



## ÉTUDE DE LA CONDENSATION ALDOLIQUE DU FURFURAL SUR L'ACÉTONE : SYNTHÈSE, MODÉLISATION ET OPTIMISATION

N. Fakhfakh<sup>a\*</sup>, P. Cognet<sup>b</sup>, M. Cabassud<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut Supérieur de Biotechnologie de Sfax, Route de Soukra Km 4, BP 261, 3038 Sfax, Tunisie

<sup>b</sup> Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503 CNRS, INPT (ENSIACET) - UPS,  
5, Rue Paulin Talabot, BP 1301, 31106 Toulouse Cedex 1, France

(Reçu le 17 Décembre 2004, accepté le 16 Juillet 2006)

**RESUMÉ :** La condensation aldolique du furfural (F) sur l'acétone (Ac) permet d'obtenir un produit à haute valeur ajoutée, le 4-(2-furyl)-3-butèn-2-one (FAC) utilisé comme arôme dans plusieurs industries. Un travail important a été réalisé pour identifier les différents constituants formés et mettre au point des méthodes de dosage. Le suivi analytique réalisé dans différentes conditions opératoires a permis d'obtenir les données nécessaires à la modélisation stœchio-cinétique. Une fois le modèle établi, l'optimisation de la synthèse a ensuite conduit à la détermination des conditions opératoires optimales de production du FAC.

**Mots clés :** furfural, condensation aldolique, chromatographie, modélisation stœchio-cinétique, réacteur discontinu

**ABSTRACT :** The aldolic condensation of furfural (F) on acetone (Ac) allows to obtain a high added value product, the 4-(2-furyl)-3-buten-2-one (FAC), used as a flavour in several industries. An important work has been done to identify the products formed and to develop analytical measurement methods. Product analysis during experiments carried out under various operating conditions, allowed to have the necessary data for the stoichio-kinetic modeling. Once the model is established, optimization procedure allows to determine the optimal operating conditions of FAC production.

**Keywords :** furfural, aldolic condensation, chromatography, stoichio-kinetic modelling, discontinuous reactor

### 1. INTRODUCTION

L'industrie chimique tend de plus en plus à s'éloigner de la simple production de matières premières pour se tourner vers la conception de produits chimiques fins et de spécialités (produits pharmaceutiques, cosmétiques, etc.). Ces produits ont une haute valeur ajoutée, une courte durée de vie et des applications limitées. Ce type d'industrie [1-3] est différent de celui de la chimie traditionnelle. En effet les synthèses des produits de la chimie fine sont généralement complexes et impliquent des réactions secondaires qu'il faut minimiser. Les études détaillées des mécanismes et des cinétiques de ces réactions sont généralement difficiles à mener pour des raisons de temps et de coût. Dans ce domaine, le développement rapide des procédés est essentiel, afin de répondre à l'évolution rapide du marché, aux réglementations environnementales strictes, à la grande pureté exigée des produits et à la pression de compétitivité. L'optimisation des synthèses devient donc indispensable. Cependant, l'optimisation des procédés de la chimie fine nécessite des modèles fiables [4-7]. Ce problème est souvent contourné en utilisant des modèles polynomiaux linéaires ou quadratiques dont les paramètres peuvent être identifiés rapidement avec les plans d'expériences [8]. Néanmoins, ces modèles trouvent rapidement leurs limites dans des domaines de validité restreints. De plus, ce type de modèle ne permet pas de décrire le comportement dynamique des synthèses.

Dans ce contexte, le travail présenté concerne l'utilisation d'un outil de modélisation qui permet de travailler avec des systèmes mal définis et à partir d'un minimum de données. La démarche adoptée consiste à décomposer le problème en deux étapes :

\* correspondant, e-mail: fakhfakhnadim@yahoo.fr



- identification d'un modèle stœchiométrique de la transformation chimique. Cette tâche est facilitée dans le cas de réactions issues de la chimie de base puisque le schéma réactionnel est en général limité à quelques réactions dont certaines sont déjà bien connues. Pour les synthèses de chimie fine, l'identification d'un modèle stœchiométrique est une tâche assez délicate.

- estimation des paramètres cinétiques associés aux différentes réactions identifiées.

Cette technique a été utilisée par plusieurs chercheurs [9-15], pour la modélisation de synthèses chimiques comme la polymérisation de l'acrylonitrile-styrène [10] réalisée en réacteur discontinu ou l'époxidation de l'acide oléique [15]. Une fois les modèles stœchiométriques et cinétiques identifiés, les conditions de fonctionnement qui maximisent le critère voulu sont déterminées, en respectant les limites et les contraintes du procédé : c'est l'optimisation de la synthèse chimique.

Dans ce travail, la méthodologie est illustrée dans le cas d'une transformation chimique complexe : la condensation aldolique du furfural (F) sur l'acétone (Ac), permettant d'obtenir principalement deux produits notés FAc et F<sub>2</sub>Ac. Le choix d'étudier cette synthèse repose sur un intérêt particulier pour le furfural et le FAc. Le furfural est obtenu par hydrolyse de la bagasse de canne à sucre puis extrait par entraînement à la vapeur permettant ainsi la valorisation des résidus issus du traitement des cannes à sucre. Le FAc est un arôme utilisé dans plusieurs industries agroalimentaires comme les boissons sans alcool, les bonbons, la gélatine, la crème aromatisée (glace) et même dans certains gâteaux anglais (pudding). Il fait aussi partie des 599 arômes utilisés dans l'industrie du tabac. L'étude de cette réaction fait l'objet d'une collaboration avec l'Institut Cubain de Recherche pour les Dérivés de la Canne à Sucre (ICIDCA).

## 2. PARTIE THÉORIQUE

L'obstacle essentiel à l'application des méthodes numériques d'optimisation, de simulation ou de conduite avancée des procédés est la nécessité de disposer d'un modèle. Pour une synthèse chimique, la première étape consiste à déterminer la stœchiométrie ou du moins une stœchiométrie apparente de la transformation. L'identification d'une telle matrice permet de proposer un ensemble de réactions capables de représenter la transformation dans une plage de conditions opératoires donnée. A chaque réaction identifiée pourra ensuite être associée une constante cinétique. Un modèle complet de la synthèse est alors disponible.

### 2.1. Identification d'un modèle stœchiométrique

La stœchiométrie d'un système de réactions faisant intervenir NC constituants  $A_j$  ( $j=1, NC$ ) et NR réactions  $R_i$  ( $i=1, NR$ ), s'écrit sous la forme :

$$\sum_{j=1}^{NC} \nu_{ij} A_j = 0 \quad (1)$$

où  $\nu_{ij}$  est le coefficient stœchiométrique du constituant  $A_j$  dans la réaction  $R_i$ .

Si  $\nu_{ij} > 0$  alors  $A_j$  est un produit de la réaction  $i$ ,

Si  $\nu_{ij} < 0$  alors  $A_j$  est un réactif de la réaction  $i$ ,

Si  $\nu_{ij} = 0$  alors  $A_j$  n'intervient pas dans la réaction  $i$ .

Pour un réacteur discontinu (batch) et une base de données de NE expériences ( $k=1, NE$ ), le nombre de moles du composant  $A_j$  dans la transformation chimique représentée par  $R_i$  réactions est donné par :

$$n_{jk} = n_{jk}^0 + n^0 \sum_{i=1}^{NR} \nu_{ij} X_{ik} \quad (2)$$

avec :  $n_{jk}$  : nombre de moles de  $A_j$  dans l'expérience  $k$  à l'instant  $t$ ,

$n_{jk}^0$  : nombre de moles initial de  $A_j$  dans l'expérience  $k$ ,



$X_{ik}$  : avancement de la réaction  $R_i$  dans l'expérience  $k$  défini par rapport à  $n^0$ ,  
 $n^0$  : facteur de normalisation égal à la somme du nombre de moles initiaux des réactifs.

$$n^0 = \sum_{j=1}^{NC} n_{jk}^0 \quad k = 1, NE \quad (3)$$

En notant :

$$Y_{jk} = \frac{n_{jk} - n_{jk}^0}{n^0} \quad (4)$$

l'équation (2) devient :

$$Y_{jk} = \sum_{i=1}^{NR} \nu_{ij} X_{ik} \quad (5)$$

Sous sa forme matricielle, elle s'écrit :

$$[Y_{jk}] = [\nu_{ij}]^T [X_{ik}] \quad (6)$$

ou plus simplement

$$Y = \nu^T X \quad (7)$$

Deux techniques ont été décrites par Garcia [4] permettant l'identification de la stœchiométrie des synthèses chimiques. La première méthode procède de façon itérative en construisant réaction par réaction un schéma de plus en plus complexe pour améliorer la représentativité de la synthèse étudiée. Quant à la deuxième méthode, elle traite le problème de manière plus globale et détermine la matrice stœchiométrique en une seule étape : il s'agit de la méthode de Décomposition en Valeurs Singulières (SVD).

