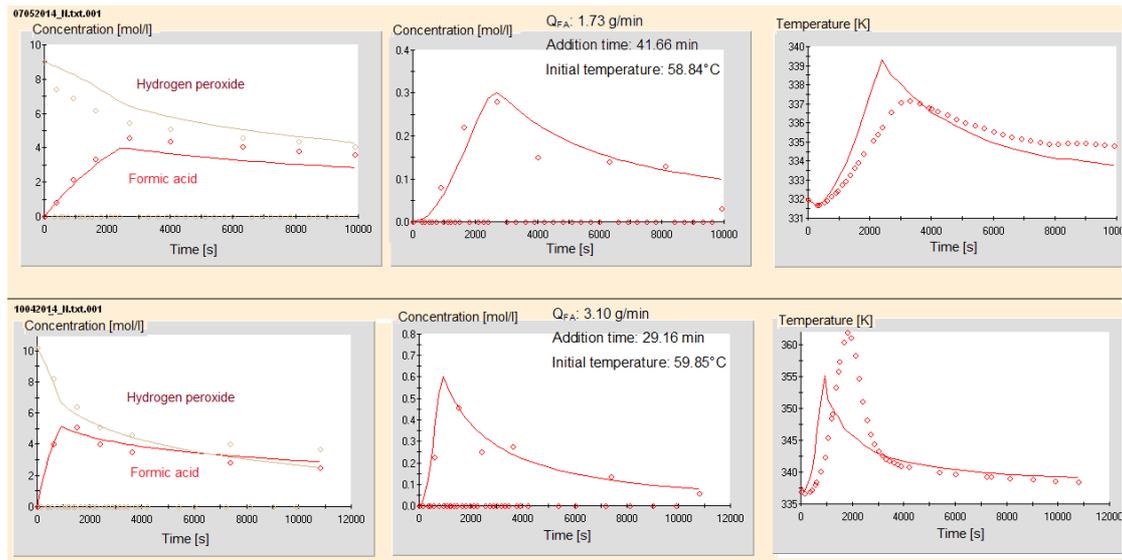


Figure 72. Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle cinétique.

Le Tableau 30 montre les résultats de l'estimation des paramètres cinétiques et des données statistiques à 340 K.

Tableau 30. Estimation des paramètres cinétiques et thermodynamiques à T_{ave} : 340 K pour la perhydrolyse de l'acide formique.

		Estimated parameters	Estimated standard error	Est. Relative Std error (%)
k_{perm}	[l.mol ⁻¹ .s ⁻¹]	0.15	0.0314	20.9
$E_{a,perm}$	[J/mol]	141000	13000	9.2
$k_{decomp,1}$	[s ⁻¹]	0.00118	0.000216	18.4
$E_{a,decomp,1}$	[J/mol]	22800	8140	35.8
$k_{decomp,2}$	[s ⁻¹]	0.000901	0.000166	18.4
$E_{a,decomp,2}$	[J/mol]	20000	14000	69.8
$\Delta H_{R,Perhydrolysis}$	[J/mol]	5910	2690	45.6
$\Delta H_{R,Decomposition,1}$	[J/mol]	366000	129000	35.2
$\Delta H_{R,Decomposition,2}$	[J/mol]	93300	165000	177.1

A.2 Etude cinétiques de l'époxydation de l'acide oléique

Les travaux de recherche de ce projet sont publiés dans *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* [Publication III].

Les expériences ont été effectuées en réacteur semi-fermé et en mode isopéribolique. Les données cinétiques de l'article de Martin Thönes ont été utilisées, à savoir celles correspondant à la perhydrolyse de l'acide formique.

Les équations cinétiques suivantes ont été introduites :

$$r_{\text{perh}} = k_{\text{perh}} \left([\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{aq}} [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{aq}} - \frac{1}{K^C} [\text{HCO}_3\text{H}]_{\text{aq}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{aq}} \right) \quad (79)$$

$$r_{\text{decomp}} = k_{\text{decomp}} [\text{HCO}_3\text{H}]_{\text{aq}} \quad (80)$$

La deuxième voie de décomposition n'a pas été prise en compte dans cette étude.

Dans la phase organique, les équations cinétiques sont les suivantes :

-Époxydation:

$$r_{\text{Ep}} = k_{\text{Ep}} [\text{HCO}_3\text{H}]_{\text{org}} [\text{oleic acid}]_{\text{org}} \quad (81)$$

-Ouverture du cycle oxirane

$$r_{\text{R.O}} = k_{\text{R.O}} [\text{Epoxide}]_{\text{org}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{org}} \quad (82)$$

En supposant que les équilibres de phase sont rapides, les expressions cinétiques pour l'époxydation et l'ouverture du cycle sont :

$$r_{\text{Ep}} = k_{\text{Ep}} [\text{PFA}]_{\text{org}} [\text{OA}]_{\text{org}} = k_{\text{Ep}} [\text{OA}]_{\text{org}} \frac{[\text{PFA}]_{\text{aq}}}{K_{\text{PFA}}} = k'_{\text{Ep}} [\text{OA}]_{\text{org}} [\text{PFA}]_{\text{aq}} \quad (83)$$

$$r_{\text{R.O}} = k_{\text{R.O}} [\text{Epoxide}]_{\text{org}} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq}}}{K_{\text{H}_3\text{O}^+}} = k'_{\text{R.O}} [\text{Epoxide}]_{\text{org}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq}} \quad (84)$$

où $K_{\text{PFA}} = \frac{[\text{PFA}]_{\text{aq}}}{[\text{PFA}]_{\text{org}}}$ est le coefficient de distribution de l'acide peroxyacétylrique entre les

phases organiques et aqueuses, et $K_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{org}}}$ est le coefficient de distribution des ions hydroxoniums.

En supposant que la cinétique de transfert de matière soit supérieure à celles des réactions chimiques, il est possible de décrire le bilan massique dans les deux phases par les équations suivantes :

$$\frac{dC_{i,\text{org}}}{dt} = (\alpha K_i + 1 - \alpha)^{-1} \left((\alpha \sum v_{ij} r_{\text{aq},j} + (1 - \alpha) \sum v_{ij} r_{\text{org},j}) + \alpha \frac{(C_{\text{feed},i} - K_i C_{i,\text{org}})}{\tau_{\text{aq}}} \right) \quad (85)$$

De la même façon, le bilan massique dans la phase aqueuse devient :

$$\frac{dC_{i,\text{aq}}}{dt} = \left(\alpha + \frac{1 - \alpha}{K_i} \right)^{-1} \left((\alpha \sum v_{ij} r_{\text{aq},j} + (1 - \alpha) \sum v_{ij} r_{\text{org},j}) + \alpha \frac{(C_{\text{feed},i} - C_{i,\text{aq}})}{\tau_{\text{aq}}} \right) \quad (86)$$

où K_i est le coefficient de distribution pour le composé i , ν_{ij} est le coefficient

stœchiométrique, $\alpha^{-1} = \frac{\tau}{\tau_{aq}}$, $\tau = \frac{V_T}{Q_{aq}}$ et $\tau_{aq} = \frac{V_{aq}}{Q_{aq}}$.

L'autre simplification introduite est que la solubilité des composés organiques en phase aqueuse est nulle ainsi que la solubilité des composés aqueux en phase organique. Alors les équations différentielles à résoudre deviennent :

$$\frac{dC_{FA,aq}}{dt} = \left(-r_{perh} + \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot r_{Ep} + \frac{(C_{feed,i} - C_{FA,aq})}{\tau_{aq}} \right) \quad (87)$$

$$\frac{dC_{W,aq}}{dt} = \left(r_{perh} + r_{decomp} - \frac{1-\alpha}{\alpha} r_{R,O} - \frac{C_{W,aq}}{\tau_{aq}} \right) \quad (88)$$

$$\frac{dC_{HP,aq}}{dt} = \left(-r_{perh} - \frac{C_{HP,aq}}{\tau_{aq}} \right) \quad (89)$$

$$\frac{dC_{PFA,aq}}{dt} = \left(r_{perh} - r_{decomp} - \frac{(1-\alpha)r_{Ep}}{\alpha} - \frac{C_{PFA,aq}}{\tau_{aq}} \right) \quad (90)$$

$$\frac{dC_{OA,org}}{dt} = -r_{Ep} \quad (91)$$

$$\frac{dC_{Ep,org}}{dt} = r_{Ep} - r_{RO} \quad (92)$$

$$\frac{dC_{Hy,org}}{dt} = r_{RO} \quad (93)$$

L'équation de bilan thermique est la suivante :

$$m_R \cdot \hat{C}_{PR} \cdot \frac{dT_R}{dt} = -(r_{perh} \cdot \Delta H_{Rperh} + r_{decomp} \cdot \Delta H_{Rdecomp}) \cdot V_{aq} - (r_{Ep} \cdot \Delta H_{REp} + r_{R,O} \cdot \Delta H_{RR,O}) \cdot V_{org} \\ + U \cdot A \cdot (T_j - T_R) - q_{loss \text{ due to evaporation}} + [HCOOH]_{feed} \cdot Q_{HCOOH} \cdot \bar{C}_{P,HCOOH} \cdot (T_j - T_R) \quad (94)$$

En résolvant les équations différentielles et celle du bilan thermique, il a été possible de déterminer les différentes constantes de vitesse ainsi que les constantes thermodynamiques, résumés dans le Tableau 31.

Tableau 31. Estimation des paramètres cinétiques à $T_{ave}=340$ K.

	Value	Reference
k_{perh} [$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$]	$1.42 \cdot 10^{-4}$	[1]
$E_{a,perh}$ [$J \cdot mol^{-1}$]	20000	[1]
k_{decomp} [s^{-1}]	$1.28 \cdot 10^{-3}$	[1]
$E_{a,decomp}$ [$J \cdot mol^{-1}$]	95100	[1]
$\Delta H_{R,perh}$ [$J \cdot mol^{-1}$]	-4840	[1]
$\Delta H_{R,decomp}$ [$J \cdot mol^{-1}$]	-217000	[1]
β [$J \cdot s^{-1} \cdot atm^{-1}$]	3.36	[1]
$k_{R,O}$ [$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$]	$0.90 \cdot 10^{-5}$	In this work
$E_{a,RO}$ [$J \cdot mol^{-1}$]	34000	In this work
$\Delta H_{RR,O}$ [$J \cdot mol^{-1}$]	-50000	In this work

	Estimated	Standard error	Standard error %
k_{Ep} [$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$]	0.014	0.002	12.7
$E_{a,Ep}$ [$J \cdot mol^{-1}$]	72700	7600	10.5
ΔH_{REp} [$J \cdot mol^{-1}$]	-116000	931	0.8

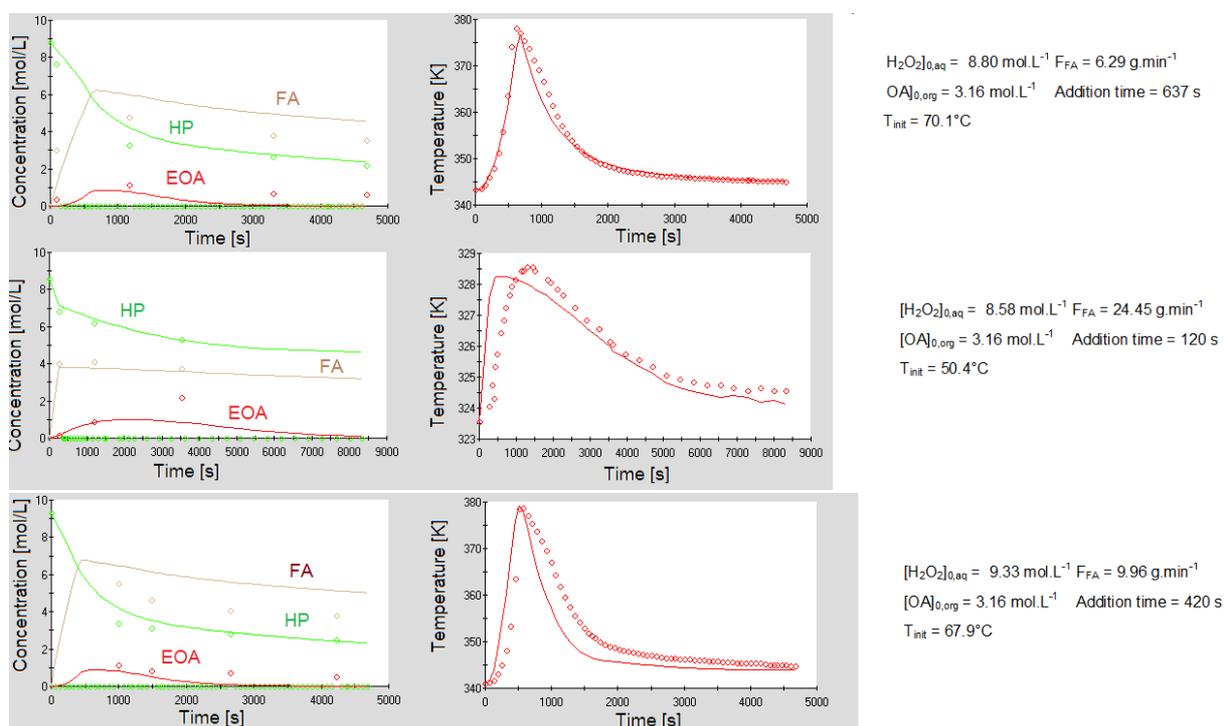


Figure 73. Comparaison entre le modèle cinétique et les points expérimentaux lors de l'époxydation de l'acide oléique par l'acide peroxyformique.

A.3 Etude cinétique de l'époxydation des huiles de coton.

Cet article est une partie des travaux de Junliu Zheng sur l'époxydation des huiles de coton par l'acide peroxyformique. Dans cet article, une étude plus avancée des mécanismes de formation et de décomposition de l'acide peroxformique a été incluse, une étude plus avancée des phénomènes thermiques tels que la mesure des Cp, et aussi le passage à un triglycéride.

