



HAL
open science

Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique

Berna Hamad

► **To cite this version:**

Berna Hamad. Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2009. Français. NNT : 2009LYO10271 . tel-00675661

HAL Id: tel-00675661

<https://theses.hal.science/tel-00675661>

Submitted on 1 Mar 2012

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.

THESE

Présentée devant

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

présentée et soutenue publiquement le
9 décembre 2009

par

HAMAD Berna

Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique

JURY :

M. Alain PIERRE, Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1	Président du jury
M. Joel BARRAULT, Directeur de Recherches-CNRS, Université de Poitiers	Rapporteur
Mme. Antonella GERVASINI, Professeur, Université de Milano	Rapporteur
Mme. Sylvie MAURY, Dr Ingénieur, IFP	Membre de Jury
Mme. Nadine ESSAYEM, HDR-Chargée de Recherche, Université Claude Bernard Lyon 1	Directeur de thèse
M. Alain PERRARD, Chargé de Recherches, Université Claude Bernard Lyon 1	Membre invité
M. François FIGUERAS Directeur de Recherches, Université Claude Bernard Lyon1	Membre invité

Thèse préparée à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'environnement de Lyon,
Université Claude Bernard Lyon 1

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD- LYON1

Président de l'université

Vice-président du conseil scientifique

Vice-président du conseil d'administration

Vice-président du conseil des études et de la vie universitaire scientifique

Secrétaire Général

M. Le professeur L. COLLET

M. le professeur J.F. MORNEX

M. le professeur J. LIETO

M. le professeur J.SIMON

M. G. Gay

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de médecine Lyon R.T.H.Laennec

UFR de médecine Lyon Grange-Blanche

UFR de médecine Lyon-Nord

UFR de médecine Lyon-Sud

UFR d'Odontologie

Institut des sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le professeur P. COCHAT

Directeur : M. le professeur X. MARTIN

Directeur : M. le professeur J.ETIENNE

Directeur : M. le professeur F.N.GILLY

Directeur : M. O. ROBIN

Directeur : M. le professeur F. LOCHER

Institut Techniques de Réadaptation

Directeur : M. le professeur MATILLON

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le professeur P. FARGE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique

UFR de Biologie

UFR de Mécanique

UFR de Génie Electrique et des procédés

UFR Science de la terre

UFR de Mathématiques

UFR d'Informatique

UFR de Chimie Biochimie

UFR STAPS

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

IUT A

IUT B

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : Mme. la professeur S. FLECK

Directeur : M. le professeur H. PINON

Directeur : M. le professeur H BEN HADID

Directeur : M. le professeur G. CLERC

Directeur : M. le professeur P. ANTZPERGUE

Directeur : M. le professeur M. CHAMARIE

Directeur : M. le professeur S. AKKOUCHE

Directeur : Mme. la professeur H. PARROT

Directeur : M. C. COLLIGNON

Directeur : M. le professeur R. BACON

Directeur : M. le professeur J. LIETO

Directeur : M. le professeur M. C. COULET

Directeur : M. le professeur R. LAMARTINE

Directeur : M. le professeur J.C.AUGROS

*Je dédie ce travail à la tendresse et l'amour de mes parents, à mon amour Moemen habibi
et au LIBAN.*

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Recherche sur la Catalyse (IRC) dirigé par Monsieur Michel Lacroix. Je tiens à le remercier pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

À Mme Nadine ESSAYEM qui a encadré mon travail, je désire adresser toute ma gratitude. Sa grande disponibilité de tous les instants et son exigence constante et solide m'ont permis de passer des moments riches d'enseignements et de découvertes. Je lui exprime aussi ma profonde reconnaissance pour sa sympathie et sa gentillesse qu'elle m'a fait partager.

Je remercie tout particulièrement M. François FIGUERAS qui a suivi et orienté mon travail, je lui exprime aussi ma profonde reconnaissance pour son goût communicatif pour la recherche, ses conseils et l'enthousiasme qu'il m'a fait partager.

Que M. Alain PERRARD reçoit tous mes remerciements, pour ses conseils judicieux et son goût pédagogique qu'il m'a apporté tant théorique que pratique.

M. Alain PIERRE, vous avez accepté spontanément de juger ce travail et d'être le président de jury. Veuillez agréer mes respectueux remerciements.

M. Joel BARRAULT et Mme Antonella GERVASINI, je suis très reconnaissante d'avoir accepté de juger ce travail et d'en avoir été rapporteurs.

Mme Sylvie MAURY, Je suis également très honorée que vous ayez accepté de juger mon travail et de participer au jury.

Mes remerciements chaleureux s'adressent également à M. Younes Ben TAARÏT et M. Mohamad BOUABDELLI pour leur aide sur le plan linguistique.

Ma reconnaissance sincère va également à Gilbert pour sa disponibilité constante et sa sympathie, à Françoise pour son aide dans le service des rayons X, à Noëlle et Pascale pour leur disponibilité dans le service de surface spécifique (BET) et à Prakash pour le temps qu'il m'a consacré pour les analyses IR et XPS.

Je ne voudrais pas non plus oublier toutes les personnes que j'ai côtoyées chaque jour, et qui ont fait que cette thèse était plus qu'un simple travail : Miriam, Rodrigo, Guiseppe, Marie, Nathalie, Demian, Cyril, Ali, Leila, Emerson, Franc, Flora, Walid, Mohamad, Najah, Diala, Sara...

Que Mes parents reçoivent tous mes remerciements et ma reconnaissance sincère, pour l'affection et l'amour qu'ils m'ont offerts ainsi que leur appui dans les moments difficiles.

Finalement, que mon mari Moemen, reçoit tout l'amour que je peux avoir dans mon cœur pour sa patience surtout dans les moments de rédaction ainsi que la tendresse et la gentillesse qu'il m'a offerts.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	5
1. CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE – OBJECTIFS	7
1.1. Contexte politique, économique et environnemental.....	7
1.1.1. Evaluation des réserves fossiles et demande en énergie	7
1.1.2. Les émissions de CO ₂ dues aux transports	9
1.1.3. Carburants alternatifs ou biocarburants.....	10
1.2. Le Biodiesel comme carburant	19
1.2.1. Les huiles : Différentes sources, Critères de choix, Composition et caractéristiques	20
1.2.2. Propriétés physiques comparées des huiles, de leurs esters (biodiesel) et du Gazole	24
1.2.3. Comment produire du biodiesel ?	26
1.3. Réaction de transestérification des huiles.....	30
1.3.1. Historique.....	30
1.3.2. Mécanisme de la réaction.....	30
1.3.3. Paramètres importants de la réaction de transestérification des huiles	32
1.3.4. Cinétique de la réaction de transestérification	39
1.3.5. Thermodynamique de la réaction de transestérification.....	39
1.3.6. Procédés industriels de transestérification	40
1.3.7. Transestérification par catalyse hétérogène acide et basique	43
1.3.8. Transestérification en phase supercritique	56
1.4. Valorisation du sous produit de la réaction de transestérification	58
1.4.1. Marché du glycérol	58
1.4.2. Ethers de glycérol : additifs aux carburants	59
1.4.3. Procédés industriels d'éthérification	59
1.5. Conclusions – Objectifs de la thèse.....	61
2. CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE	63
2.1. Diffraction des Rayons X (DRX)	63
2.2. Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG), Analyse Thermique-Différentielle (ATD)	63
2.3. Isothermes d'adsorption d'azote et surface spécifique, BET	64
2.4. Analyse élémentaire.....	64
2.4.1. Mise en solution du tungstène.....	64

2.4.2.	Mise en solution Magnésium, Lanthane, Potassium, Zinc, Aluminium, Sodium, Zircon et Césium	64
2.4.3.	Teneur des éléments dans la solution à l'issue d'une réaction de transestérification.....	65
2.4.4.	Dosage du Césium	65
2.4.5.	Teneur en soufre	65
2.5.	XPS.....	65
2.6.	Techniques de caractérisation de l'acidité ou la basicité des catalyseurs	66
2.6.1.	Adsorption de gaz carbonique ou d'ammoniac suivie par microcalorimétrie.....	66
2.6.2.	Adsorption de pyridine suivie par Spectroscopie Infra rouge.....	68
2.7.	Tests de transestérification	69
2.7.1.	Ballon en pyrex	69
2.7.2.	Autoclave.....	70
2.8.	Analyses GC	70
2.9.	Expressions des résultats.....	72
3.	CHAPITRE III : ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE DE COLZA PAR L'ETHANOL PAR CATALYSE ACIDE	75
3.1.	Préparation et caractérisations physico-chimiques des catalyseurs acides utilisés.....	76
3.1.1.	Oxydes modifiés par des oxoanions : Zircon sulfatée (ZS) et tungstée (ZW), Alumine tungstée (AIW)	76
3.1.2.	Catalyseurs à base d'acide 12-tungstophosphorique.....	84
3.1.3.	Les zéolithes et les résines acides : H-Beta, H-ZSM-5 et Amberlyst 15.....	90
3.1.4.	Conclusion de la préparation et caractérisations des catalyseurs acides utilisés	93
3.2.	Propriétés acides des catalyseurs.....	93
3.2.1.	Adsorption d'ammoniac suivie par microcalorimétrie.....	94
3.2.2.	Adsorption de pyridine suivie par spectroscopie Infrarouge.....	96
3.2.3.	Conclusion des propriétés acides des catalyseurs	97
3.3.	Transestérification de l'huile de colza par l'éthanol en présence de catalyseurs acides hétérogènes	98
3.3.1.	Etude préliminaire et choix de conditions opératoires standard.....	98
3.3.2.	Activités comparées des catalyseurs hétérogènes acides, Corrélation Activités initiales-propriétés acides	101
3.3.3.	Etude de la stabilité des solides acides les plus actifs : ZS, Cs ₂ HP et H ₃ P/Si	103
3.3.4.	Conclusion de la transestérification de l'huile de colza par l'éthanol en présence des catalyseurs acides hétérogènes.....	115

3.4.	Conclusions du chapitre III	116
-------------	--	------------

4. CHAPITRE IV : ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE DE COLZA PAR L'ETHANOL PAR CATALYSE BASIQUE117

4.1. Préparations et caractérisations physico-chimiques des catalyseurs basiques..... 118

4.1.1.	Hydrotalcites	118
4.1.2.	Catalyseurs à base d'oxydes d'Al ou de Zr dopés aux Cs.....	123
4.1.3.	Catalyseurs à base de Mg et/ou de La	130
4.1.4.	Conclusion sur la préparation et les caractérisations des catalyseurs basiques utilisés.....	138

4.2. Propriétés basiques des catalyseurs : Adsorption de dioxyde de carbone suivie par microcalorimétrie..... 138

4.2.1.	Hydrotalcites	138
4.2.2.	Boehmite dopée au Césium.....	139
4.2.3.	Zircone dopée au Césium.....	140
4.2.4.	Catalyseurs à base de Lanthane et/ou Magnésium	141
4.2.5.	Comparaison de la force basique des catalyseurs les plus forts de chaque famille.....	142
4.2.6.	Conclusion sur les propriétés basiques des catalyseurs.....	143

4.3. Transestérification de l'huile de colza par l'éthanol..... 144

4.3.1.	Activités de chaque famille de catalyseurs	144
4.3.2.	Activités et stabilités comparées des catalyseurs hétérogènes basiques les plus actifs	147
4.3.3.	Résistance à la lixiviation des solides basiques les plus actifs.....	149
4.3.4.	Conclusion de la transestérification de l'huile de colza par l'éthanol en présence des catalyseurs basiques hétérogènes	154

4.4. Conclusion du chapitre IV

5. CHAPITRE V : ETUDE COMPARATIVE ENTRE CATALYSE ACIDE ET BASIQUE - VALORISATION DU GLYCEROL IN SITU157

5.1. Diffusions externe et interne

5.1.1.	Diffusion externe	158
5.1.2.	Diffusion interne	158

5.2. Cinétique = Etude comparative : catalyse acide hétérogène – catalyse basique hétérogène

5.2.1.	Introduction.....	159
5.2.2.	Activités et sélectivités.....	160
5.2.3.	Conclusion partielle	163
5.2.4.	Modélisation des courbes $TT_i = f(TTG)$	164

5.2.5. Discussions et interprétation des résultats.....	167
5.3. Influence de la nature de l'alcool.....	171
5.4. Résistance à l'eau.....	173
5.5. Valorisation du glycérol in situ par catalyse acide.....	174
5.5.1. Introduction.....	174
5.5.2. Ethérisation du glycérol par le tertiobutanol et l'éthanol en présence de l'Amberlyst A35 (Rohm et Haas) et autres solides acides forts.....	175
5.5.3. Transestérisation de l'huile de colza et éthérisation du glycérol par l'éthanol	178
5.5.4. Conclusion de la valorisation du glycérol.....	181
5.6. Conclusion du chapitre V.....	181
CONCLUSIONS GENERALES.....	185
BIBLIOGRAPHIE	189

INTRODUCTION

Introduction

La production de biodiesel a attiré une attention considérable dans le passé récent comme biocarburant pouvant contribuer à diminuer notre dépendance vis-à-vis des combustibles fossiles.

Le biodiesel est un mélange d'esters d'acide gras obtenus à partir des huiles végétales ou de graisses animales par transestérification.

La réaction de transestérification des huiles est réalisée de façon usuelle avec le méthanol en présence de catalyseurs homogènes basiques tels que la soude ou la potasse. Cette catalyse homogène est efficace à basse température mais elle entraîne la formation de savons et par la suite des problèmes de séparation des produits et en particulier de purification de la glycérine. Ces inconvénients peuvent être contournés par l'emploi d'une catalyse hétérogène, ce qui se fait déjà à l'échelle commerciale mais à des températures plus élevées que le procédé homogène.

Etant donné l'importance croissante du biodiesel, il était justifié d'étudier la production de ce biocarburant par transestérification des huiles végétales par catalyse hétérogène en conditions douces de température et de pression. L'objectif est de contribuer au développement d'une voie de production « verte », en particulier si le réactif « alcool » est aussi issu d'agro-ressources comme l'éthanol.

L'objectif principal de ces travaux consistait en la recherche de catalyseurs acides ou basiques aptes à catalyser la réaction de transestérification en conditions douces de température et de pression. A cette fin, une partie importante de l'étude a consisté en la préparation et la caractérisation de catalyseurs solides acides et basiques. Puis, nous nous sommes fixés comme objectif de comparer la catalyse acide et basique. Nous proposons alors de choisir parmi ces deux gammes, les catalyseurs les plus actifs et d'étudier leur stabilité, la possibilité de les recycler, mais principalement de faire une étude comparative de leur cinétique et mécanismes réactionnels.

Ce manuscrit comportera les chapitres suivants :

- Une étude bibliographique (chapitre I) étudiant tout d'abord le contexte actuel du marché du biodiesel, les sources d'huiles, ses propriétés physicochimiques ainsi que les différents procédés de synthèse. Cette synthèse bibliographique a aussi porté sur les procédés de catalyses homogène et hétérogène où nous trouverons la majorité des catalyseurs utilisés dans ce type de réaction jusqu'à maintenant. Nous ferons une analyse critique de l'influence des différents paramètres de la réaction, des études cinétiques et des essais de recyclage des

catalyseurs solides. Il sera également présenté la transestérification en milieu supercritique. Enfin, nous ferons le point sur une des voies de valorisation du glycérol = l'éthérification.

- La partie expérimentale (chapitre II) regroupe les différentes techniques de caractérisations physico-chimiques utilisées : DRX, physisorption d'azote, analyse chimique, adsorption de molécules sondes suivies par IR ou calorimétrie, ATG-ATD, XPS, ainsi que les tests catalytiques et les protocoles analytiques utilisés.

- Le chapitre III porte sur l'emploi de la catalyse acide hétérogène dans la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol. Nous présenterons les différents catalyseurs acides utilisés, leur préparation ou origine, leurs caractérisations ainsi que leurs activités dans la réaction. Nous tenterons d'établir une corrélation entre leurs activités initiales et leurs propriétés acides. Nous étudierons également la stabilité et le recyclage des catalyseurs les plus actifs.

- Par analogie avec le chapitre III, le chapitre IV étudie l'emploi de la catalyse basique hétérogène dans la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol, nous abordons presque les mêmes points étudiés dans le chapitre III. Nous étudierons également dans ce chapitre la préparation d'un nouveau catalyseur à base de zircone qui semble prometteur pour ce type de réaction et d'autres applications.

- Le chapitre V consiste en une comparaison des deux catalyseurs les plus actifs choisis dans les deux chapitres précédents. Un solide acide et un solide basique seront retenus pour faire une étude comparative de l'influence de certains paramètres sur la réaction tels que la nature de l'alcool, la résistance à l'eau, avant d'aborder une étude cinétique en vue de proposer un mécanisme réactionnel pour chaque type de catalyse. Ce dernier chapitre rassemble aussi une étude réalisée en collaboration avec des collègues Brésiliens où nous avons tenté de valoriser le glycérol formé in situ par éthérification avec l'éthanol.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE-OBJECTIFS

1. Chapitre I : Etude Bibliographique – Objectifs

1.1. Contexte politique, économique et environnemental

1.1.1. Evaluation des réserves fossiles et demande en énergie

La découverte des énergies fossiles a considérablement accéléré et amplifié le développement des sociétés.

La notion de réserves est une notion à caractère technico-économique et l'évaluation de ces réserves est délicate. Il existe d'une part des facteurs politiques qui peuvent, pour des raisons stratégiques, amener les états ou les entreprises à majorer ou minorer les chiffres donnés. D'autre part la notion même de réserve est complexe et évolue en fonction des progrès dans la connaissance géologique des bassins et des techniques d'exploitation. Cela donne un caractère probabiliste à cette évaluation et oblige à la réévaluer constamment.

Il est courant de distinguer entre réserves prouvées, probables ou possibles, selon le degré de certitude qui peut leur être affecté. La somme de ces réserves constitue ce qu'il est convenu d'appeler la réserve ultime.

Les estimations des réserves se traduisent par une courbe théorique, qui n'est que pédagogique, dont le sommet et la largeur du pic ne sont pas vraiment sûrs.

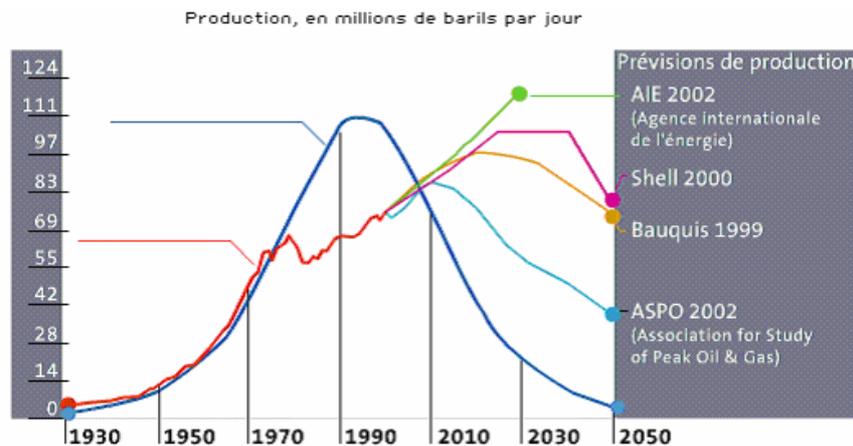


Figure 1-1: courbe théorique de l'épuisement des réserves prévisibles avant le choc pétrolier 1973, [1]

Toutefois cette notion de durée de vie des réserves ne tient pas compte des perspectives d'augmentation de la consommation. Ainsi selon le scénario tendanciel de l'AIE (Agence Internationale de l'Énergie, World Energy Outlook 2003), la prise en compte de ces

perspectives d'augmentation réduit naturellement la durée de vie des réserves. Celles-ci ne seraient plus que d'environ 30 ans pour le pétrole et 40 ans pour le gaz.

Dans l'ensemble, les prévisions s'accordent sur un début de décroissance de la production mondiale de combustibles fossiles entre 2010 et 2050 et un épuisement des réserves ultimes au cours du prochain siècle.

On a donc recours à des énergies de substitution renouvelables, non seulement en prévision de l'épuisement du pétrole, mais aussi pour diminuer la dépendance des pays au pétrole et éviter les conséquences de tensions économiques et politiques avec les pays producteurs (chocs pétroliers 1973 et 1981).

La demande d'énergie a connu une croissance exponentielle au XXème siècle, notamment dans les Pays de l'OCDE. C'est le transport routier qui est le plus présent dans cette demande et récemment le transport aérien. Le pétrole reste toujours la source d'énergie la plus consommée à l'heure actuelle avec 36% en 2002 soit environ 3.8 Gtep. Le secteur du transport étant le premier en termes de consommation des produits pétroliers avec 50% en 2002 contre 42% en 1973 [2].

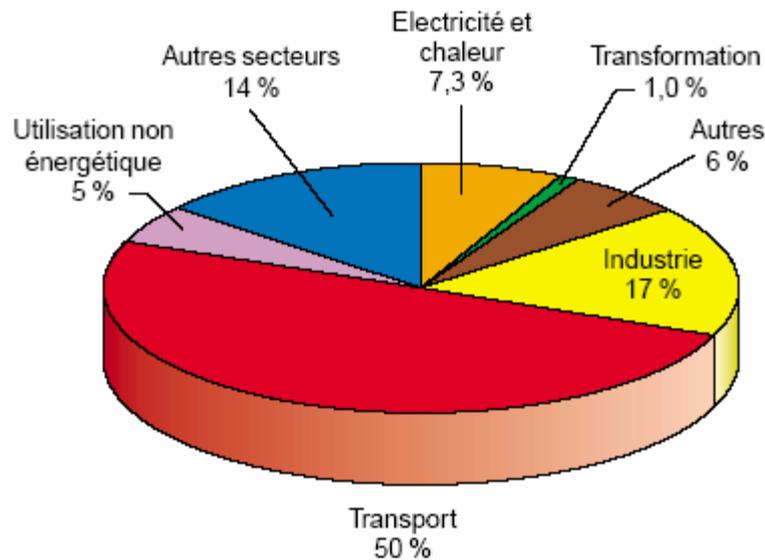


Figure 1-2: Consommation de produits pétroliers dans le monde en 2002:3.5 Gtep [2].

La figure suivante montre la forte croissance de la consommation des carburants routiers en Europe au cours des dernières années.

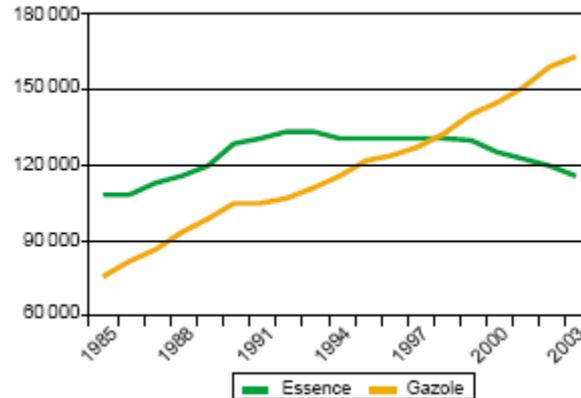


Figure 1-3: Consommation des carburants routiers en Europe ^a [3].

^a U.E. + Suisse + Norvège + Turquie + Islande.

Il faut noter qu'un contrôle et une planification du transport et des produits et marchandises transportés sont nécessaires pour économiser les énergies. Cette forte croissance de la consommation est l'un des facteurs qui poussent les pays développés à trouver une source alternative aux carburants fossiles.

1.1.2. Les émissions de CO₂ dues aux transports

La demande en énergie et le développement sont à l'origine des problèmes environnementaux et l'émission des gaz à effet de serre.

Le transport et la production d'électricité représenteront les principaux facteurs de croissance des émissions de CO₂ dans le monde à l'horizon 2030. La part des transports devrait augmenter de 23% en 2000 à 25% en 2030 et celle de la production d'électricité de 42 à 46%.

Les engagements de Kyoto ont été négociés en 1997 pour apporter un début de solution au problème de l'effet de serre. Ils visent d'ici 2012 à réduire de 5,2% les émissions de CO₂ par rapport au niveau de 1990. Cet engagement se traduit pour l'Europe par une réduction de 8% et pour la France par un simple maintien au niveau de 1990.

Ainsi, les pays européens ont mis en place des spécifications pour les carburants. Ils ont tenté la réduction des émissions de polluants des véhicules routiers (monoxyde de carbone, hydrocarbures imbrûlés). La réduction de la teneur en soufre à 50 ppm dès 2005 et 10 ppm dès 2009 fut un gain environnemental intéressant.

L'émission de gaz à effet de serre, est l'une des raisons principales pour le développement des carburants alternatifs d'origine agricole (des biocarburants).

1.1.3. Carburants alternatifs ou biocarburants

L'expression « biocarburant » (du grec *bios*, *vie*, *vivant* et du latin *carbo*, *charbon*, *carbone*) signifie que ce carburant est obtenu à partir de matériaux organiques. On emploie également les expressions « carburant vert ». Il est peut être plus approprié d'appeler ces carburants « agrocarburants ». Les **biocarburants** (ou **agrocarburants**) sont des carburants produits à partir de matériaux organiques renouvelables et non-fossiles. Leur production peut se faire à partir d'huile, d'alcool obtenu par fermentation alcoolique de sucres ou d'amidon hydrolysé, de carburants gazeux obtenus à partir de la biomasse végétale ou animale (dihydrogène ou méthane), ou de charbon de bois.

On distingue aussi les agrocarburants de première et de seconde génération. Cette dénomination est utilisée pour distinguer les carburants issus des agro-ressources à finalité alimentaire, des carburants issus de source ligno-cellulosique (bois, feuilles, paille, etc.).

1ère génération

Les biocarburants de la 1ère génération se partagent principalement en deux filières, selon les deux grands types de moteurs à explosion : la filière de l'huile pour les moteurs Diesel à allumage par compression, fonctionnant au gazole, et la filière de l'alcool pour les moteurs à allumage commandé, qui fonctionnent à l'essence.

a) *Filière huile :*

L'utilisation des huiles végétales comme carburants de substitution a commencé il y a environ 100 ans lorsque l'inventeur du moteur diesel Rudolph Diesel a testé pour la première fois de l'huile d'arachide, dans le moteur qu'il a inventé, le moteur à combustion interne, et qui porte son nom [4].

L'huile végétale peut être utilisée (jusqu'à 100 %) comme carburant par tous les moteurs diesel, sous réserve de modifications mineures visant à réchauffer le carburant en question, ou, sans modification, en mélange avec du gazole ordinaire (30 % sur tous les véhicules, et jusqu'à 50 % selon les cas).

Les inconvénients majeurs de l'utilisation des huiles végétales et de graisses animales sont essentiellement liés à leur viscosité élevée (environ 11 – 17 fois plus élevée que le carburant diesel) [5], la volatilité faible qui engendre la formation de dépôts dans les moteurs en raison de la combustion incomplète et les caractéristiques de vaporisation incorrectes. Ces problèmes sont associés aux chaînes grasses des triglycérides ayant des masses moléculaires élevées. Ces

inconvénients peuvent être contournés : les triglycérides qui constituent les huiles végétales peuvent être transformés en esters d'alcool et en glycérol par une réaction de transestérification avec du méthanol ou d'éthanol. Les molécules plus petites du biodiesel ainsi obtenues possèdent des propriétés voisines de celle des gazoles et peuvent alors être utilisées comme carburant dans les moteurs à allumage par compression. Ce biodiesel ne contient pas de soufre, n'est pas toxique et est biodégradable. Il est souvent appelé aujourd'hui Diester, (l'une des marques de commercialisation).

Il reste à dire que le bilan énergétique ainsi que le bilan de carbone sont en général meilleurs lorsque le moteur est adapté à l'huile végétale pure (moteur Elsbett par exemple) plutôt que d'adapter l'huile végétale (transformation chimique en biodiesel, processus lourd) à des moteurs conçus pour fonctionner avec des dérivés du pétrole.

b) Filière Alcool :

Cette filière comprend l'éthanol, l'ETBE, le bio-butanol et le méthanol.

- Le **bio-éthanol** : Il est produit par fermentation soit des sucres simples issus des plantes (betteraves, cannes à sucre) soit de l'amidon issu de céréales (blé, maïs) par des levures. Il peut être mélangé directement à l'essence à des teneurs allant de 5 à 26 % et à des taux encore plus élevés pour les véhicules dits "flexibles". Une petite proportion d'éthanol peut aussi être ajoutée dans du gazole mais cette pratique est peu fréquente. En Europe, l'éthanol est le plus souvent incorporé à l'essence après transformation en ETBE (Ethyl tertio butyl éther) [6].
- L'**Ethyl-tertio-butyl-éther** (ETBE) est un dérivé de l'éthanol. Il est obtenu par réaction entre l'éthanol et l'isobutène et est utilisé comme additif à hauteur de 15 % à l'essence. L'isobutène est obtenu lors du raffinage du pétrole. Le mélange ETBE/essence possède une tension de vapeur plus faible que celle du mélange éthanol/essence, et répond ainsi aux spécifications de l'essence. L'incorporation de l'ETBE présente les avantages suivants :
 - Pas de problème de volatilité.
 - Un gain d'indice d'octane élevé.
 - Une parfaite tolérance à l'eau.

- Le **bio-butanol** (ou alcool butylique) est obtenu par voie enzymatique à partir des sucres en butanol-1 (fermentation acétonobutylique). L'idée motrice de l'utilisation du bio-butanol en substitution avec l'essence est de profiter de ses avantages physiques pour contourner les difficultés liées à l'usage de l'éthanol (volatilité, agressivité vis-à-vis de certains plastiques utilisés dans l'industrie automobile). Le bio-butanol peut être utilisé en tant que carburant en mélange avec l'essence à hauteur de 10 % du volume sans adaptation du moteur. Il peut également être utilisé en mélange avec l'éthanol et l'essence voire même le gazole [7]. Les unités de production du bio-éthanol peuvent être adaptées pour produire le bio-butanol.
- Le **méthanol** (ou "alcool de bois"), obtenu à partir du méthane est aussi utilisable, en remplacement partiel (sous certaines conditions) de l'essence comme additif dans le gazole, ou, à terme, pour certains types de piles à combustibles. Le méthanol est cependant très toxique pour l'homme.

Avantages et inconvénients des carburants de la 1^{ère} génération

Les biocarburants de 1^{ère} génération ont l'avantage que leur technique de production est bien maîtrisée et mature. Ils constituent la seule alternative aux carburants liquides d'origine pétroliers et directement compatibles avec les moteurs utilisés actuellement.

Mais ils sont limités par les points suivants:

- Une concurrence potentielle et une tension remarquable sur les ressources liées à des besoins en surfaces agricoles assez élevés.
- Les bilans énergétique et environnemental de ces carburants sont modestes (surtout pour les gaz à effet de serre). Cela est encore plus visible pour la filière de l'alcool.
- Le bilan en termes d'émission de gaz à effet de serre apparaît moins favorable avec la prise en compte des conditions de production et de distribution.
- des interférences probables avec les écosystèmes naturels et les systèmes alimentaires mondiaux [8].

2ème génération

Les biocarburants de deuxième génération sont obtenus à partir de biomasse sans concurrence avec l'utilisation alimentaire : paille de céréales, miscanthus, bois et résidus forestiers et cultures dédiées. Il y a deux filières de production possibles :

a) *La filière biochimique :*

Il s'agit de la production d'éthanol cellulosique par fermentation. Cette voie s'effectue en 3 grandes étapes. Des trois constituants majeurs de la biomasse lignocellulosique (cellulose, hémicelluloses et lignine) seule la cellulose est aujourd'hui transformable en éthanol. Une première étape consiste donc à extraire la cellulose puis à la transformer en glucose par hydrolyse à l'aide d'enzymes (Les enzymes produites dans des réacteurs à partir de micro-organismes (par exemple le champignon *trichoderma reesei*) sont capables de dégrader naturellement la cellulose en glucose). Le glucose est ensuite fermenté par des levures en éthanol. Enfin l'éthanol est purifié par distillation et déshydratation.