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode SVD [15-17]. Avec cette technique, la matrice décrite dans l'équation (7) est décomposée en un produit de trois matrices.

$$Y = U \Sigma V^T \quad (8)$$

avec :

- $\Sigma$  : matrice (NE×NC) contenant sur sa diagonale les valeurs singulières de Y,
- $U$  : matrice orthonormale (NE×NE),
- $V$  : matrice orthonormale (NC×NC) contenant une 1<sup>ère</sup> approximation de la matrice stœchiométrique.

Le nombre de valeurs singulières non nulles, est considéré comme le nombre de réactions nécessaires pour une description adéquate des données.

## 2.2. Identification d'un modèle cinétique

Dans ce travail, la réaction est supposée se produire en milieu pseudo-homogène, et la loi cinétique suit la loi d'Arrhenius. Il est important de signaler que la forme de la loi cinétique et son degré de complexité dépendent de l'utilisateur et de la précision voulue pour le modèle, ce qui donne :

$$r_i = k_i^0 e^{\frac{-E_{a_i}}{RT}} \prod_{j=1}^{NC} C_j^{a_{ij}} \quad \text{pour } i = 1, NR \quad (9)$$

avec :

- $r_i$  : vitesse de la réaction  $i$ ,
- $k_i^0$  : facteur pré-exponentiel de la réaction  $i$ ,
- $E_{a_i}$  : énergie d'activation de la réaction  $i$ ,
- $T$  : température,
- $R$  : constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ),
- $C_j$  : concentration du constituant  $A_j$ ,
- $a_{ij}$  : ordre du constituant  $A_j$  dans la réaction  $i$ .

L'identification des paramètres cinétiques est déterminée en réduisant au minimum l'écart entre les concentrations calculées en utilisant les paramètres identifiés pour les différents constituants et celles expérimentales selon le critère suivant :



$$\text{Critère absolu} = \sum_{k=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NC} \frac{C_0^0}{C_{1k}^0} (C_{jk}^f \text{ cal} - C_{jk}^f \text{ exp})^2 \quad (10)$$

avec :

$C_0^0 = \sum_{k=1}^{NE} C_{1k}^0$  : somme des concentrations initiales en réactif-clé sur toutes les expériences,

$C_{1k}^0$  : concentration initiale du réactif-clé dans l'expérience k,

$C_{1k}^f \text{ cal}$  : concentration finale déterminée par calcul du composé j dans l'expérience k,

$C_{1k}^f \text{ exp}$  : concentration finale déterminée expérimentalement du composé j dans l'expérience k.

### 2.3. Optimisation d'une synthèse chimique

La procédure générale d'optimisation est formulée de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \min f(x) \quad & x \in \mathbb{R}^n \\ g_i(x) = 0 \quad & i = 1, m_e \\ g_j(x) \leq 0 \quad & j = m_e + 1, m \\ x_l \leq x \leq x_u \end{aligned} \quad (11)$$

avec : f : fonction objectif à minimiser,  
 $g_i$  : contraintes égalité,  
 $g_j$  : contraintes inégalité,  
 $m_e$  : nombre de contraintes égalité,  
m : nombre total de contraintes,  
 $x_l$  : borne inférieure de la variable x,  
 $x_u$  : borne supérieure de la variable x.

L'optimisation d'une synthèse chimique consiste à déterminer les conditions de fonctionnement (profil de température, profil de débit, temps opératoire), qui maximisent un critère de la synthèse (rendement, concentration, etc.) sous certaines contraintes.

La résolution du problème nécessite la discrétisation des profils de température et de coulée en intervalles finis à l'intérieur de l'intervalle d'opération  $[t_0, t_f]$ , où  $t_0$  représente le temps initial de l'opération et  $t_f$  le temps final de l'opération. L'intervalle  $[t_0, t_f]$  est discrétisé en un nombre fini ( $n_{int}$ ) d'intervalles. Une fonction  $\Phi$  est définie pour représenter l'évolution de la variable de contrôle  $v(t)$  à chaque intervalle de temps.

$$v(t) = \Phi(t, z_j) \quad t \in [t_{j-1}, t_j] \quad j = 0, n_{int} \quad (12)$$

où : t : temps de commutation,  
 $z_j$  : valeurs de la température ou du débit aux bornes de chaque intervalle.

Afin d'éviter des profils de température et de débit difficiles à reproduire expérimentalement, la fonction  $\Phi$  est assimilée à une fonction simple :

✓ Une fonction linéaire pour la température :

$$v(t) = z_{j-1} + (t - t_{j-1}) \times \left( \frac{z_j - z_{j-1}}{t_j - t_{j-1}} \right) \quad j \in [1, n_{int}] \quad (13)$$

La dernière température de l'intervalle j est supposée égale à la température initiale de l'intervalle j+1.

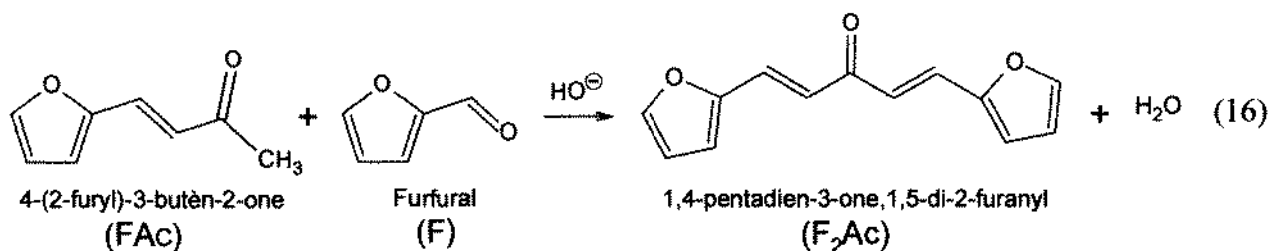
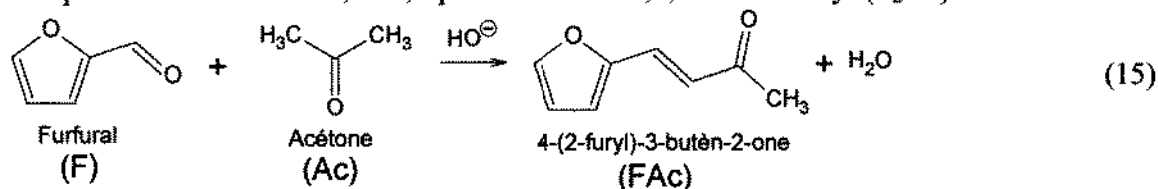
✓ Une fonction constante pour le débit (profil en palier) :

$$v(t) = a_j \quad j \in [1, n_{int}] \quad (14)$$

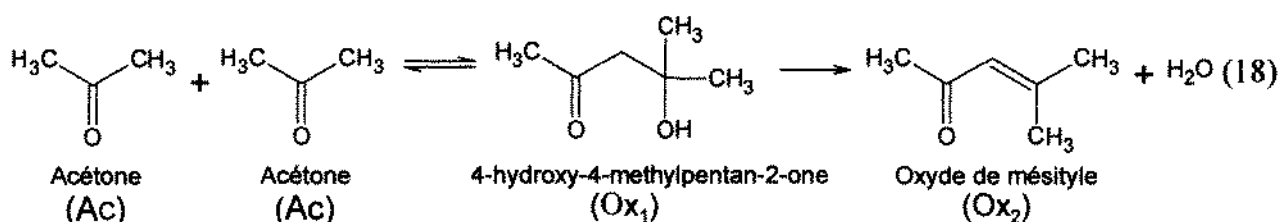
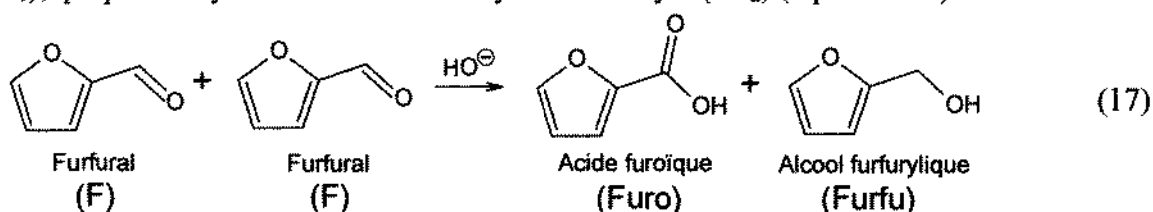
### 3. PARTIE EXPÉRIMENTALE

#### 3.1. La condensation aldolique du furfural sur l'acétone

La condensation aldolique [18-21] du furfural (F) sur l'acétone (Ac) a lieu en milieu basique. Elle fait intervenir un carbanion formé à partir de l'abstraction d'un proton en alpha du carbone de la fonction carbonyle de l'acétone et conduit au 4-(2-furyl)-3-butèn-2-one (FAC). En raison de la symétrie de la molécule d'acétone, une seconde attaque du furfural conduit à la formation du produit de di-addition, le 1,4-pentadièn-3-one,1,5-di-2-furanyl (F<sub>2</sub>Ac).