Les résultats de la modélisation sont décrits ci-dessous :

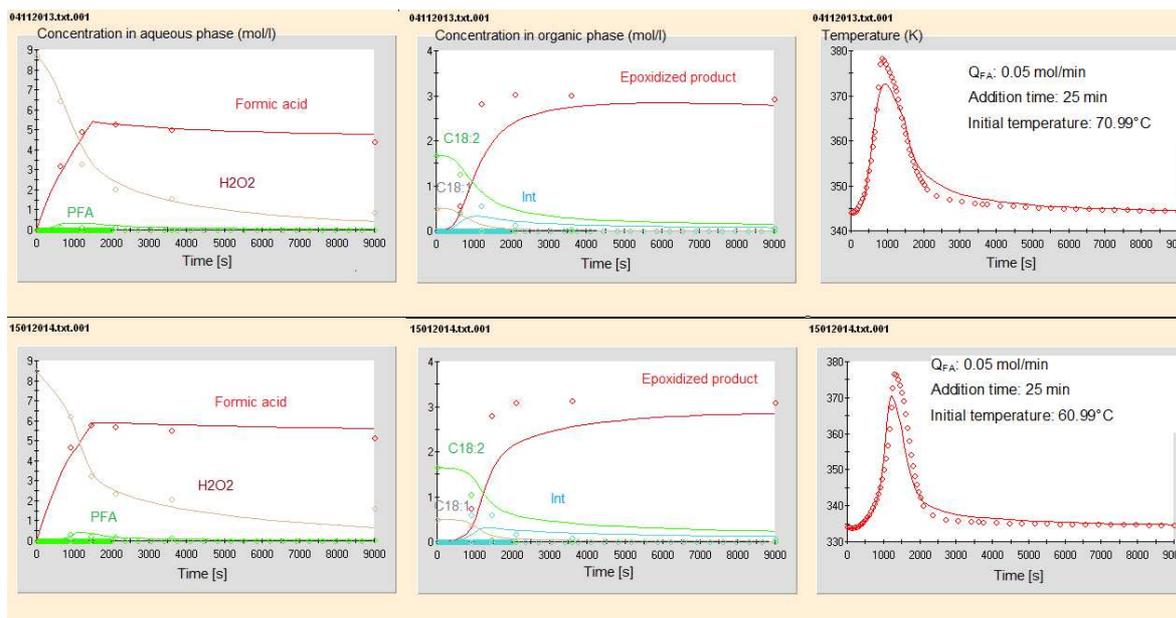


Figure 74. Comparaison entre le modèle cinétique et les points expérimentaux lors de l'époxydation de l'huile de coton par l'acide peroxyformique.

La modélisation de l'époxydation des huiles végétales par de l'acide peroxyformique est délicate à entreprendre par rapport aux méthodes d'analyses chimiques à mettre en place et à l'analyse thermique. En supposant que les équilibres entre phases sont rapides, il est possible de pouvoir décrire ces systèmes. Nous avons constaté qu'il y avait une différence entre la cinétique d'époxydation et d'ouverture de cycle oxirane entre les huiles végétales et les acides gras libres. Comme le montre la Figure 74, l'oxirane est plus stable lors de l'époxydation de l'huile de coton que lors de l'époxydation de l'acide oléique.

Ce projet de recherche sur l'époxydation des huiles végétales m'a permis de travailler sur différents aspects et avec différentes personnes. De plus, il m'a permis de faire une transition entre mes recherches en Finlande et celle en France.

3.4.2 Thèse de Chao Gu

La thèse de Chao Gu est en co-direction entre le LSPC (INSA-Université de Rouen) et le LMAH (Université du Havre). Les directeurs de thèse sont les Professeurs Adnan Yassine, directeur du Laboratoire de Mathématiques Appliquées du Havre (LMAH), et Lionel Estel (LSPC).

Cette thèse se déroule dans le cadre de la chaire d'enseignement et de recherche Captage, Transport et stockage du CO₂ dont le titulaire est Denis Clodic. La chaire se donne pour mission de favoriser l'émergence de technologies efficaces de limitation des émissions de CO₂ par le développement des connaissances sur le CSC. Cette mission couvre des activités multiples de R&D des entreprises membres, des collectivités locales et des instituts de recherche. Les grands axes de recherche portent sur l'ensemble des maillons de la chaîne : captage, transport et stockage ainsi que sur leurs impacts environnementaux, économiques, industriels et sociaux.

La thèse de Chao Gu porte sur la modélisation et l'optimisation des échanges de flux matière/énergie dans un parc éco-industriel. Mon apport consiste à développer des modèles de simulation et des évaluations économiques de procédés valorisant le CO₂. Cette thèse repose sur le concept de développement durable.

D'après le rapport Brundtland des nations unies, le développement durable ou soutenable est : « Le développement durable est un développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs. Deux concepts sont inhérents à cette notion : le concept de « besoins », et plus particulièrement des besoins essentiels des plus démunis, à qui il convient d'accorder la plus grande priorité, et l'idée des limitations que l'état de nos techniques et de notre organisation sociale impose sur la capacité de l'environnement à répondre aux besoins actuels et à venir. »

L'écologie industrielle est une notion et une pratique récente du management environnemental visant à limiter les impacts de l'industrie sur l'environnement. Basée sur l'analyse des flux de matière et d'énergie, l'écologie industrielle cherche à avoir une approche globale du système industriel en le représentant comme un écosystème et à le rendre compatible avec les écosystèmes naturels. [Publication IV].

Le but de la thèse de Chao Gu est de travailler sur la modélisation et optimisation d'échange des flux dans un parc éco-industriel comme celui de Kalundborg (Danemark).

Un modèle mathématique d'optimisation des flux est en cours de développement pour l'appliquer au parc industriel du Havre. Afin de pouvoir valider ses travaux, j'ai étudié deux modèles de valorisation du CO₂. En 2013, j'ai encadré les travaux d'Aurélien Blais sur la synthèse du diméthyl éther à partir du CO₂ et plus particulièrement l'évaluation économique. Ce travail nous a montré que la cinétique de synthèse du méthanol [55] à partir du CO₂ et H₂ n'est pas clairement définie. Une simulation de procédé a pu être construite en se basant sur les travaux de Luyben [56] (Figure 75).

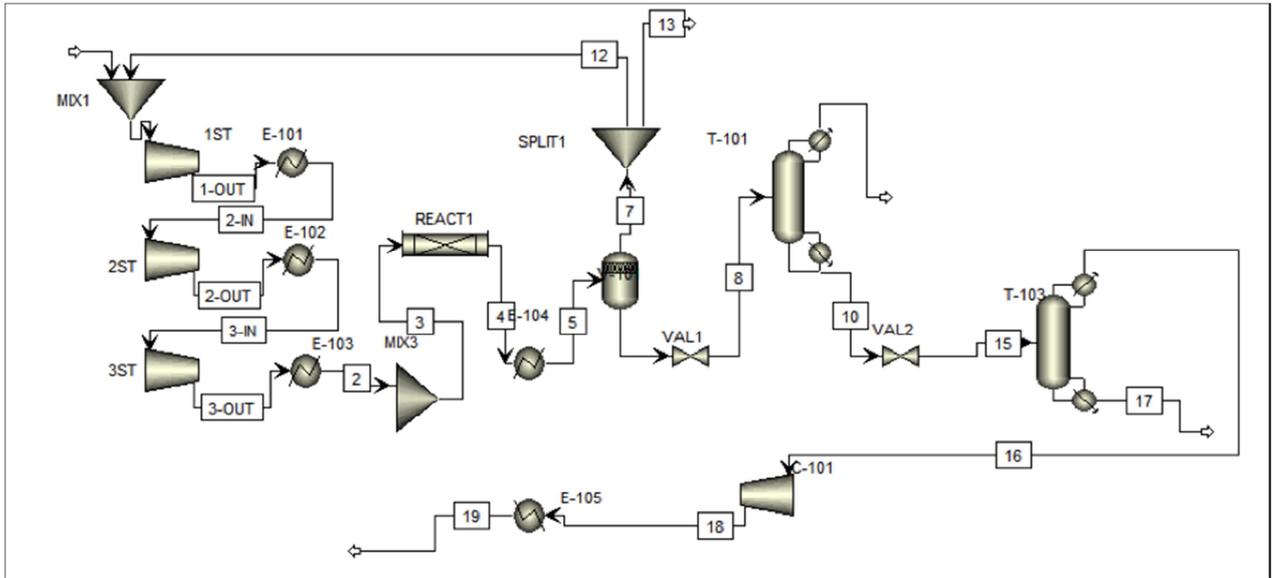


Figure 75. Schéma du procédé de DME

La deuxième partie est la simulation et l'évaluation économique des procédés d'époxydation et de carbonatation. Ce travail est très intéressant car il nous a fait travailler en synergie avec Junliu Zheng et le projet d'étude de Daphnée Travers et d'Aurélien Nicolas. Une simulation a pu se faire ainsi qu'une évaluation économique des procédés. Les résultats de la simulation de procédé ainsi que l'évaluation économique sont en cours de traitement.

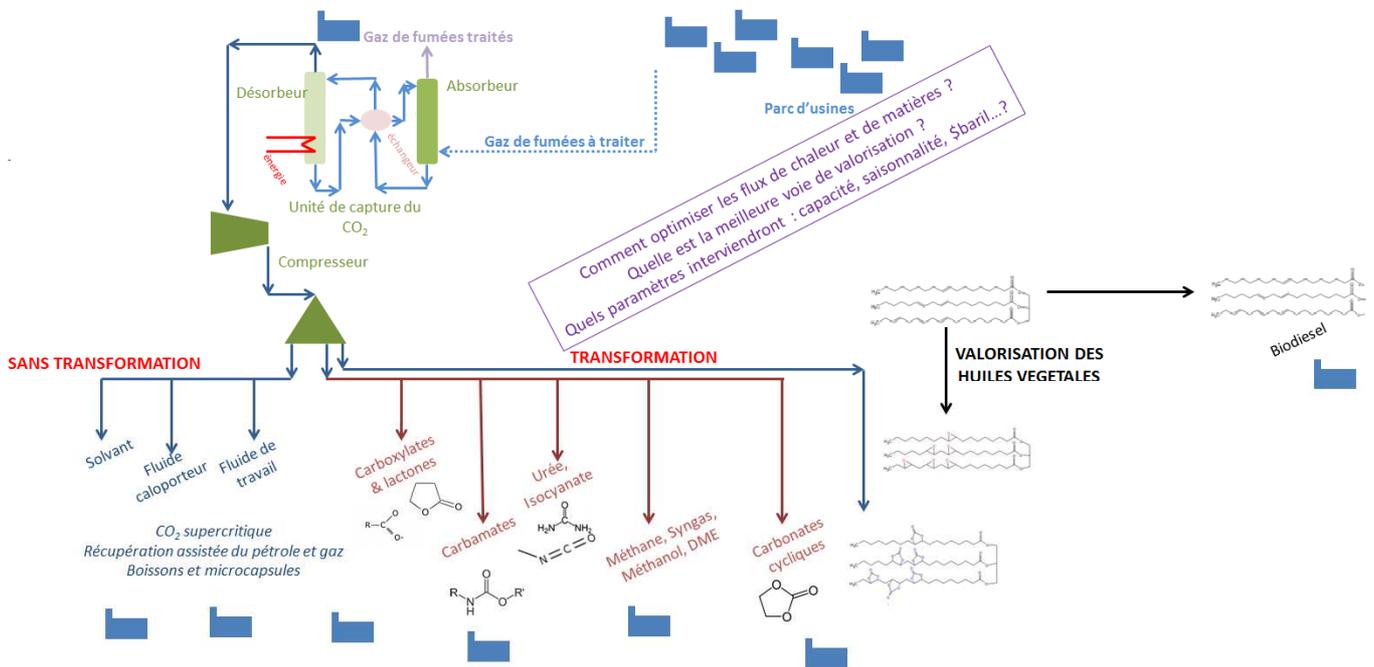


Figure 76. Voie de valorisation du CO₂.

Le co-encadrement de Chao Gu m'a permis d'être plus ouvert sur d'autres domaines tels que l'écologie industrielle. Cette thèse m'a aussi montré qu'il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance des modèles cinétiques et thermodynamiques afin de pouvoir effectuer une optimisation des flux de matières et de chaleur sur un site industriel. Une réflexion est en cours avec Chao Gu pour pouvoir déterminer le traitement mathématique à appliquer à un site industriel pour savoir quels sont les voies de valorisation du CO₂ à privilégier (Figure 76).

3.4.3 Valorisation de l'acide lévulinique

Ce projet a reçu le financement du Grand Réseau de Recherche Végétal, Agronomie et Transformation des Agro-ressources (GRR VATA). Il s'inscrit dans la thématique de valorisation de la biomasse développée au LSPC. Il existe sur le marché des polymères biosourcés le polyacide lactique, plus connue sous le terme de PLA. Le PLA est un thermoplastique semi-cristallin présentant des propriétés similaires au PET. Cependant, l'inconvénient majeur du PLA est sa fragilité mécanique. Pour remédier à ce problème, il faut envisager des PLA de nouvelles générations en incorporant des molécules particulières dans sa formulation. Parmi ces molécules, l' α -méthylène γ -valérolactone (MVL) est un candidat potentiel. L'intérêt de cette molécule est dû à sa similitude structurale avec le méthyle méthacrylate. L'incorporation de la fonction lactone dans la chaîne confère au polymère une plus haute stabilité thermique. Cette molécule est susceptible d'être miscible au PLA et de s'intercaler entre les chaînes influençant la cristallinité du système. Les Figures 77 et 78 montrent la voie de synthèse de cette molécule à partir de l'acide lévulinique.

L'objectif du projet est de développer des procédés sous CO_2 supercritique permettant de réaliser la conversion de l'acide lévulinique dans des conditions avantageuses par rapport aux procédés conventionnels utilisant des solvants organiques. L'utilisation du CO_2 supercritique a été appliquée à la transformation de l'AL en γ -valérolactone (GVL) puis en α -méthylène γ -valérolactone (MVL). L'optimisation et la validation de ce procédé permettra d'étendre son application à d'autres réactions de valorisation de la biomasse. Ce nouveau procédé devra également répondre aux exigences suivantes qui répondent aux critères des principes de la chimie verte :

- Réduction du nombre des étapes réactionnelles : gain énergétique et de coût ;
- Amélioration des rendements : minimisation de la quantité de produits secondaires à retraiter par le choix de catalyseurs adéquats ;
- Eviter l'usage de solvants organiques : réduction de l'impact environnemental.