On cite le projet Futurol qui a pour objectif de mettre sur le marché un procédé industriel français de production d'éthanol cellulosique pour 2015 [9].

b) *La filière thermochimique :*

L'une des voies est la production de carburant diesel de synthèse BtL (Biomass to Liquid). Pour la voie thermochimique, la biomasse est d'abord conditionnée par pyrolyse ou torréfaction. Ensuite elle est gazéifiée à plus de 1000°C en présence de vapeur d'eau ou d'oxygène. On obtient ainsi le gaz de synthèse, constitué de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H₂). L'étape suivante est la synthèse Fischer-Tropsch, transformation chimique catalytique du gaz de synthèse en paraffines linéaires qui, hydrocraquées et isomérisées, produiront un gazole de synthèse.

L'IFP conduit des travaux de R&D sur ces deux voies.

3ème génération

Il s'agit des agrocarburants à partir de micro-algues ou les Algocarburants. Les micro-algues peuvent fournir différents types d'énergies renouvelables. Il s'agit notamment du méthane produit par la digestion anaérobie des algues [10], du biodiesel dérivé de l'huile des micro-algues [11, 12] ainsi que de la production d'hydrogène par photobiologie [13, 14].

L'idée d'utiliser les micro-algues comme sources de carburant n'est pas nouvelle [15, 16] mais elle commence à être prise en compte sérieusement en raison de l'escalade des prix du pétrole et du réchauffement de la planète qui est associé à la consommation des combustibles fossiles [12].

La culture des micro-algues semble, d'un point de vue théorique, 30 à 100 fois plus efficaces que les oléagineux terrestres d'après certains auteurs. Pour obtenir un rendement optimal en huile, la croissance des micro-algues doit s'effectuer avec une concentration en CO₂ d'environ 13%. Ceci est possible à un coût très faible grâce à un couplage avec une source de CO₂, par exemple une centrale thermique au charbon, au gaz naturel, au biogaz, ou à une unité de fermentation alcoolique, ou encore une cimenterie. La culture de micro-algues dans des bassins ouverts est aussi expérimentée dans des fermes d'algues au Nouveau Mexique et dans le désert du Néguev. Cependant, d'importants défis demeurent entiers (prix, apport d'engrais, impact sur l'environnement, limitation par le rendement de la photosynthèse...).

1.1.3.1. Débat : Nourriture ou biodiesel ?

Le biocarburant est accusé d'entrer en concurrence avec l'alimentation et de causer de larges déforestations, tel serait le cas au Brésil.

En effet, l'obtention de ces biocarburants nécessite d'importantes surfaces cultivables. Selon Jean Marc JANCOVICI, Ingénieur Conseil spécialiste des émissions des gaz à effet de serre, il faudrait par exemple cultiver 118% de la surface totale de la France en tournesol pour remplacer l'intégralité des 50 Mtep de pétrole consommées chaque année par les français dans les transports (104% de la surface nationale avec le Colza, 120% avec la betterave et 2700% avec le blé) [8].

En France, grâce à un marché des graines oléagineuses soutenu, les agriculteurs concernés par ces cultures devraient relever le défi de la production. Les experts de Cétium estiment le potentiel maximal d'oléagineux en France à 3, voire 3.5 Mha. L'objectif d'atteindre les 1.5 Mha d'oléagineux non alimentaire en 2010 sans problèmes agronomiques ou de concurrences entre les marchés est tout à fait possible. La filière estime que les ressources en 2010 devront être 70 % de l'huile de colza, 10 % de tournesol. Le complément devra être apporté par les corps gras animaux, les huiles de fritures usagées, les huiles acides de raffinage, et éventuellement par des produits d'importation [17]

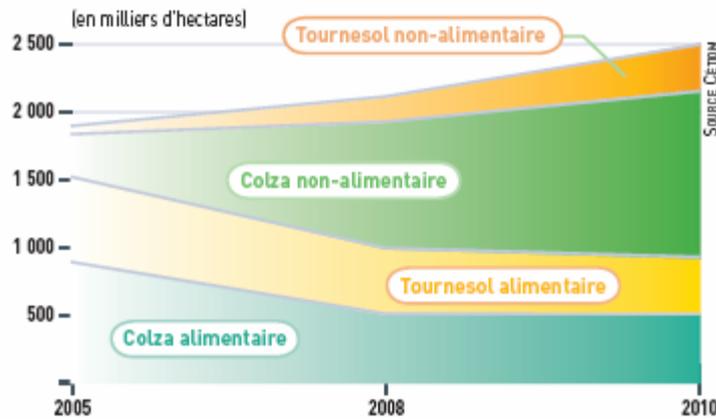


Figure 1-4: Evolution des surfaces oléagineuses au cours du temps [17].

D'autre part, les recherches orientées maintenant vers les huiles non comestibles à rendement élevé comme les micro-algues, la Jatropha, les huiles de friture... pourront diminuer cette compétition avec l'agroalimentaire.

1.1.3.2. Le biodiesel est-il vraiment vert ?

« L'objectif principal du développement des agrocarburants devrait être la lutte contre les émissions de gaz à effet de serre (GES) », expose Lionel Delvaux, chargé de mission pour Inter-Environnement Wallonie, fédération des associations wallonnes d'environnement. Le carbone émis lors de la combustion de biocarburants (filrière huile ou filière éthanol) a préalablement été fixé par les plantes lors de la photosynthèse. Le bilan carbone semble donc a priori neutre et le recours à cette énergie permet d'éviter des émissions supplémentaires de gaz à effet de serre. Cependant la transformation du produit agricole en carburant nécessite encore de l'énergie, selon les filières. À cela s'ajoutent la production de GES par les cultures et enfin les effets de substitution. Ce qui fait que le bilan Carbone n'est pas réellement neutre.

En France, une étude commanditée par l'ADEME et le ministère de l'industrie (ADEME/DIREM, 2002), a porté sur la première génération, tandis qu'une étude au niveau européen (EUCAR/CONCAWE/JRC, 2006) s'est intéressée aux biocarburants de deuxième génération, obtenus à partir de différentes ressources (résidus lignocellulosiques, bois, déchets de papeterie). Pour une même filière, les résultats de ces études varient fortement en fonction des hypothèses de calcul (périmètre du système évalué, méthode d'allocation) et de la représentativité des données utilisées, ce qui est source de controverses [18]. Toutefois, les études en cycle de vie concluent en général que les biocarburants actuels permettent de limiter l'utilisation d'énergie d'origine fossile et les émissions de GES par rapport aux carburants

d'origine pétrolière. Par exemple, l'éthanol produit à partir de blé ou de betteraves permet une réduction de 25% à 50% de la consommation d'énergie fossile et d'émission de GES par rapport à une filière essence conventionnelle. La substitution du gazole par du biodiesel de colza conduit à une réduction d'environ 60% de la consommation d'énergie fossile et de 50% des émissions de GES, Tableau 1-1.

Tableau 1-1: Consommation d'énergie primaire fossile et émissions de GES des principales filières biocarburants en France, comparées à leurs équivalents d'origine fossile, pour un parcours de 100 km dans une voiture individuelle [19].

Filière	Consommation d'énergie fossile (MJ/100km)		Emissions de C fossile (kg éq. CO ₂ /100 km)	
	Filière Biomasse	Filière fossile équivalente	Filière Biomasse	Filière fossile équivalente
EMHV Colza	100	245 (gazole)	8.3	17.5 (gazole)
EMHV Tournesol	85	245 (gazole)	8.3	17.5 (gazole)
EMHV Betteraves	163	310 (essence)	9.2	20.5 (essence)
ETBE Blé	115	310 (essence)	9.3	20.5 (essence)

La Figure 1-5 montre les émissions de gaz à effet de serre pour plusieurs carburants. Il est clair que l'ajout de carburant issu d'une source renouvelable diminue l'émission de gaz à effet de serre.

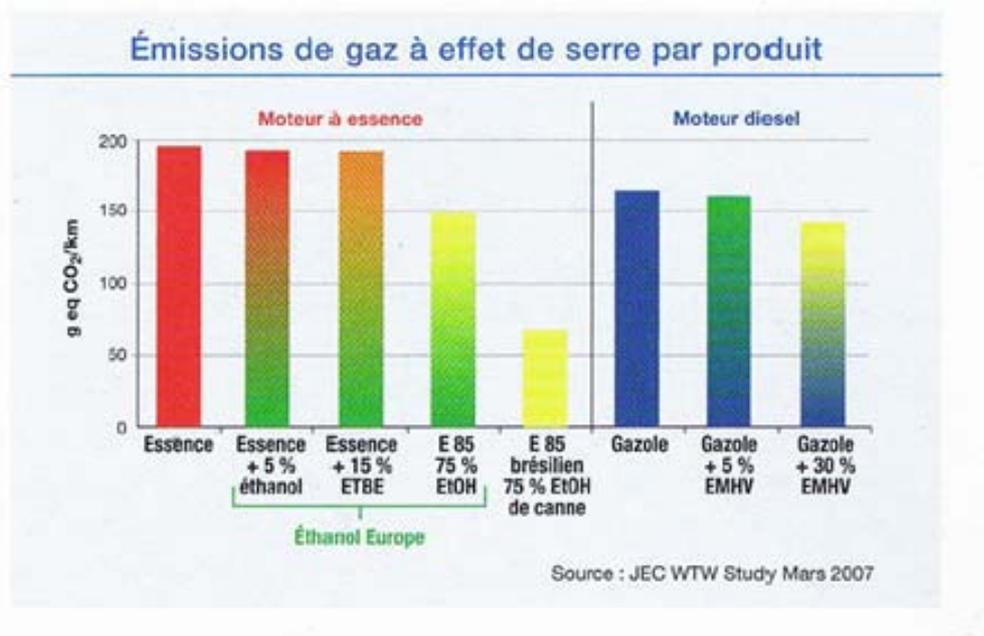


Figure 1-5: Emissions de gaz à effet de serre pour plusieurs carburants.

Donc même si le bilan carbone n'est pas neutre, les biocarburants contribuent à limiter les émissions de gaz à effets de serre.

1.1.3.3. Les biocarburants vis-à-vis de la législation française, européenne et mondiale

En France

En France, la production du biodiesel est assurée pour l'essentiel à partir de colza et plus marginalement de tournesol. On prévoit aussi l'utilisation de graisses animales et des huiles de friture usagées [20]. Deux cas de figures sont actuellement appliqués. Dans le premier cas, le biodiesel est utilisé en mélange avec du diesel d'origine fossile, à faible taux, c'est à dire jusqu'à 5 %.

Le biodiesel est utilisé également comme co-carburant avec un taux de mélange de l'ordre de 30 % mais uniquement pour des flottes captives, essentiellement urbaines. La justification de cette pratique est l'amélioration de la qualité de l'air, essentiellement liée à une forte réduction des émissions de particules.

En 2005, le 1^{er} ministre, Dominique de Villepin, a annoncé sa volonté d'augmenter le taux de biocarburants incorporés dans le gazole de sorte à incorporer 7% de biocarburants en 2010 contre 5.75% demandés par la directive européenne.

Agréments de Biodiesel (tonnes)

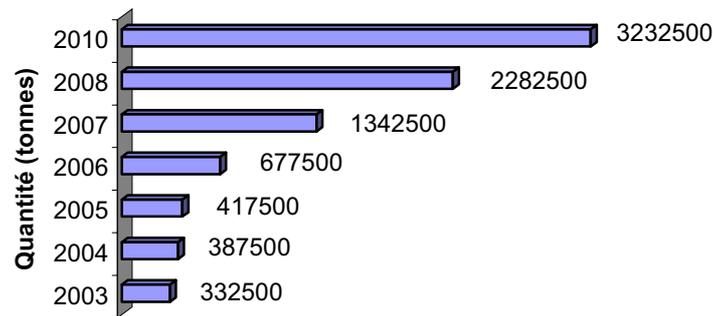


Figure 1-6: Incorporation du biodiesel dans le gazole au cours des années en France [17]

Cela fait appel à un investissement massif en outils industriels d'estérification et de trituration des graines. Le choix du lieu d'implantation semble très important. On privilégie les lieux près des zones de production des graines et des usines de trituration. La possibilité d'utiliser les transports par voies fluviales, maritimes, ferroviaires est aussi envisageable afin d'optimiser les coûts et minimiser les nuisances.

En Europe

En 2006, la commission européenne de novembre 2001 s'est fixé l'objectif de 20 % de carburant de substitution d'ici 2020. Les biocarburants, le gaz naturel et l'hydrogène sont les trois carburants de substitution qui devraient jouer le plus grand rôle pour atteindre de cet objectif.

Tableau 1-2: La teneur des trois principaux carburants de substitution

Année	Biocarburants	Gaz naturel	Hydrogène	Total
2005	2 %			2 %
2010	6 %	2 %		8 %
2015	7 %	5 %	2 %	14 %
2020	8 %	10 %	5 %	23 %

Le CEN (comité Européen de Normalisation) a défini une norme pour le biodiesel et un produit qui répond aux critères du CEN est déjà utilisé dans les véhicules diesel dans une proportion de 5%.

En Europe, le biodiesel le plus largement utilisé est le l'ester méthylique de colza (EMC). Sa productivité par hectare et par an est chiffrée à 1550 litres en 2008. On observe une productivité variable selon les différentes ressources végétales.

La production de colza et de son huile n'est plus suffisante depuis 2005 pour couvrir les besoins en biodiesel de l'industrie. De 2001 à 2007, la consommation d'huile de colza dans l'Union européenne (UE) a doublé pour dépasser les 7,8 millions de tonnes dont 64 % sont utilisés pour la production de biocarburants.

Jusqu'à aujourd'hui, l'augmentation de la consommation en Europe est assurée principalement par l'import des quatre huiles suivantes (chiffres pour l'année 2007) :

- l'huile de palme (4,58 millions de tonnes),
- l'huile de soja (0,62 millions de tonnes),
- l'huile de colza (0,48 millions de tonnes),
- l'huile de tournesol (1,17 millions de tonnes).

A l'échelle mondiale

En 2006, la France est le troisième producteur de biodiesel (0,63 billion litres) après l'Allemagne (2,8 billion litres, plus que 50% de la production mondiale du biodiesel) et les Etats-Unis (0,85 billion litres, 2007). Les autres gros producteurs de biodiesel sont notamment l'Autriche, la Belgique, la République Tchèque, le Danemark et le Royaume-Uni. La production de biodiesel a augmenté rapidement avec une moyenne annuelle d'augmentation de 40 % entre 2002 et 2006, plus que 50% en 2007.

Une expansion rapide peut être observée en Asie (Malaisie, Indonésie, Singapore, Chine), en Amérique latine (Argentine, Brésil) et en Europe de Sud-Est (Roumanie et Serbie). L'ambition de la Malaisie est d'occuper 10% du marché mondial du biodiesel. Dans le cadre d'un programme sur les biocarburants, l'Indonésie a planifié de passer de 1,5 millions hectares d'huile de palmier cultivés à 7 millions en 2008.

1.2. Le Biodiesel comme carburant

Le biodiesel, ester gras d'alcool léger, possède actuellement de nombreuses applications (carburants diesel, fuels domestiques, solvants écologiques, composés de base pour la

fabrication de sulfonates d'alcool gras, d'amides, de dimères d'esters, etc.) grâce à ses propriétés chimiques et physiques très proches du diesel et qu'on va voir dans cette partie.

1.2.1. Les huiles : Différentes sources, Critères de choix, Composition et caractéristiques

1.2.1.1. Les différentes sources d'huile

En principe, toute source de corps gras peut être utilisée pour préparer du biodiesel. Cependant, certaines sources sont privilégiées plus que d'autres selon les pays. Ainsi, aux Etats-Unis, les fabricants utilisent l'huile de soja. Ils sont les plus grands producteurs de l'huile de soja devant le Brésil. Les brésiliens, quant à eux, utilisent différentes sources d'huile en raison de la biodiversité du pays. Par exemple dans le nord du pays c'est surtout l'huile de palme et de soja alors que le centre-ouest, c'est l'huile de soja, de coton, de ricin, et de tournesol. En France, les producteurs utilisent principalement l'huile de colza [21].

1.2.1.2. Critères de choix de l'huile : Concurrence avec l'alimentation, prix et rentabilité

La source de biodiesel doit répondre le plus possible à deux critères très importants :

- bas prix de production
- une large échelle de production

Le prix des huiles comestibles, comme l'huile de soja par exemple, est plus élevé que le diesel. C'est pourquoi les déchets d'huiles végétales et les huiles végétales non comestibles sont préférés comme source de corps gras pour la production du biodiesel. On peut même utiliser les huiles de friture, d'équarrissage, des huiles animales variées, comme les huiles de poisson, et même des graisses, car pour les esters formés avec ces huiles là, on peut gagner plus de 10°C en point d'écoulement [22].

D'autre part, pour choisir la source de biodiesel, il est important de prendre en considération le pourcentage d'huile dans la plante et le rendement d'huile par hectare. Prenons l'exemple des US, le remplacement du diesel de transport par le biodiesel nécessite 0.53 billion m³ de biodiesel par année selon la vitesse de la consommation actuelle. Le tableau ci-dessous montre le rendement en huile par hectare pour différentes sources d'huile, les surfaces nécessaires et le pourcentage de la zone de culture de US [23]. Ainsi, pour produire 50% du fuel de transport aux US, il faut consacrer 24% de la surface cultivable du pays pour la culture de l'huile de palme (huile considérée comme la plus rentable). Il est clair que l'huile

végétale ne pourrait pas remplacer significativement les dérivés de pétrole dans le futur. Cependant, ce scénario change d'une façon spectaculaire en utilisant les micro-algues comme sources. En effet, la surface nécessaire est réduite jusqu'à 1 à 3%.

Tableau 1-3: Comparaison de plusieurs sources de biodiesel

Culture	Rendement en huile (L/ha)	Surface de terre nécessaire (Mha) ^a	Pourcentage de zone de culture de US ^a
Maïs	172	1540	846
Soja	446	594	326
Canola	1190	223	122
Jatropha	1892	140	77
Coco	2689	99	54
Palme	5950	45	24
Micro-algue ^b	136,900	2	1.1
Micro-algue ^c	58,700	4.5	2.5

^a pour produire 50% du fuel de transport aux US

^b 70% huile (Wt) en biomasse

^c 30% (Wt) en biomasse

Notons que beaucoup d'études sont en cours pour maîtriser la production de l'huile à partir des micro-algues.

1.2.1.3. Composition et caractéristiques chimiques des huiles

L'intérêt de connaître la composition d'une huile est évident puisque celle-ci va avoir une influence sur les caractéristiques physiques essentielles pour évaluer la qualité du biodiesel qui en résulte comme la viscosité, le point de fusion et la stabilité thermique. D'un point de vue chimique, la composition des huiles est fonction des variations de conditions de culture (sol, amendement, climat, hygrométrie...). Les huiles végétales sont constituées essentiellement de triglycérides, d'acide gras libres et de produits secondaires.

Les produits secondaires, dont la teneur maximale est de l'ordre de 1 à 5 %, dans une huile brute normale sont essentiellement :

- Les phospholipides (lécithine, céphaline) source de gomme,
- Les carotènes et les xanthophylles (polyinsaturés) très polymérisables,
- Les tocophérols (antioxydants naturels),
- Les stérols libres ou estérifiés

- Les alcools triterpéniques
- Les monoglycérides (qui risquent de cristalliser),
- Les diglycérides,
- Des traces d'eau, de silice, etc...

Dans certains cas, une mauvaise fabrication artisanale de l'huile ou un stockage inadéquat peut entraîner une présence importante de ces produits secondaires [24].

Les acides libres, issus de l'hydrolyse des triglycérides peuvent être présents à des teneurs variées, selon la nature et la manière de stockage de l'huile. Leur pourcentage peut varier en allant de moins de 0.5 % pour les huiles comestibles jusqu'à 60 % ou même plus pour les huiles très acides.

Les triglycérides sont de longues molécules dont l'hydrolyse conduit au glycérol et à trois acides gras. La structure générale des triglycérides est la suivante :

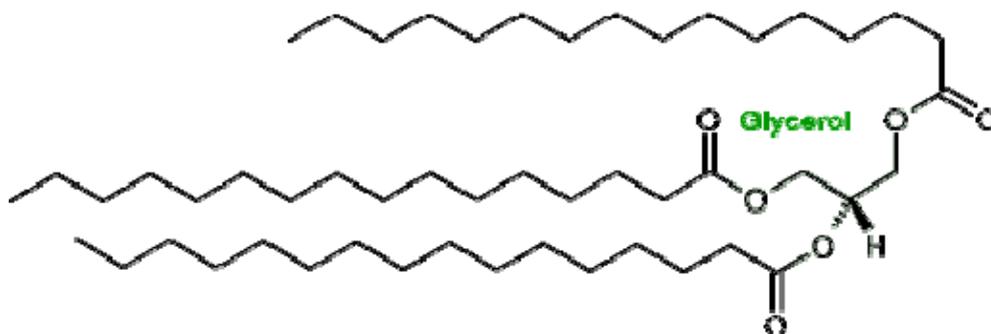


Figure 1-7: Structure chimique générale d'un triglycéride.

Les acides gras sont répartis en trois catégories : majeurs, mineurs et inhabituels. Les acides gras majeurs sont les plus répandus et en grande quantité dans les plantes : l'acide laurique (C12), myristique (C14), palmitique (C16), stéarique (C18), oléique (C18 :1), linoléique (C18 :2), et linoléique (C18 :3). Les acides gras mineurs, sont des constituants secondaires des corps gras. Les acides gras inhabituels sont des acides gras polyinsaturés à doubles liaisons conjuguées ou écartées, des acides gras acétyléniques (à triple liaison) ou encore des acides gras à fonction secondaire (exemple de la fonction alcool de l'acide ricinoléique mais aussi des fonctions cétones, de groupes époxy et d'acides gras cycliques). Les acides gras des triglycérides diffèrent par la longueur de la chaîne, le degré d'insaturations et la présence d'autres fonctions chimiques.

Les acides gras sont constitués d'une chaîne linéaire d'un nombre pair d'atomes de carbone allant de 8 à 22 atomes.

Ci-dessous la composition en acides gras de plusieurs huiles végétales :

Tableau 1-4: Composition des huiles végétales ^a [25-27].

Huile végétale	Composition des acides gras (%)									
	14 :0	16 :0	18 :0	20 :0	22 :0	24 :0	18 :1	22 :1	18 :2	18 :3
Maïs	0	12	2	Tr	0	0	25	0	6	Tr ^a
Coton	0	28	1	0	0	0	13	0	58	0
Lin	0	5	2	0	0	0	20	0	18	55
Arachide	0	11	2	1	2	1	48	0	32	1
Colza	0	3	1	0	0	0	64	0	22	8
Soja	0	12	3	0	0	0	23	0	55	6
Tournesol	0	6	3	0	0	0	17	0	74	0

^a Tr : traces

On remarque que les triglycérides de certaines huiles sont constitués de différents acides gras, présents en proportions diverses comme l'huile de riz, de Mahua... Alors que d'autres sont composées essentiellement d'un seul type d'acides gras. C'est le cas de l'huile de colza composée essentiellement des triglycérides d'acide gras en C18. Cela justifie pourquoi l'huile de colza est la plus utilisée dans la littérature, et c'est cette huile qu'on utilisera aussi.

Les acides gras peuvent être saturés, monoinsaturés ou polyinsaturés. Ces doubles liaisons se trouvent dans les chaînes de plus de 14 atomes de carbone et ne sont pas présentes en fin de chaîne. Elles sont fragiles et facilement oxydables pour former des peroxydes puis des acides carboxyliques. C'est pourquoi une huile doit être toujours stockée à l'abri de la lumière, de la chaleur et de l'humidité. L'influence de la longueur de chaîne est prioritaire sur le degré d'insaturations.

Certains acides possèdent des groupements fonctionnels tels que la présence de OH dans les triglycérides (inhabituels). Dans un milieu basique, cette molécule donne l'alcoolate. Ce dernier peut entrer en compétition avec l'alcoolate (le réactif), ce qui diminue le rendement.

Les huiles sont caractérisées par des caractéristiques chimiques de bases importantes : les indices d'iode II, d'acide IA et de saponification IS, [27].

Indice d'iode II :

C'est la masse de diiode (I₂) (exprimée en g) capable de se fixer sur les insaturations (double liaison le plus souvent) des chaînes grasses de 100 g de matière grasse. Il sert à mesurer le nombre d'insaturations. Une huile ayant un indice d'iode élevé est peu résistante à l'oxydation, ce qui peut causer des problèmes dans la combustion (craquages et

polymérisations dans les chambres de combustions des moteurs). Saturée, l'huile est résistante à l'oxydation mais souvent solide à température ambiante.

Indice d'acidité IA :

Il exprime la masse de potasse (exprimée en mg) nécessaire pour neutraliser les acides gras libres contenus dans 1 g de matière grasse. Cet indice est déterminé à froid. Il donne une idée de la stabilité thermique de l'huile notamment le point de fumée et le point éclair qui baissent fortement lorsque l'acidité de l'huile augmente. Celle-ci peut aussi entraîner des problèmes de corrosion.

Indice de saponification IS :

Il détermine la masse de KOH en mg nécessaire pour saponifier les acides gras combinés dans un gramme de corps gras. L'indice de saponification est donc une mesure indirecte de la masse molaire PM des acides gras et par la suite de l'huile.

$PM = \frac{1000 \cdot 56 \cdot 3}{IS}$ pour une huile neutre.

IS

$PM = \frac{1000 \cdot (1 - IA/IS) \cdot 56 \cdot 3}{IS - IA}$ pour une huile acide (IA = indice d'acide) [24].

$IS - IA$

1.2.2. Propriétés physiques comparées des huiles, de leurs esters (biodiesel) et du Gazole

Le tableau ci-dessous compare certaines propriétés physiques du gazole à celles des huiles et de leurs esters.

Tableau 1-5: Propriétés physiques comparées entre les huiles, leurs esters correspondants et du gazole [24, 28].

Huile ou ester	Densité (g/mL)	Viscosité à 37.8°C (mm ² /s)	Indice de cétane	Point trouble (°C)	Point éclair (°C)	PCI* (MJ/kg)
Gazole de référence	0.832	1.6-6.0	45.0	- 17.8	46	35.3
Huile d'Arachide	0.921	41.2	41.5	+ 3	237	34.1
Ester méthylique d'arachide	0.883	4.9	54.0	+ 5	176	33.6
Huile de	0.923	36.8	38.5	- 4	219	34.0

Soja						
Ester méthylique de soja	0.885	4.5	45.0	+ 1	178	33.5
Huile de Palme	0.918	39.6	42.0	+ 31	267	35.0
Ester méthylique de palme	0.880	5.7	62.0	+ 13	164	33.3
Huile de Tournesol	0.924	37.1	35.5	- 5	232	34.0
Ester méthylique de tournesol	0.880	4.6	49.0	+ 1	183	33.5
Huile de colza	0.92	30.2 à 40°C	35		Décomposition > 320	37.7
Ester méthylique de colza	0.88 - 0.885	4.5 à 40°C	51		170 - 180	39.96

*Pouvoir calorifique inférieur

On remarque que les propriétés de l'ester issu de l'huile varient en fonction de la nature de l'huile utilisée, surtout l'indice de cétane, le point trouble et le point éclair [29]. Cependant, les propriétés des esters sont très proches de celles du gazole.

Le principal intérêt de l'utilisation des esters par rapport à leurs huiles est l'abaissement de la viscosité et de la température limite de filtrabilité. En effet, la viscosité diminue de l'ordre d'un facteur de 7 à 10. Cette baisse est un atout primordial puisqu'elle permet une bien meilleure atomisation par les injecteurs et donc une bien meilleure combustion.

L'indice de cétane sert à apprécier l'aptitude à l'auto-inflammation d'un gazole sur une échelle de 0 à 100 [30]. Par rapport à l'huile, on voit que la transestérification améliore nettement l'indice de cétane. Il apparaît que cet indice augmente avec le poids moléculaire de l'acide gras ainsi qu'avec le poids moléculaire de l'alcool pour un même acide gras, tandis

qu'il diminue avec le nombre d'insaturations [31, 32]. En Europe, l'indice de cétane le plus faible des gazoles est voisin de 45 ; la moyenne en France est proche de 50.

Le point éclair des esters est plus élevé que celui du gazole. Cela en fait des carburants moins dangereux à manipuler que le gazole.

Il est clair que les propriétés physiques changent énormément quand on passe de l'huile à son ester correspondant. On se rapproche par la suite des propriétés du gazole.

Il existe des normes européennes (DIN EN 14214) et américaines (ASTM D 6751) qui contrôlent ces propriétés chimiques et physiques.

1.2.2.1. Stabilité et degré d'insaturations des esters méthyliques

Le terme stabilité englobe la stabilité thermique aux températures élevées et basses, la résistance à l'oxydation, la polymérisation, l'absorption d'eau et l'activité microbienne. La principale source d'instabilité des biodiesel est la chaîne des acides gras non saturés.

Comme on vient de le voir, l'indice d'iode permet de mesurer le degré d'insaturation d'un carburant (DIN 53241, IP 84/81). L'insaturation peut entraîner la formation de dépôts et des problèmes de stabilité du biodiesel entreposé car ce dernier devient peu résistant à l'oxydation. Les esters méthyliques de soja et de colza ont respectivement un indice d'iode d'environ 133 et 97. Des recherches menées chez Mercedes-Benz concluent qu'un biodiesel dont l'indice d'iode est supérieur à 115 n'est pas acceptable en raison des dépôts de carbone excessifs produits.

Toutes ces caractéristiques physiques sont très importantes et doivent être respectées selon les normes européennes ou américaines) afin de produire un carburant tout à fait utilisable.

1.2.3. Comment produire du biodiesel ?

Beaucoup de travaux ont été effectués dans le but de produire des dérivés des huiles végétales ayant des propriétés et performances assez voisines de celles du diesel. On distingue quatre méthodes principales de production de dérivés d'huiles végétales [5, 33] :

1.2.3.1. Microémulsion

Une microémulsion est formée spontanément lors d'un mélange de deux liquides normalement non miscibles souvent en combinaison avec un (ou plusieurs) co-surfactant (petite molécule amphiphile) ionique ou non ionique [34]. C'est une dispersion isotrope, claire ou translucide et thermodynamiquement stable [35]. Le diamètre des gouttelettes d'une

microémulsion est dans la gamme de 100 à 1000 Å. On peut envisager un mélange d'une huile végétale, d'un ester et d'un dispersant (co-solvant), ou d'une huile végétale, d'un alcool (méthanol, éthanol ou le 1-butanol) et d'un surfactant, avec ou sans gazole. En raison de leur teneur en alcool, les microémulsions possèdent des chaleurs de combustions volumétriques plus faibles que le carburant diesel mais les alcools possèdent des chaleurs de vaporisation latente élevées et tendent à refroidir la chambre de combustion, ce qui permet de réduire le dépôt de carbone.

Une microémulsion entre une huile végétale et le méthanol possède des performances très proches du diesel. Le 2-octanol est une molécule amphiphile efficace dans la solubilisation micellaire du méthanol dans la trioléine et l'huile de soja [36]. Ainsi la viscosité a été réduite jusqu'à 11,2 cSt à 25°C. Mais les essais sur un moteur d'une microémulsion formée de l'huile de soja : méthanol : 2-butanol : indice de cétane (52.7:13.3:33.3:1) indiquent l'accumulation de carbone autour des orifices des injecteurs et un dépôt important de carbone sur les soupapes d'échappement. A cours terme, les performances des microémulsions ioniques et non ioniques de l'éthanol dans l'huile de soja sont proche de celles du diesel No 2 en dépit du bas nombre de cétane et du contenant énergétique. La durabilité étant non déterminée. Schwab et al ont étudié le diagramme d'équilibre entre phases des systèmes ternaires et la relation viscosité – fraction de solvant afin de d'étudier l'émulsion à fond. Ils ont remarqué que toutes les microémulsions avec le butanol, hexanol et l'octanol dépassent la viscosité maximale exigée par le diesel No 2 [34].