Outre ces deux réactions, d'autres réactions sont susceptibles de se produire. Le furfural peut réagir avec lui-même dans une réaction d'oxydo-réduction (réaction de Cannizzaro) pour donner un produit à un degré d'oxydation élevé, l'acide furoïque (Furo) et un produit à un degré d'oxydation faible, l'alcool furfurylique (Furfu) (équation 17). Cette réaction peut avoir lieu en milieu fortement alcalin. D'autre part, l'acétone peut réagir sur elle-même pour donner le 4-hydroxy-4-méthylpentan-2-one (Ox<sub>1</sub>), qui par déshydratation fournit l'oxyde de mésityle (Ox<sub>2</sub>) (équation 18).



Tous les produits chimiques utilisés ont une qualité analytique. Le 1,4-pentadi-3-en-2-one,1,5-di-2-furanyl n'est pas commercialisé, il a donc été préparé et purifié au laboratoire.

#### 3.2. Conditions de la réaction

L'identification de la matrice stœchiométrique représentant la synthèse est faite dans les conditions opératoires suggérées par l'équipe de recherche de l'Institut Cubain de Recherche pour les Dérivés de la Canne à Sucre (ICIDCA).

Les réactions sont réalisées en mode discontinu dans un réacteur à double enveloppe en verre de capacité 250 mL (figure 1). L'acétone et le furfural sont chargés dans le réacteur en quantités équimolaires. Le solvant est aussi un mélange équimolaire d'eau et d'éthanol. Une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (0,03 mol.L<sup>-1</sup>) est injectée pour déclencher la réaction. La



température du milieu réactionnel est maintenue constante grâce à un système de chauffage-refroidissement. Le volume réactionnel est 98 mL.

### 3.3. Procédure d'analyse

Le suivi des concentrations des réactifs et des produits est réalisé par chromatographie en phase gazeuse et en phase liquide. Seul l'acétone est dosé par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG), les produits formés (F<sub>2</sub>Ac et F<sub>2</sub>Ac) sont thermosensibles.

Pour la chromatographie en phase gazeuse, les injections sont réalisées en mode split. Un détecteur à ionisation de flamme (FID) est utilisé. Une colonne polaire (FFAP, 25 m×0,32 mm I.D.) avec une épaisseur de film de 0,25 µm permet de séparer le solvant et la matrice des composants. L'injecteur est maintenu à la température de 250°C. Le détecteur à ionisation de flamme est chauffé jusqu'à 300°C. La température initiale du four est de 50°C. Après 1,5 minutes, la température augmente rapidement à raison de 50°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 240°C puis elle reste constante pendant 5 minutes. Le temps total de l'analyse est de 10,3 minutes. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium.

Les produits F, F<sub>2</sub>Ac et F<sub>2</sub>Ac sont dosés par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP) [22-27]. Le système utilisé est équipé d'un détecteur UV-visible et d'un injecteur automatique de 25 µL en boucle pleine. Une colonne C<sub>18</sub> 5 µm (125 × 4 mm I.D.) ODS Hypersyl est utilisée pour la séparation des produits.

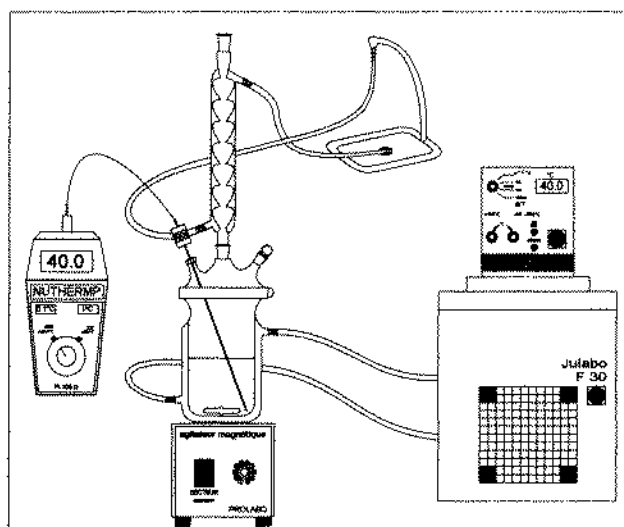


Figure 1 : Montage expérimental utilisé pour la synthèse chimique

Les espèces chimiques impliquées dans la réaction n'ont pas la même affinité d'absorption dans le domaine UV. Le maximum d'absorption est donc observé à des longueurs d'ondes différentes (tableau I). L'utilisation de trois longueurs d'ondes différentes (265, 322 et 382 nm) permet de mesurer avec précision les concentrations des différents composés.

Tableau I : Les longueurs d'ondes correspondant au maximum d'absorption en UV

Produits	Symbole	$\lambda_{max}$ (nm)
Acétone	Ac	265
Furfural	F	274
4-(2-furyl)-3-butèn-2-one	F <sub>2</sub> Ac	322
1,4-pentadien-3-one, 1,5-di-2-furanyl	F <sub>2</sub> Ac	382
Acide furoïque	Furo	228
Alcool Furfurylique	Furfu	220
Oxide de mésityle	Ox <sub>1</sub>	232
4-hydroxy-4-éthylpentan-2-one	Ox <sub>2</sub>	232

L'éluant utilisé est un mélange d'eau et de méthanol. La figure 2 résume la procédure d'analyse en CLHP adoptée pour suivre les concentrations des différents composés de la synthèse.

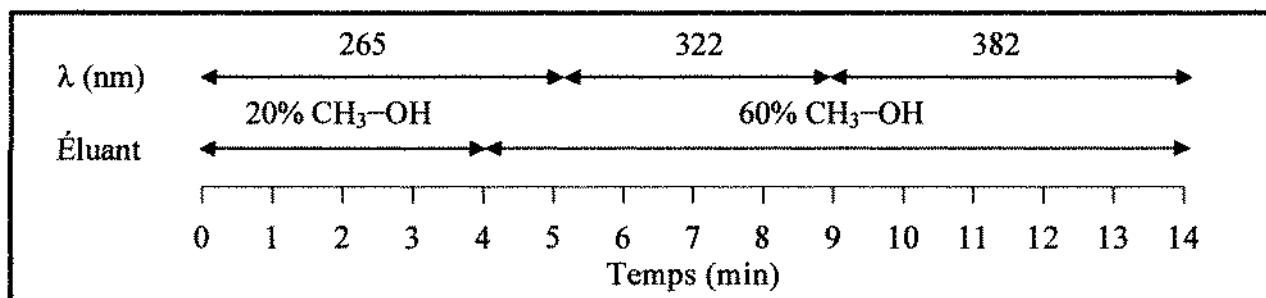


Figure 2 : Changement de longueurs d'onde et d'éluant pour l'analyse par CLHP

## 4. RÉSULTATS & DISCUSSIONS

### 4.1. Identification de la matrice stœchiométrique

Plusieurs essais ont été réalisés à différentes températures 24, 29, 34 et 40°C. L'évolution du nombre de moles des constituants à 24°C (figure 3) montre la disparition du furfural et de l'acétone et l'apparition du FAc et du F<sub>2</sub>Ac. La conversion du furfural avoisine les 95 % tandis que celle de l'acétone est proche de 62 %. La production de F<sub>2</sub>Ac, plus importante que celle du FAc, explique la meilleure conversion du furfural. Par ailleurs, l'analyse n'a révélé la présence ni d'alcool furfurylique ni d'acide furoïque. Les deux produits Ox<sub>1</sub> et Ox<sub>2</sub> ne sont également pas détectés. Le schéma réactionnel proposé est formé a priori par les réactions (15) et (16).