La transformation de l'AL en GVL se fait en passant par deux étapes réactionnelles une déshydratation et une hydrogénation. Un solvant, le dioxane, est généralement utilisé ce qui implique d'envisager une étape de séparation. La réalisation de cette transformation dans un milieu de CO_2 supercritique permet d'éviter l'utilisation d'un solvant organique et de combiner les étapes de réaction et de séparation en une seule.

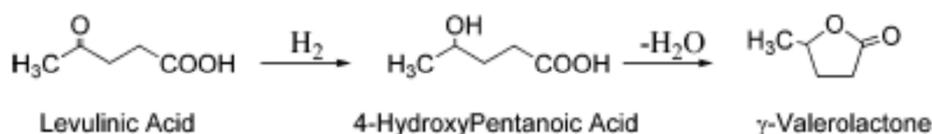


Figure 77. Transformation de l'acide lévulinique (AL) en γ -valérolactone (GVL)

La transformation du GVL en MVL se fait par condensation avec le formaldéhyde en présence d'un catalyseur solide basique. Les catalyseurs basiques sont préparés à partir d'alcalins et de sels d'alcalino-terreux supportés sur silice et calcinés à 673 K avant utilisation. Le catalyseur à base de baryum a montré la meilleure sélectivité (95%) avec une conversion de γ -valérolactone de 70%. Cependant, ce processus souffre de la désactivation rapide du catalyseur. D'autres travaux ont tenté de réaliser cette réaction en milieu supercritique et ont obtenu des résultats encourageants.

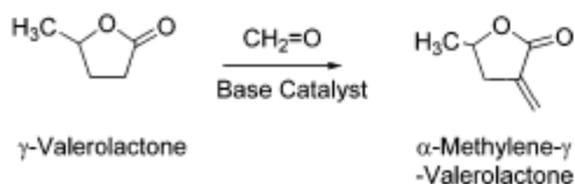


Figure 78. Transformation du γ -valérolactone (GVL) en α -méthylène γ -valérolactone (MVL)

Pour des raisons de temps, nous nous sommes intéressés qu'à la première partie du projet à savoir la transformation de l'acide lévulinique en GVL sous haute pression en CO_2 . Durant ce projet, j'ai pu encadrer le stage ingénieur de Tamara Alexa Zamar Herrero et de l'ATER Dr. Botao Huang. Tamara Zamar Herrero a mis en place le système expérimental et développer les méthodes d'analyse. Le Dr Botao Huang a pu effectuer des expériences cinétiques pour comprendre l'effet du CO_2 sur la cinétique de réaction d'hydrogénation. Les résultats de ces travaux ont donné lieu à une présentation affiche à ECCE [Conférence XXI] et à une autre à SFGP [Conférences XV]. Un article est en soumission et ce travail a été effectué en collaboration avec le Prof. Jyri-Pekka Mikkola (Umeå university).

La synthèse du GVL par hydrogénation de l'acide lévulinique sur un catalyseur hétérogène (Ru/C) a été étudiée. Différentes conditions opératoires ont été étudiées comme la température (90-180°C), la vitesse d'agitation (500-1200 rpm), la charge de catalyseurs (0,1-2,0 gram), la pression d'hydrogène (0,4-2,8 MPa) et la concentration initiale en acide lévulinique (0,5-2 M). L'influence de la pression partielle en CO_2 sur la vitesse d'hydrogénation et la conversion de GVL a été étudiée. Les essais d'hydrogénation de l'acide lévulinique sous haute pression en CO_2 et N_2 ont été effectués en réacteur fermé à 150°C et comparé aux expériences effectuées sans co-gaz. Il a été observé que la présence de CO_2 en co-gaz avait un effet négatif sur conversion maximale en acide lévulinique et sur la vitesse d'hydrogénation (Figure 79). Au temps de la rédaction de ce manuscrit, un article est en cours de révision dans *International Journal of chemical Reactor Engineering*.

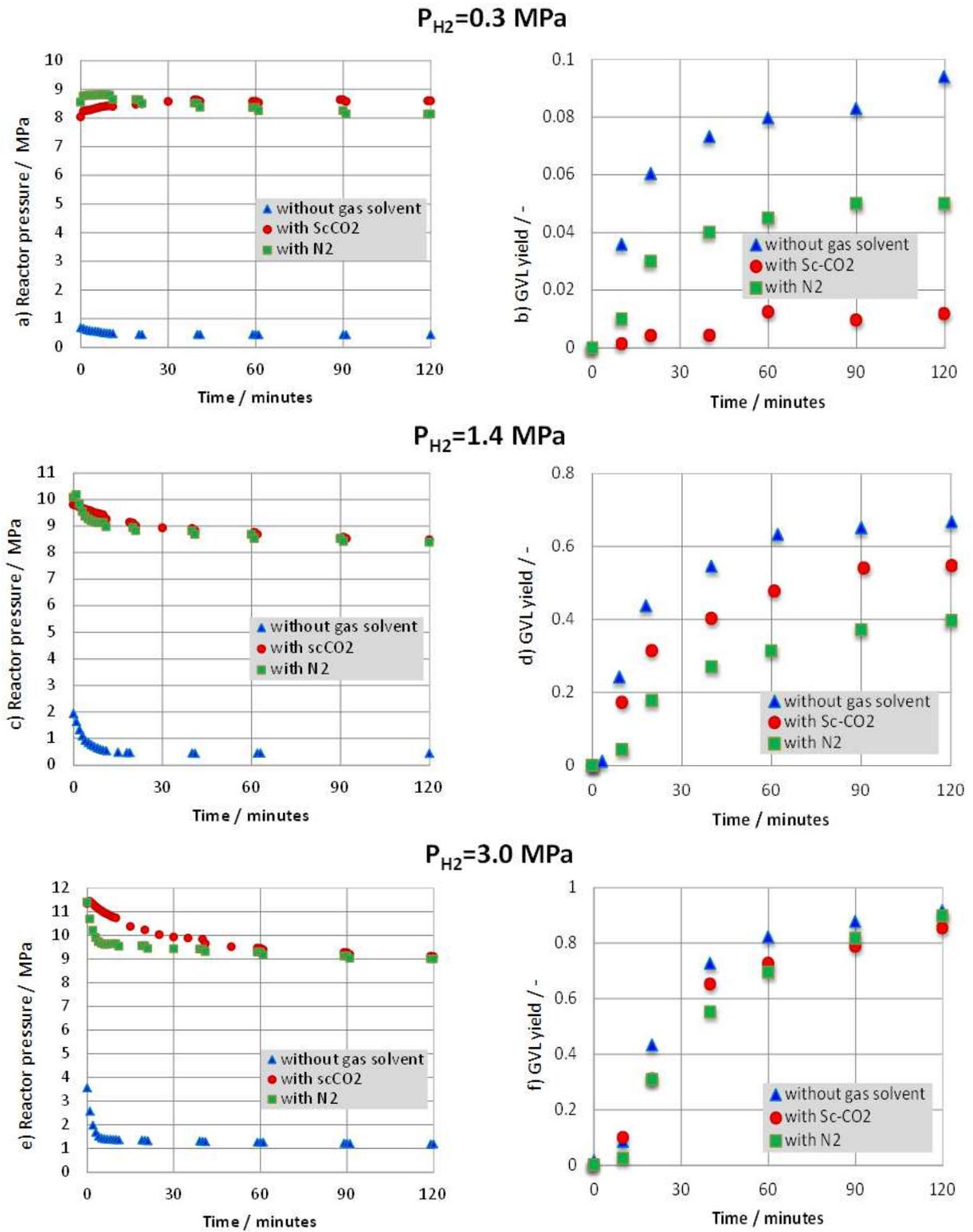


Figure 79. Influence du CO₂ et N₂ sur la pression totale et sur le rendement en GVL.

3.5 Conclusions

Durant ces années, j'ai pu aborder différents aspects de l'intensification des procédés. Durant ma thèse, j'ai pu aborder le passage de catalyseurs homogènes à hétérogènes et le passage de réacteur fermé à continu.

Lors de mon arrivée au LSPC, j'ai pu étudier l'intensification du chauffage en utilisant les irradiations microondes et aussi inclure les critères de sécurité qui sont essentielles. Afin de mieux aborder les phénomènes d'intensification, un travail de modélisation cinétique a été nécessaire. Le schéma ci-dessous est un résumé de toutes mes activités de recherche.

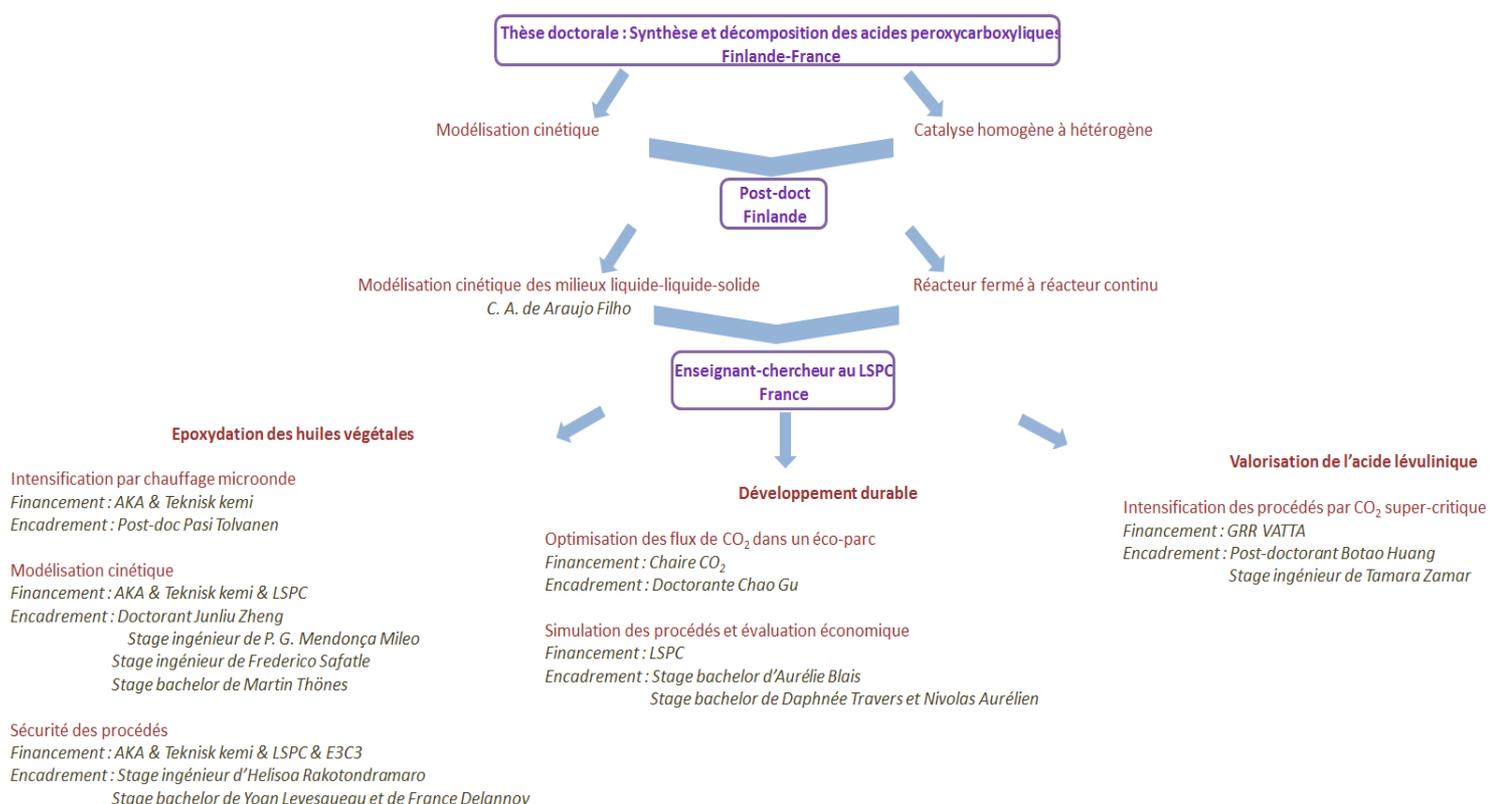


Schéma de synthèse de mes activités de recherches

Chapitre 4. Projet de recherche

Mon projet de recherche est dans la continuité de la thématique de valorisation de la biomasse et du CO₂. Je souhaite acquérir et inclure les notions de quantité de mouvement, d'analyse optique et de conception de procédés simulation dans mon projet. Afin de donner de la clarté à cette partie, elle sera divisée en 4 parties qui sont :

- Epoxydation des huiles végétales,
- Carbonatation des huiles végétales,
- Méthode optique pour l'étude du captage du CO₂,
- Projets lointains.

Les trois premiers points de mon projet de recherche devraient se dérouler sur les 5 prochaines années. La dernière partie concerne des projets qui sont en cours de prospection.

4.1 Epoxydation des huiles végétales

J'ai travaillé sur cette thématique pendant 4 années durant lesquelles j'ai étudié les aspects intensification des procédés, sécurité et modélisation cinétique. Si nous incluons ce procédé dans un parc industriel pour la valorisation de la biomasse (illustré par la Figure 50), nous nous apercevons qu'il est primordial d'améliorer certains aspects de la modélisation.