1.2.3.2. Pyrolyse

Il s'agit de la décomposition d'un produit organique pour en donner d'autres sous l'effet de la chaleur seule ou aidée par un catalyseur [37]. Elle comprend l'échauffement en absence d'air et d'oxygène et le clivage des liaisons chimiques afin d'aboutir à des molécules plus simples [35]. Il est possible d'effectuer la pyrolyse des huiles végétales, de la graisse animale, des acides gras naturels et des esters méthyliques d'acide gras. La chimie de la pyrolyse est difficile à interpréter vu le nombre de voies chimiques que la réaction peut confronter ainsi que la variété de produits pouvant être obtenus. Généralement, la décomposition thermique de ces structures passe via la formation de radicaux libres ou par des ions carboniums. La figure ci-dessous montre la formation des alcanes, alcènes, alkadienes, aromatiques et d'acides carboxyliques issus de la pyrolyse des triglycérides. La nature des triglycérides influe la composition des produits de la décomposition thermique [5].

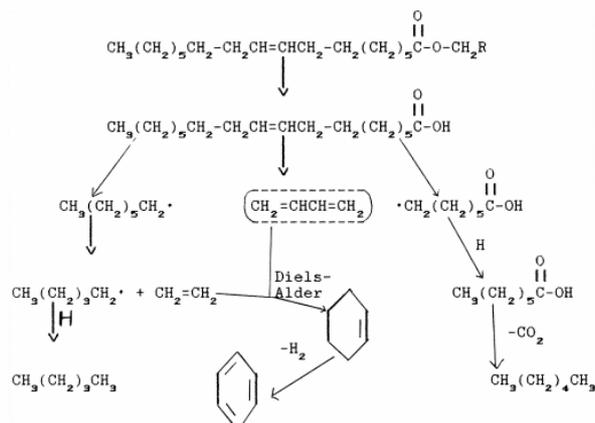


Figure 1-8: Mécanisme de la décomposition thermique [5]

La pyrolyse des composés gras date depuis plus de 100 ans spécialement dans les pays où il n'y a pas beaucoup de pétrole [37]. Les premiers essais de pyrolyse des huiles végétales furent dans le but de synthétiser du carburant à partir de ces huiles. Ainsi dès la première guerre mondiale, plusieurs ont étudié la pyrolyse des huiles végétales pour obtenir un produit adéquat comme carburant. En 1962, Grossley et al. ont étudié l'effet de la température sur la nature des produits obtenus à partir de la pyrolyse des triglycérides [38]. Les catalyseurs, surtout les sels métalliques, étaient utilisés dans plusieurs études afin d'obtenir des paraffines et des oléfines similaires à celles existant dans les sources pétrolières. L'huile de soja a été décomposée thermiquement et distillée à l'air et l'azote avec un appareil de distillation standard ASTM [39, 40]. Les performances de la fraction liquide issue de cette décomposition s'approchent de celles du diesel. L'huile de soja pyrolysée contient 79% de carbone et 11,88% d'hydrogène [40]. Elle possède une viscosité faible et un indice de cétane élevé par rapport à l'huile végétale pure. L'indice de cétane est amélioré de 37.9 à 43 et la viscosité est réduite de 32.6 jusqu'à 10.2 cSt à 38°C [36, 40] mais dépasse toujours la valeur spécifique de 7,5 cSt. Les huiles végétales pyrolysées possèdent une quantité acceptée en soufre, en eau et en sédiments et donnent des valeurs de corrosion cuivrique acceptables mais inacceptable en cendres et en carbone résiduel. Les essais des huiles pyrolysées sur les moteurs sont limités à court terme.

1.2.3.3. Dilution

Une autre méthode pour utiliser l'huile végétale en tant que carburant, c'est de la diluer [5]. Cette dilution peut être accomplie avec le carburant diesel, un solvant ou de l'éthanol. La dilution de l'huile de tournesol avec le diesel dans un ratio de 1:3 en volume a été étudiée et testée par Ziejewski et al [41]. La viscosité de ce mélange était 4,88 cSt à 40°C. Ils ont conclu que le mélange ne peut pas être recommandé pour une utilisation à long terme

dans les moteurs diesel à injection directe en raison des graves problèmes de collage et de cokéfaction des injecteurs. Un mélange comparable de l'huile de carthame hautement oléique a également été testé. Il a donné des résultats satisfaisants, mais son utilisation à long terme n'est pas applicable car il conduit à un épaissement du lubrifiant. Un mélange de l'huile de soja avec un solvant (48% paraffines et de 52% naphthenes) dans un ratio de 1:1 avait une viscosité de 5,12 cSt à 38°C. Ce carburant produit un dépôt de carbone lourd sur les tulipes des soupapes d'admission et a montré une usure considérable en amont de la bague.

1.2.3.4. Transesterification

Nommée aussi alcoolyse, c'est la réaction entre un ester et un alcool conduisant à un ester différent [42].

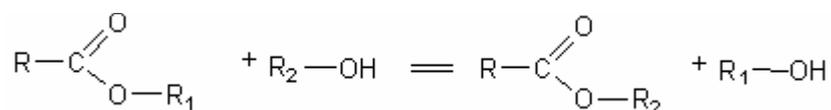


Figure 1-9: Réaction générale de la transestérification.

Dans notre cas, il s'agit de la réaction entre le triglycéride contenu dans une huile végétale avec un alcool pour former le glycérol et un mélange de monoesters utilisés comme biocarburant [33].

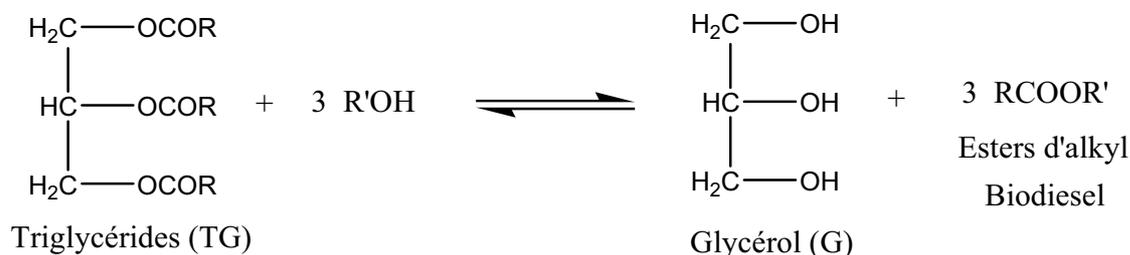


Figure 1-10: Réaction de transestérification des triglycérides avec l'alcool.

Elle est catalysée aussi bien par les acides que par les bases [42]. Elle est favorisée par une augmentation de température, un excès d'alcool ou lorsque les conditions opératoires permettent la décantation du glycérol. Les détails de la réaction de transestérification, les procédés de production du biodiesel et les diverses voies en développement (catalyse hétérogène et catalyse en supercritique) sont étudiés dans la partie suivante.

1.3. Réaction de transestérification des huiles

1.3.1. Historique

La transestérification des triglycérides n'est pas un processus nouveau. Elle date dès 1853 lorsque Patrick et Duffy ont mené cette réaction beaucoup d'années avant que le premier moteur Diesel soit fonctionnel [43].

Cette réaction a été l'objet de recherches intensives grâce aux utilisations diverses de ces produits comprenant la synthèse des polyesters ou PET dans l'industrie des polymères [44], la synthèse des intermédiaires pour l'industrie pharmaceutique [45], le durcissement des résines dans l'industrie de peinture et dans la production du biodiesel en tant que alternatif du diesel.

1.3.2. Mécanisme de la réaction

La réaction de transestérification se fait en trois étapes successives :

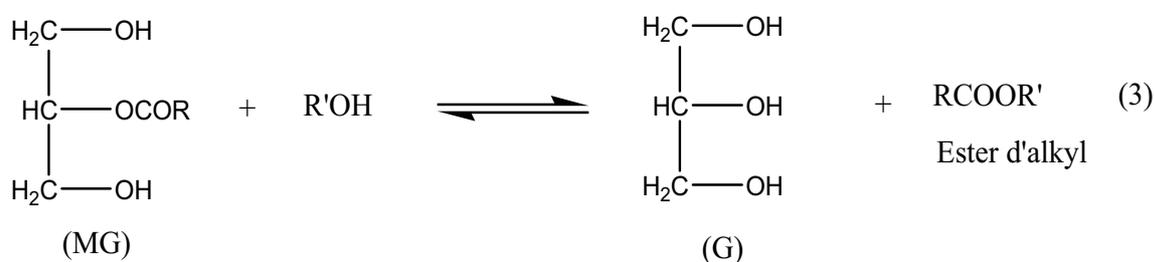
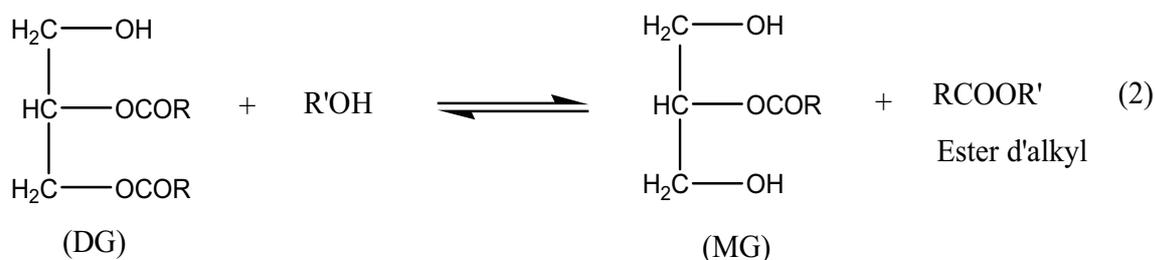
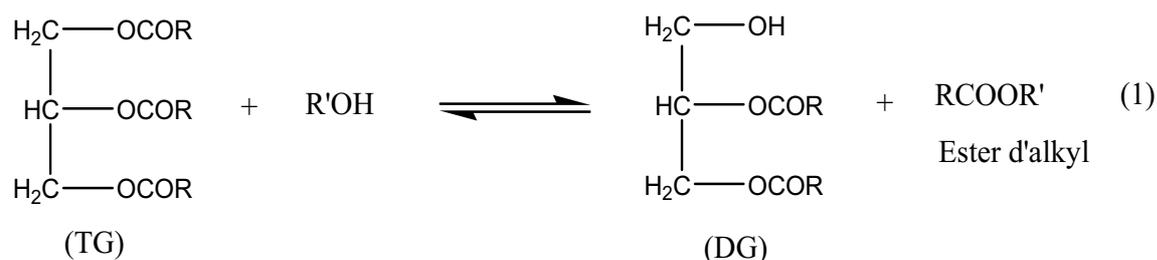


Figure 1-11: Réactions successives de la transestérification.

La réaction de transestérification est chimiquement équilibrée. Les étapes (1) et (2) sont rapides car les fonctions esters primaires sont transestérifiées en premier, l'étape (3) est plus lente [46, 47].

En catalyse basique, le mécanisme est le suivant [48]:

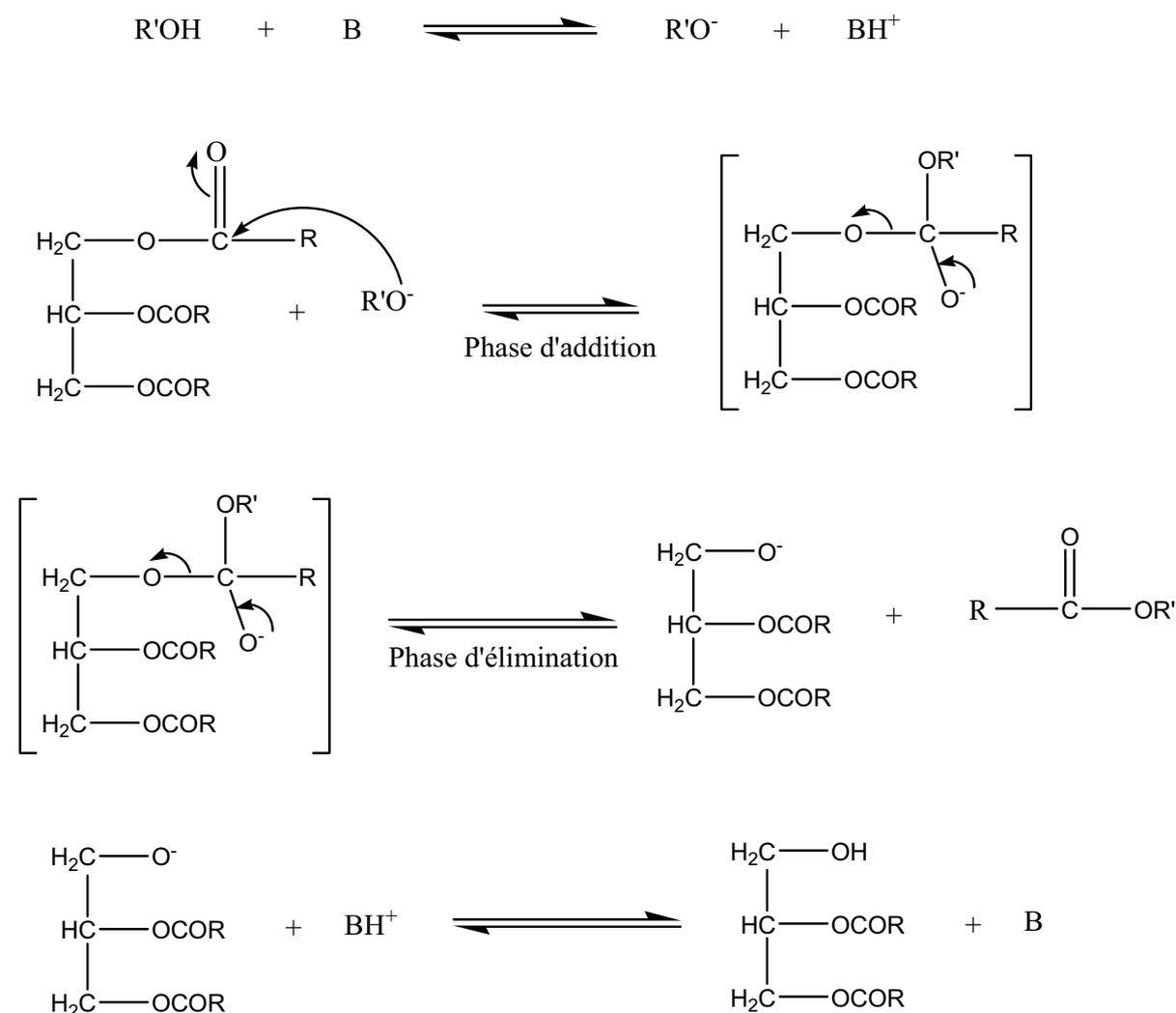


Figure 1-12: Mécanisme de la réaction de transestérification d'huile végétale par le méthanol catalysée par une base.

Il consiste d'abord en une attaque nucléophile du carbonyle (du triglycéride) par l'anion alcoolate pour former un carbanion intermédiaire (phase d'addition). Puis, départ nucléofuge lors du rabattement du doublet de l'oxygène (phase d'élimination). L'alcoolate est régénéré dès l'apparition d'une fonction alcoolate du glycérol. Avec le NaOH, le KOH, le K_2CO_3 ou d'autres catalyseurs similaires, l'alcoxyde formé est souvent identifié comme l'espèce catalytique [49].

La troisième réaction (mono donne l'ester) semble être l'étape déterminante de la réaction car les monoglycérides sont des intermédiaires plus stables que les diglycérides [33, 50].

1.3.3. Paramètres importants de la réaction de transestérification des huiles

La transestérification des huiles végétales a été largement étudiée en milieu homogène par Bradshaw [51], Freedman [46], Schwab [34] et Hanna [52]... Ces études expliquent que cette réaction est influencée fortement par la nature du catalyseur (acide ou basique), la nature de l'alcool et de l'huile, le rapport molaire alcool/triglycérides, la température, la présence des acides libres et d'eau, la vitesse de l'agitation et le temps de la réaction. Cependant, beaucoup de recherches s'orientent actuellement vers la catalyse en milieu hétérogène qu'on verra dans le paragraphe 1.3.7.

1.3.3.1. Les types de catalyseurs

Il est admis que, dans le cas de la réaction de transestérification, la catalyse basique est beaucoup plus rapide que la catalyse acide. Ainsi, les temps de réaction varient de 3 à 48 heures avec un catalyseur acide, les réactions sont pour la plupart complètes au bout d'une heure avec un catalyseur basique [46]. Cependant, dans le cas de la catalyse acide, une température élevée, permet d'accélérer la vitesse de réaction [47].

a) *Les catalyseurs basiques*

Les travaux, au départ, ont été effectués en présence d'une catalyse basique. Les catalyseurs les plus utilisés furent NaOH, KOH et NaOMe dans des proportions voisines de 0,5 à 1 % de la masse totale et Na₂CO₃ [46]. Les rendements obtenus sont de l'ordre de 95 à 99 % après une heure de réaction aux températures de reflux de l'alcool.

Selon Freedman, NaOMe est un catalyseur plus efficace que NaOH. L'étude comparative entre NaOMe et NaOH fait apparaître que 0,5 % de NaOMe donne les mêmes rendements que 1 % de NaOH lorsque le rapport molaire alcool/huile est de 3/1 et des rendements nettement supérieurs quand le rapport est de 6/1 [46]. La principale cause de la supériorité du NaOMe sur le NaOH c'est qu'il génère moins d'eau. En effet, l'eau pourra hydrolyser ou saponifier les esters formés diminuant par la suite le rendement de la réaction.

Foon et al (2004) ont trouvé aussi que NaOH et NaOMe offrent tous les deux une bonne activité catalytique dans la méthanolyse de l'huile de palme (99 % de conversion) à 60°C pour un rapport molaire alcool/ huile de 10/1. Mais ils ont remarqué que pour une même concentration en catalyseur (0.125/kg), le début de la réaction évolue plus rapidement avec NaOMe qu'avec NaOH. De plus, dans le cas du NaOMe, ils obtiennent les mêmes rendements même avec un rapport de 6/1 [53].

Vicente et al (2004) ont comparé des catalyseurs basiques homogènes (NaOH, KOH, NaOMe et KOMe) dans la méthanolyse de l'huile de tournesol. La pureté du biodiesel obtenu est de 100% pour tous les catalyseurs. Cependant seulement le méthoxyde offre un rendement de près de 100% en biodiesel. Selon Vicente, les pertes de rendement sont dues à la réaction de saponification des triglycérides et à la dissolution des esters méthyliques dans le glycérol [54].

En 2006, Meneghetti et al. confirment les résultats de Vicente dans une étude qui a comparé la méthanolyse et l'éthanololyse de l'huile de ricin [55].

Ma et al, en 1998, ont montré que NaOH est plus efficace que NaMeO [52]. Cela est en contradiction avec le rapport précédent de Freedman et al et de Hartman 1956 [56]. Ma et al attribuent ces résultats à la différence dans le système de réaction utilisé.

Kusy a comparé NaOEt à NaOMe en utilisant l'éthanol anhydre comme alcool dans la réaction. NaOMe apparaît comme étant plus actif car il permet d'augmenter le taux de conversion en esters de plus de 15 points [57].

D'autres catalyseurs basiques ont été étudiés par Hartman comme K_2CO_3 , CaO, BaO et SrO ; 10 % K_2CO_3 (désactivée) donne apparemment d'aussi bons résultats que 0,5 % de NaOMe [56].

b) Les catalyseurs acides

Les catalyseurs acides les plus utilisés sont les acides minéraux HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 et les acides sulfoniques : l'acide para toluène sulfoniques [46, 58-60].

Freedman a remarqué que la transestérification en catalyse acide est 4000 fois plus lente qu'en catalyse basique [46] et que les temps de réaction sont beaucoup plus longs. Ainsi pour une conversion supérieure à 99 %, la méthanolyse de l'huile de soja (à 65°C) en présence de 1 % molaire de H_2SO_4 , est complète après 50 heures de réaction ; la butanololyse (à 117°C) et l'éthanololyse (à 78°C), avec les mêmes quantités de catalyseur et d'alcool, s'effectuent après 3 à 18 heures respectivement [47]. Il a remarqué que la réaction est plus rapide quand la chaîne de l'alcool est plus longue. Le fait que la butanololyse soit plus rapide que l'éthanololyse et la méthanolyse résulte non seulement d'une température plus élevée mais d'une plus grande solubilité du butanol dans l'huile en début de réaction. Il est évidemment préférable de prendre une stoechiométrie alcool/triglycérides supérieure à trois.

Malgré que la catalyse basique soit beaucoup plus rapide que la catalyse acide, cependant beaucoup d'études notent que le choix du catalyseur peut être judicieux si l'huile végétale ou la matière grasse utilisée contient une forte proportion d'acides libres. Ces derniers peuvent détruire le catalyseur basique en réagissant avec pour former des savons ; tandis qu'un

catalyseur acide peut en même temps réaliser la transestérification des triglycérides et l'estérification des acides libres présents en augmentant ainsi la conversion [61]. Meneghetti et al [55]. Des conditions plus sévères de température et de pression seront appelées alors pour accélérer la vitesse de la réaction [62]. Les catalyseurs acides sont rarement utilisés du fait de leur moindre réactivité et des risques élevés de corrosion des installations industrielles.

c) *Les enzymes*

La réaction de transestérification des huiles végétales par catalyse enzymatique a connu un grand essor ces dernières années. En effet, les enzymes possèdent plusieurs avantages : Elles sont biodégradables, sélectives [63], ce qui permet d'augmenter les rendements de la réaction tout en diminuant la production des sous-produits de la réaction. Les conditions de la réaction sont relativement douces (température et pression basses) ce qui diminue le prix en terme d'énergie et d'équipements et tend vers des coûts de gaspillage plus faibles. Dans le cas de la catalyse enzymatique on n'a ni le problème des acides libres ni la sensibilité à l'eau ; on peut bien travailler dans un milieu aqueux ou non aqueux. Notons bien que l'enzyme peut être immobilisée sur un support, [63].

Mais la catalyse enzymatique est dotée de certains inconvénients : en effet, l'enzyme est trop chère (par exemple la lipase est plus cher qu'un catalyseur basique) et possède une activité instable. La réaction est trop lente [63] et est donc limitée industriellement car elle dure entre 4-16 h pour atteindre une conversion de 95 %.

Cependant, des études sont effectuées dans le but de recycler l'enzyme vu son prix élevé. On citera en particuliers les recherches faites sur l'immobilisation de l'enzyme sur un support. L'activité de l'enzyme est inhibée par le méthanol et le glycérol présents dans le milieu réactionnel. D'où l'idée de rajouter un solvant, le *tert*-butanol afin d'éliminer à fur et à mesure le glycérol qui vient s'adsorber sur l'enzyme. Le méthanol est ajouté par étape au milieu réactionnel. Cela réduit les effets inhibiteurs augmentant de ce fait la rentabilité du processus.

La production enzymatique est possible en utilisant la lipase intra et extracellulaire.

1.3.3.2. La nature d'alcool

Comme la réaction est équilibrée, un excès d'alcool est recommandé afin de pousser la réaction dans le sens direct. L'alcool utilisé est un mono alcool aliphatique primaire ou secondaire ayant 1-8 atomes de carbone [64]. Parmi les alcools qu'on peut utiliser dans le processus de transestérification, on trouve le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol et l'alcool amylique.

Les alcools utilisés le plus fréquemment sont le méthanol et l'éthanol et spécialement le méthanol vu son coût bas et ses avantages physiques et chimiques (chaîne d'alcool plus courte et plus polaire) [50, 65]. Les esters méthyliques d'acides gras ainsi obtenus (connus sous le nom de biodiesel).

Gokhan Kildiran en 1996 a travaillé la transestérification de l'huile de soja in situ avec différents alcools ainsi que l'extraction de l'huile résiduelle avec ces alcools. Il a montré que le rendement était plus élevé dans le cas de l'éthanol, propanol et butanol que le méthanol. En effet, il s'agit de l'influence de la longueur de la chaîne carbonée de l'alcool. Plus cette dernière est longue plus on mélange l'huile avec l'alcool [66]. L'alcool n'est pas miscible avec l'huile à température ambiante. Il forme une émulsion avec l'huile et les intermédiaires de la réaction (mono et di glycérides). Plus la chaîne de l'alcool est longue plus cette émulsion est stable.

Dasari et al ont étudié la réaction de transestérification de l'huile de soja avec le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol à 150°C sans catalyseur [67]. En effet, ils mentionnent que le méthanol et l'éthanol montrent une activité similaire à 150°C et plus élevée que celle de l'isopropanol. Ils expliquent la faible activité de l'isopropanol par la gêne stérique de ce dernier, ce qui cause une répulsion entre les groupements. L'éthanol possède une vitesse intrinsèque plus faible mais une solubilité meilleure que le méthanol, montrant par la suite une activité comparable dans les conditions utilisées.

Cependant, l'éthanol possède l'avantage de provenir d'une source renouvelable par fermentation du sucre issu de la canne à sucre ou de la betterave. Le biodiesel ainsi obtenu est 100% bio et moins nocif que le méthanol. L'éthanol améliore le nombre de cétane plus que le méthanol [68]. Les points d'écoulement des esters formés avec un alcool plus long que le méthanol sont plus bas que ceux des esters méthyliques, le gain étant parfois de 10°C, ce qui permet d'utiliser au départ des huiles plus saturées [22]. Il faut dire aussi que l'éthanol est utilisé en tant que carburant au Brésil dès 1925. Logiquement, ce pays est entrain de développer les esters éthyliques d'acides gras.

1.3.3.3. Influence du rapport molaire alcool/huile

D'après la majorité des études, ce rapport et la température semblent être les deux facteurs les plus importants qui gouvernent la vitesse de la réaction de transestérification des huiles végétales [69].

La stœchiométrie de la réaction implique l'utilisation de trois moles d'alcool pour une mole de triglycéride afin d'obtenir une mole de glycérol et 3 moles d'esters d'acides gras.

Toutefois, la réaction de transestérification est une réaction d'équilibre dans laquelle un grand excès d'alcool est demandé pour favoriser la réaction dans le sens de formation des esters [30].

Bradshaw et Meuly en 1944 [51], Freedman et al en 1984 qui a tenté l'optimisation des conditions de la réaction de transestérification des huiles végétales [46] et Schwab et al en 1987 [34] ont montré que pour un maximiser le rendement en catalyse basique, un rapport molaire d'au moins 6 :1 doit être utilisé. Ils mentionnent aussi qu'un rapport molaire plus grand que 6 :1 rend plus difficiles la décantation du glycérol et la séparation des esters de celui-ci. Encinar et al ont étudié la transestérification de l'huile de Cynara par l'éthanol pour un ratio entre 3 :1 et 15 :1. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour un rapport molaire entre 9:1 et 12:1. Pour un rapport molaire de 15:1, la séparation de la glycérine devient difficile. Ils mentionnent que lorsque la glycérine reste dans le milieu réactionnel, elle contribue au déplacement de l'équilibre vers la formation des triglycérides en abaissant le rendement des esters [70].

Par contre, en catalyse acide, un rapport plus élevé est recommandé pour augmenter le rendement de la réaction [46]. A titre d'exemple, la transestérification des huiles de frites avec H_2SO_4 a été étudiée par Zheng et al. en 2006 [69]. Ils ont remarqué qu'à $70^\circ C$, un rapport huile/méthanol/acide de 1 :245 :3.8 est nécessaire.

1.3.3.4. Influence de l'eau et des acides libres

La présence d'eau et des acides libres constitue un paramètre à prendre en considération lors de la réaction de transestérification.

En présence de soude ou la potasse une réaction parasite aura lieu avec la transestérification, c'est la saponification selon la réaction suivante :

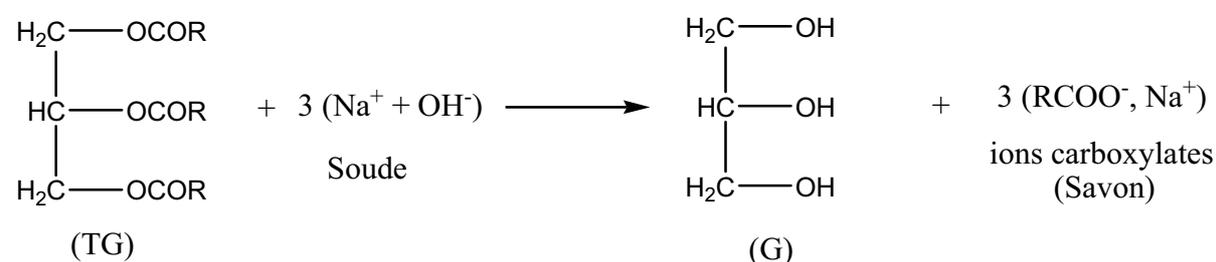


Figure 1-13: Réaction de saponification des triglycérides.

Cette réaction est favorisée dans le cas d'une huile acide ou en présence d'eau. En effet, en présence d'eau les triglycérides s'hydrolysent facilement donnant lieu au glycérol et aux acides libres. Avec la soude ou la potasse, on obtient facilement les savons de ces acides.

Wright et al ont observé qu'en présence d'eau, il y avait une baisse de l'alcalinité à cause de la formation de savon et donc une diminution significative du rendement de la réaction. Ils ont montré qu'une quantité d'eau aussi faible que 0.3% pouvait faire chuter le taux de conversion de plus de 30% et causer la gélification du milieu réactionnel. Ils ont conclu alors que tous les produits doivent être anhydres et que les triglycérides devront avoir une acidité inférieure à 1. Une quantité supplémentaire de NaOH doit être rajoutée afin de neutraliser les acides libres si la valeur d'acidité est supérieure à 1 [71].

Ma et al ont démontré que l'effet négatif de l'eau est plus prononcé que celui des acides libres sur la réaction de transestérification. Ainsi, pour de bons résultats, la teneur en eau doit être inférieure à 0.06 % W/W et celle de l'acide inférieure à 0.5% W/W [52].

En 1985, Graille et al ont montré que l'éthanololyse des triglycérides était beaucoup plus rapide que la réaction secondaire d'hydrolyse des esters obtenus. Ils ont observé que des temps de réaction plus longs favorisent la saponification sans améliorer le rendement en esters de façon importante et que l'élévation de température favorise nettement la saponification. Par contre un large excès d'éthanol (10 à 15 fois plus en équivalents) améliore le rendement en esters. Leur conclusion est que l'éthanol 96 n'est pas adapté à la production d'esters – carburants à grande échelle notamment à partir d'huiles saturées type palme et coprah qui sont très peu solubles à température ambiante [72].

Le stockage de certaines huiles entraîne l'hydrolyse de la plupart des triglycérides, c'est le cas par exemple de l'huile de riz où 76% d'acides gras sont obtenus après 6 mois de stockage [73]. La transestérification par catalyse basique homogène d'une telle huile est très gênée par la formation des savons [55]. C'est pourquoi, un catalyseur acide est recommandé lors de l'utilisation d'une huile acide [74].

D'autres idées originales ont été mises en œuvre pour résoudre le problème des acides libres. On peut citer la transestérification en deux étapes : On procède d'abord à l'estérification des acides libres d'une huile très acide, pouvant aller jusqu'à 20, 30% ou plus en poids en acides libres, afin de réduire l'acidité du corps gras à 1%, avec un catalyseur acide (ce qui est considéré comme un prétraitement pour l'huile acide). En deuxième lieu, on procède à la transestérification des triglycérides avec un catalyseur basique. Le biodiesel ainsi produit répond bien aux normes standards américaines et européennes [73, 75-78].

1.3.3.5. Influence de la température et du temps de réaction

La littérature explique que la vitesse de la réaction de transestérification est très influencée par la température. Elle peut être complète à température ambiante mais avec des temps de réaction beaucoup plus longs [46, 79].

En catalyse basique, les réactions de transestérification sont mises en oeuvre, généralement, au voisinage de la température de l'ébullition de l'alcool utilisé à pression atmosphérique. Mais ces conditions modérées impliquent l'utilisation d'une huile non acide ou raffinée. Ce prétraitement de l'huile n'est pas nécessaire quand la réaction se déroule à haute température (240°C) et pression (9000 kPa) car dans ces conditions, l'estérification et la transestérification se déroulent en même temps [80].

Freedman et Pryde ont étudié la méthanolyse de l'huile d'arachide, de coton, de tournesol et de soja raffinées à 60°C pour un rapport molaire méthano/huile = 6 : 1 et 0.5 % de NaOMe. Ils ont remarqué que l'élévation de la température a surtout un impact en début réaction (80% de la conversion était obtenue pour l'huile de soja et de tournesol au bout d'une minute) mais qu'au bout d'une heure, les rendements en ester étaient très proches (93-98% pour les 4 huiles) [46].