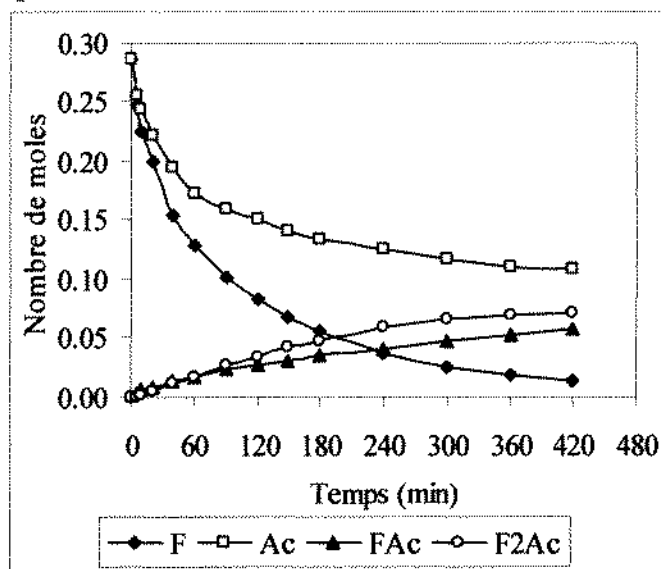


Figure 3 : Évolution du nombre de moles des constituants à 24°C

Si le schéma stœchiométrique supposé est correct, alors les bilans molaires et massiques doivent être vérifiés. En considérant que seulement les réactions (15) et (16) ont lieu, le bilan molaire s'écrit :

$$n_F^0 = n_F + n_{FAc} + 2n_{F_2Ac} \quad (19)$$

$$n_{Ac}^0 = n_{Ac} + n_{FAc} + n_{F_2Ac} \quad (20)$$

$$n_{H_2O} = n_{FAc} + 2n_{F_2Ac} \quad (21)$$

La quantité d'eau formée est calculée selon l'équation (21). L'eau présente dans le milieu au départ n'apparaît pas dans le bilan et a été prise en compte dans la concentration du solvant. Le bilan massique montre un déficit qui augmente rapidement dans un premier temps pour atteindre un maximum, puis décroît progressivement pour tendre finalement vers zéro. La vitesse de décroissance dépend de la température ; plus la température est élevée plus la décroissance est rapide (figure 4). Le furfural et l'acétone ont été davantage consommés que ne le prévoyait le schéma stœchiométrique supposé. D'autres réactions, consommatrices de furfural, ont donc dû être prises en compte.

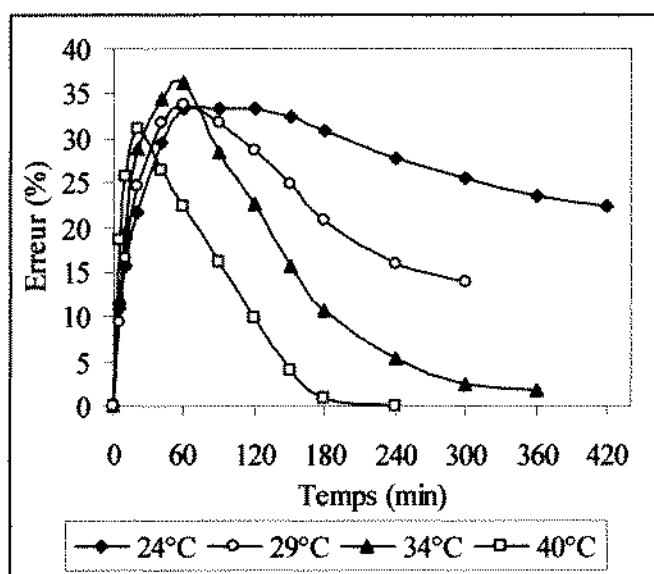


Figure 4 : Déficit du bilan matière calculé avec un schéma stœchiométrique à 2 réactions

Dans les chromatogrammes CLHP obtenus, un pic non identifié est remarqué. Il est présent durant les premières minutes de la synthèse, puis il disparaît. Il a un temps de rétention proche de



celui du FAc. Le produit P qui correspond à ce pic est sensible à la longueur d'onde 322 nm (figure 5).

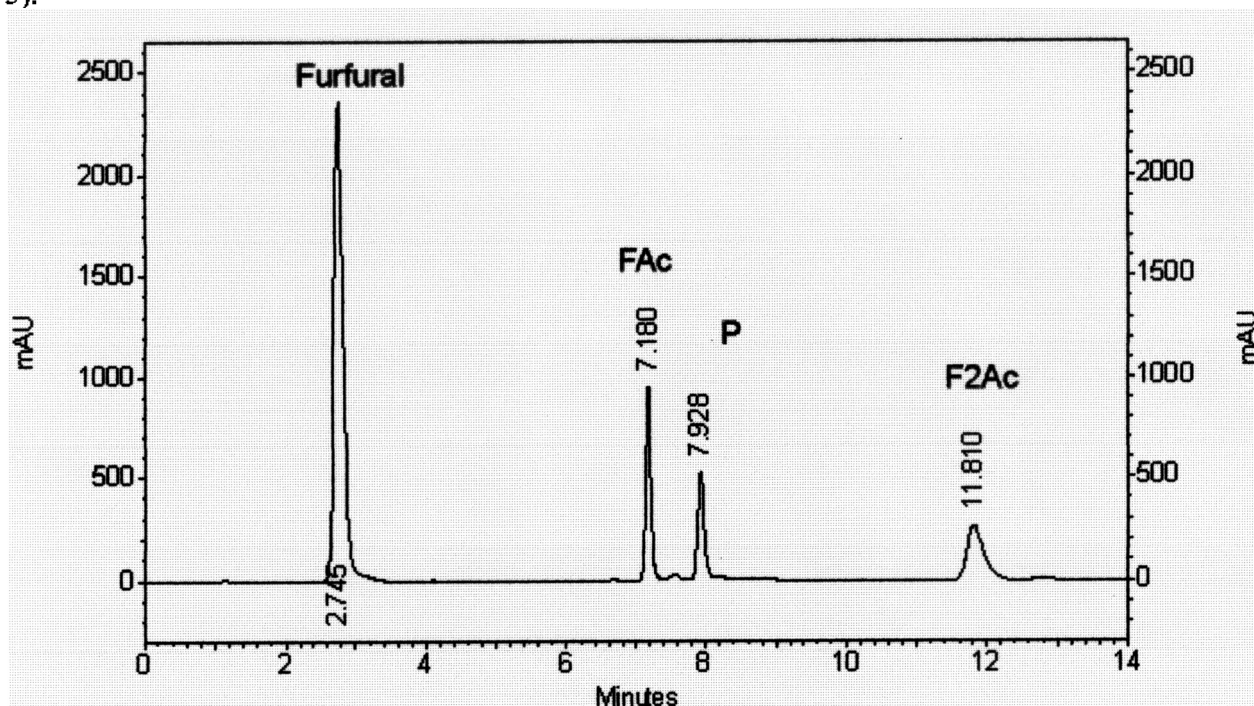


Figure 5 : Chromatogramme CLHP obtenu pour un prélèvement à 10 min d'une réaction à 34°C

L'identification de P a été réalisée en utilisant la CLHP couplée avec la spectroscopie de masse (figure 6). Cette analyse révèle l'importante masse molaire de P qui est de l'ordre de 350  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La formule développée de P présentée sur la figure 6 est une des formules possibles déduites à partir des fragments identifiés sur le spectre.

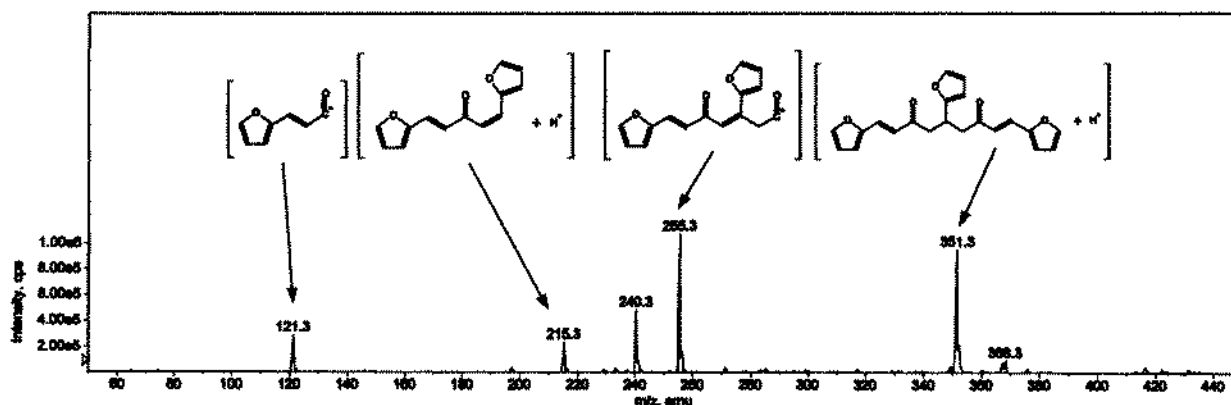
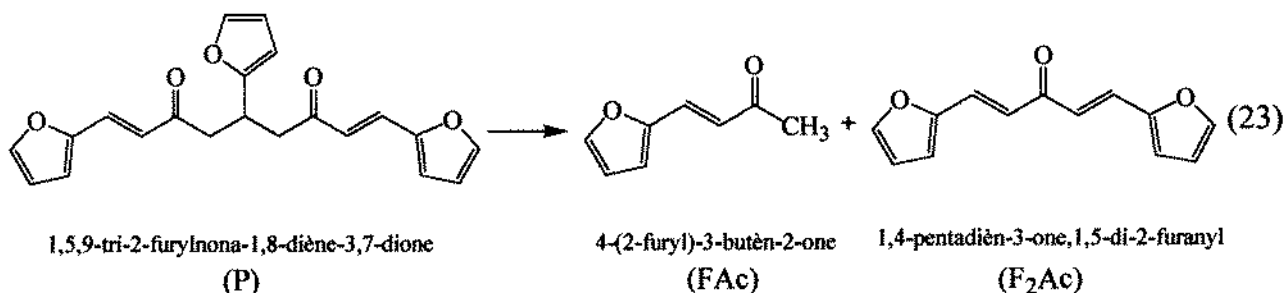
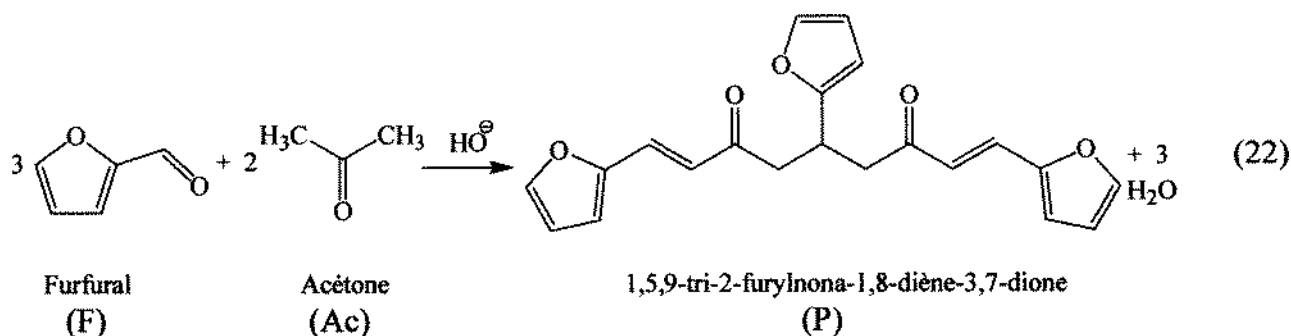