Etude de la synthèse et de la décomposition de l'acide peroxyformique

J'ai commencé ce travail avec Martin Thönes, un modèle cinétique incluant le bilan thermique a été effectué. Durant l'évaluation de la sécurité thermique effectuée par Helisoa Rakodontramaro, nous nous sommes aperçus que nous devons améliorer ce modèle en incluant la dissociation de l'acide formique, la seconde décomposition de l'acide peroxyformique et effectuer des expériences à plus haute température. Chacun de ces modèles a fonctionné sur leur domaine d'étude, cependant si nous voulons effectuer une véritable évaluation de sécurité, il serait intéressant de travailler sur l'analyse en ligne des produits de décomposition de l'acide peroxyformique comme effectué par les travaux du Dr. Niko Musakka *et al.* [8, 10, XIV, XVII]. Il suffirait de modifier notre installation en incluant un spectromètre de masse, ainsi nous pourrions obtenir de meilleurs résultats sur la cinétique des réactions de décomposition. Le nouveau modèle complet pourrait être testé sur des expériences effectuées en A.R.C qui nous indiquerait l'augmentation de pression et une estimation sur les paramètres de transfert de matière liquide-gaz. Un autre point à prendre en compte durant cette réaction est la variation de masse de notre milieu réactionnel et la variation de densité.

Même si la réaction de perhydrolyse de l'acide formique est effectuée *in-situ* due à la grande réactivité de ce composé. Il est important de connaître parfaitement ses cinétiques et ses paramètres thermiques et physiques.

Réactions d'époxydations

J'ai étudié cette réaction sur les aspects intensification des procédés, modélisation cinétique en incluant la partie thermique et sur la partie sécurité thermique. Je souhaiterais continuer l'étude de cette réaction en abordant l'aspect simulation des procédés (évaluation économique et intégration énergétique) et le passage à un système continu.

Afin de simplifier notre modèle cinétique, nous avons supposé que la cinétique de transfert de phase est plus rapide que les réactions chimiques. De plus, nous avons aussi supposés que les composés organiques ont une solubilité négligeable dans la phase aqueuse. Le modèle aurait pu être écrit comme celui développé pour la synthèse de l'acide peroxyvalérique [VI], à savoir l'introduction de termes de transfert de matière prenant en compte les coefficients de transfert des produits des phases organiques vers les phases aqueuses et vice-versa, la taille des gouttes en utilisant le nombre d_{32} , etc. Cependant, le lecteur doit garder en tête que ces termes sont obtenus à partir de corrélations, quelle est leur exactitude dans notre système ?

A travers la rédaction d'un projet de recherche ANR JCJC, nous souhaitons apporter une réponse à cette problématique. L'étude des coefficients de transfert de matière pourra s'effectuer en utilisant une cellule de type Lewis comme celle développée au laboratoire LSPC par le Dr. Maxime Wang dans le cadre d'un projet FEDER (Directeur de thèse Lionel Estel et encadrant Dr. Alain Ledoux). La distribution de la taille des gouttes sera étudiée en utilisant une caméra CCD et les différents paramètres physiques tels que la viscosité, densité et tension de surface interfaciale seront mesurées au laboratoire. Dans un premier temps, nous essaierons de voir si nos données expérimentales peuvent être décrites par les relations développées par Calderbank et Moo-Young pour la phase organique continue [48] et le modèle de la goutte rigide développé par Treybal [53].

Les études effectuées par Campanella *et al.* [66] ont montré que la viscosité des huiles végétales dépendait du nombre de double liaison, nombre d'époxyde et du nombre de diols. Par exemple, Campanella *et al.* [66] ont montré que la viscosité de l'huile de tournesol à hauteur teneur en acide oléique est de 0,02 Pa.s à 50°C, que son équivalent époxydée est de 0,1 Pa.s et que celle acétylée est de 1 Pa.s. De plus, ils ont montré que les formes époxydées et ouvertes des huiles végétales suivent le comportement d'un fluide non-newtonien (solution thixotrope). Je suis en train de collaborer avec les Dr. Abdellah Hadjadj (INSA de Rouen CORIA) et Jorge Peixinho (CNRS LOMC-Université du Havre) pour intégrer l'évolution de la viscosité et la distribution des gouttes dans un réacteur semi-fermé sur notre modèle. J'ai fait une demande d'accueil en délégation CNRS afin d'avoir une sensibilité sur l'utilisation de logiciel de CFD.

En collaboration avec la Finlande, un travail sur l'époxydation des huiles végétales est effectué sous irradiation microonde par réacteur à recyclage. Dans l'article [I], j'ai émis l'hypothèse que l'amélioration de la cinétique sous chauffage microonde était liée à l'interaction transfert thermique et mélange. En effet, j'ai observé avec le même montage expérimental qu'en chauffage conventionnel la cinétique de conversion de l'acide oléique était la même entre 400 et 650 rpm alors que sous irradiation microonde elle augmentait de manière significative. En augmentant la vitesse d'agitation, la puissance délivrée au milieu réactionnel augmente. La dissipation de l'énergie pourrait être plus efficace sous irradiation microonde et pourrait améliorer la turbulence, nombre de Reynolds est fortement diminué dû à l'augmentation de la viscosité. Afin de pouvoir démontrer cette théorie, les calculs CFD pourraient être utiles. En complément, une caméra CCD serait placée en aval de la cavité pour pouvoir mesurer la distribution de la taille des gouttes ainsi qu'un moteur d'agitation pouvant produire une émulsion sera utilisée.

Lors de la modélisation de l'huile de coton par l'acide peroxyformique effectuée par Junliu Zheng. Nous nous sommes aperçus que le mécanisme d'ouverture du cycle oxirane n'était pas clair. En reprenant les travaux de Campanella *et al.* sur l'époxydation et ouverture du cycle oxirane sur l'huile de soja, il semble y avoir des dissonances sur les agents nucléophiles. D'après l'un des derniers articles de ce groupe sur ce sujet [69], l'ouverture du cycle oxirane serait due aux acides formique et peroxyformique. Nous avons pu observer que la cinétique d'ouverture du cycle uniquement par la molécule d'eau est très lente. Afin de clarifier cette partie, l'étude de l'ouverture du cycle oxirane sera entreprise ainsi que les enthalpies de réactions associées aux différents mécanismes possibles d'ouverture.

Le problème du choix du modèle thermodynamique doit être abordé. Comme il s'agit d'un système liquide-liquide-gaz avec une forte non-idéalité dans la phase aqueuse, plusieurs modèles thermodynamiques peuvent être utilisés comme NRTL, UNIQUAC ou Wilson. A partir des données physiques (solubilité, viscosité) et thermiques (enthalpies de réactions), nous déterminerons la valeur des paramètres binaires à partir de l'un de ces modèles. De plus, de par la complexité et diversité des triglycérides et acides gras libres présents, il nous semble important d'utiliser un pseudo-composé représentatif de l'ensemble des molécules. Ce travail se fera sous Aspen.

Lorsque les cinétiques, modèles thermodynamiques et les problèmes liés à la mécanique des fluides seront « résolus » alors l'étape de passage au réacteur continu pourra se faire. Le problème du mélange est crucial pour ce genre de réaction. Une des premières idées serait d'utiliser une cascade de réacteurs parfaitement agités continus. C'est avec ce type de réacteurs que les premières simulations de procédés auront lieu ainsi que l'évaluation économique du procédé.

L'une des dernières parties que je souhaite aborder sur ce travail est la sécurité thermique. C'est l'une des plus délicates car elle fait partie des prises de décision comme l'évaluation économique. Nous avons effectué les premières études avec les étudiants Yoan Levesqueau et France Delannoy, et j'étais aussi novice dans ce domaine qu'eux. Lorsque j'ai lu le livre très complet de Francis Stoessel sur la sécurité thermique [64], j'ai réalisé que les connaissances de bases en génie de la réaction chimique, génie des réacteurs, thermodynamiques, transfert thermique devaient être acquises. De plus, les réactions multiples exothermiques en milieu liquide-liquide sont peu abordées. Si nous revenons à la définition du risque qui est le produit de la probabilité fois la sévérité et si nous attribuons à la probabilité la cinétique de réaction et à la sévérité l'élévation de température adiabatique alors le problème d'évaluation thermique commence à être cadré.

Les expériences effectuées en DSC ont permis de conclure sur les mécanismes mises en jeu ainsi que sur l'élévation de température adiabatique totale en présence d'excès de peroxyde d'hydrogène. Les expériences effectuées en ARC ont permis de mesurer les temps lorsque la vitesse sera maximum. Ces deux types d'expériences reflètent bien les concepts de probabilité et de sévérité. Cependant, je pense que des efforts complémentaires doivent être effectués sur le réacteur ARC. Le premier problème provient du fait que celui dont nous disposons ne soit pas sous agitation et cela risque d'augmenter artificiellement le TMR_{ad} . Le second point provient du fait que je n'ai pas encore effectué la modélisation cinétique de ce réacteur ce qui permettrait de mieux calculer le terme de probabilité. Un projet en commun est en cours de réalisation avec l'équipe du Dr. Enersto Salzano et Vincenzo Russo (Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Naples, Italie) sur la modélisation de la synthèse des huiles végétales époxydées en condition adiabatique.

La Figure 80 est une représentation graphique des travaux concernant cette partie.

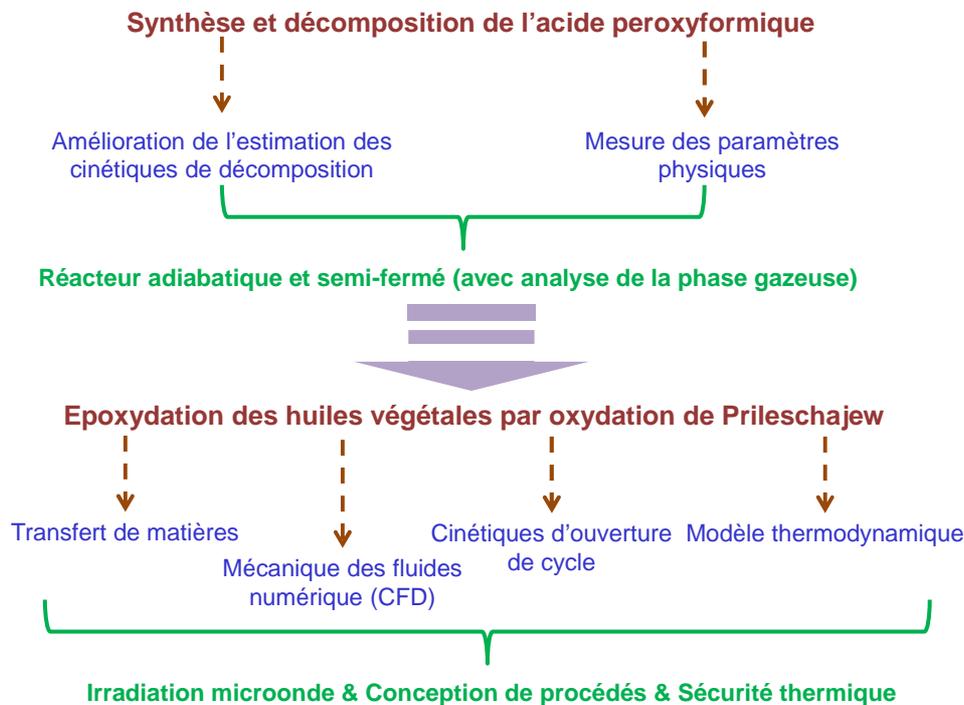


Figure 80. Représentation graphique des travaux futurs sur l'époxydation.

4.2 Carbonatation des huiles végétales

La valorisation des huiles végétales en huiles végétales époxydées permet de répondre à la thématique de valorisation de la biomasse et du CO₂ (Figure 81). L'huile végétale carbonatée est un monomère à forte valeur ajoutée.

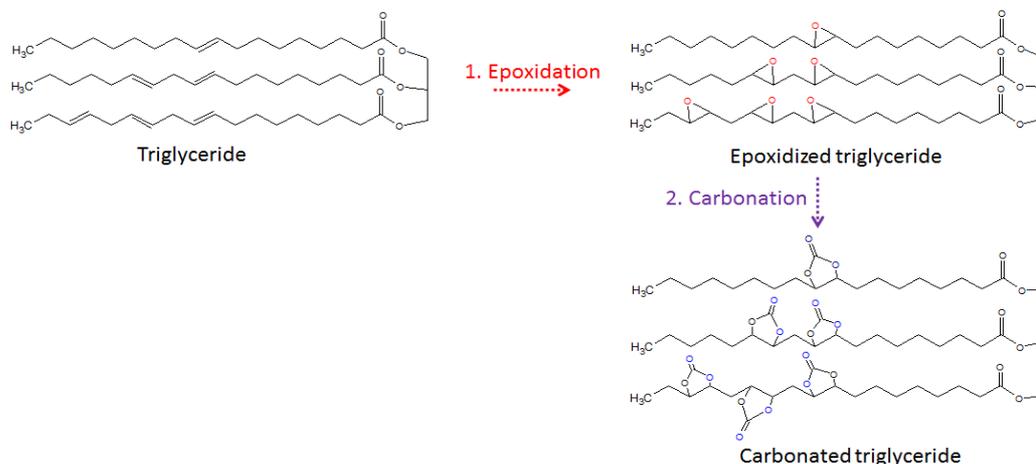


Figure 81. Carbonatation des huiles végétales époxydées.

Ces travaux de recherche font partie de la dernière partie de la thèse doctorale de Junliu Zheng. Afin de pouvoir continuer cette thématique de recherche, une demande de bourse doctorale a été déposée auprès du « *China Scholarship Council* ». Une demande de subvention a été déposée auprès du CNRS dans les projets DEFI.

Monsieur Zheng étudie la synthèse des huiles végétales carbonatées à partir de sa forme époxydée et du CO₂. Le catalyseur utilisé est un catalyseur homogène. Il est en train d'analyser les produits de cette réaction afin de s'assurer qu'aucune autre sous-réaction n'est présente. Il effectuera des mesures physiques sur ces huiles et essaiera de trouver le modèle thermodynamique pouvant décrire ces équilibres gaz-liquides.

La fin de son travail est le développement d'un modèle cinétique prenant en compte le transfert de matière de la phase gaz vers la phase liquide lors de la réaction de carbonatation.

Comme pour les réactions d'époxydation, il est nécessaire d'effectuer une étude de sécurité. Les outils calorimétriques tels que l'ARC, la DSC ainsi que le C80 seront utilisés pour déterminer les TMR_{ad}, les MTSR et T_{D24} en fonction de la pression en CO₂ et de la quantité de catalyseurs. L'un des risques de cette réaction serait le début d'une polymérisation.