En catalyse acide, la réaction est beaucoup plus lente. C'est pourquoi, une température plus élevée est souvent recommandée afin d'augmenter le rendement en ester. Poré et Verstraete, en 1952, ont étudié des réactions à des températures plus élevées (120°C) afin d'augmenter la conversion [59].

1.3.3.6. Effet du co-solvant

Boocock et al rapportent que la méthanolyse de l'huile de soja en présence de NaOMe à 40°C (rapport molaire méthanol/huile = 6 : 1) évolue 15 fois plus lentement que la butanolyse à 30°C. Ils interprètent cela par la formation de deux phases dans le milieu réactionnel où la méthanolyse se déroule uniquement dans la phase méthanol pauvre en huile. La dissolution lente de l'huile dans le méthanol provoque une période d'initiation. Les mono et di glycérides (intermédiaires de la réaction de transestérification) préfèrent la phase méthanolique et réagissent plus rapidement ce qui dérive la cinétique du second ordre. Dans le but de conduire la réaction dans une seule phase, ils suggèrent d'ajouter d'un co-solvant tel que le tétrahydrofurane, le 1,4 dioxane ou le diethyl ether. Ainsi par ajout de 1.25 volume de THF par volume de méthanol, une seule phase se forme dans le système, la vitesse de la réaction accélère spectaculairement et se déroule aussi rapidement que la butanolyse [81].

En particulier, le THF est choisi en raison de son point d'ébullition qui est de 67°C (seulement deux degrés de plus que de méthanol). Ainsi en fin de réaction, le méthanol et le THF, en excès, peuvent être co-distillés et recyclés [81].

1.3.4. Cinétique de la réaction de transestérification

La transestérification des huiles végétales consiste comme on a déjà vu en trois réactions successives (TG-DG-MG). La cinétique de la réaction de transestérification est complexe car, ces trois réactions successives sont chacune équilibrées. Certaines études cinétiques ont été faites afin de trouver les conditions optimales pour de la réaction [34, 47, 82, 83].

Foon et al [53] ont remarqué que le NaOH et le NaOMe possèdent tous les deux des constantes cinétiques élevées ($0.163 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$) pour la réaction de méthanolyse de l'huile de palme. La réaction se déroule à 60°C avec un rapport méthanol/huile de 10/1 et une concentration de catalyseur de 0.125 mol/kg d'huile.

En 2006, S. Zheng et al [69] ont remarqué que la méthanolyse des huiles de friture catalysée par H_2SO_4 à 70-80°C avec un rapport huile/alcool/catalyseur de 1 :245 :3.8 est essentiellement une réaction de pseudo premier ordre. Le grand excès d'alcool conduit la réaction à l'accomplissement pendant 4h.

1.3.5. Thermodynamique de la réaction de transestérification

Meneghetti et al (2006) [55] qui ont comparé la méthanolyse et l'éthanololyse en catalyse acide (HCl et H_2SO_4) et basique (NaOH , KOH , NaOMe et KOMe) ont remarqué que la thermodynamique de cette réaction est affectée par la nature de l'alcool et du catalyseur utilisés. Tandis que la réaction de transestérification est une réaction d'équilibre entre les esters et les alcools, elle peut être sous contrôle cinétique avant que l'équilibre thermodynamique soit atteint. Cela favorise la formation des esters. Ce comportement est très clair dans le cas de l'éthanololyse catalysée par HCl , NaOMe ou KOMe où l'équilibre thermodynamique n'est atteint qu'après 7 heures de réaction. Cet effet n'a pas été remarqué dans le cas de la méthanolyse où l'équilibre thermodynamique est réalisé très rapidement ($< 1 \text{ h}$).

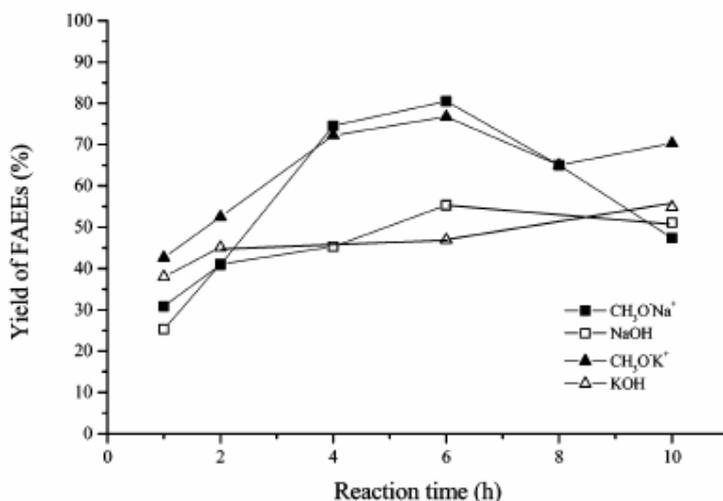


Figure 1-14: Production des esters éthyliques par éthanolyse de l'huile de ricin par catalyse basique, éthanol/huile/catalyseur 60 :10 :2 à 80°C [55].

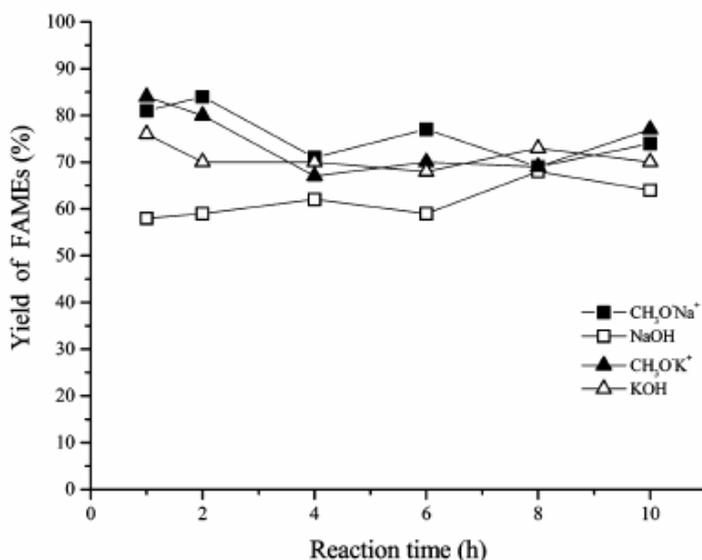


Figure 1-15: Production des esters méthyliques par méthanolyse de l'huile de ricin par catalyse basique, méthanol/huile/catalyseur 60 :10 :2 à 60°C [55].

1.3.6. Procédés industriels de transestérification

1.3.6.1. Procédés industriels homogènes

Plusieurs procédés sont utilisés pour produire des esters d'acides gras. Ils diffèrent par le choix du catalyseur, des rapports molaires (alcool/huiles), des conditions expérimentales (Température et pression) ainsi que les différentes phases du procédé.

En France, la première unité de production d'esters carburant, utilisant un procédé du premier type a été construite en 1992 sur le site de Compiègne sous licence IFP et est opérationnelle depuis 1993 [84]. Le procédé fonctionne en semi continu. Il s'agit d'une méthanolyse. Cette réaction, le traitement des eaux glycéroliques et les étapes de lavage sont

opérés en "Batch" tandis que toutes les étapes d'évaporations sont opérées en continu. La figure ci-dessous montre le schéma global pour ce procédé.

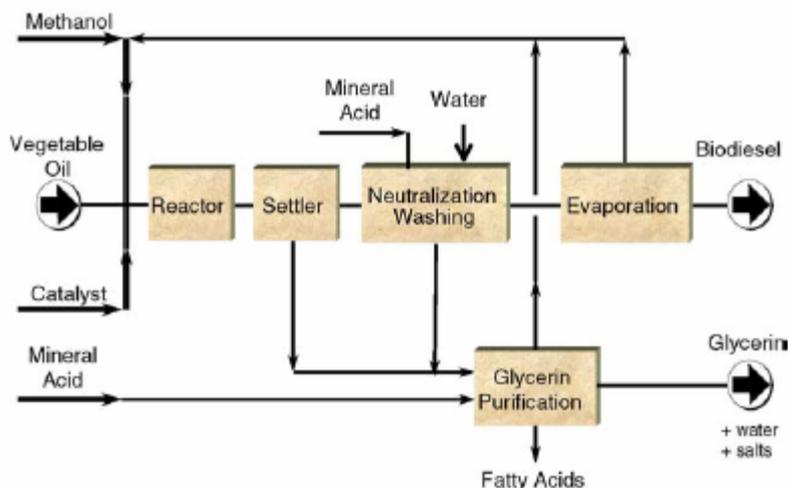


Figure 1-16: Schéma global pour une catalyse homogène continue [85].

La phase ester est ensuite purifiée par des étapes de lavage s'effectuant à contre courant. Il est possible d'y associer une étape d'élimination poussée des traces de sodium par un traitement sur résines échangeuses d'ions. L'ultime étape du procédé étant le séchage du biodiesel obtenu.

Les principaux poisons de cette réaction sont les acides libres contenus dans l'huile et la teneur en eau des charges (huile et méthanol). Ils ont comme impact direct une surconsommation de catalyseur. Les acides gras neutralisent immédiatement l'alcoolate. L'eau provoque dans un premier temps une hydrolyse de l'huile et libération de l'acide gras qui à son tour neutralise le catalyseur. Cette consommation de catalyseur se traduit par une formation de savons de sodium qui représentent la principale perte de rendement. Ces savons se retrouvent dans la glycérine et les eaux de lavage, puis après neutralisation de ces effluents par un acide minéral fort, ils sont transformés en acides gras.

Deux solutions s'offrent à nous pour les retransformer en esters, soit une estérification par le méthanol par catalyse acide, soit en réalisant une glycérolyse en utilisant une partie de la glycérine basique issue du procédé. Cette réaction qui n'utilise que des produits circulant dans le procédé a lieu à une température $> 180^{\circ}\text{C}$. En mélangeant dans des proportions adéquates les acides gras récupérés avec de la glycérine basique (les savons de sodium qu'elle contient jouant le rôle de catalyseur) et après élimination en continu de l'eau formée, on obtient un mélange de mono, di et triglycérides qui peut être réintroduit dans le procédé pour y être de nouveau transestérifié et transformé en esters. Inclure ces traitements dans le procédé de méthanolyse est une solution pour obtenir des rendements approchant les 100% [86].

- **Les avantages de ces procédés commerciaux en homogènes**

Ce procédé possède plusieurs avantages, telle que la vitesse de réaction très élevée (0.5-1% en poids de catalyseur donne un rendement de 94%-99% en ester pendant 1h), les conditions douces de température et de pression (70°C à pression atmosphérique) ainsi que le faible coût de catalyseur [87, 88].

- **Les inconvénients de ces procédés commerciaux en homogène**

Dans le cas de la catalyse basique, les principaux inconvénients résident dans l'émulsion et la formation de savon ce qui rend difficile la séparation des produits obtenus. Ce phénomène est d'autant plus prononcé que quand le taux d'acidité libre de l'huile utilisée est élevé. Cela nécessite des étapes de neutralisations et de lavages pour séparer les produits de la réaction. Les hydroxydes ont par rapport aux alkoxydes l'inconvénient de donner une molécule d'eau, donc possibilité d'hydrolyser l'ester formé.

Dans le cas de la catalyse acide, une corrosion pourra avoir lieu. A noter la lenteur de cette catalyse par rapport à la catalyse basique. Notons que l'activité du catalyseur diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne d'alcool en catalyse basique. D'autre part, le catalyseur n'est pas recyclable.

1.3.6.2. Procédés industriels hétérogènes

Le nouveau procédé hétérogène, mis au point par l'IFP, a démarré à Sète en mars 2006, puis à Perstorp en Suède en octobre 2007. Depuis, 6 autres unités ont été commandées de par le monde. Le catalyseur proposé par l'IFP est de l'Aluminate de zinc [85].

déjà utilisées ou même des huiles non alimentaires [69, 70, 94]. Ces dernières sont souvent riches en acides libres et en eau. Cela représente un inconvénient pour le procédé homogène à cause de la formation du savon et des étapes de lavage qui en résulte.

D'autre part la valorisation du glycérol obtenu (sous produit de la réaction) est déterminante pour l'équilibre de la filière biodiesel. Les applications de valorisation sont fonction de son degré de pureté. Cela n'est pas simple car l'obtention d'une glycérine très pure nécessite plusieurs étapes de purification et des surcoûts élevés. Si l'on prend l'exemple des catalyseurs alcalins les plus utilisés, il faut éliminer les savons et les alcoolates présents, filtrer les sels formés, évaporer la glycérine après avoir éliminé l'eau, à moins que l'on passe la glycérine diluée sur des résines échangeuses d'ions, avant de concentrer la glycérine exempte de sels. Enfin, il faut toujours évaporer l'alcool en excès et souvent le distiller, en évitant que cette évaporation, surtout lorsqu'elle est réalisée dans la phase ester, ne conduise à faire réagir l'ester présent avec la glycérine dissoute partiellement, ce qui conduirait à la formation de monoglycérides. Toutes ces étapes grèvent finalement le prix de la transformation [22].

C'est pourquoi beaucoup de recherches, à l'heure actuelle, s'orientent vers la catalyse hétérogène. Cette dernière est dotée de plusieurs avantages : en effet, c'est un procédé plus propre que le procédé homogène car on évite la formation de savon et d'émulsion. Cela facilite la séparation et la purification des produits de la réaction. Le recyclage du catalyseur est aussi possible et par la suite un procédé continu est toujours envisageable.

1.3.7.2. Les catalyseurs hétérogènes acides

La catalyse hétérogène acide a soulevé un grand intérêt en raison de sa capacité à transestérifier les huiles acides sans la contrainte de la formation de savons. En effet, la catalyse acide peut bien transestérifier les triglycérides et estérifier les acides libres, ce qui augmente le rendement [74, 95].

Récemment, plusieurs solides acides ont été utilisés dans la réaction de transestérification des huiles végétales. On cite ci-dessous quelques travaux :

a) *Oxyde de zirconium et d'étain modifiés*

Parmi les catalyseurs solides acides, la zircone sulfatée a retenu beaucoup d'attention lors des 20 dernières années à cause de ses propriétés acides élevées [93, 96-98]. L'idée de son utilisation provient de la difficulté de la récupération de l'acide sulfurique en catalyse homogène.

Cependant, malgré ses propriétés catalytiques performantes dans beaucoup de réactions, cette zircone semble inactive en conditions douces. Ainsi, Vicente et al (1998) ont étudié la zircone sulfatée et la zircone dopée au silicium pour la transestérification de l'huile de tournesol avec le méthanol dans des conditions douces (60°C et 1 atm) mais aucun ester méthylique n'a été formé [96]. D'autres part, à plus haute température, la zircone sulfatée souffre d'un problème de lixiviation très fort. Les groupements sulfates s'hydrolyse sous forme de H_2SO_4 ou HSO_4^- [93, 97-99].

Comme alternatifs à la zircone sulfatée, Furuta et al (2004) ont utilisé l'oxyde d'étain sulfaté, la zircone-alumine sulfatée, et la zircone-alumine tungstée dans la méthanolyse de l'huile de soja et l'estérification de l'acide octanoïque par le méthanol dans un réacteur à lit fixe [95]. La zircone-alumine tungstée semble un catalyseur prometteur car elle maintient son activité (>90%) jusqu'à 100 h et elle est capable de réaliser les deux réactions mais à température élevée (> 200°C pour la transestérification et > 175°C pour l'estérification).

Deux années plus tard, pour les mêmes réactions, Furuta et al ont remarqué qu'une isomérisation du méthyl linoléate, l'ester majeur attendu, a lieu en présence de la zircone-alumine tungstée. Cela n'était pas le cas en utilisant une zircone amorphe dopée aux métaux tels que l'alumine ou le titane et qui semblent plus performants [100].

Récemment Li et al (2009) ont optimisé la préparation d'un nouveau catalyseur $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ dopé avec du Lanthane. Le catalyseur utilisé dans la réaction d'estérification des acides gras par le méthanol est stable jusqu'à 5 cycles de réaction avec une conversion importante (>90%) à 60°C pendant 5h [101].

La zircone tungstée a été aussi très étudiée [93, 102] en transestérification. Il a été montré que la phase monoclinique de la zircone était inactive mais que la phase tétragonale à elle seule n'est pas suffisante pour une bonne activité de la zircone tungstée. En effet, c'est la coexistence de la phase tétragonale de la zircone avec les groupements WO_3 en phase amorphes qui génèrent à ce catalyseur son activité en transestérification [103].

En 2007, Lopez et al ont démontré que la température optimale de calcination est de 800°C où la densité de WO_x est de 6.6 atome de tungstène par nm^2 . Un empoisonnement sélectif des sites actifs montre qu'il s'agit d'acides de Brønsted contribuant le plus à la réactivité catalytique [102].

En 2008, Lopez et al ont étudié la zircone modifiée par du titane, sulfates ou tungstates pour deux réactions réalisées simultanément : la transestérification des tricaprilyns et l'estérification des acides oléiques par l'éthanol. La zircone dopée au titane montre une activité plus importante que celle de la zircone tungstée en transestérification mais en

estérification c'est l'inverse. Les auteurs expliquent cela par l'empoisonnement des sites basiques de la zircone dopée au titane en présence des acides libres pendant l'estérification de ces acides. La zircone tungstée se montre comme la plus adéquate : elle est capable de réaliser les deux réactions et plus facilement régénérable que la zircone sulfatée [93].

Furuta et al (2004) ont démontré que l'oxyde d'étain sulfaté est plus acide que la zircone sulfatée et avec une distribution plus étroite de la force des sites [104].

Ferreira et al (2007) ont étudiés des complexes à base d'étain et ont montré que le rendement était fonction de la structure chimique du complexe et de leur solubilité dans le milieu réactionnel [105].

b) Les hétéropolyacides

Les hétéropolyacides sont intéressants car ils ont des sites d'acides de Brønsted forts. Ces acides sont des catalyseurs homogènes dans le milieu réactionnel. Cependant ils se comportent comme des solides une fois qu'ils sont transformés en sels ou supportés. Leur acidité dépend largement de la nature du métal et du nombre de protons qu'ils comprennent. Récemment beaucoup d'études ont utilisé les hétéropolyacides dans la production du biodiesel car ils sont souvent décrits comme des catalyseurs tolérants à l'eau et aux acides libres, donc il n'y aurait pas de limitation sur la qualité de l'huile utilisée [106-113].

Ainsi, Giri et al (2005) ont utilisé le sel d'ammonium de l'acide phosphotungstique dans l'estérification de l'acide palmitique par le méthanol. Ils ont montré qu'un échange partiel des protons par l'ammonium offre une force acide plus importante que lorsque cet échange est total [106].

De même, Narasimharao et al (2007) ont étudié la préparation et la caractérisation du sel de césium de l'acide phosphotungstique $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$. Ils ont remarqué que la densité des sites acides diminue avec l'échange d'ion césium mais qu'un $x = 2-2.3$ est nécessaire pour avoir un grand nombre de sites acides accessibles [107].

Chai et al (2007) ont trouvé que le $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ est un catalyseur très efficace pour la transestérification des huiles végétales (*Eruca sativa* Gars) par le méthanol et en présence du THF comme co-solvant. Le rendement en biodiesel est de 99 % dans des conditions relativement douces (60°C, rapport alcool/huile = 5.3/1 et rapport cata/huile = $1.85 \cdot 10^{-3}$ pendant 45 min). Selon les auteurs, ce catalyseur est plus tolérant à l'eau que l'acide sulfurique et la zircone sulfatée [108].

D'autres recherches se sont intéressées aux HPA supportés, Ainsi, Bokade et al (2007) ont étudié la transestérification des huiles végétales à 170°C en présence des HPA supportés par imprégnation à humidité naissante. Différents supports et alcools ont été utilisés. L'argile qui

possède la surface spécifique la plus faible semble le support le plus efficace. Selon les auteurs, les supports possédant une grande surface et taille de pores augmentent la vitesse d'adsorption des réactifs sur le catalyseur mais diminuent la surface de réaction et réduisent le transfert de masse entre les deux réactifs ce qui finit par diminuer la conversion. Par contre ils ont trouvé que la longueur de la chaîne de l'alcool n'influe pas vraiment sur la conversion de la réaction [109]. Utilisé pour la transestérification de différentes huiles, le catalyseur semble tolérant aux acides libres jusqu'à 5-6%.

Deux ans plus tard (2009), Bokade et al ont étudié l'influence de plusieurs paramètres de la réaction. Ils ont reporté que l'hétéropolyacide à base de tungstène est plus actif que celui à base de molybdène et qu'une teneur de 20% en HPA sur l'argile est nécessaire. L'activité du catalyseur est autour de 90-95% même avec une teneur élevée d'acides libres (32%) et d'eau (5%) ou même avec un alcool de longue chaîne (84% de conversion avec l'octanol). La cinétique de cette réaction montre qu'il s'agit d'un mécanisme de second ordre [110].

En 2008, Alsalmeh et al ont étudié les hétéropolyacides à base de tungstène, en homogène et en hétérogène, comme catalyseurs pour l'estérification de l'acide hexanoïque et la transestérification des propanoate et hexanoate d'éthyl [114]. Ils ont remarqué que leur activité, (TOF), est plus importante que celle des catalyseurs homogènes acides usuels. D'après les auteurs, elle serait fonction de leur force acide: $H_3PW_{12}O_{40} = Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40} > 15\% H_3PW_{12}O_{40}/Nb_2O_5, 15\%H_3PW_{12}O_{40}/ZrO_2, 15\%H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2 > H_2SO_4 > HY, H-Beta > Amberlyst-15$. Cependant, l'activité par unité de masse des catalyseurs diminue dans un autre sens : $H_2SO_4 > H_3PW_{12}O_{40} = H_4SiW_{12}O_{40} > Amberlyst-15 > Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40} > H_3PW_{12}O_{40}$ supporté $> HY, H-Beta$.

Récemment, Pesaresi et al (2009) ont préparé et évalué une famille de sel de césium de l'acide silicotungstique (différents teneurs en Cs) dans la transestérification de triglycérides en C_4 et C_8 et l'estérification des acides en C_{16} . Un niveau d'échange >1.3 Cs par unité de Keggin rend le catalyseur hétérogène, insoluble et actif dans les deux réactions [111].

c) Résines acides et basiques

En 1998, Vicente et al ont étudié aussi les résines échangeuses d'ions (l'Amberlyst anionique A26 et A27, l'Amberlyst cationique A15) pour la transestérification de l'huile de tournesol avec le méthanol mais la conversion est moins de 1% quelle que soit la résine [96]. Shibasaki-Kitakawa et al, en 2007, ont étudié les résines échangeuses d'ions [63]. Ils ont montré que les résines anioniques telles que PA308, PA306, PA306s et HPA25 sont plus actives en transestérification des trioléines que celles échangeuses de cations telles que PK208. Selon Mazzotti et al [115], l'adsorption de l'alcool sur la résine (1^{ère} étape au niveau

de la résine anionique) est plus forte que l'adsorption du TG (1^{ère} étape au niveau de la résine cationique). Ils ont démontré qu'une densité de réticulation faible et une petite taille des particules sont recommandées pour une vitesse de réaction et une conversion plus élevées. Après une régénération, il est possible d'utiliser cette résine plusieurs fois dans la réaction de transestérification sans aucune perte de son activité catalytique.

d) Zéolithes acides

Les zéolithes sont des solides cristallins microporeux ayant une structure bien définie. Elles ont une large application en catalyse hétérogène. Elles ont été étudiées pour la production du biodiesel. Les zéolithes peuvent être préparées avec une variation étendue des propriétés acides et texturales. Elles peuvent être préparées pour surmonter les limitations diffusionnelles afin de produire le biodiesel d'une façon optimale. En 2004, Suppes et al ont étudié les zéolithes faujasite NaX et les zéolithes ETS-10 [116].

Chung et al, en 2008, ont étudié, l'estérification des acides libres contenus dans l'huile de friture par le méthanol en présence de différentes zéolithes. Ainsi ils ont testé la ZSM-5 (MFI), la mordenite (MOR), la faujasite (FAU), la zéolithe β et des silicates avec différents ratio Si/Al [117]. Ils ont remarqué que les propriétés acides ne sont pas les seules à influencer sur la conversion des acides libres, mais que la structure des pores de la zéolithe est en relation directe avec cette conversion. Des pores étroits comme ceux de la ZSM-5 pourront faciliter l'estérification des acides. La conversion est de 80% pour la ZSM-5 et la mordenite à 60°C pendant 3 h.

e) Autres solides acides

En 2005, Toda et al ont développé un catalyseur original et éco-amical à base de sucre [118]. Il s'agit d'une carbonisation incomplète du sucre ce qui donne un matériau rigide composé de feuillets de carbone aromatique polycyclique tridimensionnel. La sulfonation de ce matériau génère un catalyseur solide acide ayant une densité élevée de sites actifs et une activité plus que la moitié de celle de l'acide sulfurique et beaucoup plus élevée que celle d'autres catalyseurs acides solides conventionnels. Il possède la particularité d'avoir un prix très bas et d'être insoluble dans beaucoup de solvants même à la température d'ébullition. D'autre part, aucune perte des groupements sulfonates n'a été détectée même après une réaction conduite à 180°C.

Mbaraka et al (2003) ont développé un catalyseur hétérogène à base de silice mésoporeuse fonctionnalisée par un acide organosulfonique pour l'estérification des acides gras [119]. Ce catalyseur est doté d'une activité plus élevée que celle des solides acides commerciaux. Ils ont

remarqué l'influence du diamètre des pores et de la force acide sur les performances catalytiques de ce catalyseur. Ainsi le choix du surfactant pourra augmenter le diamètre des pores et diminuer par la suite la résistance au transfert de masse interne.

Liu et al (2008) ont préparé aussi un catalyseur acide à base de carbone mésoporeux ordonné (OMC, en utilisant l'SBA-15 comme template) hydrophobe et fonctionnalisé par des groupements d'acide sulfonique [120]. Il possède une surface élevée et un diamètre de pore large, ce qui favorise la diffusion des larges molécules organiques et contribue à l'amélioration de l'activité catalytique. Ils ont testé ce catalyseur dans l'estérification des acides oléiques avec l'éthanol à 80°C où une conversion de 79 % est obtenue au bout de 10 h.

Sreeprasanth et al ont développé un complexe de cyanure métallique solide $Fe^{2+}-Zn^{2+}$ (DMC) [121]. Ce catalyseur est hydrophobe grâce au *tert*-butanol qui existe dans sa composition. Les molécules d'eau ne s'adsorbent pas à la température de la réaction (443 K). L'adsorption de la pyridine suivie par IR montre qu'il s'agit uniquement de sites acides de Lewis. Ce catalyseur est capable de transestérifier les triglycérides et d'estérifier les acides libres. Il est insensible à l'eau probablement grâce à son hydrophobicité. Sreeprasanth et al ont démontré une relation entre l'activité dans la réaction de transestérification et la concentration en acides de Lewis forts. Le Zn^{2+} (acide de Lewis) semble le site actif pour les deux réactions de transestérification et d'estérification. D'autre part, le catalyseur pourra être recyclé plusieurs fois sans une perte significative d'activité.

1.3.7.3. Les catalyseurs hétérogènes basiques

a) *Hydrotalcites*

Il n'y a pas beaucoup d'études dans la littérature sur l'emploi des hydrotalcites comme catalyseurs pour la production du biodiesel. Cantrell et al ont essayé de relier la structure des hydrotalcites à leur réactivité dans la réaction de transestérification. Ainsi, ils ont développé des aluminates de magnésium dans divers rapport molaire Mg/Al, (0.81-1.38-1.82-2.93). Puis ils ont étudiés ces matériaux dans la réaction de transestérification du tributyrate de glycérol avec le méthanol à 60°C. Ils ont comparé l'activité de ces matériaux avec celle de l'alumine et de l'oxyde de magnésium. Ils ont montré que cette réaction passe par le même mécanisme qu'un triglycéride de longue chaîne grasse (du tri vers le di : réaction du premier ordre par rapport à la concentration des triglycérides) et que l'activité augmente avec la teneur en magnésium. Mais l'oxyde de magnésium montre une activité plus faible probablement due à sa faible surface (comparée à celle des hydrotalcites) [122].

Toujours avec la transestérification des tributyrates de glycérol comme molécules modèles, Tittabut et al ont étudié les hydrotalcites Mg/Al dopées aux alcalins (Na^+ et K^+) [123]. Ils ont remarqué que l'ajout des alcalins augmentent la basicité des hydrotalcites. Ils ont montré aussi qu'un rapport de $\text{Mg}/\text{Al} = 4$ et pH de précipitation de 11 sont les conditions optimales pour cette préparation car on obtient un matériau ayant une teneur plus élevée en Mg, donc une basicité plus grande. Il apparaît que le K^+ engendre un catalyseur plus basique que le Na, et qu'un pourcentage de 1.5 est nécessaire. Tittabut et al, après avoir optimisé les conditions de préparation de ce catalyseur avec les tributyrates de glycérol, ont étudié la transestérification de l'huile de palme avec le méthanol, le ratio méthanol/huile = 45, la température étant de 100°C et le temps de réaction est de 9h. L'hydrotalcite préparée donnait une conversion de 87% et une sélectivité en ester de 96%.

b) Oxyde des métaux : alcalino-terreux et métaux de transition

• Oxyde métallique des alcalino-terreux

Le MgO produit par traitement thermique direct du carbonate de magnésium ou de l'hydroxyde de magnésium possède une faible force basique et il est soluble dans le méthanol et est rarement utilisé pour la production du biodiesel [89].

Parmi les oxydes métalliques des alcalino-terreux, l'oxyde de calcium a attiré beaucoup d'attention pour la réaction de transestérification vue sa force basique élevée, son faible impact sur l'environnement grâce à sa faible solubilité dans le méthanol ainsi que la possibilité de le préparer à partir de matières premières à bon marché comme le calcaire et l'hydroxyde de calcium.

Granados et al (2007) ont étudié l'oxyde de calcium activé comme base solide dans la méthanolyse de l'huile de tournesol afin d'étudier le rôle de l'eau et du dioxyde de carbone sur la détérioration de ses performances en contact avec l'air pour différents intervalles de temps [124]. Ils ont démontré que les sites actifs sont empoisonnés par le CO_2 et sont couverts de H_2O . D'où la nécessité d'une activation du catalyseur par traitement à haute température juste avant la réaction. Le catalyseur ainsi activé souffre d'un lessivage de ses espèces actives dans le milieu réactionnel. Liu et al (2008) ont trouvé qu'une faible quantité d'eau pourrait augmenter l'activité catalytique du CaO. En effet, en présence d'eau, les espèces O^{2-} de surface génèrent des OH^- qui à leur tour vont arracher le H^+ du méthanol pour générer l'anion méthoxyde (le vrai catalyseur de la réaction) [125].

Contrairement à Granados et al [124] et Liu et al [125], Demirbas estime que la performance catalytique de l'oxyde de calcium est très faible à basse température. Ainsi

seulement 5 % de rendements en ester méthylique sont obtenus à 60 °C après 3 h [126]. Kawashima a étudié une méthode pour accélérer l'activité de l'oxyde de calcium. Il s'agit d'un prétraitement du catalyseur dans l'alcool utilisé en réaction (méthanol) pendant une heure et demi à température ambiante. Il a démontré la formation d'une espèce $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ qui réagit comme espèces actives dans la réaction [127].

Kawashima et al ont développé des oxydes métalliques avec des alcalino-terreux (Ca, Ba, Mg, La) [128]. Ils ont remarqué que les catalyseurs à base de calcium étaient les plus basiques et par la suite, les plus actifs. Les rendements en ester méthylique sont de 79-92% à 60°C pendant 10 h. Une durée de vie remarquable a été notée dans le cas de CaZrO_3 et $\text{CaO} \cdot \text{CeO}_2$ ayant la structure d'une perovskite (5 et 7 cycles respectivement) avec un rendement en ester méthylique supérieur à 80%. Le CaZrO_3 possède l'activité la plus élevée. Cela peut être expliqué par le fait que le Ca possède un grand rayon, ce qui se traduit par une distorsion de la structure de ce catalyseur. Le CaO dispersé sur le CeO_2 stabilise et facilite l'accessibilité des produits aux sites du catalyseur. La probabilité de contact est alors plus grande.