Figure 6 : Spectroscopie de masse du produit P

(Le pic à 240,3 unités de masse atomique (amu) est visible sur les spectres de tous les échantillons analysés)

L'évolution au cours du temps de la surface du pic du produit P obtenu en CLHP coïncide avec l'évolution du déficit du bilan matière. Les deux produits P et FAc apparaissent ensemble dès le premier échantillon, P ne peut pas alors être formé à partir du FAc, il est plutôt formé directement à partir du furfural et de l'acétone (équation 22). Cette équation est uniquement une représentation et ne peut pas être considérée comme un mécanisme : elle fait intervenir cinq molécules de réactifs en même temps ce qui n'est pas réaliste. Le produit P disparaît au cours de la synthèse. Cette disparition peut être expliquée par la décomposition de P en FAc et F<sub>2</sub>Ac. L'équation (23) illustre cette réaction.



Le schéma stœchiométrique composé des quatre réactions (15), (16), (22) et (23) a donc été proposé.

- La 1<sup>ère</sup> réaction représente la formation du FAc à partir du furfural et de l'acétone,
- La 2<sup>ème</sup> réaction représente la formation de F<sub>2</sub>Ac à partir du FAc et du furfural,
- La 3<sup>ème</sup> réaction représente la formation de P à partir de 3 moles de furfural et 2 moles d'acétone,
- La 4<sup>ème</sup> réaction représente la consommation de P, une mole de P donne une mole de FAc et une mole de F<sub>2</sub>Ac.

Le bilan molaire associé à ces réactions devient :

$$n_F^0 = n_F + n_{FAc} + 2n_{F_2Ac} + 3n_P \quad (24)$$

$$n_{Ac}^0 = n_{Ac} + n_{FAc} + n_{F_2Ac} + 2n_P \quad (25)$$

$$n_{H_2O} = n_{FAc} + 2n_{F_2Ac} + 3n_P \quad (26)$$

Contrairement au cas précédent (schéma à deux réactions), la représentation de la synthèse par quatre réactions permet d'avoir un bilan massique correct (figure 7). L'erreur maximale observée est 6,1 %.

Le tableau II présente la stœchiométrie postulée alors que le tableau III présente la stœchiométrie calculée. L'erreur, pour chaque réaction, entre les coefficients stœchiométriques cibles et calculés est déterminée selon l'équation 26. Une erreur de 3,02 % est obtenue pour la réaction principale, 4,05 % pour la 2<sup>ème</sup> réaction, 1,93 % pour la 3<sup>ème</sup> réaction et 6,03 % pour la 4<sup>ème</sup> réaction. Les résultats obtenus montrent que la stœchiométrie postulée est compatible avec les facteurs calculés. Le modèle peut alors être adopté pour l'identification des paramètres cinétiques.

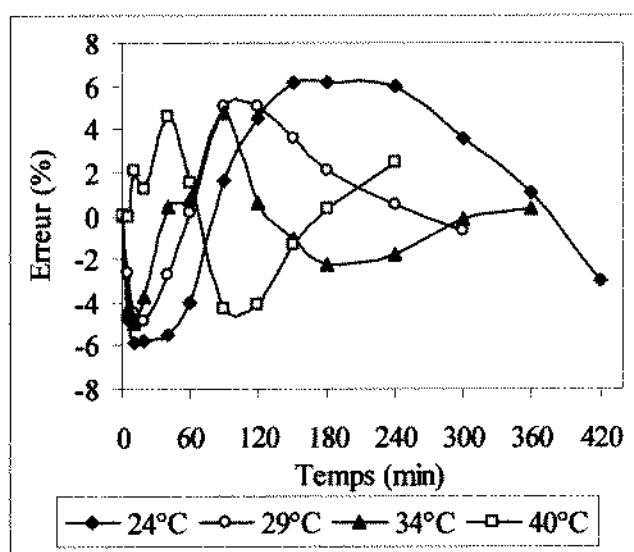


Figure 7 : Erreur du bilan matière calculée avec un schéma stœchiométrique à 4 réactions



$$Erreur = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{NC} |v_{ij}^{cible} - v_{ij}^{calculé}|}{\sum_{j=1}^{NC} |v_{ij}^{cible}|^2}} \quad (27)$$

$v_{ij}$  : le coefficient stœchiométrique du constituant  $A_j$  dans la réaction  $R_i$ .

Tableau II : Matrice cible

	F	Ac	FAC	F <sub>2</sub> Ac	P	H <sub>2</sub> O
Réaction 1	-1	-1	1	0	0	1
Réaction 2	-1	0	-1	1	0	1
Réaction 3	-3	-2	0	0	1	3
Réaction 4	0	0	1	1	-1	0

Tableau III : Matrice calculée

	F	Ac	FAC	F <sub>2</sub> Ac	P	H <sub>2</sub> O
Réaction 1	-0,983	-1,012	0,985	0,048	-0,017	0,980
Réaction 2	-1,037	0,043	-0,985	0,994	0,034	1,044
Réaction 3	-2,988	-2,022	-0,043	0,074	1,021	2,987
Réaction 4	-0,015	0,025	1,039	0,916	-1,034	0,016

#### 4.2. Détermination des paramètres cinétiques

La détermination de la stœchiométrie de la transformation chimique a permis de trouver les proportions selon lesquelles les constituants réagissent. L'étape suivante de la modélisation consiste à identifier les paramètres cinétiques de chaque réaction. Dans ce travail, la transformation est supposée pseudo-homogène et l'évolution des constantes cinétiques avec la température suit la loi d'Arrhenius. Les ordres des réactions sont pris égaux aux valeurs absolues des coefficients stœchiométriques pour les réactifs, et nuls pour les produits.

Le tableau IV rassemble les valeurs des énergies d'activation ( $E_a$ ) et des facteurs pré-exponentiels ( $k^0$ ) identifiées selon l'équation (9), en imposant une variation du critère de l'équation 10 ne dépassant pas  $10^{-6}$ . La 1<sup>ère</sup> réaction est très sensible à la température, la production du FAC augmente avec l'élévation de la température. La 2<sup>ème</sup> réaction est moins activée par la température que la 1<sup>ère</sup>, ce qui permet de déduire qu'une augmentation de la température favorise plus la formation du FAC que celle du F<sub>2</sub>Ac. La 3<sup>ème</sup> réaction, qui correspond à la formation de P, est beaucoup moins activée par la température que la 4<sup>ème</sup> réaction qui correspond à la consommation de P. La disparition de P est plus rapide à 40°C qu'à 24°C.