Le second doctorant qui sera affecté à cette thèse devra tester différents catalyseurs hétérogène permettant d'avoir des résultats similaires aux catalyseurs homogènes et élaborer un modèle cinétique incluant le transfert de matières. Suivant le profil du candidat, une étude de numérisation CFD sera entreprise pour mieux aborder les problèmes de transfert de matières.

Une fois que le modèle thermodynamique, cinétique et les aspects de mécanique des fluides auront été abordés une conception des procédés sera possible en prenant en compte l'intégration énergétique et évaluation économique. Cette conception de procédé englobera l'étape d'époxydation.

4.3 Méthode optique pour le captage du CO₂.

Ce projet de recherche est lié à la thèse de Madame Chiewudomrat (directeur de thèse Prof. L. Estel et co-directeur G. Gréhan) sur l'étude de l'absorption du CO₂.

Lors de la thèse de Maria Ouboukhlik (2011-2014) (directeur de thèse Prof. L. Estel et co-directeur G. Gréhan), la mesure de l'évolution de sprays réactifs par réfractométrie d'arc-en-ciel (GRT) a été mise au point. La sensibilité de la méthode donne accès à l'évolution de l'indice de réfraction d'une goutte de monoéthanolamine (MEA) interagissant avec une atmosphère chargée en dioxyde de carbone. Ces résultats ont permis de valider des modèles donnant l'évolution de la température et de la composition de la goutte, par la même occasion les différents coefficients de transfert de matière ont pu être déterminés.

L'objectif de cette nouvelle thèse sera une modélisation qui intégrera la compréhension des phénomènes internes à la goutte et la détermination des coefficients de diffusion des espèces. Le travail sera pluridisciplinaire, car en dehors des aspects chimiques et génie des procédés, il faudra des méthodes optiques délicates à mettre en œuvre et qui nécessitent des codes de calcul développés par le CORIA.

4.4 Projets lointains

La liste des projets cités précédemment devraient s'effectuer sur les 5 prochaines années. Il est difficile de se projeter à long terme et je suis conscient que je dois acquérir encore plusieurs compétences et sensibilités scientifiques. Pour être honnête, je ne sais pas si le travail qu'on effectuera sur la CFD m'apportera des réponses ou au contraire m'en fera poser plus. Je dois aussi améliorer mes connaissances et compétences en modèle thermodynamique tant sur le plan théorique qu'expérimentale. Le but de m'intéresser à ces deux aspects n'est pas de créer des modèles de CFD ou des modèles thermodynamiques mais de mieux comprendre ce qui se passe dans le cas des solutions visqueuses, des mélanges gaz liquide et liquide-liquide.

Je souhaite continuer mes recherches sur le génie de la réaction chimique et des réacteurs afin de mieux appréhender les problèmes de passage de réacteurs fermés à continu et l'utilisation de catalyseurs hétérogènes. Mon but est de maîtriser le couplage bilan thermique & massique & quantité de mouvements.

Les autres aspects que je souhaite aborder sont l'intensification des procédés avec l'étude des réactions sous irradiation microonde et sous CO₂ supercritique. Je souhaiterais reprendre le projet de valorisation de l'acide lévulinique et de pouvoir établir un modèle mathématique générale en condition supercritique.

Je suis en train de réfléchir sur un projet européen « *European Joint Degree* » en collaboration avec les universités d'Umeå et d'Åbo. Ce projet porterait sur le génie des procédés appliqués à la valorisation de la biomasse. Ce projet permettrait de créer une « école doctorale de 4 ans » entre les différents partenaires européens. Chacun des équipes auraient sa spécialité : synthèse de catalyseurs verts, modélisation cinétique et thermodynamique, procédés de séparation, intensification des procédés et sécurité des procédés.

Chapitre 5. Activités d'enseignements et responsabilités

Deux établissements tiennent une grande place dans mes activités d'enseignements et de recherches. Il s'agit de l'INSA de Rouen et d'Åbo akademi.

L'INSA de Rouen fut créée en 1985 faisant suite à l'Institut national supérieur de chimie industrielle de Rouen – INSCIR (créée en 1959) lui-même issue de l'institut chimique de Rouen fondé en 1917. Les travaux du docteur Anne Bidois-Delalande ont permis aux nouvelles générations de connaître l'histoire de l'école. L'école comporte une préparation intégrée et 7 départements d'enseignements. La durée de cycle d'un département est de 3 ans. J'interviens dans les départements MRIE (Maîtrise des Risques Industriels et Impacts sur l'Environnement) et CFI (Chimie Fine et Ingénierie). Dans ces deux départements, les étudiants peuvent se spécialiser en génie des procédés lors des dernières années.

Åbo Akademi (formellement Åbo Akademi, *Finlands svenska universitet*, Université suédophone de Finlande) est une université finlandaise de langue suédoise, située dans la ville de Turku (appelée Åbo en suédois). Fondée en 1918, c'est la seconde université de Finlande après celle d'Helsinki, ainsi que la seule université suédophone en dehors de Suède ayant plus d'une faculté. J'interviens surtout dans les cours dispensés par le laboratoire *Teknisk Kemi och Reaktion teknisk* dirigé par le Professeur Tapio Salmi.

2.1 Cours dispensés à l'INSA de Rouen.

Afin de gagner en clarté, je n'ai présenté que les cours faisant appel à des notions de génie des procédés.

2.1.1 Cours de transfert de matière en MRIE 3.

Le cours de transfert de matière est le premier que j'ai dû effectuer au département MRIE. Bien qu'il ne s'agisse pas d'un public de génie des procédés, ce cours est indispensable pour les aspects fondamentaux de la dispersion atmosphérique et des polluants.

Pour faire ce cours, je me suis appuyé sur le livre du Professeur Michel Roustand et du Professeur Kaichi Asano. Ce cours reprend les aspects fondamentaux du transfert de matière, la diffusion moléculaire, la diffusion avec convection et les analogies avec le transfert thermique et quantités de mouvements. La difficulté de ce cours vient du fait qu'il faille séparer les concepts de diffusion simple de celle avec convection.

Ce cours était assuré par le Docteur Corine Lacour qui l'enseigne aussi au département CFI. Elle a eu l'amabilité de me laisser le cours en MRIE et de donner aussi tous ces supports de cours. Après avoir enseigné ce cours pendant 2 ans, je l'ai laissé au Docteur Daniella Vuluga-Legros.

2.1.2 Evaluation économique des procédés en CFI 4.

Le cours d'évaluation économique des procédés est situé au second semestre de la quatrième année de CFI, à savoir avant que les étudiants de CFI fassent leur choix entre les options génie des procédés, matériaux ou chimie fine. Le premier objectif est de montrer aux étudiants la méthodologie classique pour déterminer le coût du capital d'investissement et le coût opératoire d'un procédé chimique. Dans ce cours, j'insiste sur le fait que les premières estimations du capital amortissable sont à 50 % d'erreur.

En ce qui concerne les supports bibliographiques j'ai utilisé le livre d'Alain Chauvel « Manuel d'évaluation économique des procédés (Edition Technip) mais aussi sur les livres anglo-saxons :

- Plant Design and Economics for Chemical Engineers de Max Peters, Klaus Timmerhaus et Ronald West aux éditions McGraw-Hill Education,
- Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Design de Warren D. Seider, J. D. Seader et Soemantri Widagdo aux éditions John Wiley & Sons,
- Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes de Richard Turton, Richard C. Bailie, Wallace B. Whiting, Joseph A. Shaeiwitz aux éditions pearson,
- Chemical Engineering Design, Second Edition: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design de Gavin Towler et R K Sinnott aux éditions Butterworth-Heinemann.

Ces ouvrages représentent une source d'inspiration notamment sur la partie pédagogie mais aussi sur les différences entre les systèmes français et nord-américain.

La première chose qui est abordée ce sont les BFD (*Block Flow Diagram*), PFD (*Process Flow Diagram*) et PID (*Piping and Instrumentation Diagram*). Les notions de mise à jour avec les différents indices (CE..), d'actualisation et de localisation sont abordées dans le cours.

Les étudiants ont trois projets à rendre sur l'évaluation du capital d'investissement, les coûts opératoires et l'évaluation du matériel principal. Cette dernière partie est toujours délicate à enseigner car elle ressemble à un catalogue la Redoute où l'on montre les relations entre le prix et le facteur de taille d'une machine. Les projets sont souvent inspirés de la valorisation de la biomasse en produits chimique ou en biocarburants.

L'évolution de ce cours dans les prochaines années se fera surtout à travers le logiciel d'évaluation économique d'Aspen qui permet de déterminer plus facilement le coût d'achat d'une pompe, réacteur. Je conserverai néanmoins les anciennes méthodes pour leur expliquer d'où cela vient.

Le bilan personnel de ce cours est positif car il m'a permis d'avoir une autre vision sur ma recherche, à savoir prendre en compte le bilan économique. J'ai encadré deux projets d'études sur ces notions d'évaluation économiques et cela a aussi permis de faire un pont entre les recherches de Junliu Zheng et de Chao Gu sur la valorisation du CO₂.

2.1.3 Biocarburants en MRIE 5

C'est le cours qui me demande le plus de travail car que doit-on enseigner ? En effet, il y a plusieurs articles sur la valorisation de la biomasse en biocarburants en génie des procédés, en biochimie, en analyse, ... J'ai décidé de mettre l'accent sur l'aspect scientifique des biocarburants depuis leur synthèse jusqu'à leur production. J'ai créé ce cours en m'inspirant des ouvrages suivants :

- Les Biocarburants : Répondre aux défis énergétiques et environnementaux des transports de Daniel Ballerini aux éditions Technip,
- Biofuel engineering process de Caye M. Drapcho, Nghiem Phu Nhuan, Terry H. Walker aux éditions McGrawHill,
- Chemicals from Biomass: Integrating Bioprocesses into Chemical Production Complexes for Sustainable Development de Debalina Sengupta et Ralph W. Pike aux éditions CRC Press.

Un rappel sur les différentes molécules du vivant, les procédés biochimiques, les bioréacteurs, catalyseurs et les aspects énergétiques et économiques sont abordés durant ce cours. Nous traitons des biocarburants de première, seconde et troisième génération. Ce cours est assez complexe car je dois faire des rappels à chaque fois des notions fondamentales, je parle aussi des catalyseurs.

Dans le futur, les carburants de quatrième génération seront introduits notamment sur les dernières recherches des laboratoires. Je pense aussi faire évoluer ce cours en utilisant Aspen et notamment l'aspect intégration énergétique.

Dans ce cours intervient aussi des personnes de l'IFPEN pour avoir un regard industriel sur le sujet. Ils insistent sur le côté analyse du cycle de vie. D'un point de vue personnel, ce cours m'a permis de faire une synthèse sur les différentes techniques de valorisation de la biomasse. Il m'a aussi permis d'avoir de nouvelles idées sur mes thématiques de recherche.

2.1.4 Simulation des procédés en CFI 5

Ce cours était auparavant dispensé sur Prosim et il a été décidé de l'enseigner sur Aspen. J'ai longtemps hésité avant de reprendre ce cours car je savais qu'il me demanderait beaucoup d'investissements personnels. Je pense aussi que ce genre de cours doit être enseigné par des personnes qui ont une grande expérience en génie des procédés allant du génie de la réaction chimique, thermodynamique, dimensionnement, unité de séparation et évaluation économique des procédés. Après plusieurs hésitations et malgré mes connaissances de base en séparation, j'ai décidé de prendre ce cours.

Je me suis inspiré des mêmes livres anglosaxons de l'évaluation économique pour construire ce cours. Enseigner la simulation des procédés peut-être très mathématique et pragmatique. J'ai fait le choix de la seconde voie. L'une de mes frustrations est que ce cours devienne une vitrine commerciale d'un logiciel de simulation des procédés. En effet, le temps perdu à passer derrière le moniteur de chaque étudiant pour vérifier que les unités soient correctes, que le modèle thermodynamique soit le bon, est assez important. Afin de gagner du temps, je suis en train d'écrire un livret sur ce simulateur.

Le cours se décompose de la façon suivante : prise en main, simulation avec les différents réacteurs, les différentes méthodes de séparation et exemples de procédés. J'insiste beaucoup pour qu'on puisse voir au moins trois procédés complets.

Le future de ce cours est de m'inspirer du livre de William L. Luyben William L. Luyben « Principles and Case Studies of Simultaneous Design » aux éditions Wiley-AIChE. Je souhaite notamment qu'il ait une étude de cas avec l'aspect économique et l'intégration énergétique. D'ici un an, je pense pouvoir effectuer une analyse économique notamment sur la valorisation du CO₂ en méthanol. Dans ce cours intervient un intervenant de l'IFPEN qui leur montre des exemples de la pétrochimie mais surtout qui leur montre l'importance du modèle thermodynamique (monochlorobenzene separation, ammoniac production, methanol synthesis from syngas..etc).

2.1.5 Génie de la réaction chimique 2 CFI4

Ce cours me permet de continuer le cours d'Arnaud Delanney sur le couplage bilan thermique et massique, sur l'aspect modélisation et simulation et de commencer les réacteurs non-idéaux comment les caractériser, comment prendre en compte les volumes morts.

En 21 heures, les étudiants doivent aussi voir les aspects de modélisation et de simulation sur un logiciel adapté. Un énorme travail personnel est demandé aux étudiants. Généralement, trois projets en binôme sont demandés. Je considère le génie de la réaction chimique comme un cours fondamental pour les étudiants en génie des procédés. Il est indispensable que les réactions sont multiples et que des solutions analytiques ne sont pas possibles. Les notions de bilan énergétiques sont indispensables pour faire une bonne intégration énergétique et une évaluation de la sécurité. Il est indispensable de comprendre que les réacteurs industriels ne sont pas idéaux et qu'il est nécessaire d'effectuer une distribution des temps de séjour.