Alonso et al (2009) ont étudié l'influence de la teneur en Li et la température d'activation du Li/CaO sur la méthanolyse des triglycérides. Ils ont remarqué que le catalyseur commence à montrer une activité catalytique quand il est activé à une température supérieure au point de fusion de LiNO_3 et que cette activité est essentiellement hétérogène tant que la température d'activation n'a pas excédé 773 K [129].

- **Zircone dopée aux alcalins**

Récemment des recherches ont été menées sur la préparation et l'utilisation de la zircone dopée aux alcalins dans la réaction de transestérification [130, 131].

Ainsi, très récemment (2009), Rekha Sree et al ont préparé un catalyseur à base de zircone dopée au Magnésium par coprécipitation à pH constant égal à 10. Le solide montre une efficacité, sélectivité et stabilité importante dans la transestérification des huiles alimentaire et non alimentaire à température ambiante en un temps très court. Les caractérisations montrent la présence de sites basiques forts générés par la forte interaction entre le ZrO_2 en phase tétragonale et le MgO. Cette interaction est fortement influencée par le ratio Mg/Zr [131].

Aussi, en 2009, Georgogianni et al ont utilisé la zircone dopée au potassium par imprégnation dans la transestérification de l'huile de friture de soja. La DRX montre que c'est un solide amorphe. Les auteurs ont trouvé que l'activité augmente avec le taux d'incorporation de potassium jusqu'à 5 %, au-delà de ce point, l'augmentation est moins forte [130].

En 2006, Furuta et al ont réalisé la méthanolyse de l'huile de soja en présence d'un catalyseur commercial la zircone dopée au potassium dans un réacteur à flux continu. Ils ont trouvé que la conversion était presque 100% tout au début de la réaction mais que le catalyseur se désactivait rapidement. L'analyse élémentaire du catalyseur montre une perte du potassium, la phase active a été lixiviée [100].

c) Sels des métaux alcalins sur des supports poreux

Beaucoup d'études ont concerné le dopage d'oxyde par des alcalins. Xie et al ont étudié l'alumine dopée au potassium [132]. Ils ont étudié en détails la préparation de ce catalyseur. Ils ont montré qu'une teneur de 35% en poids de KNO_3 et une calcination de 773 K sont les conditions optimum de synthèse pouvant donner la basicité la plus élevée et la meilleure activité catalytique (87%) pour la réaction de transestérification. Cette dernière s'est déroulée dans des conditions relativement douces (Température de reflux du méthanol, 7h de réaction, un rapport huile/méthanol = 15 :1, et un % de catalyseur de 6.5% en poids par rapport à l'huile). Ils ont remarqué une relation étroite entre l'activité catalytique et les propriétés basiques. La décomposition de KNO_3 était à la base de la production de K_2O et de Al-O-K dans le composite, ce qui est probablement les sites basiques actifs.

Bo et al ont étudié l'alumine dopée avec du fluorure de potassium [133]. Avec un rapport $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.331$, ils obtiennent un rendement d'esters méthyliques de l'huile de palme de 90% en 3h de réaction à une température de 65°C, 4% en poids en catalyseur et un rapport molaire méthanol/huile = 12 :1. Par diffraction des rayons X, ils ont détecté une nouvelle phase de K_3AlF_6 après calcination du catalyseur à haute température. Il semblerait que cette phase soit responsable de la basicité du catalyseur. Il faut dire que la comparaison des diffractogrammes des catalyseurs neufs et usagés montre une diminution de cette phase, ce qui montre un lessivage de la phase active par la suite.

Vyas et al (2009) ont étudié l'alumine dopée au potassium dans la transestérification des huiles végétales par le méthanol. Avec 35 wt% KNO_3 sur Al_2O_3 et une température de calcination de 500°C pendant 4h, le catalyseur obtenu est actif (84% de conversion pendant 6h). Vyas et al ont aussi étudié le recyclage de ce catalyseur. Ainsi, il apparaît que son activité chute au cours des recyclages [134].

Ainsi, très récemment (2009), Liang et al ont développé un catalyseur hétérogène intéressant à base de magnésium [135]. Il s'agit de fluorure de potassium supporté sur de l'oxyde de magnésium. Ce catalyseur est testé pour un rapport méthanol/huile végétale de 18, 1% de catalyseur en poids par rapport à l'huile et une température de 70°C. Le catalyseur a

une activité élevée, 99 %, au bout de deux heures, sans problème de saponification et il est réutilisable jusqu'à 6 fois apparemment sans changement significatif du rendement.

1.3.7.4. Autres réactifs possibles pour la réaction de transestérification

Lopez et al ont utilisé des triglycérides modèles [102, 136-138]. Il s'agit du triacétin et du tricaprin. Ces molécules sont miscibles dans le méthanol et dans les produits de la réaction. Leur avantage réside dans le fait d'éviter toutes limitations diffusionnelles externes même sans l'utilisation d'un co-solvant. Mais ces molécules restent des molécules modèles. En effet, avec les huiles végétales, beaucoup d'études ont montré que l'étape limitante de la réaction est la première étape lors de la transformation du triglycéride en diglycéride, et cette étape est lente probablement à cause des problèmes de la faible immiscibilité de l'huile dans le méthanol [54]. Cette suggestion est supportée par d'autres études utilisant un co-solvant. Ainsi avec un co-solvant, la réaction de transestérification utilisant le NaOH comme catalyseur est rapide au début puis elle devienne lente avec la formation du glycérol [139].

1.3.7.5. Recyclage du catalyseur hétérogène – lixiviation de la phase active

Plusieurs chercheurs ont étudié la stabilité de la zircone sulfatée [93, 97-99] dans le milieu réactionnel. Ainsi, Omota et al (2003) ont reporté qu'après le contact de la zircone sulfatée avec l'eau, le pH de cette dernière diminue rapidement indiquant le passage des espèces acides en solution [97].

Suwannakarn et al ont étudié la stabilité d'une zircone sulfatée commerciale dans la réaction de transestérification des tricaprins (molécules typiques de triglycérides) à 120°C à 6.8 atm dans un réacteur batch [140]. Ils ont remarqué une perte de l'activité au cours du recyclage. Ils ont vérifié qu'il ne s'agit pas d'un dépôt de carbone sur le catalyseur, mais d'une perte continue des groupements sulfates à fur et à mesure des cycles de réactions. L'alcool issu du lavage de ce catalyseur réagit avec le tricaprin sans catalyseur et donne une conversion équivalente à celle en présence de catalyseur. La RMN du proton montre que ces groupements sulfates, comme l'acide sulfurique, réagissent avec l'alcool pour former des espèces de sulfate de monoalkyl ou dialkyl. Cela est la cause principale de la désactivation du catalyseur. Ils ont remarqué aussi que le lessivage dépend du temps de contact du catalyseur dans l'alcool et de la longueur de la chaîne de ce dernier. Plus la chaîne est longue, plus le lessivage est important.

Le sel de Césium de l'acide phosphotungstique semble résistant à la lixiviation [74, 107], Chai et al (2007) ont démontré qu'il est recyclable jusqu'à 6 fois [108]. Alsalmé et al

(2008) ont montré que le sel de l'HPA est stable en milieu réactionnel. Par contre l'HPA supporté souffre d'un problème de lixiviation importante et font appel à une contribution de la catalyse homogène [74, 114]. Cependant, Bokade et al qui ont étudié l'HPA supporté sur de l'argile ont démontré qu'il était stable et que son activité était constante jusqu'à trois cycles réactionnel [110].

Pour l'alumine dopée aux alcalins par imprégnation, il paraît qu'il y a une chute de la conversion au cours des différents cycles de recyclage a aussi été rapporté [134].

La zircone commerciale dopée au potassium a montré aussi une lixiviation et une chute de la conversion par la suite [100].

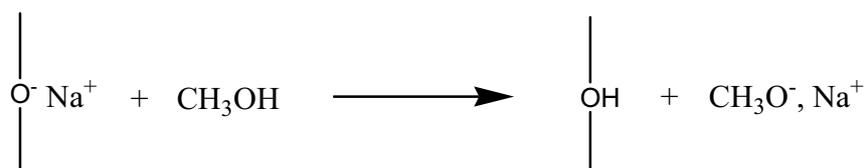
Alonso et al (2009) ont étudié l'influence de la teneur en Li et la température d'activation du Li/CaO sur la méthanolyse des triglycérides. Ils ont remarqué que lorsque la température d'activation excède 773 K, du LiO₂ se forme et les espèces actives sont lessivées dans le milieu, la catalyse est essentiellement alors homogène [129].

Boey et al (2009) qui ont utilisé le CaO issu de la coque du crabe comme catalyseur dans la réaction de transestérification de l'oléine de palme, ont montré que ce catalyseur était réutilisable jusqu'à 11 fois sans perte significatives dans les rendements. Le catalyseur utilisé est réactivé pendant 2 heures à 900°C avant chaque cycle de réaction. Ils attribuent la légère perte de la réactivité à son incapacité à maintenir la forme de CaO et à sa transformation par la suite en toute autre forme, tels que Ca (OH)₂ [141].

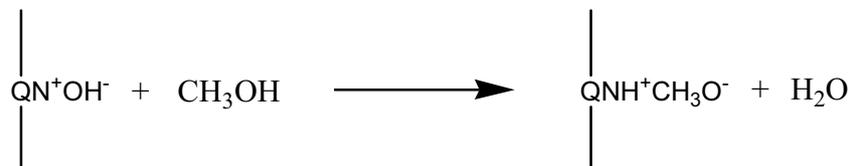
1.3.7.6. Mécanisme et Cinétique de la réaction de transestérification en catalyse hétérogène

Lotero et al (2005) et Di Serio et al (2008) ont examiné l'application des catalyseurs hétérogènes pour la production du biodiesel. Ils ont étudié le mécanisme des catalyseurs solides acides et basiques ainsi que leur cinétique [142, 143].

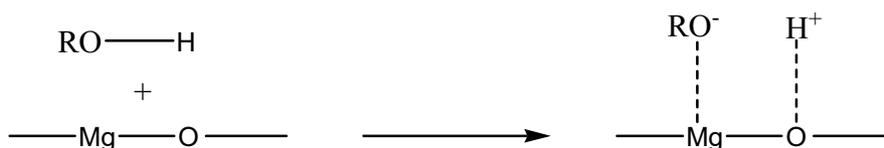
En catalyse hétérogène, et dans le cas d'une base de Brønsted, l'étape fondamentale consiste en la formation de l'ion RO⁻ à partir de l'alcool. Cela est identique à la première étape de la catalyse homogène dans le cas d'une base de Brønsted. Ainsi si l'on prend l'exemple d'une zéolithe basique, nous pourrions envisager la réaction suivante :



Dans le cas d'une base de Brønsted comme la résine ayant une fonction d'ammonium quaternaire (QN^+OH^-), le groupement organique d'ammonium lié directement à la surface du support retient électriquement l'anion catalytique sur la surface du solide : La réaction se produit alors entre le méthanol adsorbé sur le cation et l'ester du milieu réactionnel suivant le mécanisme Eley-Rideal.



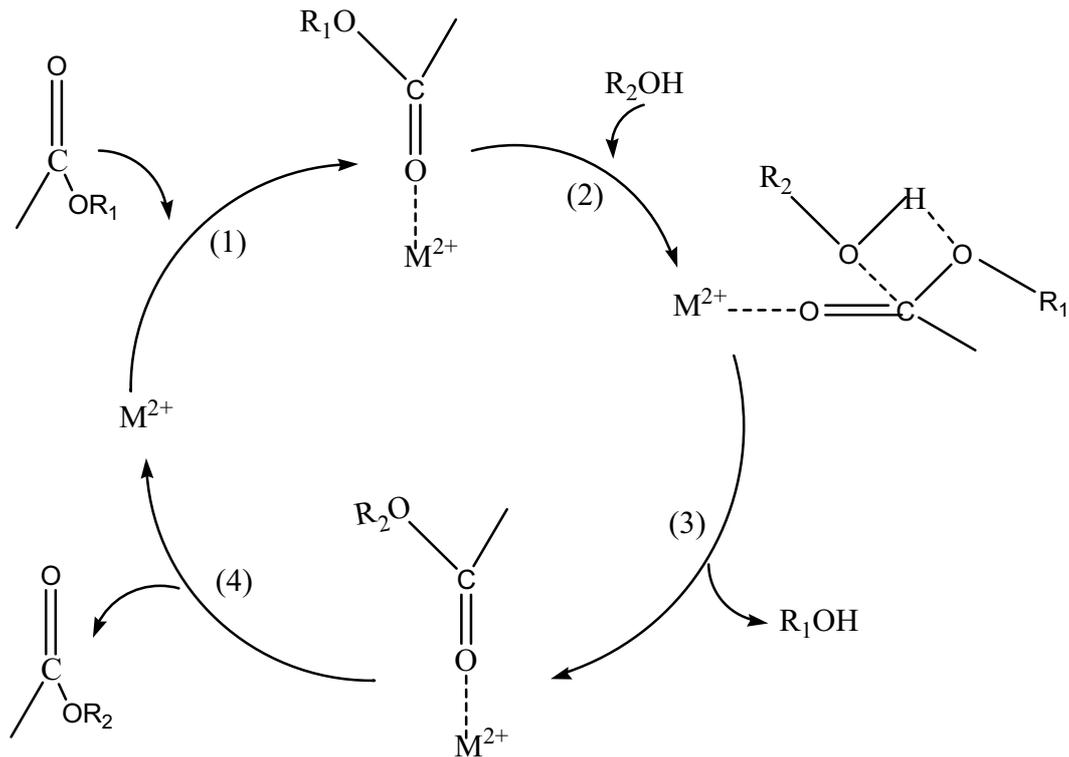
Dans le cas d'une base de Lewis, l'étape fondamentale est aussi la formation de l'ion alcoolate. Prenons l'exemple de la transestérification de l'éthylacétate par le méthanol en présence de MgO comme catalyseur. La réaction se déroule entre le méthanol adsorbé sur l'oxyde de magnésium et les molécules d'éthyl acétate de la phase liquide suivant le mécanisme Eley-Rideal.



En catalyse acide, homogène et hétérogène, il est admis qu'un acide de Brønsted implique la protonation du groupement carbonyle de l'ester ce qui augmente par la suite son électrophilie et le rend plus susceptible à l'attaque nucléophile de l'alcool.



Un acide de Lewis (homogène et hétérogène) implique aussi la formation d'une espèce électrophile comme première étape du mécanisme réactionnel. Dans ce cas, la vitesse déterminante de la réaction dépend de la force du catalyseur (l'acide de Lewis). Ainsi, après la formation du complexe de Lewis (1), l'attaque de l'alcool (2) et la formation du nouvel ester (3), ce dernier se désorbera du site de Lewis et le cycle se répète. Si la force du site acide est très importante, la désorption des produits n'est pas favorisée. Ce qui détermine une faible vitesse de réaction. Ce mécanisme est confirmé en catalyse homogène et hétérogène et implique l'existence de sites de Lewis d'une force optimale. Des sites acides de Lewis très forts sont moins actifs dans la réaction de transestérification.



1.3.8. Transestérification en phase supercritique

Récemment, quelques études ont été faites sur la réaction de transestérification sans catalyseur avec du méthanol en phase supercritique [65, 67, 144-149].

Comparé au processus catalytique sous pression, le processus non catalytique avec du méthanol supercritique paraît plus simple pour purifier les produits avec des temps de réaction courts (2 à 4 min). C'est un processus plus respectueux de l'environnement sur ces critères. Cependant la réaction nécessite une température de 525-675 K et une pression de 45-65 MPa, températures et pressions supérieures au point supercritique de l'alcool considéré [126, 144-146].

A priori, l'eau qui nuit à la transestérification catalytique, influencerait positivement la formation des esters en milieu supercritique [150]. En effet, en présence d'eau, trois réactions pourront avoir lieu : la transestérification des triglycérides, l'hydrolyse de ces derniers et l'estérification des acides gras libres. D'autre part, l'eau ajoutée permet une séparation plus facile du glycérol du mélange réactionnel, étant donné qu'il est plus soluble dans l'eau que dans le méthanol. En Plus, le milieu supercritique est très tolérant aux acides libres, car ils sont estérifiés. Ils observent une conversion de 95.8 % avec les déchets de l'huile de palme ayant une teneur en acides de 20 %. Par contre avec cette même huile, il n'y a pas de réaction possible en catalyses acide ou basique conventionnelles.

On pourra se demander comment cette réaction donne des résultats si intéressants en un temps très court et sans catalyseur ? En effet, le problème principal de la réaction de transestérification c'est la non miscibilité entre les réactifs. En milieu supercritique, on n'a pas ce problème. Le méthanol est un solvant polaire formant des liaisons Hydrogène entre l'oxygène de OH et l'hydrogène d'un autre OH pour former des clusters. Avec l'augmentation de la température, les liaisons H s'affaiblissent et la polarité du méthanol diminue en milieu supercritique. Cela signifie que le méthanol supercritique a un comportement plus hydrophobe avec une constante diélectrique faible. Par conséquent, les triglycérides non polaires seront de plus en plus solvatés formant ainsi avec le méthanol un mélange d'une seule phase bien homogène [147].

Diasakou et al ont démontré que les vitesses de conversion des triglycérides et des diglycérides sont supérieures à celle du monoglycéride [148].

Jackson et al ont utilisé le CO₂ supercritique pour cette réaction en présence d'une lipase immobilisée [151]. Ils obtiennent un rendement d'esters méthyliques > 98% pour une température de 323 K et une pression de 17.2 MPa. Ils ont montré que le CO₂ élimine les limitations diffusionnelles dans le milieu.

Yin et al ont tenté de travailler à des températures et pression moins élevées que celles du méthanol supercritique. Alors, ils ont eu l'idée de coupler la catalyse au méthanol subcritique. Ainsi, ils ont remplacé la température très élevée du méthanol supercritique par l'effet d'un co-solvant comme l'hexane ou le CO₂ supercritique.

- **La paroi du réacteur, possède t'elle une activité catalytique ?**

Cependant, beaucoup d'études considérées comme non catalytiques étaient catalysées par la paroi du réacteur. Dasari et al ont mis en évidence l'activité catalytique de la paroi du réacteur [67]. Ils ont comparé leur travail avec celui de Kusdiana et al [147]. Ainsi, ils ont comparé la réaction de transestérification de l'huile de soja avec le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol à 180°C sans catalyseur dans deux réacteurs différents. Le 1^{er} en stainless-steel (316 SS) Swagelok et le deuxième en verre. La nature catalytique du premier réacteur a été mise en évidence. Ils ont observé une conversion de 10 % au bout de 4 h de réaction. Par contre celle du réacteur en verre aboutissait à 2 % pour la même durée. L'effet de la paroi a été confirmé en introduisant une fine maille du stainless-steel ou du cuivre dans le réacteur en verre.

1.4. Valorisation du sous produit de la réaction de transestérification

1.4.1. Marché du glycérol

Lorsqu'on produit un ester à partir de l'huile et d'alcool suivant une réaction de transestérification, on a vu qu'il se forme automatiquement, selon la nature de l'huile engagée au départ, de 10 à 15 % d'un co-produit, la glycérine. Cette glycérine possède un marché très vaste (plus que 1500 utilisations connues) et est utilisée soit directement comme un additif soit comme une matière première. La quantité annuelle de glycérol utilisée dans les diverses techniques d'applications est estimée à 160 000 tonnes et le taux annuel de développement est de 2.8%. La figure ci-dessous donne une idée des applications diverses du glycérol [152].

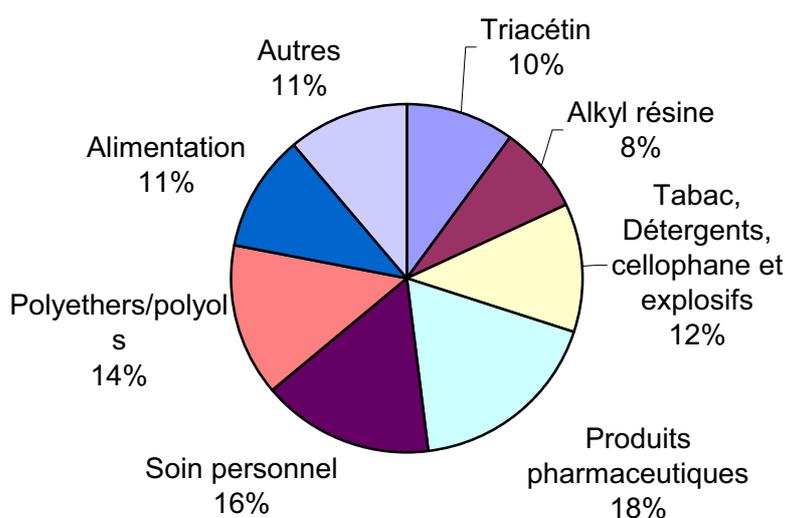


Figure 1-18: Marché du glycérol, pourcentages et utilisations industrielles [152].

Il est important de signaler que les utilisations variées du glycérol sont fonction de son degré de pureté.

Ainsi, le glycérol obtenu par catalyse hétérogène peut être valorisé facilement comme intermédiaire de synthèse et trouve alors ses applications diverses comme émulsifiant, plastifiant, solvant, humectant...

1.4.2. Ethers de glycérol : additifs aux carburants

Des recherches récentes s'orientent actuellement à faire entrer la glycérine dans le pool carburant. Cela permet l'utilisation de toute la molécule de triglycéride de départ en tant que biocarburant. Mais l'ajout direct du glycérol aux carburants sans transformation est limité par les problèmes suivants :

- Le glycérol est une molécule polaire et par la suite il est insoluble dans les carburants,
- C'est une molécule hygroscopique qui retient l'eau très facilement,
- Il se polymérise très facilement à haute température causant ainsi des problèmes dans les moteurs à combustion interne et il est partiellement oxydé en acroléine qui est une molécule très toxique [152].

Afin de remédier à ces problèmes, il est envisageable d'éthérifier la glycérine en glycérol tert-Butyl Ether (GTBE). Cette transformation est connue de l'art antérieur dans la production du Méthyl ter-Butyl Ether (MTBE) ou de l'Ethyl ter Butyl Ether (ETBE).

Les éthers de glycérol ainsi obtenus sont des additifs oxygénés potentiels miscibles au biodiesel. Ils possèdent l'avantage de diminuer l'émission des particules et du monoxyde de carbone et améliorent nettement l'indice d'octane [153, 154]. Ajoutés au bioéthanol, les GTBE peuvent abaisser la tension de vapeur. D'autre part, l'ajout des éthers de glycérol au biodiesel permet abaisser sa viscosité et son « cloud point ». Les GTBE ont la particularité de diminuer considérablement l'émission des NOx générés par la combustion du charbon pulvérisé dans les unités de production de chaleur. En effet, la présence du groupement hydroxyle des éthers de glycérol partiellement éthérifiés peut permettre d'incorporer de petites quantités d'eau dans les carburants, ce qui réduirait les émissions de NOx. Ils sont préférés aux MTBE car ils sont insolubles dans l'eau et moins toxiques.

La réaction d'éthérification du glycérol est une O-alkylation entre le glycérol et l'isobuthène sous l'action d'une résine fortement acide telle que l'Amberlyst A35, ou une zéolithe de larges pores pour former l'éther correspondant GTBE [155, 156]. Cette réaction se déroule sous une température de 50-150°C et un rapport molaire Glycérol/isobuthène = 0.5 ou plus [157, 158].

1.4.3. Procédés industriels d'éthérification

L'éther de glycérol est déjà commercialisé comme additif oxygéné au carburant pour les moteurs à essence. Notons à titre d'exemple la compagnie CPS basée aux états unis et qui convertit le glycérol provenant des deux industries (biodiesel et éthanol) en éthers. La compagnie croit que la combinaison des oléfines à faible poids moléculaire avec du glycérol

et de la paraffine dérivée des acides gras décarboxylés, devrait pénétrer au marché plus que l'un ou l'autre seule.

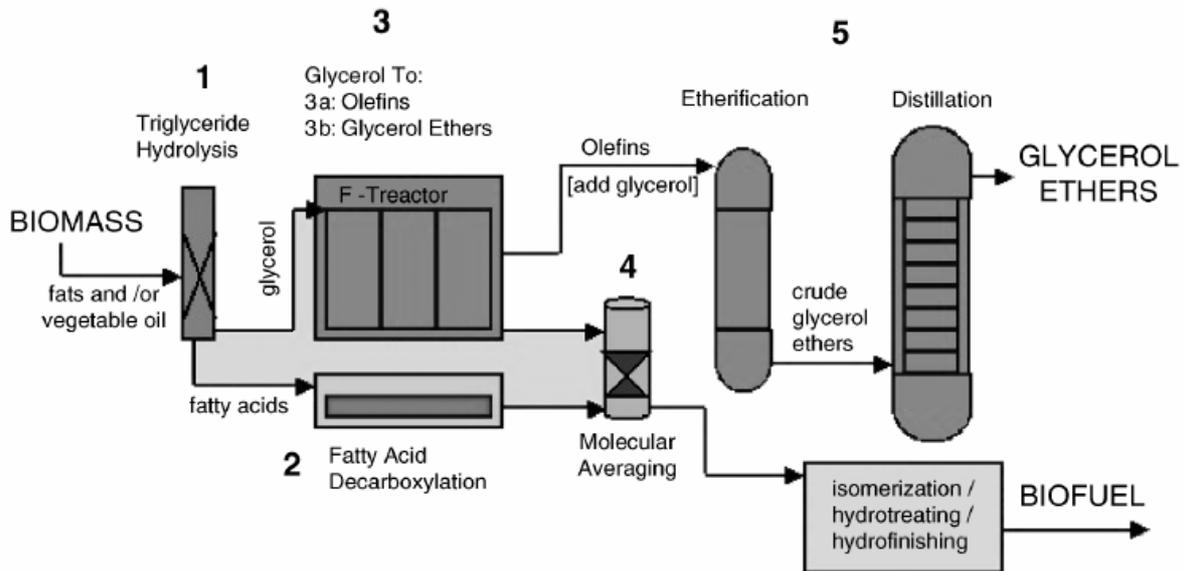


Figure 1-19: Utilisation du glycérol (sous produit issu de la transestérification) pour la production de l'éther de glycérol « CPS Biofuels » [152].

On peut facilement envisager une situation dans laquelle on trouve, dans une même industrie, la transestérification des huiles végétales qui se déroule par la catalyse hétérogène (production d'un jet de glycérol pur) et l'éthérisation du glycérol en GTBE [159].

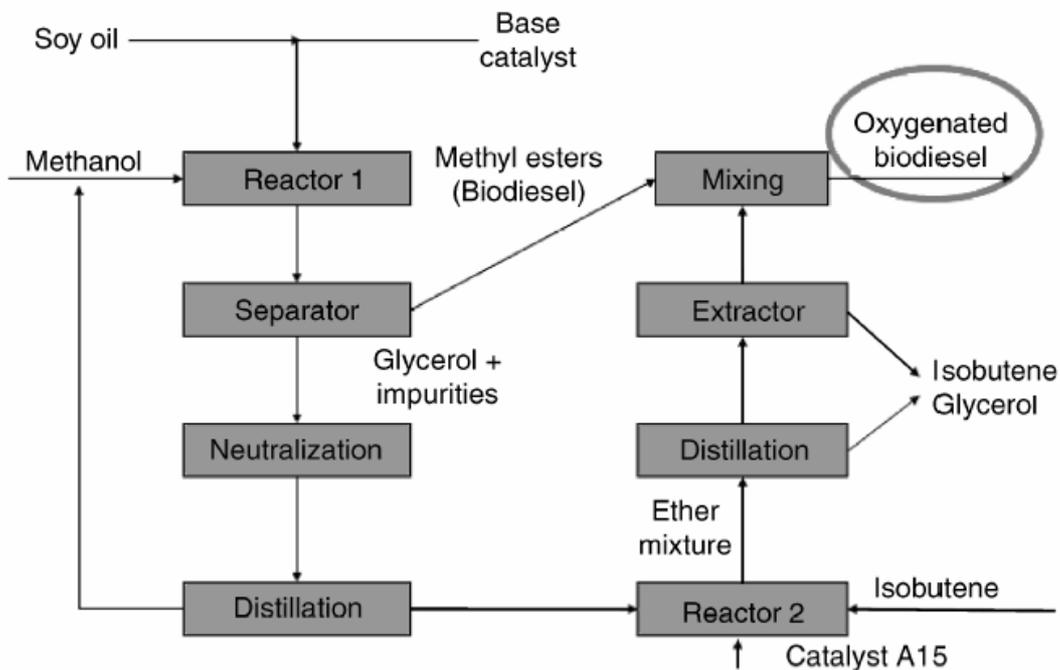


Figure 1-20: Etherification intégrée dans la même industrie de production de biodiesel.

1.5. Conclusions – Objectifs de la thèse

Les recherches effectuées sur la réaction de transestérification des huiles végétales ont évolué d'une manière significative ces dernières années.

La littérature montre que la réaction de transestérification se déroule surtout en catalyse homogène basique (soude, potasse, alcoolates) [46]. Elle est très rapide mais possède des inconvénients majeurs au niveau de la séparation des produits de la réaction et la récupération de la glycérine avec une pureté élevée. Cette réaction se déroule aussi en catalyse hétérogène basique ou acide. On obtient ainsi un rendement élevé, une glycérine très pure et la possibilité du recyclage du catalyseur. Mais les conditions (température et pression) utilisées en catalyse hétérogène sont très sévères. L'alcool le plus utilisé dans les deux cas est le méthanol. Le tableau suivant résume ces avantages et inconvénients des deux catalyses homogène et hétérogène de la réaction de transestérification des huiles végétales.

Tableau 1-6: Avantages (+) et inconvénients (-) des deux procédés homogènes et hétérogènes.

Homogène	Hétérogène
- Qualité de la glycérine	+ Qualité de la glycérine
- Etapes de séparation et de purification plus complexes	+ Etapes de séparation et de purification plus simples
- Effluents aqueux et sels de Na	+ Pas de déchets
- Consommable (acide minéral)	+ Pas de consommable
+ Conditions douces de T & P	+ Pas de consommation de catalyseur « green process »
	- Conditions de T & P plus sévères

Le but de cette thèse est de développer des catalyseurs hétérogènes acides et basiques qui soient aptes d'effectuer la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol en conditions douces (pression atmosphérique et température d'ébullition de l'éthanol) et de les comparer entre eux. Nous avons choisi l'éthanol comme alcool et non pas le méthanol car il peut provenir d'une source renouvelable ce qui permet d'obtenir du biodiesel 100% biosourcé. Par opposition, le méthanol provient d'une source fossile.

Pour réaliser ce but, Nous avons préparé une gamme de catalyseurs acides et basiques que nous avons caractérisée et testée dans la transestérification de l'huile de colza par l'éthanol. Dans un deuxième temps, nous avons choisi le catalyseur acide et basique les plus

actifs et nous les avons comparés entre eux dans la réaction (influence de certains paramètres).

Dans un dernier temps, nous avons tenté la valorisation du glycérol in situ dans la réaction de transestérification.

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

2. Chapitre II : Partie expérimentale

2.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

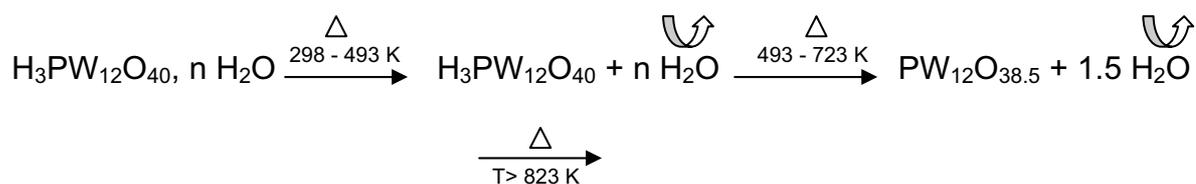
Cette technique d'analyse est basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Elle permet l'identification des phases formées. Le diffractomètre utilisé au laboratoire est un appareil Bruker D5005 équipé d'une anode au cuivre Cu $K_{\alpha 1+\alpha 2}$ ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur arrière. La puissance de travail est de 50 kV - 35 mA. Les échantillons ont été analysés de 3 à 80° (2 θ) avec un pas de mesure de 0.02° et un temps d'acquisition de 1s par pas. Les diffractogrammes ont été réalisés à pression et température ambiantes sur des poudres non traités.