Tableau IV : Valeurs des paramètres cinétiques (vitesse de réaction en mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)

	Energie d'activation $E_a$ (J.mol <sup>-1</sup> )	Facteur pré exponentiel $k^0$
Réaction 1	74581,6	$3,80 \times 10^8$
Réaction 2	35959,7	$2,21 \times 10^2$
Réaction 3	58914,5	$4,42 \times 10^4$
Réaction 4	117919,2	$9,54 \times 10^{15}$

A partir des paramètres cinétiques, il est possible de tracer les évolutions des concentrations des constituants de la synthèse en fonction du temps, ce qui permet de les comparer avec les points expérimentaux (figures 8).

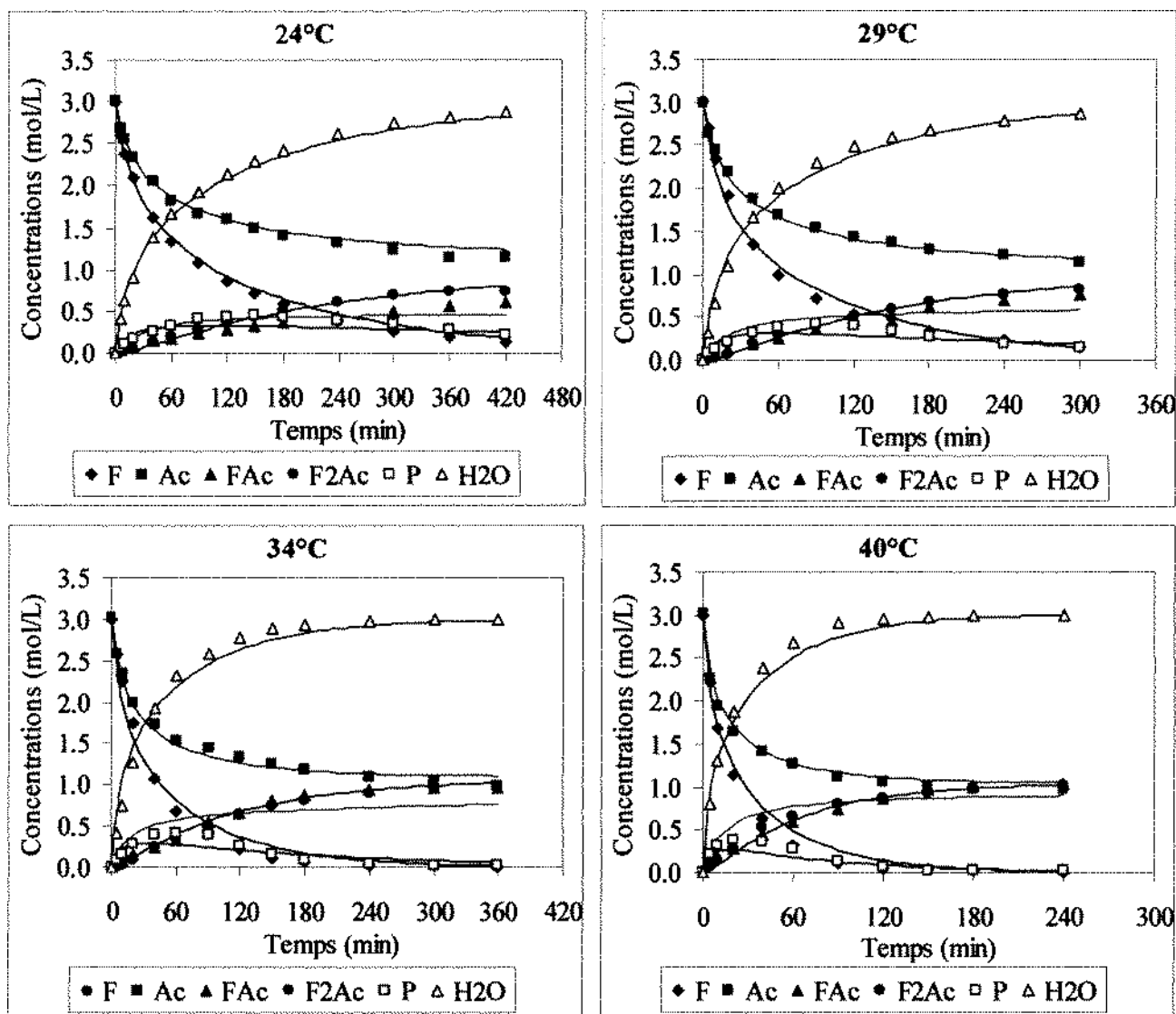


Figure 8 : Évolutions des concentrations des constituants de la synthèse à 24, 29, 34 & 40°C  
(— modèle ; ♦ points expérimentaux)

Un bon accord est obtenu entre les représentations expérimentales et théoriques pour le furfural, l'acétone le  $F_2Ac$  et l'eau. Cependant, pour le FAc et P, les points expérimentaux et les modèles ne coïncident pas parfaitement. En effet, les comportements de ces deux composés sont les plus difficiles à prédire car ils jouent le rôle d'un réactif et d'un produit en même temps.

#### 4.3. Optimisation de la synthèse

Dans les paragraphes précédents, un modèle stœchio-cinétique de la condensation aldolique du furfural sur l'acétone a été déterminé. Ce modèle représente correctement le comportement de la synthèse et peut alors être utilisé pour son optimisation.

##### 4.3.1 Optimisation à l'échelle du laboratoire

Dans cette section, les quantités de réactifs sont identiques à celles utilisées expérimentalement, et correspondent à  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  pour le furfural et l'acétone en mode discontinu. Le temps opératoire est égal à 4 heures. Le critère à maximiser est le rendement chimique en FAc défini comme le rapport entre le nombre de moles de FAc présent à la fin de l'opération sur le nombre de moles initiales d'acétone chargé dans le réacteur. Le domaine de température utilisé est:

$$20^\circ\text{C} \leq \text{Temperature} \leq 40^\circ\text{C}$$



Le choix des températures minimales et maximales a été guidé par le domaine expérimental couvert. En particulier, nous avons limité la température maximale à 40°C. Prendre un domaine plus large peut aboutir à des solutions dont la validité du modèle serait incertaine.

En mode discontinu, la recherche de la meilleure isotherme a abouti à une température de 40°C, le flux thermique généré présente un maximum de 10 Watt (figure 9) et le rendement en FAc atteint 29,82 %. L'évolution des concentrations des composés de la synthèse est représentée sur la figure 10.

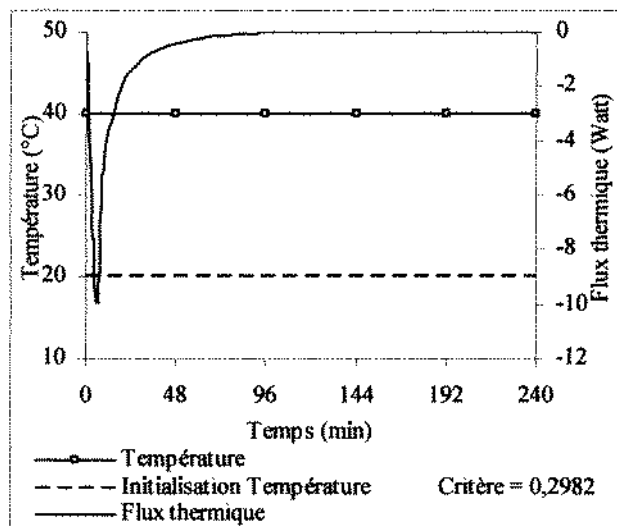


Figure 9 : Résultats de la simulation en mode discontinu à l'échelle du laboratoire

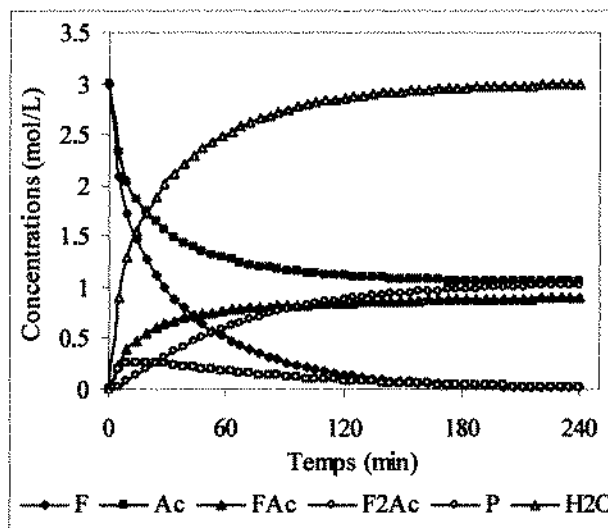


Figure 10 : Évolution des concentrations des composés de la réaction à 40°C en mode discontinu

En mode semi-continu, le furfural est coulé avec un débit constant. Le tableau V résume les conditions opératoires obtenues par simulation mathématique pour différents essais traités à l'échelle du laboratoire. Au fur et à mesure que le temps d'alimentation diminue, c'est-à-dire en se rapprochant du mode discontinu, le rendement en FAc s'améliore et le flux thermique généré par la synthèse augmente. Pour les trois tests réalisés, la température optimale de travail est 40°C qui correspond à la limite supérieure fixée par l'utilisateur. Les figures 11 et 12 illustrent le résultat simulé pour une coulée de furfural pendant une heure. Les simulations sont réalisées en divisant le temps opératoire en cinq segments. La longueur du premier segment est une variable qui peut être imposée par l'utilisateur par contre les autres intervalles, de longueur identique, se partagent le reste du temps opératoire.