2.1.6 Responsabilité

Depuis la rentrée de septembre 2012, je suis devenu responsable des enseignements en MRIE5. Cette dernière année doit être une année de spécialisation. Les étudiants ont le choix entre l'option Energie et propulsion du département EP et Risque et Procédés dans notre département. De plus, plusieurs intervenants extérieurs viennent en MRIE. Le but du responsable des enseignements est d'assurer la cohérence pédagogique, d'accorder les emplois du temps (plusieurs contraintes), trouver des intervenants extérieurs pour animer des parties de certains cours et de mettre en place plusieurs projets de recherche en accord avec les collègues du département.

Depuis septembre 2014, je participe à la commission qualité de l'INSA de Rouen sous la direction de Pascal Meslier. Je suis aussi devenu représentant du département MRIE auprès des Relations Européennes et de la Mobilité Internationale

Le tableau ci-dessous résume mon volume horaire depuis septembre 2010.

Tableau 32. Résumé des volumes horaires

Années	Licence	Master	Doctorant	Total	Lieu
2009-2010					INSA de Rouen
2010-2011	47	87		135	INSA de Rouen
2011-2012	44	181		225	INSA de Rouen
2012-2013		260		260	INSA de Rouen
2013-2014	24	236		296	INSA de Rouen

2.1 Cours dispensés à Åbo akademi.

Je remercie encore les professeurs Tapio Salmi et Johan Wärnå de m'avoir donné l'opportunité d'intervenir dans leurs cours à Abo akademi.

Pendant l'année 2009-2010, je suis intervenu dans les travaux dirigés en génie de la réaction chimique (distribution des temps de séjour, modélisation cinétique sous matlab...). Je suis aussi intervenu pendant les travaux pratiques, notamment sur les réacteurs continus afin de montrer aux étudiants leur fonctionnement et comment interpréter les résultats.

Depuis 2012, j'interviens dans le cours du Professeur Wärnå (Ideal reaktor) sur la sécurité thermique des procédés chimiques à Abo akademi. Je traite des bilans thermiques des réacteurs, de la notion de risques, des différentes techniques de calorimétrie et un exemple de modélisation de scénario d'accidents. J'espère pouvoir continuer ces interventions et surtout de donner des exemples concrets de modélisation.

En 2013-2014, j'ai participé au cours organisé par le professeur Tapio Salmi : CACRE : Computer Aided Chemical Reaction Engineering à destination des doctorants. J'interviens sur l'intensification des procédés et sur la modélisation des systèmes réactionnels multiphasiques. L'approche de ce cours est différente de celle des autres cours. Je montre aux doctorants les différents points sur lesquels j'ai bloqué lors de ma thèse. Le tableau ci-dessous montre mon volume horaire à Abo akademi.

Tableau 33. Résumé des volumes horaires

Années	Licence	Master	Doctorant	Total	Lieu
2009-2010	30			30	Abo akademi
2010-2011					Abo akademi
2011-2012					Abo akademi
2012-2013		6		6	Abo akademi
2013-2014		6	4	10	Abo akademi
2014-2015		8			Abo akademi

Chapitre 6. Publications et communications

PUBLICATIONS

I. S. Leveueur, A. Ledoux, L. Estel, B. Taouk, T. Salmi, Epoxidation of vegetable oils under microwave irradiation, *Chemical engineering research and design*, Volume 92, Issue 8, August 2014, Pages 1495–1502.

II. S. Leveueur, F. Delannoy, Y. Levesqueau, J.-P. Hébert, L. Estel, B. Taouk, T. Salmi, “The limit of DSC as a Preliminary Tool to Determine the Safety Parameters?”, *Chemical Engineering Transactions*, 36,139-144 DOI: 10.3303/CET1436024

III. S. Leveueur, J. Zheng, B. Taouk, F. Burel, J. Wärnä, T. Salmi, “Interaction of thermal and kinetic parameters for a liquid liquid reaction system: Application to vegetable oils epoxidation by peroxydicarboxylic acid”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (2014) 1449–1458.

IV. C. Gu, S. Leveueur, L. Estel, A. Yassine, “Modeling and optimization of material/energy flow exchanges in an industrial park”, *Energy Procedia*, Vol. 36 (2013) 243-252.

V. S. Leveueur, M. Thones, J.-P. Hébert, B. Taouk, T. Salmi, “From Kinetic study to thermal safety assessment: application to peroxyformic acid synthesis”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 51(43) (2012) 13999–14007.

VI. S. Leveueur, C. A. de Araujo Filho, L. Estel, T. Salmi, “Modeling of a liquid-liquid-solid heterogeneous reaction system: application to the synthesis of peroxy fatty acids”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 51(1) (2012) 189–201.

VII. P. Tolvanen, A. Sorokin, P. Mäki-Arvela, S. Leveueur, D. Yu. Murzin, T. Salmi, Batch and semi-batch partial oxidation of starch by hydrogen peroxide in the presence of iron tetrasulfophthalocyanine catalyst: the effect of ultrasound and catalyst addition policy, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(2) (2011) 749-757.

VIII. S. Leveueur, J. Wärnä, K. Eränen, T. Salmi, Green process technology for peroxydicarboxylic acids: estimation of kinetic and dispersion parameters aided by RTD measurements: green synthesis of peroxydicarboxylic acids, *Chemical Engineering Science*, Vol. 66 (2011) 1038–1050.

IX. O. Jogunola, T. Salmi, J. Warnä, S. Leveueur, J.P. Mikkola, Modelling of Simultaneous Reaction and Diffusion in Chemical Reactors with Particle Size Distributions: Application of Ion-exchange Resins in Heterogeneous Catalysis, *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 24 (2011) 139-144

X. H. Koskinen, S. Leveueur, A. Sundquist, N. Musakka, T. Salmi, I. Renvall Functionality of Poly(α -hydroxyacrylic acid) as H_2O_2 stabilizing agent, *Oxidation Communication*, Book 2 (2010) 258-274.

XI. S. Leveueur, N. Kumar, D. Yu. Murzin, T. Salmi, Stability of hydrogen peroxide during perhydrolysis of carboxylic acids on acidic heterogeneous catalysts, *Research on Chemical Intermediates*, 36(4) (2010) 389-401.

XII. S. Leveueur, J. Wärnä, T. Salmi, D. Yu. Murzin, A review: Catalytic synthesis and decomposition of peroxydicarboxylic acids, *Trends in chemical engineering*, 13 (2010) 17-52.

XIII. S. Leveneur, J. Wärnå, T. Salmi, D. Yu. Murzin, L. Estel, Interaction of Intrinsic Kinetics and Internal Mass Transfer in Porous Ion-Exchange Catalysts: Green Synthesis of Peroxycarboxylic Acids, *Chemical Engineering Science*, Volume 64, Issue 19, October 2009, Pages 4104-4114.

XIV. S. Leveneur, D. Yu. Murzin, T. Salmi, J.-P. Mikkola, N. Kumar, K. Eränen, L. Estel, Synthesis of Peroxypropionic Acid from Propionic Acid and Hydrogen Peroxide using heterogenous Catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 147 (2009) 323-329.

XV. S. Leveneur, D. Yu. Murzin, T. Salmi, Application of Linear Free-Energy Relations to Perhydrolysis of Different Carboxylic Acids over Homogeneous and Heterogeneous Catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 303 (2009) 148-155.

XVI. S. Leveneur, T. Salmi, D. Yu. Murzin, L. Estel, J. Wärnå, N. Musakka, "Kinetic Study and Modeling of Peroxypropionic Acid Synthesis from Propionic Acid and Hydrogen Peroxide using Homogeneous Catalysts", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(3) (2008) 656-664.

XVII. S. Leveneur, T. Salmi, N. Musakka, J. Wärnå, Kinetic Study of Decomposition of Peroxypropionic acid in Liquid-Phase through Direct Analysis of Decomposition Products in Gas Phase, *Chemical Engineering Science*, Volume 62, Issues 18-20, September-October 2007, Pages 5007-5012.

CONFERENCES

I. H. Rakotondramaro, J. Zheng, J. Wärnå, L. Estel, B. Taouk, T. Salmi, C. Crua, S. Leveueur, "Thermal safety of an exothermic liquid liquid reaction system"

Oral presentation for 13th Mediterranean Congress of Chemical Engineering 13MCCE, 30th September-3rd October, Barcelona, Spain

II. B. Belgacem, S. Leveueur, M. Chlendi, L. Estel, M. Bagane, "Kinetic and thermodynamic study of natural phosphate dissolution by calorimetry"

Poster presentation for 13th Mediterranean Congress of Chemical Engineering 13MCCE, 30th September-3rd October, Barcelona, Spain

III. J.-L. Zheng, S. Leveueur, F. Burel, J. Wärnå, T. Salmi, B. Taouk, "Kinetic modelling of vegetable oil epoxydation"

Oral presentation for 9th international symposium on CAtalysis in MULTiphase Reactors CAMURE 9, 7th-10th, December 2014, Valpré, Lyon-France

IV. S. Leveueur, J. Zheng, J.-P. Hebert, F. Burel, L. Estel, T. Salmi, B. Taouk, "*Thermal safety assessment of epoxidized vegetable oils: key intermediates for CO₂ valorization*"

Oral presentation for the JCAT 45 Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, 20th-23rd, May 2014, Rouen, France

V. S. Leveueur, A. Ledoux, B. Taouk, L. Estel, C. Crua, T. Salmi, "*Safety assessment of epoxidation reaction*"

Oral presentation for the 21st International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA, 23rd-27th, August 2014, Prague, Czech Republic

VI. J.-L. Zheng, S. Leveueur, F. Burel, T. Salmi, B. Taouk, "*Kinetic modelling of vegetable oil epoxydation*"

Poster presentation for the 21st International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA, 23rd-27th, August 2014, Prague, Czech Republic

VII. S. Leveueur, J.-L. Zheng, J. Wärnå, F. Burel, B. Taouk, T. Salmi, "*Couplage bilan massique et énergétique en milieu liquide-liquide : application a l'époxydation des huiles végétales*"

Oral presentation for 9^{ème} Congrès Francophone de Génie des Procédés, 28th-30th, April 2014, Agadir, Morocco

VIII. S. Leveueur, F. Delannoy, Y. Levesqueau, J.-P. Hébert, L. Estel, B. Taouk, T. Salmi, "*The limit of DSC as a Preliminary Tool to Determine the Safety Parameters?*"

Oral presentation for 6th International Conference on Safety & Environment in Process & Power Industry, 13rd-16th, April 2014, Bologna, Italy

IX.G. Chao, S. Leveneur, A. Yassine, S. Leveneur, L. Estel, “*A multi-objective optimization framework for green industries*”
Oral presentation for TMREES14 International Conference Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability, 10th – 13th, April 2014, Beirut, Lebanon

X. S. Leveneur, J.-L. Zheng, S. Wallman, J. Wärnå, F. Burel, B. Taouk, T. Salmi, “*Interaction of thermal and kinetic parameters for a liquid-liquid reaction system: application to vegetable oils epoxidation by peroxycarboxylic acid*”
Oral presentation for GPE – 4th International Congress on Green Process Engineering, 7th - 10th, April 2014, Sevilla, Spain

XI.A. Verove, A. Freites, P. Tolvanen, K. Eränen, S. Leveneur, T. Salmi, “*Microwave-assisted epoxidation of oleic acid in a new recycle reactor*”
Poster presentation for GPE – 4th International Congress on Green Process Engineering, 7th -10th, April 2014, Sevilla, Spain

XII. S. Leveneur, A. Blais, A. Ledoux, C. Lacour, L. Estel, B. Taouk, “*Economic analysis of methanol synthesis from CO₂*”
Poster presentation for GPE – 4th International Congress on Green Process Engineering, 7th -10th, April 2014, Sevilla, Spain

XIII. A. Ledoux, S. Leveneur, I. Polaert, G. Cabot, C. Crua, L. Estel, “*INSA project management : COOLCAP*”
Poster presentation for GPE – 4th International Congress on Green Process Engineering, 7th -10th, April 2014, Sevilla, Spain

XIV.S. Leveneur, J.-L. Zheng, F. Burel, T. Salmi, B. Taouk, “*Investigation of energy and mass balance for the epoxidation of vegetable oils*”
Poster presentation for the XIV SFGP conference, 8th-10th October, Lyon, France

XV. S. Leveneur, B. Huang, J.-P. Mikkola, B. Taouk, “*Synthesis of γ -valerolactone under supercritical CO₂*”
Poster presentation for the XIV SFGP conference, 8th-10th October, Lyon, France

XVI. S. Bigot, N. Kebir, S. Leveneur, A. Ledoux, B. Taouk, F. Burel, “*Kinetic modeling of ricinoleic acid hydrogenation based on calorimetric measurement*”
Poster presentation for the XIV SFGP conference, 8th-10th October, Lyon, France

XVII. C. Gu, S. Leveneur, L. Estel, A. Yassine, “*Industrial Symbiosis Optimization Control Model for the exchanges of the material/energy flows in an industrial production park*”
Oral presentation for IFAC MIM '2013 Conference, 19th-21st June, Saint Petersburg, Russia

XVIII.S. Leveneur, “*Process intensification and safety: applied to biomass valorization*”
Sixth French-Taiwanese Frontiers of Science 2013, 10th-13th June, Margaux, France