2.2. Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG), Analyse Thermique-Différentielle (ATD)

L'Analyse Thermique Différentielle permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon soumis à une rampe de température. L'appareil, Sétaram 92-12, est disponible au laboratoire dans notre équipe. Nous avons adopté un programme de température qui correspond à une augmentation de T de 298 K à 1023 K à la vitesse de 5 K/min. Le chauffage est effectué sous un flux d'azote de 70 cm³/min. La courbe de la perte de masse peut être dérivée pour mieux différencier les diverses étapes de décomposition. L'Analyse Thermique différentielle permet de suivre la succession des phénomènes thermiques qui accompagnent l'ATG.

- **Acidité par perte d'eau de déprotonation**

Dans le cas des hétéropolyacides, il est possible de déterminer la teneur en protons en mesurant les différentes pertes d'eau. Les pertes de masse à basse température correspondent à des pertes d'eau de cristallisation et à de l'eau physisorbée. La perte d'eau pour une température entre 493 et 723 K est attribuée à la déprotonation du solide. Le schéma suivant montre l'évolution de l'acide 12-phosphotungstique lors du traitement thermique:



La dernière étape constitue la destruction de la structure de Keggin en ses oxydes

correspondants. Dans ce cas, elle se déroule vers 873 K et est accompagnée d'un phénomène exothermique (cristallisation du WO_3).

2.3. Isothermes d'adsorption d'azote et surface spécifique, BET

La texture des catalyseurs a été déterminée par des isothermes d'adsorption-désorption d'azote, à la température de l'azote liquide, soit de 77 K. L'appareil utilisé est un ASAP 2020 de Micromeritics disponible au laboratoire. Le calcul de la surface spécifique a été effectué en utilisant le modèle classique BET [160]. La méthode de Roberts a été appliquée pour déterminer la taille des pores dans le domaine de la mésoporosité [161].

Les catalyseurs, avant la mesure, ont été dégazés sous un vide de 10^{-4} atm. La température de dégazage est de 473 K pendant 1h (la montée en température ayant été fixée à 1.5 K/min). La rampe de prétraitement sous vide utilisée a été construite à l'IRC.

2.4. Analyse élémentaire

L'analyse chimique a été utilisée pour vérifier la composition des catalyseurs préparés et confirmer par la suite la validité de la préparation.

Ces analyses ont été effectuées par le service d'analyse chimique du laboratoire par émission optique à plasma (ICP-OES). Ainsi, à l'aide d'un plasma, il y a production de vapeur atomique et on mesure l'intensité d'émission d'une radiation caractéristique de l'élément à doser. L'appareil utilisé est l'ACTIVA de marque Horiba JOBIN YVON, mis en service en janvier 2007.

2.4.1. Mise en solution du tungstène

Le catalyseur subit une attaque en présence de H_2SO_4 et de HNO_3 , chauffé à 523-573 K puis on ajoute de la soude à 30%.

2.4.2. Mise en solution Magnésium, Lanthane, Potassium, Zinc, Aluminium, Sodium, Zirconium et Césium

On effectue une attaque en présence de H_2SO_4 et de HNO_3 puis l'échantillon est chauffé à 523-573 K.

2.4.3. Teneur des éléments dans la solution à l'issue d'une réaction de transestérification

Afin de détecter les éléments dans les solutions, on a procédé à une évaporation sur une plaque chauffante suivi d'une calcination au four à 873 K puis une reprise en milieu $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$.

2.4.4. Dosage du Césium

Le dosage du césium a été effectué par émission atomique à flamme au service central d'analyse (S.C.A.) du CNRS.

2.4.5. Teneur en soufre

Les dosages en soufre, en carbone et en azote ont été réalisés par combustion totale à 1623 K sous courant d'oxygène. Le carbone, le soufre et l'azote sont transformés respectivement en dioxyde de carbone, de soufre et d'azote puis quantifiés par des détecteurs spécifiques infrarouges. L'analyseur utilisé est le SC 144 de la société LECO au S.C.A.

2.5. XPS

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X permet d'obtenir des informations sur le degré d'oxydation et l'environnement chimique des espèces superficielles mais aussi sur leurs concentrations relatives dans les premières couches atomiques. La profondeur d'analyse varie de 1.5 à 10 nm en fonction de l'élément. L'appareil utilisé est un Kratos Axis Ultra DLD muni d'une source monochromatisée d'Aluminium $\text{K}\alpha_1$.

L'échantillon en poudre est déposé sur un porte échantillon recouvert d'une feuille d'indium pour une meilleure adhérence de l'échantillon. Les analyses se font sous un ultra haut vide de $10^{-8} - 10^{-9}$ torrs.

Les éléments suivants ont été observés : Zr, O et Cs. Toutes les énergies de liaison ont été corrigées par rapport à l'énergie de liaison du C_{1s} .

2.6. Techniques de caractérisation de l'acidité ou la basicité des catalyseurs

2.6.1. Adsorption de gaz carbonique ou d'ammoniac suivie par microcalorimétrie

Cette technique d'analyse mesure directement la chaleur dégagée ou absorbée dans un phénomène physique ou chimique. Un microcalorimètre est essentiellement constitué d'un récipient dans lequel se produisent les phénomènes thermiques à mesurer. En général, ce récipient est placé dans une cavité dont la paroi est à température constante ou réglable à volonté. La paroi du récipient calorimétrique constitue l'enceinte interne et la paroi de la cavité, dans laquelle il est logé, l'enceinte externe. Suivant l'intensité de la chaleur échangée entre l'enceinte interne et l'externe, on peut distinguer trois types principaux de calorimètres : Les calorimètres à flux du type Tian-Calvet, où les deux enceintes sont reliées par un conducteur de chaleur. Quand la chaleur est dégagée ou absorbée dans le récipient interne, il y a un flux thermique dans le conducteur de chaleur jusqu'à l'équilibre entre les deux systèmes. La capacité calorifique de l'enceinte externe est supposée être infiniment grande et sa température n'est pas modifiée par le flux de chaleur en entrée ou en sortie. La quantité de chaleur traversant le conducteur est mesurée, en fonction du temps, par l'intensité d'une modification physique produite dans le conducteur par le flux de chaleur. Normalement, on mesure la différence de température entre les extrémités du conducteur. L'introduction dans le système de doses très petites de gaz qui recouvrent progressivement les sites actifs d'énergie décroissante du catalyseur, permet la détermination de l'hétérogénéité de surface.

Dans notre cas, il s'agit de l'adsorption de l'ammoniac pour les catalyseurs acides ou du gaz carbonique (CO_2) pour les catalyseurs basiques. L'adsorption de n molécules de gaz, à température constante, donne lieu au dégagement d'une quantité de chaleur Q . la chaleur différentielle d'adsorption Q_{diff} est définie par : $Q_{\text{diff}} = (\Delta Q/\Delta n)$. La variation de la chaleur différentielle est représentée en fonction du taux de recouvrement de la surface du solide. La détermination du volume adsorbé et de la chaleur dégagée pour chaque dose permet de caractériser l'acidité des solides analysés, tant qualitativement que quantitativement. Cette technique permet d'accéder au nombre de sites, à la force et à la répartition en forces des sites du catalyseur.

Dans notre travail la détermination des chaleurs différentielles d'adsorption ainsi que des quantités de la molécule sonde (CO_2 ou NH_3) a été faite au moyen d'un microcalorimètre

Tian-Calvet auquel est joint un appareillage volumétrique qui permet de mesurer de faibles quantités de gaz fixées par le catalyseur. Cet appareillage est représenté dans la Figure ci-dessous :

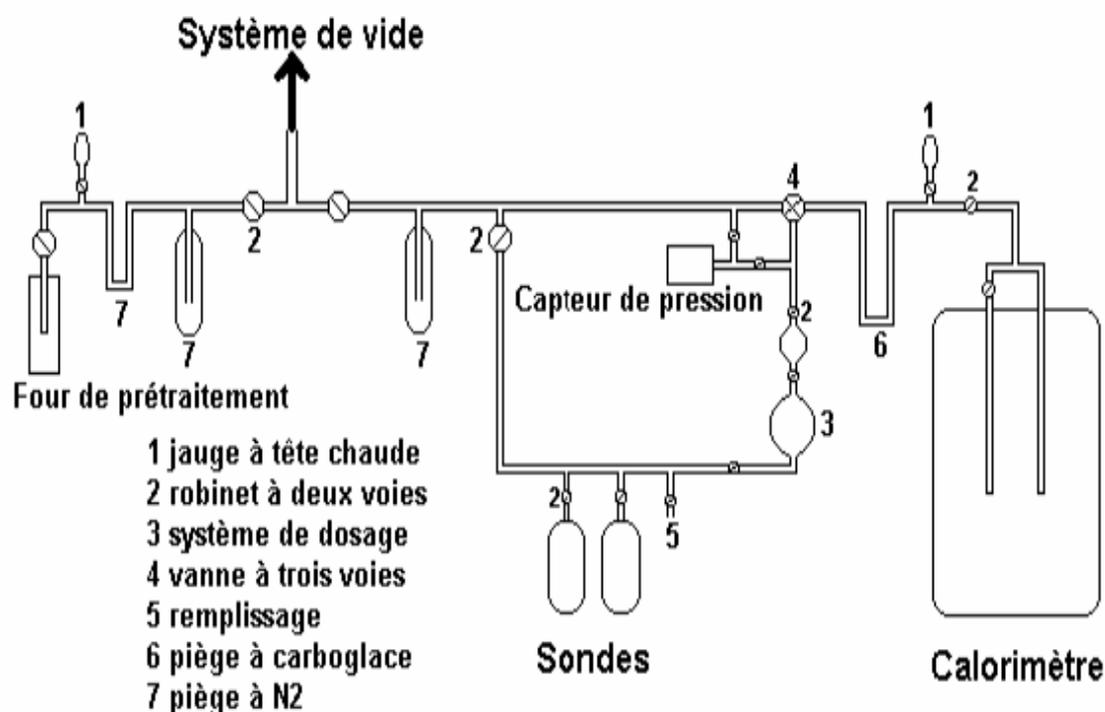


Figure 2-1: Appareillage utilisé pour le prétraitement des solides, la détermination des chaleurs différentielles et des isothermes d'adsorption.

Avant ce dosage micro-calorimétrique des sites acides ou basiques des catalyseurs, ces derniers doivent être prétraités sous vide à plus ou moins haute température afin de libérer les sites des molécules adsorbées plus ou moins fortement, tels que les molécules d'eau, carbonates...

Les catalyseurs sont tous prétraités de la même manière qu'avant réaction afin d'avoir une idée claire de leur acido-basicité et leur nombre de sites juste avant la réaction.

Ainsi, presque tous les catalyseurs sont prétraités sous vide à 673 K pendant 1h (montée en 2h). Pour le sel de Cs de l'hétéropolyacide et l'hydrothalcite (aluminat de zinc) le prétraitement est de 473 K sous vide pendant une heure (montée en 2h). L'amberlyst est prétraité sous vide à 373 K pendant une heure (montée en 2 h) car c'est un polymère et un chauffage intense pourra le détruire. La pression atteinte en fin de prétraitement doit au moins atteindre 10^{-5} torrs.

2.6.2. Adsorption de pyridine suivie par Spectroscopie Infra rouge

La microcalorimétrie, comme on vient de le voir ci-dessus, permet de quantifier les sites acides ou basiques d'un catalyseur, de mesurer leur force via la détermination des chaleurs différentielles et de donner leur répartition en force. Mais cette méthode ne permet pas d'identifier la nature de ces sites. La spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) des catalyseurs par adsorption de pyridine permet d'étudier les modes d'adsorption de la pyridine et qui sont caractéristiques de la nature des sites catalytiques. L'interaction de la molécule de pyridine avec la surface d'un catalyseur, et par la suite les différents vibreurs, est fonction de la nature de ses sites catalytiques. Ainsi, l'interaction avec les sites de Bronsted donne l'ion pyridinium et avec les sites de Lewis, des espèces coordonnées. Le mode de vibration 19b permet de distinguer la pyridine coordonnée à un site de Lewis (1450 cm^{-1}) de la pyridine adsorbée sur des sites de Bronsted (1545 cm^{-1}).

Les spectres ont été enregistrés en transmission entre 400 et 4000 cm^{-1} , sur un appareil VECTOR 22 de BRUCKER à transformée de Fourier disponible dans notre équipe. Les expériences ont été réalisées grâce à une cellule infra-rouge munie de fenêtres en CaF_2 . Le catalyseur a été préparé sous forme d'une pastille auto-supportée d'une surface d'environ 2.5 cm^2 à partir d'une masse de 20 à 30 mg du solide.

Les procédures de prétraitement et d'adsorption de pyridine sont les suivantes :

- **Prétraitement :**

-Traitement sous vide à 673 K pendant 2 h (montée en 2 h) puis mesure du spectre.

- **Adsorption de la pyridine**

-Adsorption de la pyridine à température ambiante, pression de vapeur saturante,

-Spectre de la pastille + pression partielle de pyridine

-Désorption sous vide à température ambiante, suivie d'une mesure de spectre,

-Désorption sous vide en chauffant à différents palliers de températures (croissantes), suivie d'une mesure du spectre à la température ambiante.

2.7. Tests de transestérification

2.7.1. Ballon en pyrex

2.7.1.1. Description :

Pour les deux chapitres 3 et 4, le montage réactionnel fut très simple. Il s'agit d'un ballon de 50 mL équipé d'un réfrigérant sous léger flux d'Ar. Le ballon est plongé dans un bain d'huile à 352 K avec une agitation à l'aide d'un barreau magnétique à 500rpm..

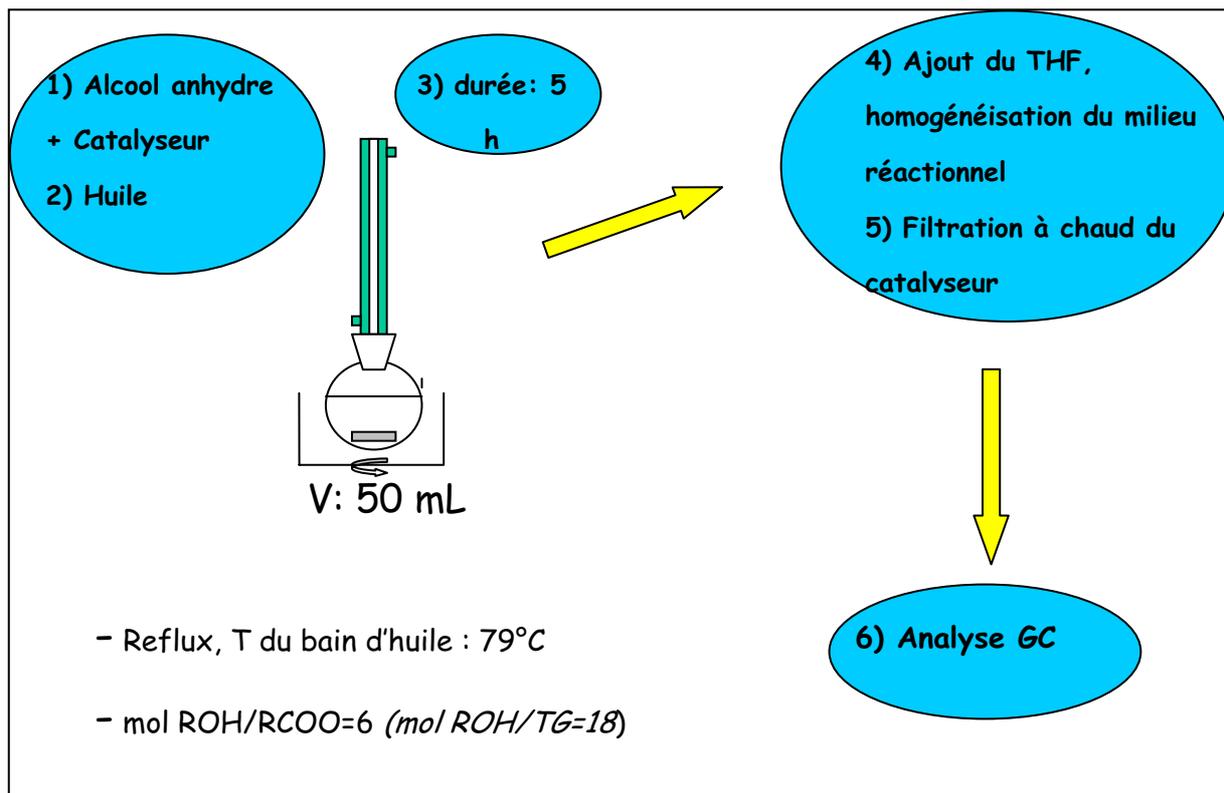


Figure 2-2: Montage de la réaction de transestérification de l'huile de colza avec l'éthanol dans le ballon

2.7.1.2. Protocole expérimentale :

Dans un ballon de 50ml, on met :

9.424 g d'éthanol absolu⁽¹⁾ et 0.5 g de catalyseur déshydraté au moyen d'une cellule en pyrex ou en quartz isolée⁽²⁾. On agite le mélange puis on rajoute 10 g d'huile de colza⁽¹⁾. Le ballon est mis dans un bain d'huile préchauffé à 352 K sous agitation de 500 rpm pour une durée standard de 5h. Le ballon est muni d'un réfrigérant à eau. Une atmosphère d'argon est assurée afin de garder le milieu anhydre.

Les 5h écoulées, le mélange est versé dans une ampoule, on ajoute du THF pour solubiliser le mélange réactionnel et le rendre homogène (une seule phase atteinte). Le

volume ajouté est le double du volume des réactifs de départ (l'huile et l'éthanol) c'est-à-dire près de 41 g de THF.

On prépare par la suite deux échantillons distincts pour l'analyse CPG afin de diminuer les erreurs dues à la pesée. Chaque échantillon contient 0.1 g d'étalon interne, 0.7 g du mélange réactionnel et 1.2 g supplémentaire de THF. Ces quantités sont respectées pour que la teneur de l'étalon soit de 5% en poids (même teneur lors des étalonnages) et la teneur en huile représente aussi 5% en poids (ces teneurs simulent une conversion de l'huile de 10%). On injecte chaque échantillon deux fois dans le CPG puis on effectue la moyenne des analyses.

⁽¹⁾ Du tamis moléculaire est mis dans les bouteilles d'éthanol et d'huile pour assurer une déshydratation constante.

⁽²⁾ Le prétraitement se déroule dans une cellule en pyrex ou en quartz sous vide à 673 K pendant 1h (montée en température en 2h), sauf le sel de Cs de l'hétéropolyacide et l'hydrothalcite à base de zinc à 473 K et l'amberlyst à 373 K. la cellule est maintenue isolée jusqu'à l'introduction du solide dans le milieu réactionnel liquide.

2.7.2. Autoclave

Les expériences des 4^{ème} et 5^{ème} chapitres sont menées dans un réacteur batch fermé. Cet autoclave en inox est muni de quatre pales d'agitation mécanique et d'un insert interne en verre. Le volume de l'autoclave est de 65 cm³. Le protocole expérimental utilisé en ballon est adopté dans cette partie mais les quantités de réactifs et de catalyseur sont multipliés par 1.5 afin d'assurer le remplissage de l'autoclave au 2/3 de son volume pour assurer une agitation efficace au moyen d'une turbine.

2.8. Analyses GC

Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. L'appareil utilisé est de type Varian 3900, munie d'une colonne CP 9048 de 30m de longueur et d'un diamètre interne de 0.32 mm. La phase stationnaire est un polymère de VF-5ht. C'est une phase stabilisée équivalente à une 5% de phényle méthyle diméthylpolysiloxane. Elle forme une couche d'épaisseur 0.1 µm et peut être utilisée jusqu'à 673 K.

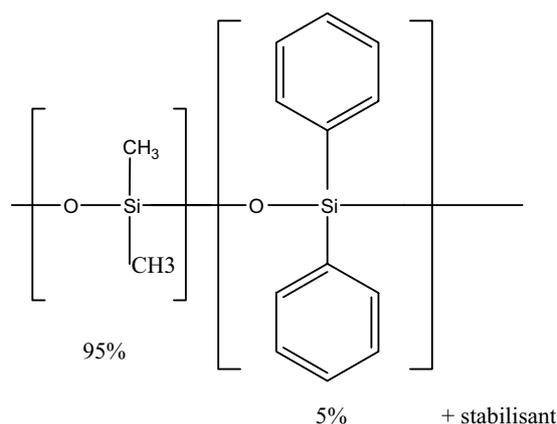


Figure 2-3: Structure de la phase de la VF-5ht.

Les analyses sont effectuées en mode split avec un ratio de 56. La température de l'injecteur est de 553 K, celle du détecteur FID est de 573 K. Le programme de température du four de la colonne chromatographique est détaillé dans le tableau suivant :

Tableau 2-1 : Programme de température du four de la colonne chromatographique.

Température (K)	Vitesse (K/min)	Temps fixé (min)	Temps total (min)
433	0	1	1
573	5	0	45
653	25	20	68

Afin de pouvoir analyser les réactifs et les produits de la réaction, il fallait étalonner ces derniers. Le milieu réactionnel contient : l'huile, l'éthanol, les esters éthyliques en C16, les esters éthyliques en C18, les monoglycérides, les diglycérides et le solvant c'est-à-dire le THF. On a choisi l'octadécane comme étalon interne. C'est un hydrocarbure en C18. Son temps de rétention est proche de celui des esters éthyliques de l'huile de colza (20 ou 18 C). Les coefficients de réponse relatifs de chaque produit de la réaction ainsi que celui de l'huile sont calculés par la méthode de l'étalon interne.

Le chromatogramme ci-dessous montre les différents produits de la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol. On voit que les esters sont bien séparés de l'étalon interne, des produits intermédiaires de la réaction ainsi que de l'huile. On voit aussi que l'huile de colza est sous forme de 4 pics vers 52.8-54.1-55.8 et 58 min.

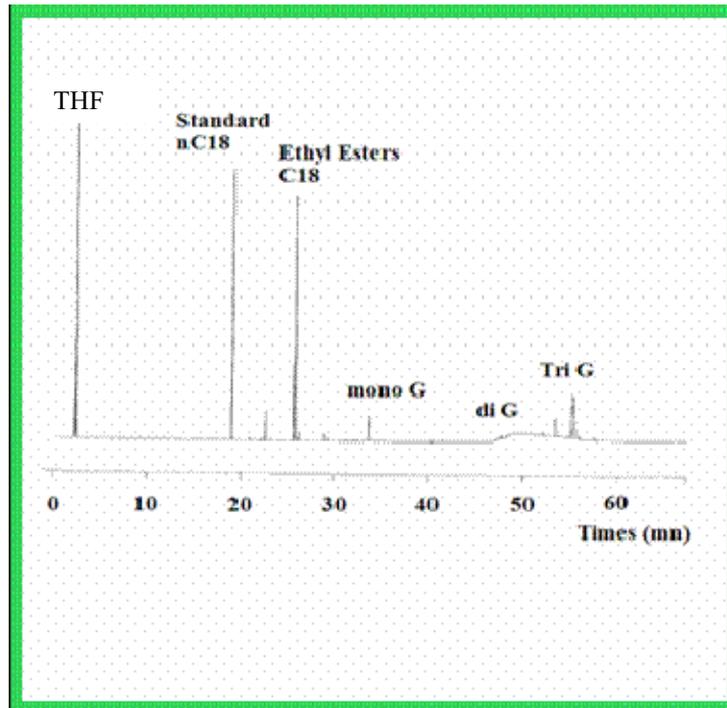


Figure 2-4: Chromatogramme issu d'une analyse chromatographique en phase gazeuse pour les produits de la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol.

2.9. Expressions des résultats

A la fin de l'expérience, la solution à laquelle on ajoute une quantité connue de tétrahydrofurane est analysée par CPG. On se base sur le nombre de chaînes grasses pour le calcul de la conversion, le rendement de chaque produit et la sélectivité:

Dans la solution, on a les produits suivants: Triglycérides (Tri), Diglycérides (Di), Monoglycérides (Mono) et Ester (E).

Suivant, le bilan des chaînes grasses:

$$3 \text{ Tri}_0 = 3 \text{ Tri (non converti)} + 2 \text{ Di} + 1 \text{ Mono} + 1 \text{ E.}$$

Tri_0 = triglycéride initiale.

Chaque composé est corrigé du nombre de chaînes grasses.

Conversion : tri converti ou somme de rendement corrigé du nombre de chaînes grasses.

$$\frac{\text{Tri}_0 - \text{Tri}}{\text{Tri}_0} = (2/3) (\text{Di}/\text{Tri}_0) + (\text{Mono}/3\text{Tri}_0) + (\text{E}/3\text{Tri}_0)$$

$$\text{La conversion } \tau = \frac{\text{Tri}_0 - \text{Tri}}{\text{Tri}}$$

Rendements :

$$P_{Di} = (2/3) (Di/Tri_0)$$

$$P_{Mono} = (1/3) (Mono/Tri_0)$$

$$P_E = (1/3) (E/Tri_0)$$

$$\sum P = \tau$$

Sélectivités:

$$S_{Di} = (2/3) (Di/Tri_0 - Tri)$$

$$S_{Mono} = (1/3) (Mono/Tri_0 - Tri)$$

$$S_{Ester} = (1/3) (E/Tri_0 - Tri)$$

$$\sum S = 1$$

Avec P = rendement et S = sélectivité.

***CHAPITRE III : ETUDE DE LA REACTION DE
TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE DE COLZA PAR
L'ETHANOL PAR CATALYSE ACIDE***

3. Chapitre III : Etude de la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol par catalyse acide

Introduction

Ce chapitre étudie l'emploi de la catalyse acide hétérogène dans la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol. Notre objectif est de choisir parmi une gamme de catalyseurs solides acides un catalyseur capable de réaliser cette réaction dans des conditions douces de température et de pression.

Dans ce but, ont été préparés des catalyseurs acides connus et utilisés dans notre équipe pour d'autres applications. Il s'agit en premier lieu d'oxydes modifiés par des oxoanions : la zircone sulfatée (ZS), la zircone tungstée (ZW), l'alumine tungstée (AlW). Des catalyseurs à base de polyoxométallates, aussi connus dans l'équipe, ont été synthétisés en suivant des préparations développées et utilisées par notre laboratoire: comme le sel de césium de l'acide 12-tungstophosphorique (Cs_2HP) et l'acide 12-tungstophosphorique supporté sur de la silice, $\text{H}_3\text{P}/\text{SiO}_2$. Afin de valider leurs préparations, ces catalyseurs ont été caractérisés par les techniques suivantes : l'analyse thermique différentielle et l'analyse thermogravimétrique (ATD-ATG), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse élémentaire (AE), l'adsorption d'azote à 77 K. Trois autres catalyseurs de référence sont aussi caractérisés et utilisés dans cette étude : l'Amberlyst 15, la Zéolithe β et la ZSM-5.

Dans ce chapitre, sont décrits dans un deuxième temps les propriétés acides de ces matériaux, mesurées par adsorption d'ammoniac ou de pyridine, suivies respectivement par calorimétrie et par Infra rouge in situ. Puis nous chercherons à établir une corrélation entre les propriétés acides et texturales et les activités initiales. Les résultats sont aussi comparés à des catalyseurs homogènes.

Des tests de stabilité sont réalisés sur les catalyseurs les plus actifs afin d'étudier leur lixiviation dans le milieu réactionnel. La possibilité du recyclage de ces catalyseurs est aussi étudiée. Le catalyseur le plus actif et le plus résistant à la lixiviation sera choisi sur la base de cette étude pour être comparé au catalyseur basique le plus actif et le plus résistant, sélectionné suite à l'étude exposée dans le chapitre 5.

3.1. Préparation et caractérisations physico-chimiques des catalyseurs acides utilisés

3.1.1. Oxydes modifiés par des oxoanions : Zirconie sulfatée (ZS) et tungstée (ZW), Alumine tungstée (AIW)

a) La zirconie sulfatée

Préparation

ZS et ZW ont été synthétisés à partir d'hydroxyde de zirconium préparé de la manière suivante : précipitation de l'hydroxyde de zirconium à pH constant, égal à 9, à partir d'une solution de chlorure de zirconyle ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 0.4 M et d'une solution d'ammoniacale 1.8 M. En fin de précipitation, le précipité est agité pendant 20 min puis séparé par centrifugation et lavé plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer les ions chlorures. Le gel obtenu est séché ensuite à l'étuve à 383 K pendant 24 heures. Le solide obtenu est broyé au moyen d'un broyeur à boules, par lot de 5 g d'hydroxyde de zirconium pendant 5min. La sulfatation consiste à mélanger 15 mL d'acide sulfurique (0.1 M) par gramme d'hydroxyde sec. Le mélange est agité pendant 15 min. Après filtration, le solide sulfaté est séché à l'étuve à 353 K pendant 24 h. Le matériau sera calciné à 823 K pendant 2 h (montée en 1 h 45 min), sous un débit d'air de 4 L/h.

Caractérisations

- **ATG-ATD du support hydroxyde de zirconium**

L'ATG-ATD de l'hydroxyde de zirconium, effectuée sous N_2 à 5 K/min est représentée sur la Figure 3-1. Elle met en évidence un phénomène endothermique vers 373 K, marquant la perte de l'eau physisorbée. Puis un second phénomène endothermique est observé vers 473 K, attribué à la perte d'eau issue de la déhydroxylation de l'hydroxyde. Vers 700 K, on observe un phénomène exothermique, attribué à la cristallisation de l'oxyde de Zr dans la phase monoclinique. Cela vérifie bien la reproductibilité de la synthèse de l'hydroxyde de zirconium qui est conforme aux courbes ATG-ATD obtenues par ailleurs [162].

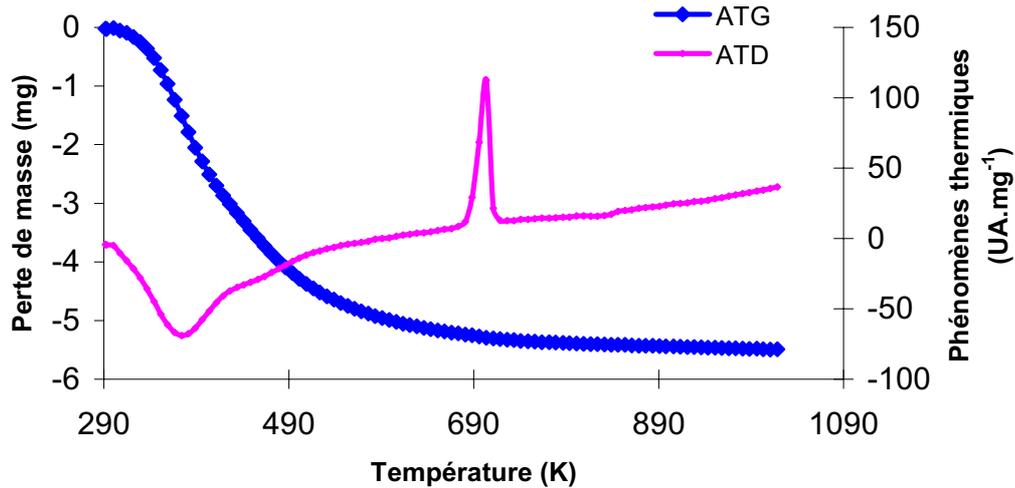


Figure 3-1: ATG-ATD de l'hydroxyde de zirconium.