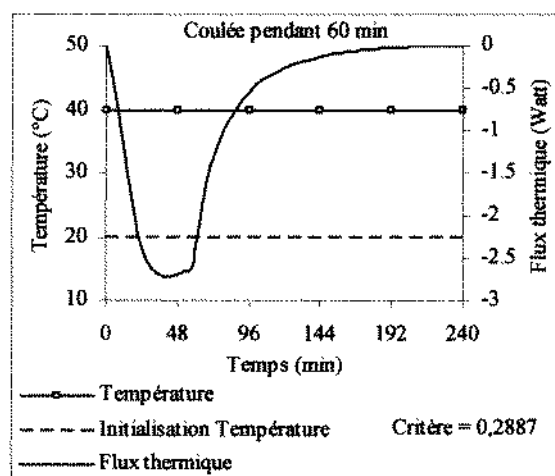


Figure 11 : Résultats de la simulation en mode semi-continu à l'échelle du laboratoire avec une coulée de furfural pendant 60 minutes

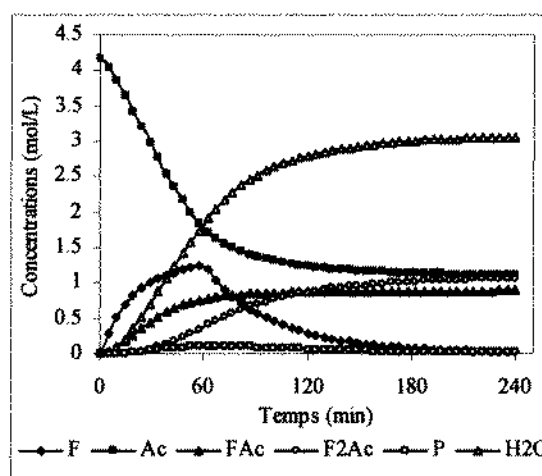


Figure 12 : Évolution des concentrations des composés de la réaction à 40°C en mode semi-continu avec une coulée de furfural pendant 60 minutes

**Tableau V** : Conditions opératoires obtenues pour différents problèmes en mode semi-continu et discontinu (temps de réaction 240 min)

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
Temps d'alimentation (min)	120	60	30	Discontinu
Débit (kg.min <sup>-1</sup> )	2,2916×10 <sup>-4</sup>	4,5833×10 <sup>-4</sup>	9,1667×10 <sup>-4</sup>	Discontinu
Température (°C)	40	40	40	40
Flux thermique (Watt)	1,4	2,7	5,2	10
Rendement en FAc (%)	28,46	28,87	29,43	29,82

La chaleur générée en mode discontinu est facilement gérable à l'échelle de la paillasse. Le problème se pose lors de l'extrapolation à l'échelle industrielle. En effet, la capacité de refroidissement des réacteurs discontinus (type cuve agitée) diminue. En particulier, le rapport surface/volume décroît quand le volume du réacteur augmente et les coefficients d'échange se dégradent, surtout pour des réacteurs en acier émaillé.

#### 4.3.2 Optimisation à l'échelle industrielle

A cette échelle, un réacteur de 5 m<sup>3</sup> est choisi comme réacteur industriel. Les quantités de réactifs introduites sont égales à celles utilisées à l'échelle du laboratoire multipliées par 3×10<sup>4</sup>. Le volume réactionnel total atteint environ 2850 litres.

#### Réactifs & solvants

Furfural	:	828 kg	(8,618 kmol)
Acétone	:	501 kg	(8,626 kmol)
Éthanol	:	1050 L	(17,990 kmol)
Eau	:	450 L	(24,934 kmol)
Hydroxyde de sodium	:	1,8 kg	(0,045 kmol)

A l'échelle du laboratoire, le meilleur rendement est obtenu en mode discontinu. L'extrapolation de la synthèse à 40°C, de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle génère une puissance qui atteint un pic de 300 kW. Sachant qu'un réacteur à double enveloppe de ce type ne peut évacuer que 15 kW environ, une contrainte de sécurité devient nécessaire ; la puissance dissipée par la synthèse ne doit en aucun cas dépasser cette limite. La valeur 15 kW est calculée à partir de l'équation (28) avec un coefficient de transfert de chaleur global égal à 150 W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>, une surface minimale d'échange de 10 m<sup>2</sup> et une différence de 10°C entre la température du fluide réfrigérant et celle de la réaction.

$$Q_{\max} = U.A(T_{cf} - T_{\text{réacteur}}) \quad (28)$$

avec :

U	:	coefficient de transfert de chaleur global (W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )
A	:	surface d'échange du réacteur (m <sup>2</sup> )
T <sub>cf</sub>	:	température du fluide réfrigérant (K)
T <sub>réacteur</sub>	:	température du réacteur (K)

En conservant le mode discontinu comme mode de travail, et en respectant la contrainte de sécurité, la synthèse ne peut plus se réaliser à 40°C mais plutôt à -10,3°C. Le rendement estimé dans ces conditions est de 1,51 %. Ce rendement est si faible que le mode discontinu devient vite sans intérêt à l'échelle industrielle.



Le problème qu'il faut résoudre consiste, d'une part, à maximiser le rendement en FAc en travaillant à température élevée, et d'autre part, à imposer une contrainte de sécurité de 15 kW afin de respecter les limites du système de refroidissement du réacteur, minimisant ainsi les risques d'emballements thermiques. Le mode semi-continu devient incontournable.

L'objectif de cette partie consiste à déterminer un profil de coulée du furfural pour une isotherme à 40°C, sous une contrainte de sécurité de 15 kW. Le critère à maximiser est toujours le rendement chimique en FAc. La recherche est effectuée avec les bornes et les contraintes suivantes :

- Bornes sur le débit de la coulée D :

$$0 \text{ kg.min}^{-1} \leq \text{coulée} \leq 15 \text{ kg.min}^{-1}$$

- Contraintes sur les gradients de la coulée :

$$\left( \frac{\Delta D}{\Delta t} \right)_{\max} = \pm 2 \text{ kg.min}^{-2}$$

Pour introduire 828 kg de furfural dans le réacteur en 240 minutes, le débit nécessaire est 3,45 kg.min<sup>-1</sup>. Avec ce débit et à la température de 40°C, le flux thermique dégagé atteint 21,7 kW. Cette valeur est supérieure à la limite que peut supporter le système de refroidissement du réacteur. Il faut augmenter le temps opératoire pour pouvoir limiter le flux thermique à 15 kW.

Pour respecter la contrainte de sécurité, le temps réactionnel maximal est multiplié par deux (480 min). Le premier intervalle du temps opératoire est introduit aussi comme variable pour être optimisé par l'algorithme de calcul. Le résultat de l'optimisation est présenté sur la figure 13.

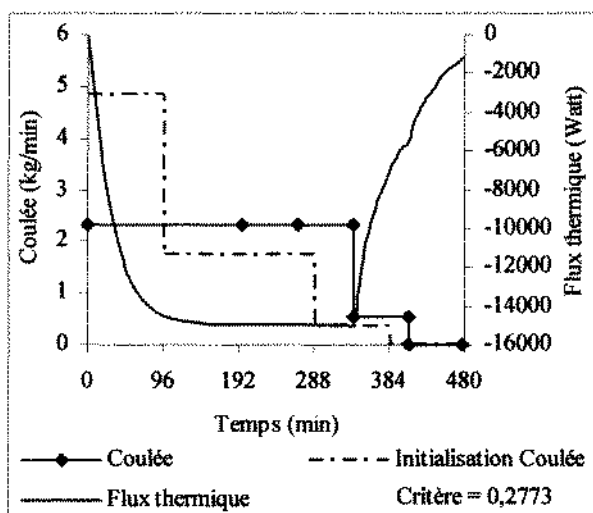


Figure 13 : Résultats de la simulation en mode discontinu à l'échelle industrielle (résultats de l'optimisation sous contrainte)

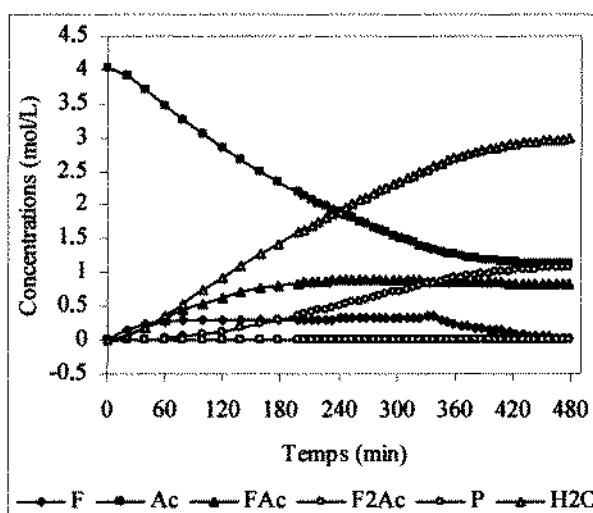


Figure 14 : Évolution des concentrations des composés de la réaction à 40°C en mode discontinu (points calculés avec lissage)

La coulée du furfural est constante sur 338 minutes pendant lesquelles le flux thermique généré ne dépasse pas 15 kW. Le reste du furfural est versé dans le quatrième intervalle. Le temps total de la synthèse est 478,6 minutes au bout duquel le rendement est 27,73 %. La figure 14 représente l'évolution des concentrations des produits et des réactifs en fonction du temps.