- XIX. S. Leveneur, J.L. Zheng, F. Burel, T. Salmi, B. Taouk, *“Kinetic study of vegetable oil”*
Poster presentation for the 9th European Congress of Chemical Engineering 2013, 21st-25th
April, The Hague, The Netherlands
- XX. S. Leveneur, F. Delannoy, Y. Levesqueau, B. Taouk, T. Salmi, *“Safety assessment of vegetable oils epoxidation in semi-batch reactor”*
Poster presentation for the 9th European Congress of Chemical Engineering 2013, 21st-25th
April, The Hague, The Netherlands
- XXI. S. Leveneur, B. Huang, T.A. Zamar, J.-P. Mikkola, B. Taouk, *“Synthesis of γ -valerolactone under CO₂ atmosphere”*
Poster presentation for the 9th European Congress of Chemical Engineering 2013, 21st-25th
April, The Hague, The Netherlands
- XXII. C. Gu, S. Leveneur, L. Estel, A. Yassine, *“Modeling and optimization of material/energy flow exchanges in an industrial park”*
Oral presentation for Terragreen Conference, 15th-17th February 2013, Beirut, Lebanon
- XXIII. S. Leveneur, P. Graziane, A. Ledoux, B. Taouk, T. Salmi, *“Investigation of energy and mass balance for the epoxidation of vegetable oil”*
Poster presentation for 2nd International Symposium on Chemical Reaction Engineering
2012, 2nd-5th September, Maastricht, The Netherlands
- XXIV. S. Leveneur, A. Ledoux, B. Taouk, T. Salmi, *“Epoxidation of vegetable oils under microwave irradiation”*
Poster presentation for 22nd International Symposium on Chemical Reaction Engineering
2012, 2nd-5th September, Maastricht, The Netherlands
- XXV. S. Leveneur, M. Thones, A. Ledoux, J.-P. Hébert, B. Taouk, T. Salmi, *“Coupling of the energy and mass balance: application to peroxycarboxylic acid synthesis”*
Oral presentation for 20th International Congress of Chemical and Process Engineering
CHISA 2012, 25th-29th August, Prague, Czech republic
- XXVI. S. Leveneur, A. Ledoux, L. Estel, B. Taouk, T. Salmi, *“Use of microwave technology for the epoxidation of vegetable oils”*
Oral presentation for 20th International Congress of Chemical and Process Engineering
CHISA 2012, 25th-29th August, Prague, Czech republic
- XXVII. S. Leveneur, A. Ledoux, I. Polaert, L. Estel, B. Taouk, T. Salmi, *“Epoxidation of vegetable oils under microwave irradiation in case of a liquid-liquid reaction system”*
Oral presentation for A Greener Chemistry for Industry 2011, 12th-14th December 2011, Lille, France
- XXVIII. S. Leveneur, I. Ben Talouba, A. Ledoux, B. Taouk, *“Synthesis of γ -valerolactone under supercritical CO₂”*
Poster presentation for A Greener Chemistry for Industry 2011, 12th-14th December 2011, Lille, France

XXIX.S. Leveneur, A. Ledoux, I. Polaert, L. Estel, B. Taouk, T. Salmi, *“Green production of green compounds: Epoxidation of vegetable oils under microwave irradiation”*

Oral presentation for the International Congress on Green Process Engineering GPE2011, 6th-8th December 2011, Kuala Lumpur – Malaysia

XXX. S. Leveneur, C. A. de Araujo Filho, L. Estel, T. Salmi, *“Modelling of a liquid-liquid-solid heterogeneous reaction system: application to the synthesis of peroxy fatty acids”*

Oral presentation for the International Congress on Green Process Engineering GPE2011, 6th-8th December 2011, Kuala Lumpur – Malaysia

XXXI. S. Leveneur, A. Ledoux, L. Vernières-Hassimi, L. Estel, B. Taouk, T. Salmi, *“Etude cinétique et thermique de l'époxydation des huiles végétales”*

Oral presentation for “Colloque Fédération Gay Lussac” 2011, 22nd-24th novembre 2011, Strasbourg-France

XXXII. J. Wärnå, T. Salmi, S. Leveneur, O. Jogunola, J.-P. Mikkola, *“Modelling of simultaneous reaction and diffusion in chemical reactors with particle size distributions: application of ion-exchange resins in heterogeneous catalysis”*

Oral presentation for ICheaP10 International Conference, 8th-11th May 2011, Florence, Italia

XXXIII. S. Leveneur, C. A. de Araujo Filho, L. Estel, T. Salmi, *“Modelling of a liquid-liquid-solid heterogeneous reaction system: application to the synthesis of peroxy fatty acids”*

Poster presentation for Catalysis in Multiphase Reactors CAMURE-8 Conference, 22nd-25th May 2011, Naantali, Finland

XXXIV.S. Leveneur, A. Ledoux, L. Estel, T. Salmi, *“Epoxidation of vegetable oils under microwave irradiation in case of a liquid-liquid –solid reaction system”*

Oral presentation for Catalysis in Multiphase Reactors CAMURE-8 Conference, 22nd-25th May 2011, Naantali, Finland

XXXV. S. Leveneur, T. Salmi, D. Yu. Murzin, N. Kumar, *“Epoxidation of vegetable oils under microwave irradiation”*

Oral presentation for the Conference Catalysis for Renewable Sources: fuel, energy, chemicals, 28th June – 2nd July 2010, St Petersburg, Russia

XXXVI.S. Leveneur, T. Salmi, K. Eränen, J. Wärnå, *“Modeling of heterogeneous fixed-bed reactor for peroxy-carboxylic acid production”*

Poster presentation for the 21st International Symposium on Chemical Reaction Engineering, 13rd-16th June 2010, Philadelphia, USA

XXXVII. S. Leveneur, J. Wärnå, D. Yu. Murzin, T. Salmi, *“Transient techniques elucidate catalytic liquid-phase processes for green chemicals: perhydrolysis of carboxylic acids to percarboxylic acids”*

Oral presentation for the 19th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 28th August-1st September 2010, Prague, Czech republic

XXXVIII. S. Leveueur, T. Salmi, L. Estel, J. Wärnå, D. Yu. Murzin, *“Kinetic modelling of peroxydicarboxylic acids synthesis using heterogeneous catalysts”*
Oral presentation for the 8th World Congress of Chemical Engineering, 23rd-27th August 2009, Montréal, Canada

XXXIX.S. Leveueur, T. Salmi, D.Yu. Murzin, *“Application of Linear Free-Energy Relationships to Perhydrolysis of Different Carboxylic Acids over Homogeneous and Heterogeneous Catalysts”*
Poster presentation for the Europacat IX, 30th August – 4th September 2009, Salamanca, Spain

XL. S. Leveueur, J. Wärnå, D. Yu. Murzin, T. Salmi, L. Estel, *“Interaction of intrinsic kinetics and internal mass transfer in porous ion-exchange catalysts: green synthesis of peroxydicarboxylic acids”*
Oral presentation for the 5th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, 24th-26th June 2009, Roma, Italy

XLI. S. Leveueur, J. Wärnå, N. Kumar, T. Salmi, L. Estel, D. Yu. Murzin, *“Synthesis of peroxydicarboxylic acids: from homogeneous to heterogeneous catalysts”*
Poster presentation for the 2nd International Congress on Green Process Engineering, 14th - 17th June 2009, Venice, Italy

XLII. S. Leveueur, J. Wärnå, D. Yu. Murzin, T. Salmi, L. Estel, *“Utilization of Taft Equation: Kinetic Modelling of Carboxylic Acids Perhydrolysis over Heterogeneous and Homogeneous Catalysts”*
Oral presentation for the XVIII International Conference on Chemical Reactors, 29th September – 3rd October, 2008, Malta

XLIII. S. Leveueur, J. Wärnå, D. Yu. Murzin, T. Salmi, L. Estel, *“Kinetic Study and Modeling of Perhydrolysis of Propionic Acid using Heterogeneous Catalyst”*
Poster presentation for the XVIII International Conference on Chemical Reactors, 29th September – 3rd October, 2008, Malta

XLIV.S. Leveueur, T. Salmi, D. Yu. Murzin, J. Wärnå, *“Peroxypropionic Acid Synthesis from Propionic Acid and Hydrogen Peroxide with Homogeneous and Heterogeneous Catalysts”*
Poster presentation for the 3rd International Conference on Green and Sustainable Chemistry, 1st-5th July 2007, Delft, The Netherlands

XLV. S. Leveueur, T. Salmi, D.Yu. Murzin, J. Wärnå, *“Kinetic Study and Modeling of Peroxypropionic Acid Synthesis from Propionic Acid and Hydrogen Peroxide using Homogeneous Catalysts”*
Poster presentation for the Catalysis Concept, Complexity and Diversity in Catalysis, 12th - 17th May 2007, Porquerolles, France

XLVI. S. Leveueur, T. Salmi, N. Musakka, J. Wärnä, *“Kinetic Study of Decomposition of Peroxypropionic acid in Liquid-Phase through Direct Analysis of Decomposition Products in Gas Phase”*

Poster presentation for the 19th International Symposium on Chemical Reaction Engineering, 3rd -6th September 2006, Berlin, Germany

XLVII. S. Leveueur, N. Kumar, T. Salmi, D.Yu. Murzin, N. Musakka, *“Optimization of the Synthesis of Peroxypropionic Acid by using Zeolite Catalysts”*

Poster presentation for the 4th EFCATS School on catalysis, 20th -24th September 2006, St Petersburg, Russia

XLVIII. S. Leveueur, *“Kinetic Study of Decomposition of Peroxypropionic Acid in Liquid-Phase Through Direct Analysis of Decomposition Products in Gas Phase”*

Flash presentation for Åbo Akademi Process Chemistry Centre Annual Meeting, August 2006, Åbo, Finland.

Chapitre 7. Encadrements et rayonnement

Thèses doctorales et travaux post-doctoraux

-Septembre 2014 : Thèse de Suttiya CHIEWUDOMRAT sur l'étude de l'absorption du CO₂ par technologie arc-en-ciel en collaboration avec le CORIA

-Avril 2013: Thèse post-doctorale de Pasi Tolvanen sur l'époxydation des huiles végétales sous irradiation microonde (Industrial chemistry laboratory, Åbo akademi, Finland)

-Septembre 2012: Thèse doctorale de Junliu ZHENG "Procédé vert pour polymères intelligents : carbonatation des huiles végétales" (LSPC INSA de Rouen)
Post-doc du Dr. Botao HUANG sur la valorisation de l'acide lévulinique sous atmosphère de CO₂ (LSPC INSA de Rouen)

-Septembre 2011: thèse doctorale de Chao GU sur la modélisation et optimisation des échanges de flux matériels et énergie dans des parcs industriels (LSPC INSA de Rouen)

Stage de fin d'étude ou master thesis

Septembre 2013 –Juin 2014 :

-Supervision du projet CoolCap pour le développement des démonstrateurs pour expliquer les procédés de capture du CO₂ à des écoliers et le développement d'un pilote.

Mars-Juillet 2014 :

-Stage de fin d'étude de Helisoa Rakotondramaro sur la sécurité de la synthèse des huiles végétales époxydes : un élément clé pour la valorisation du CO₂ (LSPC-INSA de Rouen)

Février-Août 2012 :

-Stage de fin d'étude de Tamara Alexa Zamar sur la valorisation de l'acide lévulinique sous atmosphère de CO₂ (LSPC INSA de Rouen)

-Stage de fin d'étude de Frederico Safatle sur la modélisation cinétique de l'époxydation de l'acide oléique par de l'acide peroxyformique (LSPC INSA de Rouen)

-Stage de fin d'étude de Claire LeBlay sur la synthèse des polymères en collaboration avec Arkema Cerdato et LSPC INSA de Rouen

Février-Août 2011 :

-Stage de fin d'étude de P. G. Mendonça Mileo sur la synthèse de biolubrifiant (LSPC INSA de Rouen)

-Stage de fin d'étude de Junliu Zheng sur la synthèse des polymères en collaboration avec Arkema Cerdato et LSPC INSA de Rouen

Février-Août 2010 :

-Stage de fin d'étude de C. A. de Araujo Filho sur l'étude cinétique et modélisation de l'acide peroxyalérique (Åbo Akademi University)

Stage de projet de recherche ou mémoire de licence

Mai-Juin 2014 :

-Aurélien Nicolas sur la simulation et l'évaluation économique des procédés d'époxydation et de carbonatation des huiles végétales (LSPC INSA de Rouen)

Mai-Juin 2013 :

-Aurélie Blais sur la simulation et évaluation économique du procédé de synthèse du DME (LSPC INSA de Rouen)

-Antoine Verove sur la synthèse des huiles végétales époxydées sous irradiation microonde (Åbo Akademi University)

-Stephen Wallman sur l'étude de l'ouverture des époxydes d'huiles végétales

Mai-Juin 2012 :

-France Delannoy sur l'évaluation de sécurité lors de la synthèse des huiles végétales époxydées (LSPC INSA de Rouen)

-Marion Camila sur l'étude cinétique des huiles végétales époxydées (LSPC INSA de Rouen)

Octobre 2011- Janvier 2012 :

-*Bachelor thesis* de Martin Thönes sur l'étude cinétique de la synthèse de l'acide peroxyformique (LSPC INSA de Rouen)

Mai-Juin 2011 :

-Camilo Andrés Cárdenas Torres sur l'époxydation des huiles végétales sur irradiation microonde (LSPC INSA de Rouen)

Mai-Juillet 2010 :

-*Bachelor thesis* of Otto Jula sur la synthèse des acides peroxy-carboxyliques en réacteur continu (Åbo akademi)

RAYONNEMENT

Rapporteur de thèse doctorale

Fatemeh Ebrahimi, *Synthesis of peroxycarboxylic acids in microreactor*, Lappeenranta University of Technology (Finland), Mars 2012. La thèse a été encadrée par le professeur Ilka Turunen.