- **ATG-ATD de la zircone sulfatée non calcinée**

L'ATG-ATD de la ZS est représentée sur la Figure 3-2:

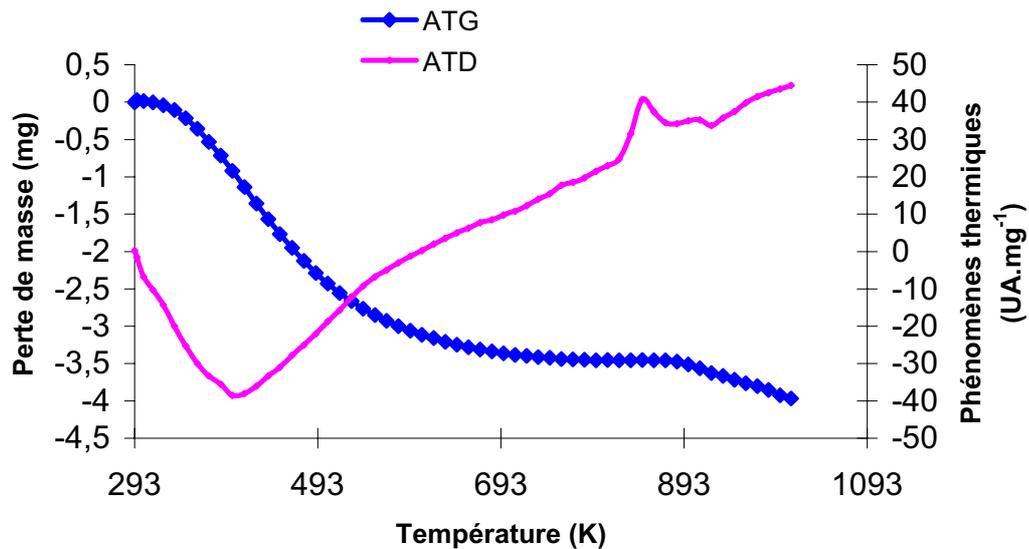


Figure 3-2: ATG-ATD de la zircone sulfatée non calcinée.

Nous remarquons la perte d'eau de physisorption voire de déshydroxylation qui s'accompagne d'un phénomène endothermique entre 293 K et 593 K. Le phénomène exothermique qui rend compte de la cristallisation de l'oxyde de zirconium est décalé vers 850 K. Ces courbes ATG-ATD sont conformes à ce qui est connu de la zircone sulfatée. En effet, la présence des oxoanions sulfates retarde la cristallisation et stabilise la phase ZrO_2 tétragonale (ce que nous vérifions par la suite).

- **DRX**

Le spectre DRX de la ZS représenté dans la Figure 3-3, montre que ce solide ne présente que la phase tétragonale de l'oxyde de zirconium, en accord avec ce qui est attendu.

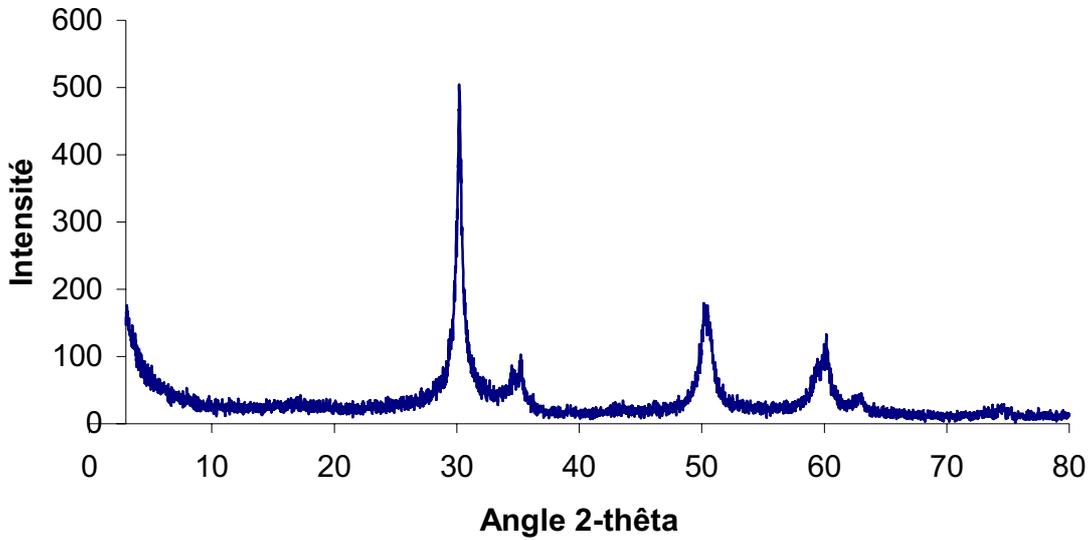


Figure 3-3: Diffraction des rayons X de la zircone sulfatée calcinée à 823K.

- **Analyse élémentaire**

L'analyse élémentaire de la ZS montre qu'elle contient 2.26 % de S en poids, soit l'ordre de grandeur qu'on attendait.

- **Isothermes d'adsorption d'azote**

D'après l'isotherme de physisorption d'azote, on voit que cette zircone est essentiellement mésoporeuse, (isotherme de type IV, Figure 3-4) avec une surface spécifique de 131 m²/g et un volume poreux de 0,11 cm³/g.

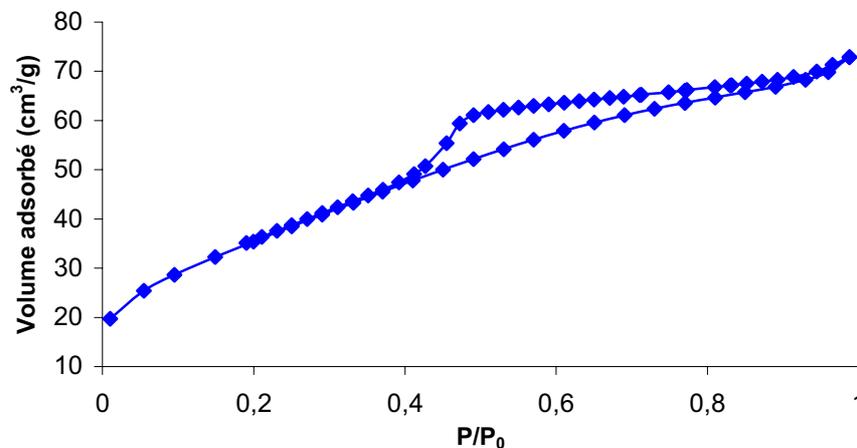


Figure 3-4: Isotherme de physisorption d'azote à 77 K de la zircone sulfatée calcinée.

b) La zircone tungstée

Préparation

Elle consiste en un échange anionique entre l'hydroxyde de zirconium et une solution d'acide tungstique [163]. Cet échange est réalisé par addition de 10 g d'hydroxyde de zirconium à 150 mL d'une solution d'acide tungstique (0.25 M) dans le peroxyde d'hydrogène (30 %). Le mélange est agité pendant 15 min. Après filtration, le solide est séché à l'étuve pendant 24 h à 253 K puis calciné à 973 K pendant 3 h (montée en 3 h) sous flux d'air de débit 4 L/h..

Caractérisations

- **ATG-ATD de la zircone tungstée non calcinée**

Les courbes ATG-ATD, Figure 3-5 montrent une perte d'eau de physisorption toujours présente à 373 K suivie d'une perte d'eau issue de la déshydroxylation centrée vers 473 K. Comme dans le cas de la zircone sulfatée, le phénomène exothermique marquant la cristallisation de l'oxyde de zirconium est déplacé vers des températures plus hautes par rapport à l'hydroxyde de départ. Le pic de cristallisation est décalé vers 840 K au lieu de 700 K dans le cas de l'hydroxyde de zirconium pur. C'est la présence des espèces oxoanions (tungstates) qui retarde la cristallisation de l'hydroxyde de zirconium. Ces résultats sont conformes à ceux décrits antérieurement [164].

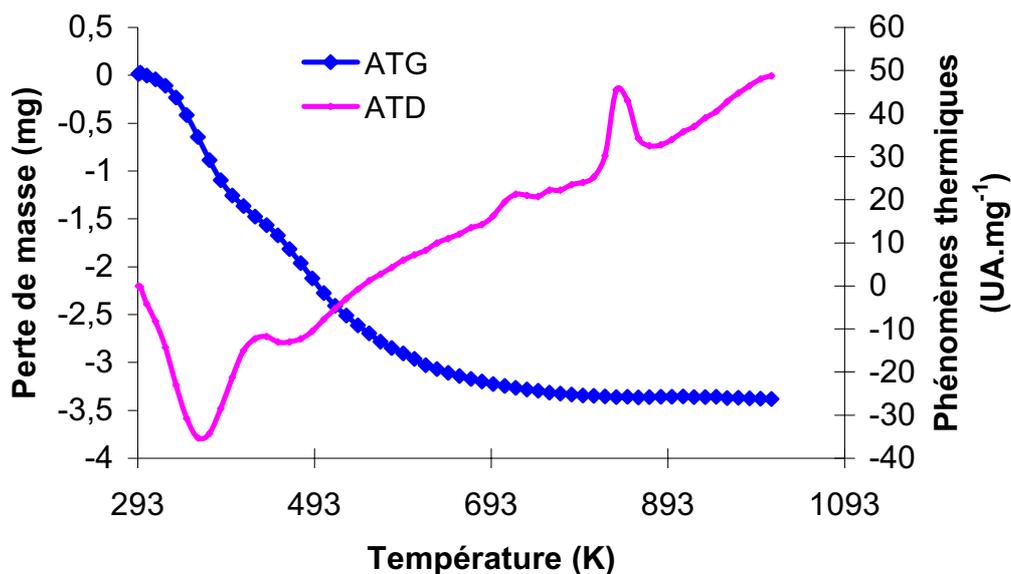


Figure 3-5: ATG-ATD de la zircone tungstée non calcinée.

- **DRX**

Après calcination, la diffraction des rayons X, Figure 3-6, montre effectivement, la présence d'une phase tétragonale de l'oxyde de zirconium en accord avec ce que nous attendions.

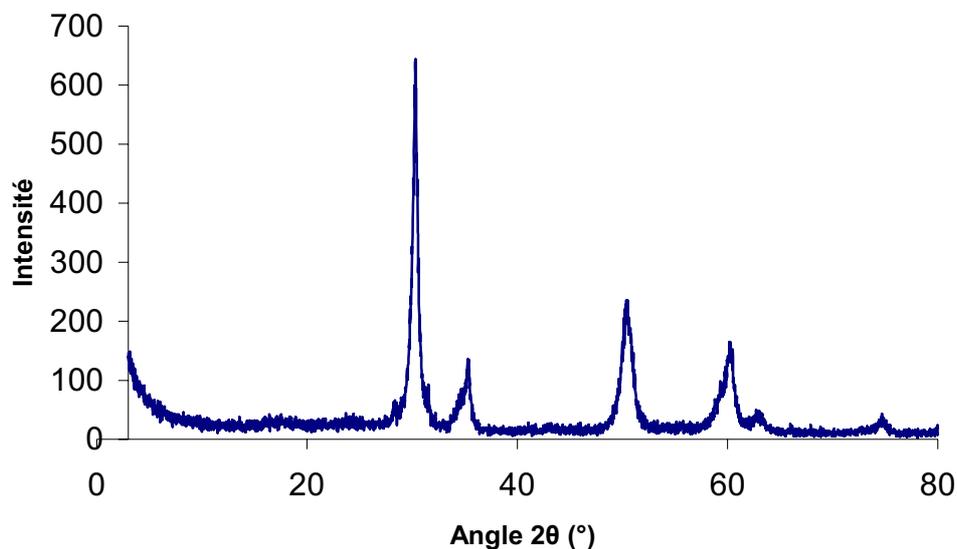


Figure 3-6: Diffraction des rayons X de la zircone tungstée calcinée à 973 K.

- **Analyse élémentaire**

L'analyse élémentaire de cette zircone montre la présence de 13.3 % en poids de tungstène, ordre de grandeur attendu [162].

- **Isothermes d'adsorption d'azote**

L'isotherme de physisorption d'azote de la ZW est de type IV, Figure 3-7. C'est un solide de type mésoporeux ayant une surface spécifique BET de 91 m²/g, et un volume poreux 0,10 cm³/g.

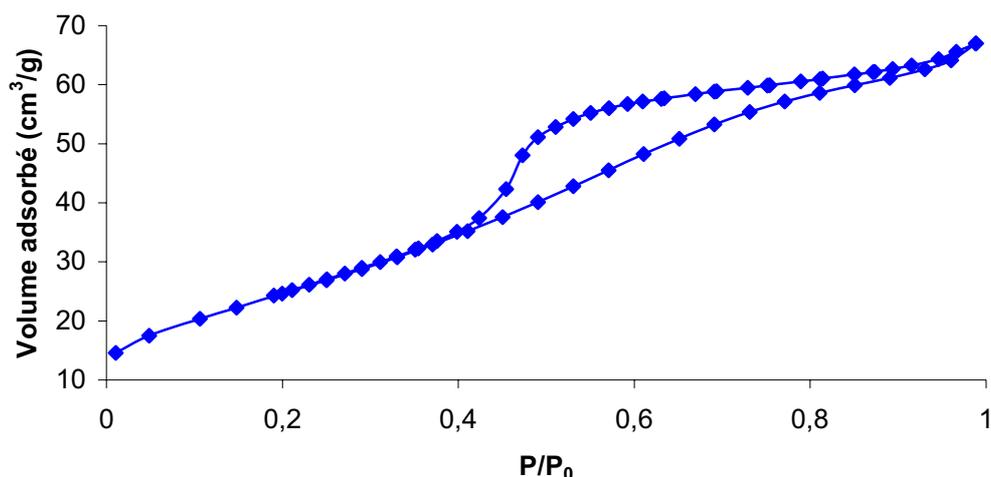


Figure 3-7: Isotherme de physisorption d'azote à 77 K de la zircone tungstée calcinée.

Comme dans le cas de la zircone sulfatée, les diverses caractérisations de la zircone tungstée montrent que nous avons reproduit sa préparation suivant le mode expérimental développé au laboratoire.

c) L'alumine tungstée

Préparation

L'alumine tungstée est aussi préparée par échange anionique entre l'hydroxyde d'aluminium (Boehmite) et une solution d'acide tungstique à pH acide, dans les mêmes conditions que la zircone tungstée. On ajoute 10 g de la Boehmite à 150 mL d'une solution d'acide tungstique (0,25 M) dans le peroxyde d'hydrogène à 30 %. Le mélange est agité pendant 15 min. Après filtration, le solide est séché à l'étuve pendant 24 h à 353 K puis calciné à 973 K pendant 3h (montée en 3 h) sous flux d'air de 4 L/h.

- **ATG-ATD de l'alumine tungstée non calcinée**

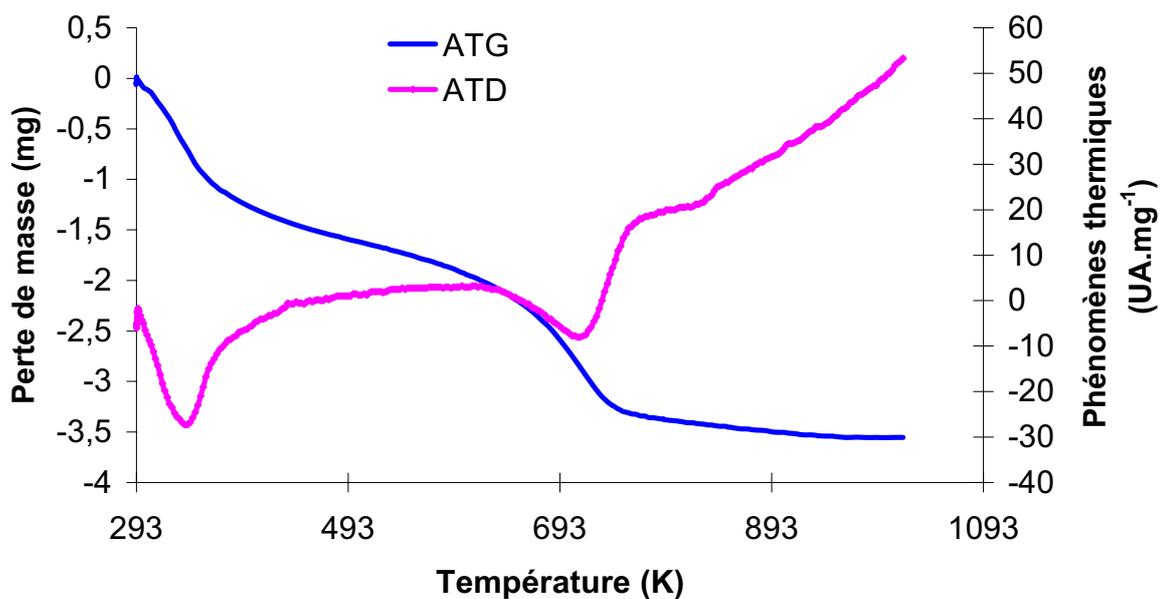


Figure 3-8: ATG-ATD de l'alumine tungstée non calcinée.

L'ATG-ATD, Figure 3-8, montre une perte d'eau de physisorption vers 350 K. Une autre perte vers 720 K accompagnée d'un phénomène endothermique marqué pourrait correspondre à un phénomène de déshydroxylation de la Boehmite, impliquant les groupements OH non échangés.

Caractérisations

- **DRX**

La diffraction des rayons X de l'alumine tungstée calcinée, Figure 3-9, montre un matériau peu cristallisé. Nous distinguons quand même les raies de l'alumine γ .

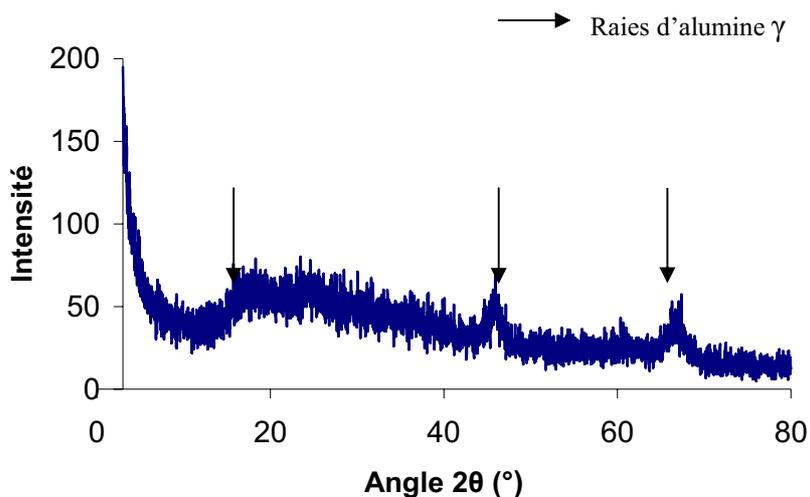


Figure 3-9: Diffraction des rayons X de l'alumine tungstée calcinée à 973 K.

- **Analyse élémentaire**

L'analyse élémentaire du tungstène montre que le matériau contient 18.8 % en poids de tungstène, soit l'ordre de grandeur attendu.

- **Isotherme d'adsorption d'azote**

L'alumine tungstée est mésoporeuse, avec une isotherme de physisorption de type IV (Figure 10), une surface spécifique BET de 252 m²/g et un volume poreux de 0.33 cm³/g

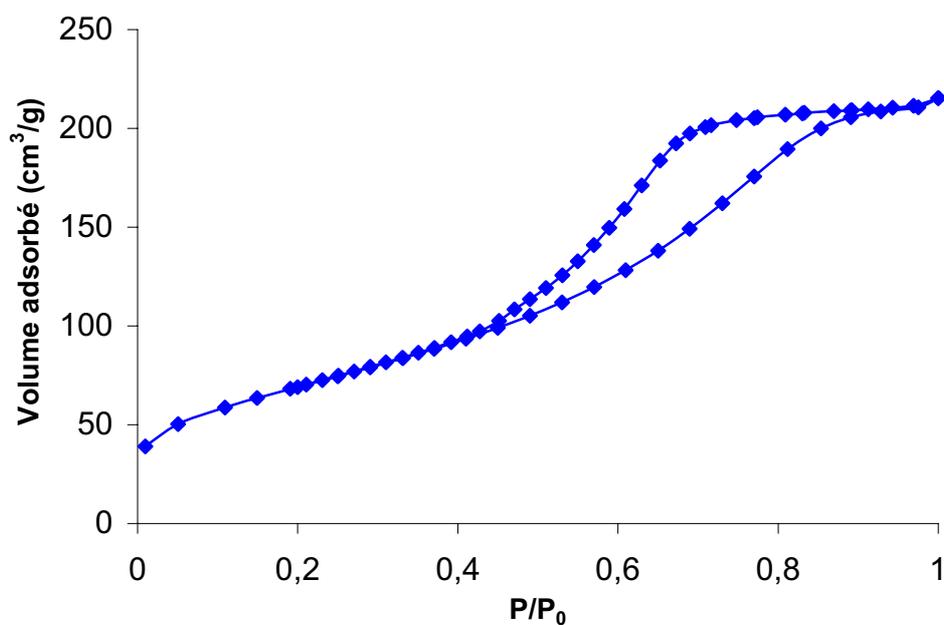


Figure 3-10: Isothermes de physisorption d'azote de l'alumine tungstée calcinée à 973 K.

3.1.2. Catalyseurs à base d'acide 12-tungstophosphorique

a) *Sels de Césium de l'acide 12-tungstophosphorique*

Préparation

Le sel de Cs est préparé à partir de l'acide 12-tungstophosphorique $H_3PW_{12}O_{40}$. Ce catalyseur est préparé par précipitation par ajout d'une solution d'acide 12-tungstophosphorique $H_3PW_{12}O_{40}$ (0.1 M) sur une solution de chlorure de Césium (5 M) dans l'eau. Le précipité est laissé sous agitation pendant une nuit. La suspension est ensuite centrifugée et le précipité est séparé de l'eau, puis partagé en trois lots : le premier est mis directement dans le congélateur à 255 K. Le deuxième est lavé à l'eau puis centrifugé. Le troisième est lavé à l'éthanol puis centrifugé. Les deux lots issus de lavages sont aussi mis au congélateur à 255 K.

Le lendemain, les solides sont séchés par lyophilisation pendant 24 h. On obtient ainsi un solide qui est le sel de Césium de composition souhaité $Cs_2HPW_{12}O_{40}$. Dans ce chapitre on utilisera le sel de Césium de l'acide 12-tungstophosphorique lavé à l'eau. Les deux autres préparations seront utilisées dans le chapitre 5.

Caractérisations

- **ATG-ATD de $Cs_2HPW_{12}O_{40}$**

Les courbes ATG-ATD, Figure 3-11, montrent une perte d'eau de physisorption et de cristallisation jusqu'à 513 K, le calcul montre qu'elle représente 7.5 mole par anion de Keggin. La perte d'eau pour une température entre 513 et 723 K est attribuée à la déprotonation du solide. Le calcul confirme la présence de 0.95 mole de H^+ par anion de Keggin, en bon accord avec la stœchiométrie souhaitée. La formule du catalyseur préparé est bien donc $Cs_2HPW_{12}O_{40} \cdot 7.5 H_2O$.

Un pic exothermique apparaît à plus haute température. Ce phénomène se produit vers 870 K et correspond à la destruction de la structure de Keggin (partie acide : $H_3PW_{12}O_{40}$) en ses oxydes correspondants (cristallisation de WO_3). Les anions de Keggin totalement échangés par du Cs sont très stables thermiquement.

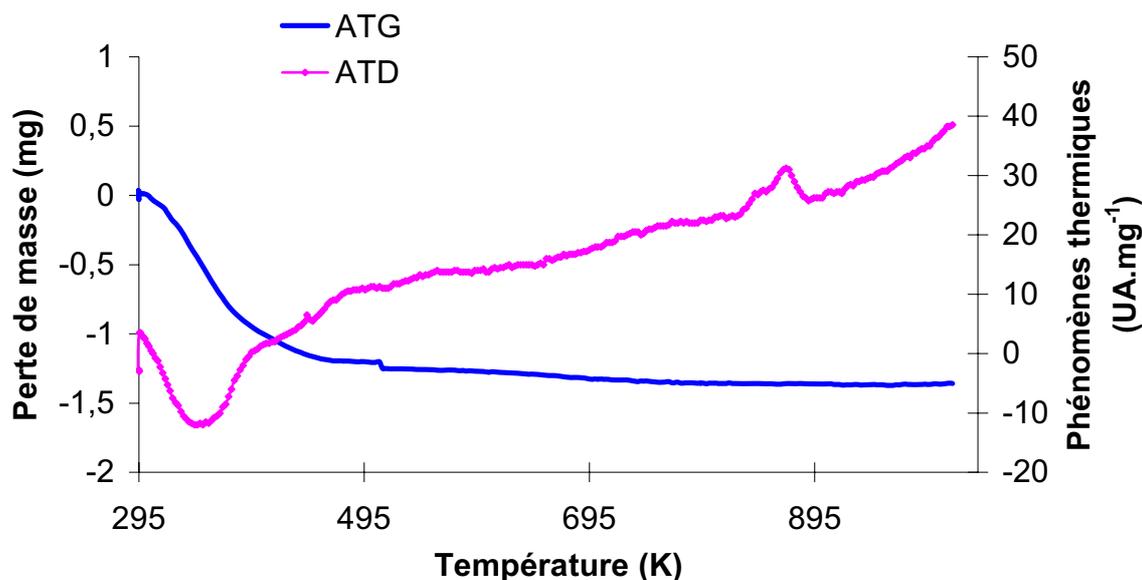
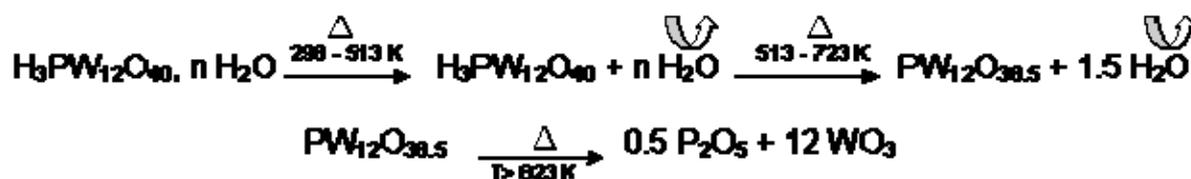


Figure 3-11: ATD-ATG de $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$.

L'Équation 3-1 montre l'évolution de l'acide 12-phosphotungstique lors du traitement thermique :

Équation 3-1: Décomposition thermique de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.



- DRX

La diffraction des rayons X effectuée sur le sel de césium de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ lavé à l'eau, Figure 3-12, présente la structure cubique caractéristique du sel totalement échangé $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, résultats aussi conformes aux études antérieures du groupe [74, 165].

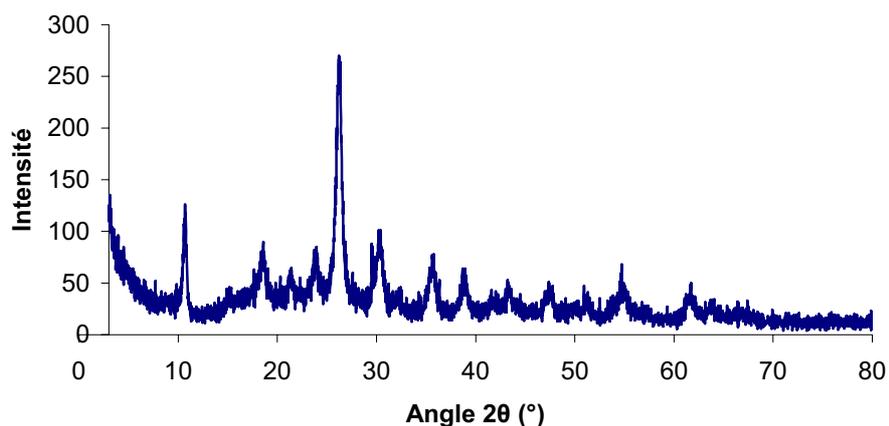


Figure 3-12: Diffraction des rayons X de $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ lavé à l'eau.

- **Analyse élémentaire**

Ci-dessous le Tableau 3-1 donnant l'analyse élémentaire de W et Cs de $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ lavé à l'eau dans le but de vérifier le taux de Cs échangé avec les protons. Le rapport molaire $\text{W/Cs} = 6.1$ est en accord avec la stœchiométrie souhaitée, donc nous avons bien préparé le $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$.

Tableau 3-1: Analyses élémentaires du sel de Césium de l'acide phosphotungstique.

Echantillon	Cs (%)	W (%)	W/Cs (rapport molaire)
$\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$	7.8	66.8	6.1

- **Isothermes d'adsorption d'azote**

La physisorption d'azote à 77 K du $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ montre une isotherme avec une petite hystérésis, caractéristique d'un solide microporeux ayant quelques mésopores, Figure 3-13. Sa surface BET est de $72 \text{ m}^2/\text{g}$ et son volume poreux est de $0,095 \text{ cm}^3/\text{g}$.

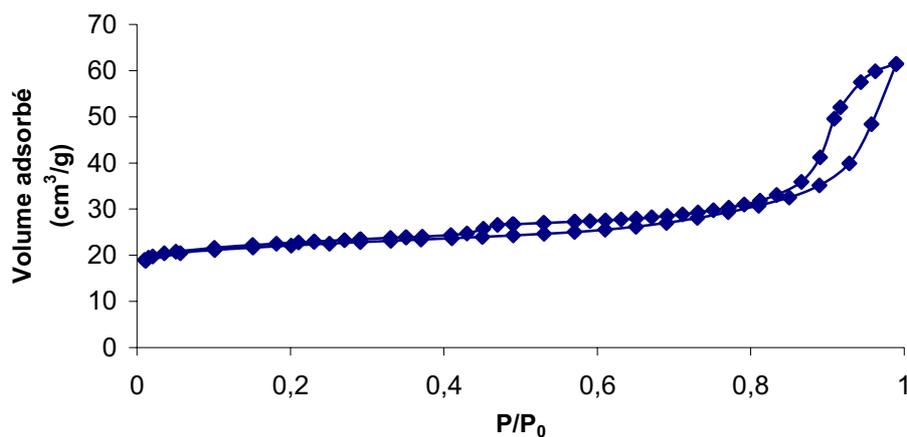


Figure 3-13: Isotherme de physisorption d'azote du sel de césium de l'acide phosphotungstique lavé à l'eau.

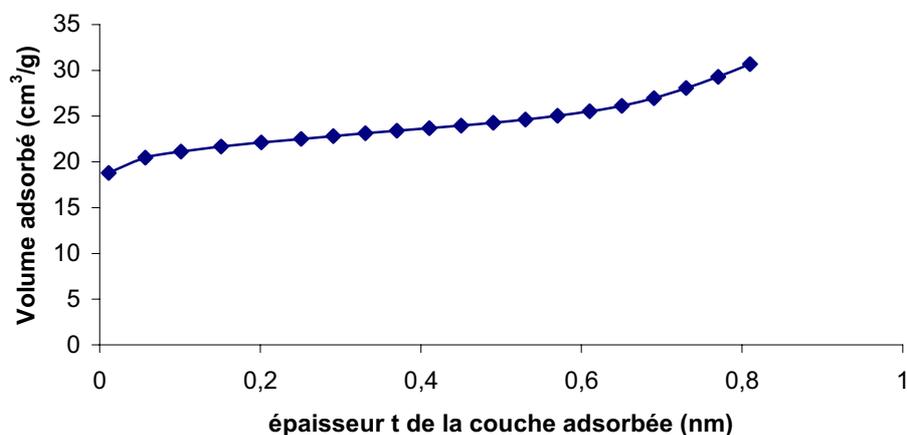


Figure 3-14: La courbe t-plot de sel de césium de l'acide phosphotungstique lavé à l'eau.

La courbe t de la Figure 3-14 montre la présence majoritaire d'ultra-micropores, d'ouverture de pores < 0.6 nm. Elle montre aussi une certaine contribution des mésopores. Ainsi la surface externe développée par ces derniers est de $11 \text{ m}^2/\text{g}$.

b) *L'acide 12-tungstophosphorique supporté sur de la silice*

Préparation

L'acide tungstophosphorique $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$ est fourni par Aldrich. Il est recristallisé dans l'eau distillée avant son utilisation, son état d'hydratation est alors $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

La silice amorphe utilisée pour supporter $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ est fournie par Grace Davidson. Elle est caractérisée par une surface spécifique BET de $320 \text{ m}^2/\text{g}$ et un diamètre de pores entre 5 et 10 nm.

Dans un premier temps, la silice est désorbée sous vide à 373 K pendant 1 heure. L'acide 12-tungstophosphorique est alors dispersé sur le support SiO_2 par imprégnation à humidité naissante de façon à obtenir 2 % mol d'acide par rapport à la silice. Cela correspond à une monocouche de l'hétéropolyacide sur le support de silice en considérant qu'une unité de Keggin occupe une surface de $1.44 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$. La préparation a été ensuite congelée pour effectuer le séchage par lyophilisation.