Le résultat obtenu respecte la contrainte de sécurité indispensable pour les réacteurs discontinus à double enveloppe, et en même temps permet d'avoir un rendement en FAc proche du meilleur rendement possible.

## 5. CONCLUSION

Ce travail est dédié à l'étude de la condensation aldolique du furfural sur l'acétone. La première étape a consisté à mettre au point des méthodes de dosage de l'ensemble des réactifs et produits pour réaliser les suivis cinétiques des espèces au cours des expériences. Cette tâche s'est avérée délicate et a nécessité l'utilisation simultanée de deux techniques d'analyse : la Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP) et la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG). Cette dualité de moyens rend les mesures délicates et augmente le temps d'analyse. Les résultats obtenus sont assez précis. De plus, une étape préalable a consisté à synthétiser, purifier et caractériser les produits de la réaction qui n'étaient pas disponibles commercialement.

Des suivis cinétiques ont été réalisés à différentes températures entre 20 et 40 °C. Les courbes d'apparition des produits (FAC et F<sub>2</sub>Ac) montrent que ceux-ci continuent à se former alors qu'un des réactifs (F) est épuisé. Cela nous a conduit à introduire un composé intermédiaire (P) dans le schéma réactionnel et à développer un travail analytique important pour l'identifier et le doser. L'équation de formation de (P) est uniquement une représentation et ne peut pas être considérée comme un mécanisme : elle fait intervenir cinq molécules de réactifs en même temps ce qui n'est pas réaliste. Pour éliminer les doutes sur la possibilité de présence d'oligomères issues du FAC, le choix des conditions opératoires n'était pas arbitraire. En effet, le FAC peut polymériser dans un milieu fortement alcalin et à des températures assez élevées (> 80°C) [28]. C'est pourquoi les expériences ont été effectuées à des températures ne dépassant pas 40°C, et en utilisant une solution basique diluée (0,03 M). Les chances que le FAC polymérise sont ainsi minimales.

Par la suite, un schéma stœchiométrique à 4 réactions a été développé et validé à l'aide du logiciel BATCHMOD [29]. Les constantes cinétiques identifiées pour chaque réaction permettent de représenter correctement les évolutions des concentrations des réactifs et des produits intervenant dans la synthèse. Pour les composés qui jouent le rôle d'un produit (H<sub>2</sub>O) ou d'un réactif (F, Ac) uniquement, la simulation coïncide très bien avec les points expérimentaux. Pour les composés qui jouent à la fois le rôle de produit et de réactif (FAC et P), le modèle traduit moins bien les points expérimentaux, mais la description de l'évolution des deux composés reste correcte.

L'optimisation de la condensation aldolique du furfural sur l'acétone a été réalisée en maximisant le rendement chimique en FAC en utilisant le logiciel OPTIBATCH [30]. Le meilleur critère est obtenu pour une synthèse en mode discontinu (batch) réalisée à la température de 40°C qui représente la borne maximale imposée pour la recherche des conditions opératoires optimales.

Bien que cette synthèse ne soit pas très exothermique, l'extrapolation vers l'échelle industrielle a été réalisée en intégrant des limitations thermiques (vitesse de chauffage/refroidissement, capacité d'évacuation thermique) qui restent un problème crucial pour les réacteurs de forte capacité et équipés de double-enveloppe.

## RÉFÉRENCES

- [1] P. J. Le meur, *Inf. Chim.*, 1992, 343, 95-101.
- [2] P. Pollak, *Inf. Chim.*, 1987, 288, 195-203.
- [3] E. Polastro, S. Tulcinsky, *Inf. Chim.*, 1996, 383, 82-84.
- [4] V. Garcia, *Exploitation des modèles de tendance stœchiométriques et cinétiques pour l'optimisation des réacteurs discontinus de chimie fine*, Thèse de Doctorat de l'INP de Toulouse, 1993.
- [5] Y. Sedrati, *Stratégie expérimentale pour la détermination des modèles stœchio-cinétiques*, Thèse de Doctorat de l'INP de Toulouse, 1999.
- [6] C. Toulouse, *Conduite optimale sous contraintes de sécurité des réacteurs batch ou alimentés de chimie fine*, Thèse de Doctorat de l'INP de Toulouse, 1999.
- [7] J. Villiermaux, C. Georgakis, *Entropie*, 1987, 23 (137/138), 45-51.
- [8] G.E.P. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter, *Statistics for experimenters*, Wiley, 1978.



- [9] O. Abel, A. Helbig, W. Marquardt, H. Zwick, T. Daszkowski, *J. Proc. Cont.*, **2000**, 10, 351-362.
- [10] G.D. Cawthon & K.S. Knaebel, *Comput. Chem. Engng.*, **1989**, 13 (1/2), 63-72.
- [11] C. Filippi, J. L. Greffe, J. Bordet, J. Villiermaux, *Chem. Eng. Sci.*, **1986**, 41 (4), 913-920.
- [12] C. Filippi-Bossy, J. Bordet, J. Villiermaux, S. Marchal-Brassely, *Comput. Chem. Engng.*, **1989**, 13 (1/2), 35-47.
- [13] S. Marchal-Brassely, J. Villiermaux, J.-L. Houzelot, J.L. Barnay, *Chem. Eng. Sci.*, **1992**, 47 (9-11), 2445-2450.
- [14] A. Rastogi, J. Fotopoulos, C. Georgakis, Jr H. G. Stenger, *Chem. Eng. Sci.*, **1992**, 47 (9-11), 2487-2492.
- [15] A. Rastogi, A. Vega, C. Georgakis, Jr H. G. Stenger, *Chem. Eng. Sci.*, **1990**, 45 (8), 2067-2074.
- [16] D. Bonvin, D.W.T. Rippin, *Chem. Eng. Sci.*, **1990**, 45 (12), 3417-3426.
- [17] J.W. Hamer, *Chem. Engng. Sci.*, **1989**, 44 (10), 2363-2374.
- [18] T. Bottin-Strzalko, *Tetrahedron*, **1973**, 29 (24), 4199-4204.
- [19] J. E. Dubois, P. Fellmann, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 16 (14), 1225-1228.
- [20] P. Fellmann, J. E. Dubois, *Tetrahedron*, **1978**, 34 (9), 1343-1347.
- [21] G. Kyriakakou, M. C. Roux-Schmitt, J. Seyden-Penne, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 47 (2), 315-320.
- [22] A. L. Bailey, G. Wortley, S. Southon, *Free Rad. Biol. Med.*, **1997**, 23 (7), 1078-1085.
- [23] P. Chambel, M. B. Oliveira, P. B. Andrade, J. O. Fernandes, R. M. Seabra, M.A. Ferreira, *Food Chem.*, **1998**, 63 (4), 473-477.
- [24] E. Ferrer, A. Alegría, R. Farré, P. Abellán, F. Romero, *J. Chromatog. A*, **2002**, 947, 85-95.
- [25] P. Ho, T.A. Hogg, M.C.M. Silva, *Food Chem.*, **1999**, 64, 115-122.
- [26] S. Kermasha, M. Goetghebeur, J. Dumont, R. Couture, *Food Res. Int.*, **1995**, 28 (3), 245-252.
- [27] F. Lo Coco, C. Valentini, V. Novelli, L. Ceccon, *J. Chromatog. A*, **1996**, 749, 95-102.
- [28] A.A. Patel, S.R. Patel, *Eur. Polym. J.*, **1982**, 19 (3), 231-234.
- [29] BatchMod, logiciel d'identification stoechiométrique, *Licence INP de Toulouse*, **1997**.
- [30] OptiBatch, logiciel d'optimisation des conditions opératoires de synthèse, *Licence INP de Toulouse*, **1998**.