Critiques dans différents journaux :

Reviewer in International Journal of Chemical Kinetics, 2013
Reviewer in International Journal of Chemical Engineering, 2011
Reviewer in Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2012, 2014
Reviewer in Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 2013, 2014
Reviewer in Chemical Engineering Science, 2011
Reviewer in Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011
Reviewer in Chemical Engineering Journal, 2014
Reviewer in Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2010
Reviewer in Chemical Product and Process Modeling, 2010
Reviewer in Nanotechnology Reviews, 2014

Critiques dans différentes conférences internationales :

Reviewer of abstracts for International Conference on Safety & Environment in Process & Power Industry - 13-16 April 2014- Bologna, Italy
Reviewer of abstracts for ICheaP-10 8-11 May 2011 - Florence, Italy
Reviewer of abstracts for Congress on Catalysis Applied to Fine Chemicals June 16-19 2013 - Turku/Åbo Finland

Congrès internationaux

Président de session de JCAT 45 Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, 20th-23rd, May 2014, Rouen, France

Président de session de 21st International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA, 23rd-27th, August 2014, Prague, Czech Republic

Membre du comité d'organisation de 43rd ESReDA Seminar on Land Use Planning and Risk-Informed Decision Making – 'Aménagement du Territoire et Prise de Décision en Maitrise de Risques' 22-23 Octobre, 2012, INSA-Rouen, 76801 Saint-Étienne-du-Rouvray Cedex, France

Participation à l'organisation Europacat VIII, 26-31 Août 2007, Turku / Åbo

Chapitre 8. Références

1. R. Noyori, « Pursuing practical elegance in chemical synthesis », *Chemical Communications*, n° 14, p. 1807, 2005.
2. B. Phillips, P. S. Starcher, et B. D. Ash, « Preparation of Aliphatic Peroxyacids », *J. Org. Chem.*, vol. 23, n° 12, p. 1823-1826, déc. 1958.
3. R. Cantieni, « Photochemical peroxide formation. IX. Oxidation of paraldehyde by molecular oxygen in ultraviolet light », *Zeitschrift fuer Wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie*, n°36, p. 119, 1937.
4. J. D'Ans, W. Frey, « The formation of per-acids from organic acids and hydrogen peroxide », *Zeitschrift fuer Anorganische Chemie*, n°84, p. 145, 1914.
5. D. Swern, *Organic Peroxides*, Wiley-Interscience, New York, 1970.
6. C. A. Bunton, T. A. Lewis, et D. R. Llewellyn, « 254. Tracer studies in the formation and reactions of organic per-acids », *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, p. 1226, 1956.
7. J. Villermaux, *Génie de la Réaction Chimique*, 2^{ème} ed., Tec&Doc Lavoisier, 1993.
8. J. Ahlkvist, T. Salmi, K. Eränen, N. Musakka, Bestämning av syrets och koldioxidens löslighet i organiska vätskor, Laboratoriet för teknisk kemi, Åbo Akademi, 2003.
9. H. Haario, *MODEST-User's Guide*, Profmath Oy, Helsinki, 1994.
10. N. Musakka, Experimental study and mathematical modelling of organic decomposition reactions in liquid phase, Doctoral Thesis, Åbo Akademi, 2004.
11. X. Zhao, K. Cheng, J. Hao, et D. Liu, « Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide, part II: Kinetics for spontaneous decomposition of peracetic acid in the liquid phase », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 284, n° 1-2, p. 58-68, avr. 2008.
12. O. F. Mohammed, D. Pines, J. Dreyer, E. Pines, et E. T. J. Nibbering, « Sequential Proton Transfer Through Water Bridges in Acid-Base Reactions », *Science*, vol. 310, n° 5745, p. 83-86, juill. 2005.
13. D. Kubička, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, M. Tiitta, V. Niemi, T. Salmi, et D. Y. Murzin, « Ring opening of decalin over zeolites: I. Activity and selectivity of proton-form zeolites », *Journal of Catalysis*, vol. 222, n° 1, p. 65-79, févr. 2004.
14. P. Mäki-Arvela, N. Kumar, V. Nieminen, R. Sjöholm, T. Salmi, et D. Y. Murzin, « Cyclization of citronellal over zeolites and mesoporous materials for production of isopulegol », *Journal of Catalysis*, vol. 225, n° 1, p. 155-169, juill. 2004.
15. E. M. Sulman, V. V. Alferov, Y. Y. Kosivtsov, A. I. Sidorov, O. S. Misnikov, A. E. Afanasiev, N. Kumar, D. Kubicka, J. Agullo, T. Salmi, et D. Y. Murzin, « The development of the method of low-temperature peat pyrolysis on the basis of aluminosilicate catalytic system », *Chemical Engineering Journal*, vol. 134, n° 1-3, p. 162-167, nov. 2007.
16. A. Aho, N. Kumar, K. Eränen, T. Salmi, M. Hupa, et D. Y. Murzin, « Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure », *Fuel*, vol. 87, n° 12, p. 2493-2501, sept. 2008.
17. R. L. Musante, R. J. Grau, et M. A. Baltanás, « Kinetic of liquid-phase reactions catalyzed by acidic resins: the formation of peracetic acid for vegetable oil epoxidation », *Applied Catalysis A: General*, vol. 197, n° 1, p. 165-173, avr. 2000.
18. A. A. Zagrodni, D. L. Kotova, et V. F. Selemenev, « Infrared spectroscopy of ion exchange resins: chemical deterioration of the resins », *Reactive and Functional Polymers*, vol. 53, n° 2-3, p. 157-171, déc. 2002.
19. M. R. Altiokka et A. Çitak, « Kinetics study of esterification of acetic acid with isobutanol in the presence of amberlite catalyst », *Applied Catalysis A: General*, vol. 239, n° 1-2, p. 141-148, janv. 2003.
20. M.I. Temkin, *The kinetics of Some Industrial Heterogeneous Catalytic Reactions*, Advances in Catalysis, Academic Press, New York, 1979.

21. J. N. Bronsted, « Acid and Basic Catalysis. », *Chem. Rev.*, vol. 5, n° 3, p. 231-338, oct. 1928.
22. K.J. Laidler, *Chemical Kinetics*, 3rd ed., Harper & Row, New York, 1987.
23. S. Ichikawa, « Heterogeneous catalysis with nonuniformly reactive adsorbates », *J. Phys. Chem.*, vol. 92, n° 24, p. 6970-6978, déc. 1988.
24. R.W. Taft, in: M.S. Newman (Ed.), *Steric Effect in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1956.
25. W.-T. Liu et C.-S. Tan, « Liquid-Phase Esterification of Propionic Acid with n-Butanol », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, n° 15, p. 3281-3286, juill. 2001.
26. M. R. Altioikka et H. L. Hoşgün, « Kinetics of Hydrolysis of Benzaldehyde Dimethyl Acetal over Amberlite IR-120 », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, n° 4, p. 1058-1062, févr. 2007.
27. K. Sue, F. Ouchi, K. Minami, et K. Arai, « Determination of Carboxylic Acid Dissociation Constants to 350 °C at 23 MPa by Potentiometric pH Measurements », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 49, n° 5, p. 1359-1363, sept. 2004.
28. O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*. 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999.
29. P. Trambouze, J.-P. Euzen, *Les Réacteurs Chimiques*. Editions TECHNIP, Paris, 2002.
30. J. Lilja, D. Y. Murzin, T. Salmi, J. Aumo, P. Mäki-Arvela, et M. Sundell, « Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the Taft equation », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 182-183, p. 555-563, mai 2002.
31. L. V. Dul'neva et A. V. Moskvin, « Kinetics of Formation of Peroxyacetic Acid », *Russ J Gen Chem*, vol. 75, n° 7, p. 1125-1130, juill. 2005.
32. Y. Ogata et Y. Sawaki, « Kinetics of the acid-catalysed formation of aliphatic peracids from hydrogen peroxide and aliphatic acids in dioxan », *Tetrahedron*, vol. 21, n° 12, p. 3381-3386, 1965.
33. X. Zhao, T. Zhang, Y. Zhou, et D. Liu, « Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide: Part I: Kinetics for peracetic acid synthesis and hydrolysis », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 271, n° 1-2, p. 246-252, juin 2007.
34. A. Reijo, I. Renvall, *Process for the preparation of peroxy acids*. No. WO2007031596, 2007.
35. Z. X. Zhou, *Method for Preparing Peroxy Acetic Acid*. No. CN1803771, 2006.
36. M. S. Saha, Y. Nishiki, T. Furuta, A. Denggerile, et T. Ohsaka, « A new method for the preparation of peroxyacetic acid using solid superacid catalysts », *Tetrahedron Letters*, vol. 44, n° 29, p. 5535-5537, juill. 2003.
37. A. T. Hawkinson, W. R. Schitz, *Improvements in or relating to the oxidation of aliphatic carboxylic acids to peracids*. GB776758, 1957.
38. A. Palani et A. Pandurangan, « Single pot synthesis of peroxyacetic acid from acetic acid and hydrogen peroxide using various solid acid catalysts », *Catalysis Communications*, vol. 7, n° 11, p. 875-878, nov. 2006.
39. G. O. Rocha, R. A. W. Johnstone, B. F. Hemming, P. J. C. Pires, et J. P. Sankey, « Rates of formation of peroxyacetic acid from hydrogen peroxide and acetic acid in the presence of metal(IV) phosphates », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 186, n° 1-2, p. 127-133, juill. 2002.
40. Yamaguchi, S.; Yamaguchi, N.; Aoyagi, M.; Ushio, N.; Tamura, S.; Tsumadori, M. *Bleaching detergent Composition*. US 6159919, 1996.
41. Amin, N. S.; Bott, R. R.; Cervin, M. A.; Poulouse, A. J.; Weyler, W. *Enzyme for the Production of Long Chain Peracid*, US 7754460, 2010.
42. F. P. Greenspan et D. G. MacKellar, « Analysis of Aliphatic Per Acids », *Anal. Chem.*, vol. 20, n° 11, p. 1061-1063, nov. 1948.

43. V. Bucalá, M. L. Foresti, G. Trubiano, M. L. Ferreira, M. Briozzo, et S. Bottini, « Analysis of solvent-free ethyl oleate enzymatic synthesis at equilibrium conditions », *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 38, n° 7, p. 914-920, mai 2006.
44. T. N. Zwietering, « Suspending of solid particles in liquid by agitators », *Chemical Engineering Science*, vol. 8, n° 3-4, p. 244-253, juin 1958.
45. V. G. Pangarkar, A. A. Yawalkar, M. M. Sharma, et A. A. C. M. Beenackers, « Particle–Liquid Mass Transfer Coefficient in Two-/Three-Phase Stirred Tank Reactors », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, n° 17, p. 4141-4167, août 2002.
46. D. M. Levins, J. R. Glastonbury, « Particle liquid hydrodynamics and mass transfer in a stirred vessel, part 1. Particle liquid motion », *Trans. Inst. Chem. Eng.*, vol. 50, p. 132-146, 1972.
47. A. Campanella et M. A. Baltanás, « Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in a liquid–liquid–solid heterogeneous reaction system », *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 46, n° 3, p. 210-221, mars 2007.
48. P. H. Calderbank et M. B. Moo-Young, « The continuous phase heat and mass-transfer properties of dispersions », *Chemical Engineering Science*, vol. 16, n° 1-2, p. 39-54, déc. 1961.
49. I. Houcine, E. Plasari, et R. David, « Effects of the Stirred Tank's Design on Power Consumption and Mixing Time in Liquid Phase », *Chem. Eng. Technol.*, vol. 23, n° 7, p. 605-613, juill. 2000.
50. C.L. Yaws, *Chemical properties handbook*, McGraw-Hill, New York, 1999.
51. B. A. A. van Woezik et K. R. Westerterp, « Measurement of interfacial areas with the chemical method for a system with alternating dispersed phases », *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 39, n° 4, p. 299-314, juill. 2000.
52. J. A. Wesselingh, « The velocity of particles, drops and bubbles », *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 21, n° 1, p. 9-14, janv. 1987.
53. R.E. Treybal, *Liquid extraction*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1963.
54. P. H. Calderbank, S. J. R. Jones, "Physical rate processes in industrial fermentation-Part III: Mass transfer from fluids to solid particles suspended in mixing vessels", *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, vol. 39, p. 363-368, 1961.
55. K. M. V. Bussche et G. F. Froment, « A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃Catalyst », *Journal of Catalysis*, vol. 161, n° 1, p. 1-10, juin 1996.
56. W. L. Luyben, *Principles and Case Studies of Simultaneous Design*, Wiley book, 2011.
57. C. O. Kappe et D. Dallinger, « Controlled microwave heating in modern organic synthesis: highlights from the 2004-2008 literature », *Mol. Divers.*, vol. 13, n° 2, p. 71-193, mai 2009.
58. P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, et J. Westman, « Microwave assisted organic synthesis—a review », *Tetrahedron*, vol. 57, n° 45, p. 9225-9283, nov. 2001.
59. E. Altman, G. D. Stefanidis, T. van Gerven, et A. I. Stankiewicz, « Process Intensification of Reactive Distillation for the Synthesis of n-Propyl Propionate: The Effects of Microwave Radiation on Molecular Separation and Esterification Reaction », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, n° 21, p. 10287-10296, nov. 2010.
60. G. D. Yadav et I. V. Borkar, « Kinetic and Mechanistic Investigation of Microwave-Assisted Lipase Catalyzed Synthesis of Citronellyl Acetate », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, n° 17, p. 7915-7922, sept. 2009.
61. U. R. Pillai, E. Sahle-Demessie, et R. S. Varma, « Microwave-expedited olefin epoxidation over hydrotalcites using hydrogen peroxide and acetonitrile », *Tetrahedron Letters*, vol. 43, n° 16, p. 2909-2911, avr. 2002.

62. Saifuddin, « Heat-Modeling of Microwave Assisted Epoxidation of Palm Acid Oil », *American Journal of Applied Sciences*, vol. 8, n° 3, p. 217-229, mars 2011.
63. J. M. Zaldívar, E. Molga, M. A. Alós, H. Hernández, et K. R. Westerterp, « Aromatic nitrations by mixed acid. Fast liquid-liquid reaction regime », *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 35, n° 2, p. 91-105, mars 1996.
64. F. Stoessel, *Thermal Safety of Chemical Processes: Risk Assessment and Process Design*, Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2008.
65. R. L. Blaine et H. E. Kissinger, « Homer Kissinger and the Kissinger equation », *Thermochimica Acta*, vol. 540, p. 1-6, juill. 2012.
66. A. Campanella, E. Rustoy, A. Baldessari, et M. A. Baltanás, « Lubricants from chemically modified vegetable oils », *Bioresour. Technol.*, vol. 101, n° 1, p. 245-254, janv. 2010.
67. M. H. Wang, A. Ledoux, et L. Estel, « Oxygen Solubility Measurements in a MEA/H₂O/CO₂ Mixture », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 58, n° 5, p. 1117-1121, mai 2013.
68. M. H. Wang, A. Ledoux, et L. Estel, « Influence of Sulphuric Acid on Absorption Kinetic of Carbon Dioxide in Monoethanolamine », *Procedia Engineering*, vol. 42, p. 397-407, 2012.
69. A. Campanella, C. Fontanini, M.A. Baltanás, « High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated in situ », *Chemical Engineering Journal*, vol. 144, p. 466-475, 2008.