Caractérisation

- **ATG-DTG de $\text{H}_3\text{P}/\text{SiO}_2$**

L'ATG-ATD de ce solide montre à basse température une perte de masse due à la perte de l'eau de physisorption, Figure 3-15.

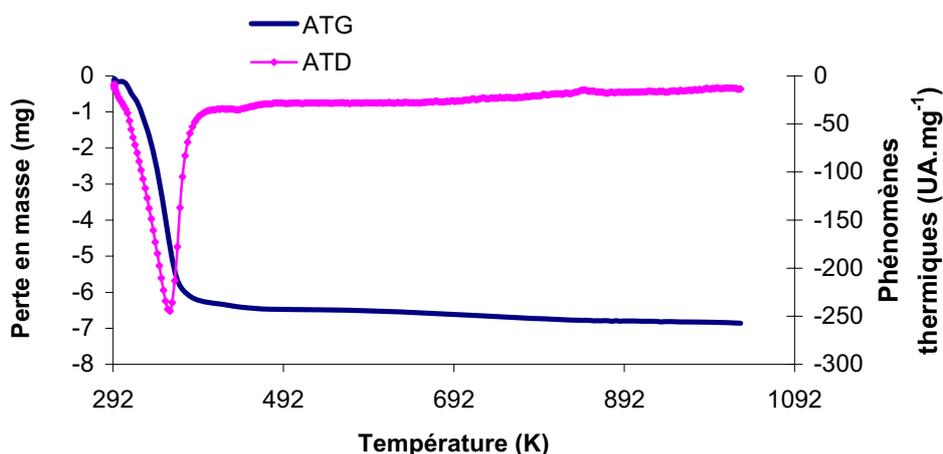


Figure 3-15: ATG-ATD de $\text{H}_3\text{P}/\text{SiO}_2$.

- **DRX**

Le diagramme représenté sur la Figure 3-16 montre une cristallinité très faible. L'absence des raies de l'hétéropolyacide témoigne de sa bonne dispersion sur la silice.

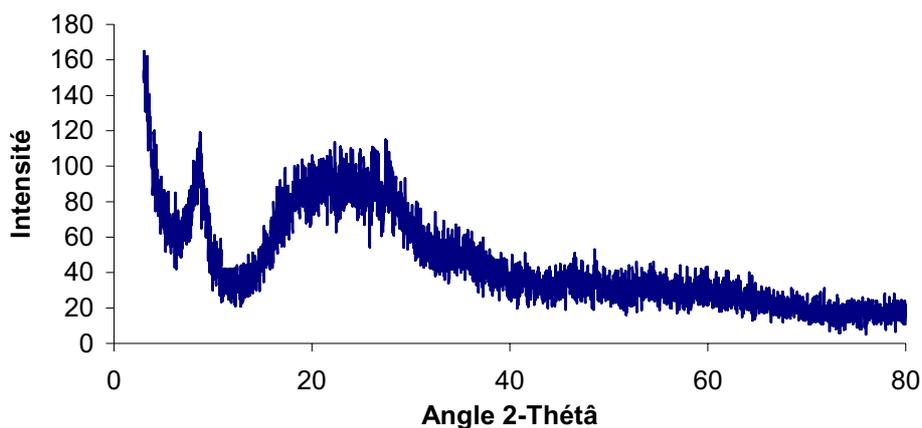


Figure 3-16: Diffraction des rayons X de H_3P/SiO_2

- **Analyse élémentaire**

L'analyse chimique montre que la teneur en tungstène est égale à 34 % en poids en bon accord avec la composition souhaitée.

- **Isotherme d'adsorption d'azote**

L'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K, Figure 3-17 montre que c'est un solide mésoporeux.

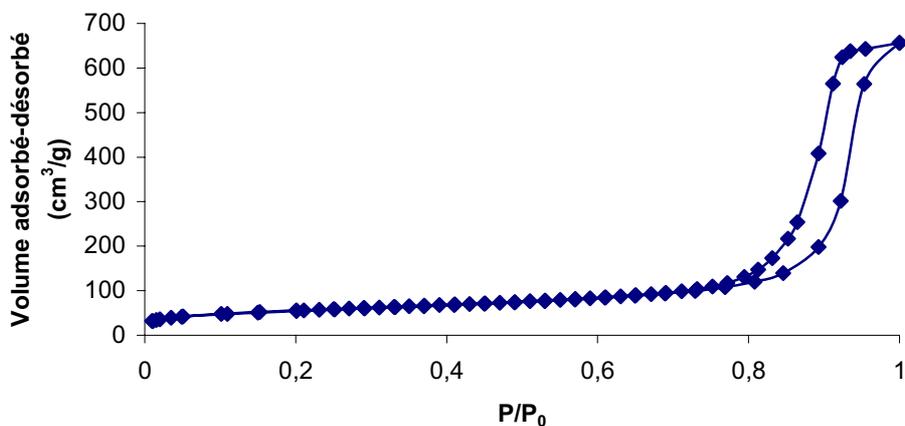


Figure 3-17: Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K sur l' H_3P/SiO_2 .

Ce catalyseur possède une surface BET de $193 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume poreux de $1.01 \text{ cm}^3/\text{g}$. La distribution de la taille des pores, Figure 3-18, est large avec un diamètre moyen variant entre 7 et 30 nm.

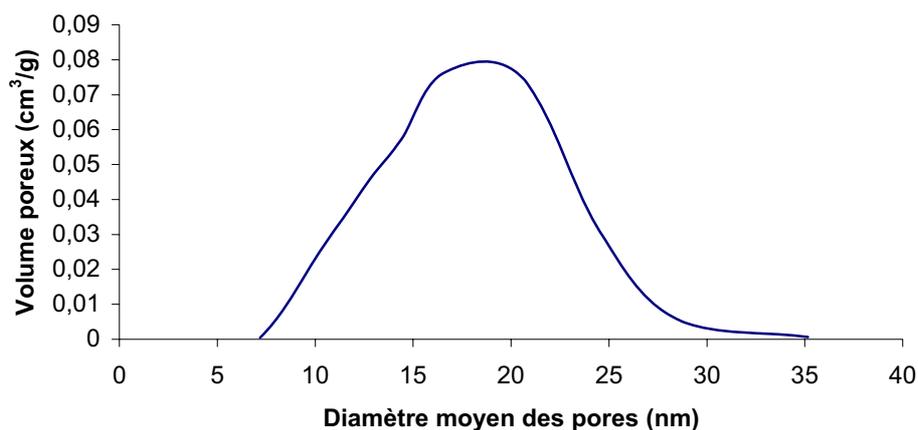


Figure 3-18: distribution de la taille des pores (BJH) de H₃P/SiO₂.

3.1.3. Les zéolithes et les résines acides : H-Beta, H-ZSM-5 et Amberlyst 15

a) *L'Amberlyst 15*

Origine

L'amberlyst 15 est fournie par Rohm & Haas. C'est un polymère qui ne peut pas supporter une température > 393 K. Elle est fonctionnalisée par des groupements SO₃H à raison de 4.7 meq/g.

Caractérisation

Ce catalyseur est un polymère organique. C'est pourquoi il n'a pas été caractérisé comme les autres solides. Sa surface spécifique BET est de 53 m²/g avec un diamètre moyen de pores de 300 Å et un volume poreux de 0.4 cm³/g.

b) *La zéolithe β*

Origine

La zéolithe β que nous avons utilisée provient de l'IFP. Son rapport Si/Al = 10.5. Elle est sous la forme NH₄⁺. Sa transformation sous la forme H⁺, se fait via le traitement thermique, représenté sur la Figure 3-19, sous air, avec un débit de 6 L/h.

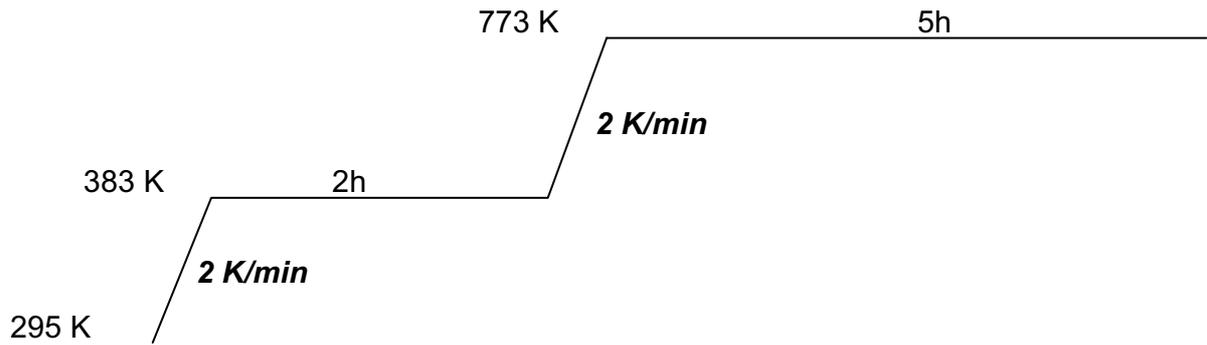


Figure 3-19: Traitement thermique de la zéolithe β .

Caractérisation

- **DRX**

Le diagramme de diffraction, Figure 3-20, est caractéristique de la zéolithe β .

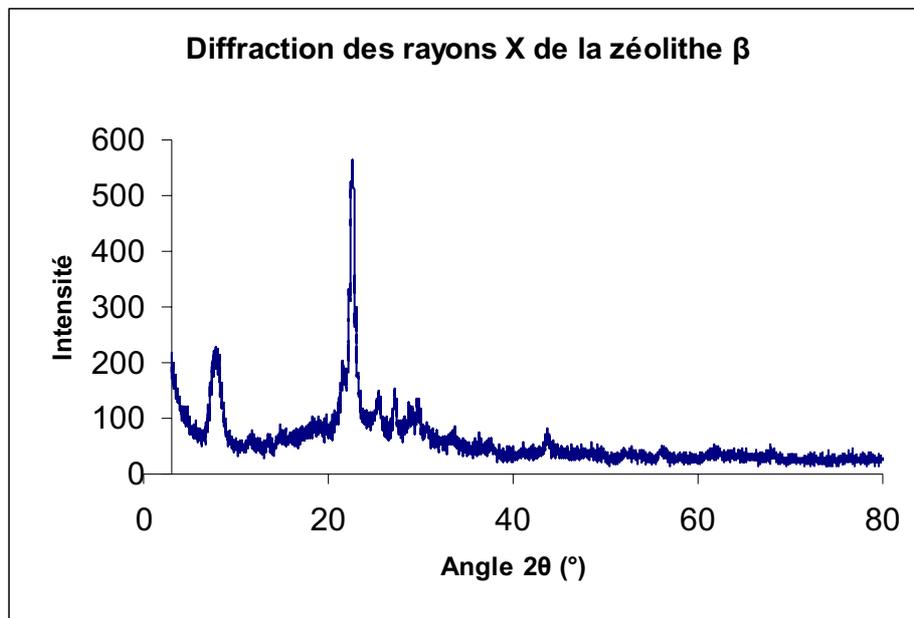


Figure 3-20: Diffraction des rayons X de la zéolithe β .

- **Isothermes d'adsorption d'azote**

L'isotherme d'adsorption d'azote de la zéolithe β , Figure 3-21, est celle d'un solide majoritairement microporeux. Sa surface BET est de 771 m²/g.

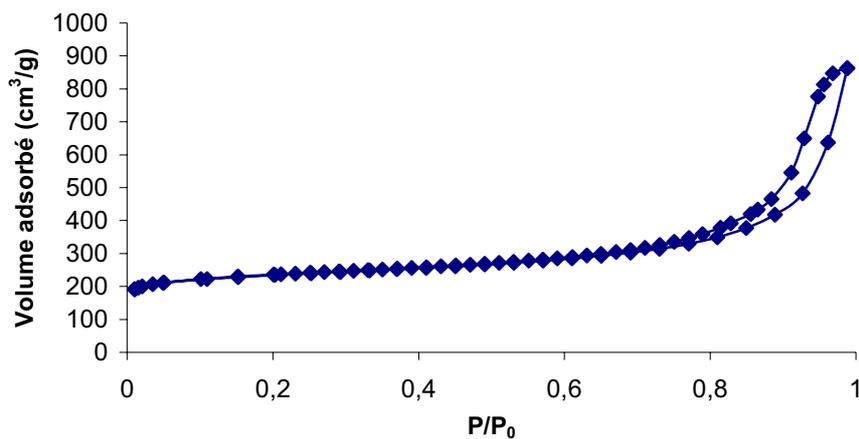


Figure 3-21: Isotherme de physisorption d'azote liquide à 77 K de la zéolithe β .

c) ZSM-5

Origine

Cette zéolithe est déjà sous sa forme protonique. C'est une ZSM-5 de forme H. Son rapport Si/Al = 28.

Caractérisation

- DRX

La diffraction des rayons X effectuée sur la ZSM-5, Figure 3-22, montre bien la structure attendue de la ZSM-5.

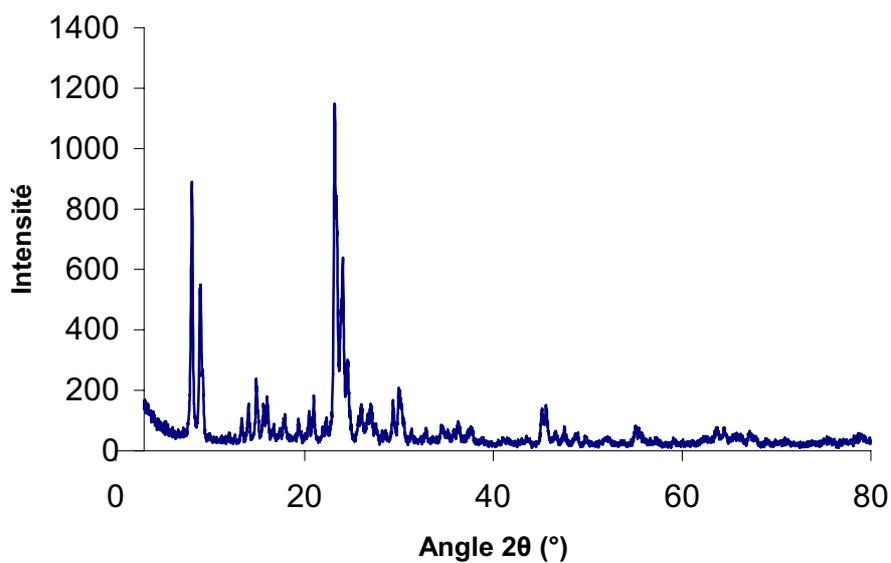


Figure 3-22: Diffraction des rayons X de la ZSM-5.

- **Isothermes d'adsorption d'azote**

L'isotherme d'adsorption d'azote de cette ZSM-5, Figure 3-23, est conforme à un solide majoritairement microporeux présentant quelques larges mésopores. Elle possède une surface BET est de 727 m²/g et le volume poreux est de 1,02 cm³/g.

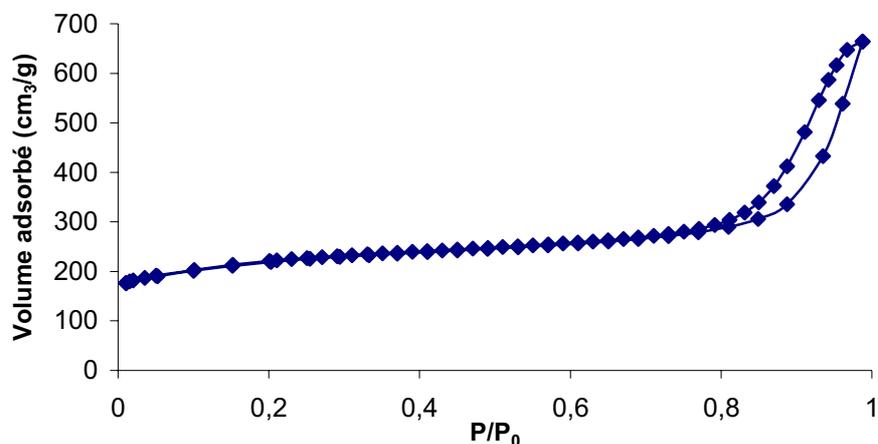


Figure 3-23: Isotherme d'adsorption d'azote liquide à 77 K de la ZSM-5.

3.1.4. Conclusion de la préparation et caractérisations des catalyseurs acides utilisés

Dans cette partie, nous avons présenté les différents catalyseurs solides acides utilisés, leur mode de préparation, ainsi que leurs différentes caractérisations (ATG, DRX, Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K. Ces caractérisations montrent que nous avons bien reproduit leur préparation (mode adoptée dans notre laboratoire). Ces différents catalyseurs ne possèdent pas tous la même texture, certains solides sont mésoporeux comme la zircone sulfatée ou tungstée, l'alumine tungstée et l'acide 12-tungstophosphorique supporté sur la silice, d'autres sont microporeux comme le sel de l'acide 12-tungstophosphorique et les zéolithes.

3.2. Propriétés acides des catalyseurs

Deux techniques ont été mises en œuvre pour caractériser l'acidité des solides :

- L'adsorption de NH₃ suivie par calorimétrie couplée à la volumétrie pour obtenir une mesure précise du nombre total de sites acides et de leur force acide via la détermination des enthalpies différentielles d'adsorption de NH₃.

- L'adsorption de pyridine suivie par spectroscopie IR qui permet d'identifier la nature des sites acides : Brønsted /Lewis.

3.2.1. Adsorption d'ammoniac suivie par microcalorimétrie

La chaleur d'adsorption de l'ammoniac à 353 K sur les divers catalyseurs acides est représentée dans la Figure 3-24. Rappelons que ces mesures ont été réalisées après un prétraitement des catalyseurs sous vide. Ce traitement est identique à celui appliqué aux catalyseurs avant le test réactionnel. La température de prétraitement est adaptée à la stabilité thermique de chaque catalyseur. Ainsi, presque tous les catalyseurs sont prétraités sous vide à 673 K pendant 1h (montée en 2h). Pour le sel de Cs de l'hétéropolyacide et l'hydrotalcite (aluminat de zinc) le prétraitement est de 473 K sous vide pendant une heure (montée en 2h). L'amberlyst est prétraitée sous vide à 373 K pendant une heure (montée en 2 h). Après le prétraitement, et avant adsorption des premières doses de NH_3 , le vide atteint est dans l'ordre de 10^{-5} torrs dans tous les cas.

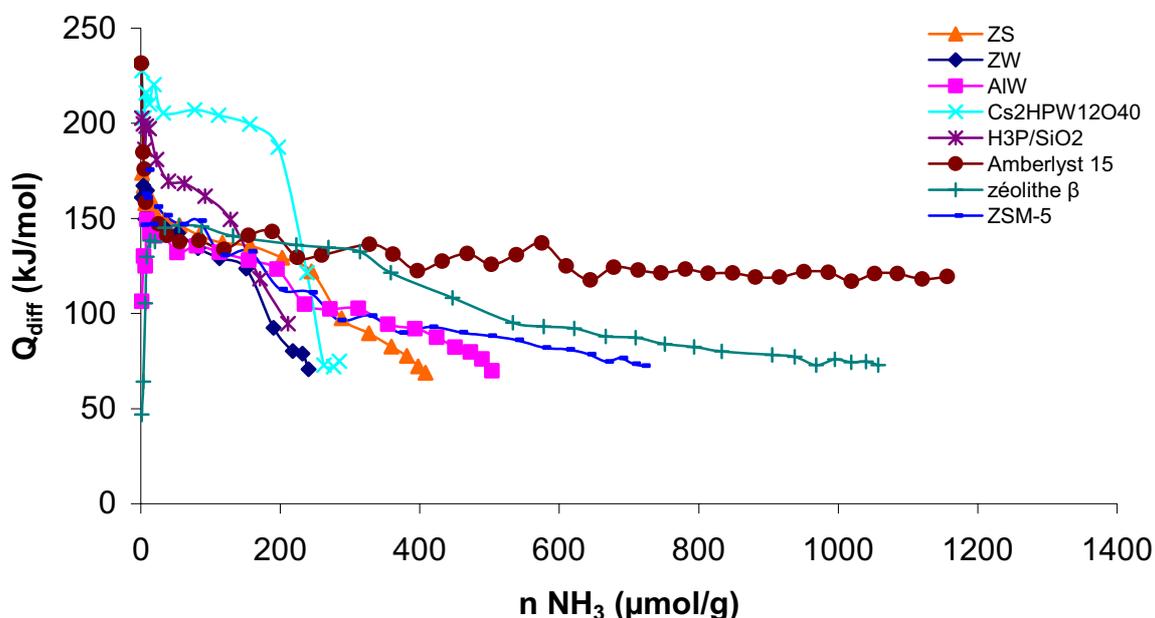


Figure 3-24: Chaleur différentielle d'adsorption d'ammoniac en fonction du recouvrement en NH_3 .

Nous remarquons différents cas :

- Le sel de Césium de l'acide 12-tungstophosphorique possède les sites acides les plus forts ($Q_{\text{diff}} = 200 \text{ kJ/mol}$) et homogènes en force. En effet, sa courbe calorimétrique présente un plateau à 200 kJ/mol et correspond à la chimisorption de l'ammoniac sur les sites acides les plus forts, puis pour des volumes adsorbés $> 200 \mu\text{mol/g}$, la chaleur différentielle d'adsorption tombe rapidement à des valeurs inférieures à 80 kJ/mol, caractéristique de la physisorption.

La présence d'un plateau montre que la quasi-totalité des protons du catalyseur possède la même force acide, en accord avec la molécularité du catalyseur. De plus, ces sites ont la même force que ceux présents dans l'acide de départ car le plateau se situe à la même valeur que celui obtenu avec $H_3PW_{12}O_{40}$. Cela prouve que l'échange d'une partie des protons par les ions césium ne modifie pas la force des protons restants.

- H_3P/SiO_2 possède des sites très hétérogènes en force et un nombre de sites peu élevé (160 $\mu\text{mol/g}$). A demi-recouvrement, la chaleur moyenne d'adsorption est proche de 170 kJ/mol.

- L'Amberlyst 15 et la zéolithe β possèdent un nombre très élevé de sites mais de force moyenne ($Q_{\text{diff}} = 140$ kJ/mol).

La zéolithe β montre un plateau à 140 kJ/mol jusqu'à un recouvrement en NH_3 équivalent à 300 $\mu\text{mol/g}$, puis les chaleurs différentielles mesurées diminuent avec le recouvrement montrant la présence de sites hétérogènes de force plus faible.

Pour l'Amberlyst 15, on observe un long plateau vers 140 kJ/mol. Cela montre que cette résine possède un grand nombre de sites équivalents en force. L'expérience a duré plusieurs jours et elle a été interrompue avant la saturation de la totalité des sites. Le nombre total de sites acides donné par le fournisseur Rohm et Haas est égal à 4.7 eq/kg soit 4 fois plus que ce qui a été dosé.

-ZS, ZW et ZSM-5 possèdent une chaleur moyenne (à demi recouvrement) qui se situe entre 140 à 150 kJ/mol. Les courbes montrent une contribution importante de sites hétérogènes en force. Il est à signaler aussi le grand nombre de sites que possède la ZSM-5.

-L'alumine tungstée, présente presque un plateau à demi recouvrement proche de 140 kJ/mol mais aussi un nombre important de sites hétérogènes en force.

Le tableau suivant rassemble les chaleurs différentielles d'adsorption au niveau du plateau des courbes calorimétriques ou la chaleur moyenne à demi-recouvrement en cas de distribution hétérogène ainsi que le nombre de sites total ($Q_{\text{diff}} > 80$ kJ/mol) et le nombre de sites forts ($Q_{\text{diff}} > 130$ kJ/mol).

Tableau 3-2: Chaleurs différentielles d'adsorption au niveau du plateau des courbes calorimétriques, nombre total de sites ($Q_{\text{diff}} > 80$ kJ/mol) et nombre de sites forts ($Q_{\text{diff}} > 130$ kJ/mol).

Catalyseur	ZS	ZW	AlW	Cs ₂ HP	H ₃ P/SiO ₂	Amberlyst 15	Zéolithe β	ZSM -5
Q_{diff} (kJ/mol)	140- 150	140- 150	140	200	170	140	140	140- 150
Nombre de sites	359	218	473	250	211	4700	832	641

total* ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)								
Nombre de sites forts** ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	202	112	140	220	160	574	314	155

* $Q_{\text{diff}} > 80 \text{ kJ/mol}$

** $Q_{\text{diff}} > 130 \text{ kJ/mol}$

3.2.2. Adsorption de pyridine suivie par spectroscopie Infrarouge

La caractérisation de ces catalyseurs par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge a été réalisée afin de déterminer la proportion relative de sites acides de Brønsted et de Lewis. En effet, l'interaction de la pyridine avec les sites de Brønsted donne l'ion pyridinium et des espèces coordonnées en interaction avec les sites de Lewis. Le mode de vibration 19 b permet de distinguer la pyridine coordonnée à un site de Lewis (1450 cm^{-1}) de la pyridine adsorbée sur des sites de Brønsted (1545 cm^{-1}).

Les concentrations respectives des sites de Brønsted et de Lewis est déduite de l'application de la loi de Beer Lambert en utilisant les valeurs des coefficients d'extinctions déterminés par Guisnet et al [166], 1.13 pour la bande à 1545 cm^{-1} (PyH) et 1.28 pour la bande à 1450 cm^{-1} (PyL).

Les résultats sont rassemblés sur la Figure 3-25. Deux cas extrêmes se révèlent:

-Le Cs_2HP et $\text{H}_3\text{P/SiO}_2$ et l'AlW. Le Cs_2HP et $\text{H}_3\text{P/SiO}_2$ possèdent exclusivement des sites catalytiques de Brønsted, par contre AlW présente uniquement des sites de Lewis.

-La zéolithe β présente majoritairement des sites de Brønsted. La ZS possède des sites des deux types en proportion proche. La ZW possède majoritairement plutôt des sites de Lewis.

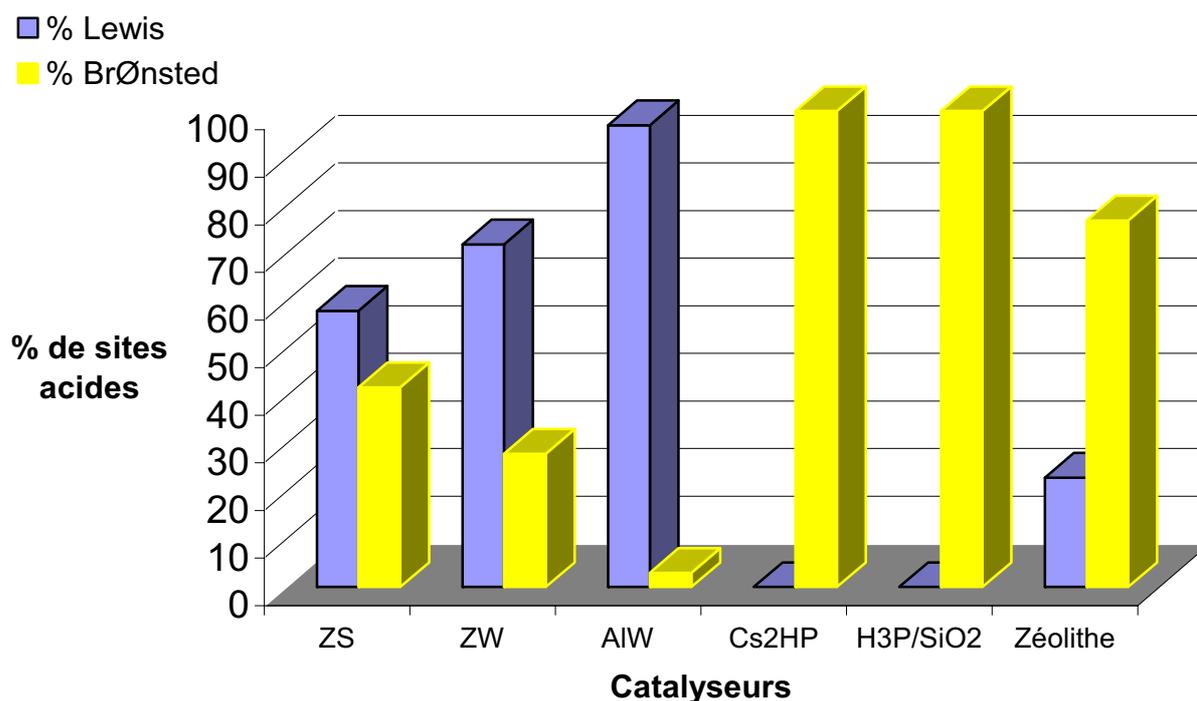


Figure 3-25: Pourcentage de sites acides de Lewis et de Brønsted pour chaque catalyseur.

3.2.3. Conclusion des propriétés acides des catalyseurs

Dans cette partie, nous avons étudié l'acidité des différents catalyseurs par deux techniques différentes : microcalorimétrie d'adsorption d'ammoniac et adsorption de pyridine suivie par IR.

La première technique fournit une mesure de la force acide des catalyseurs et le nombre total de sites acides. Ainsi, nous avons remarqué que les différents solides préparés ne possèdent pas tous la même force acide ou la densité des sites. La deuxième technique fournit des informations concernant la nature des sites acides, Brønsted ou Lewis.

La calorimétrie nous révèle que la majorité des catalyseurs présentent des sites acides de force hétérogène. Deux cas se distinguent :

- Le sel de Césium de l'acide 12-tungstophosphorique qui possède la force acide la plus élevée parmi ces catalyseurs ($Q_{\text{diff}} = 200 \text{ kJ/mol}$), les sites acides de ce catalyseur étant très homogènes en force.

- L'Amberlyst 15 et la zéolithe β qui possèdent les nombres de sites acides les plus élevés (4700 et 832 respectivement) mais avec une force acide moyenne (chaleur d'adsorption autour de 140 kJ/mol).

La spectroscopie IR montre que les catalyseurs à base d'acide 12-tungstophosphorique ne possèdent que des sites acides de Brønsted. Par contre l'alumine tungstée ne présente que des sites acides de Lewis.

3.3. *Transestérification de l'huile de colza par l'éthanol en présence de catalyseurs acides hétérogènes*

3.3.1. Etude préliminaire et choix de conditions opératoires standard

a) *Transestérification par catalyse homogène – expériences de référence*

Cette étude ne pouvait débuter sans évaluer l'activité des acides liquides usuels tels les acides sulfuriques et phosphoriques, acides forts et faibles respectivement, en comparaison avec l'emploi de la soude. L'acide 12-tungstophosphorique a aussi été testé car l'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}$, non échangé avec un alcalin est soluble dans l'éthanol et peut être utilisé comme un catalyseur acide homogène.

Les conditions de réaction usuelles à une catalyse par la potasse ont été évaluées en 1^{er} lieu :

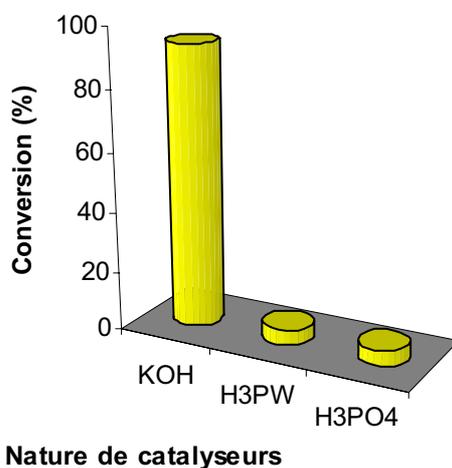


Figure 3-26: Transestérification par catalyse homogène acide et basique, Conditions: $T^\circ = 333\text{ K}$, vitesse d'agitation : 500 rpm, ROH/-COOR=1.2, $t = 2\text{ h}$, $H^+ (OH^-)/-COOR (\text{mol}\%) = 5 \text{ à } 7$.

Des quantités équivalentes d'espèces OH^- et H^+ ont été mises en œuvre. On constate la rapidité de la réaction catalysée par KOH, alors qu'en présence des deux acides, la réaction est lente. La Figure 3-27 montre que l'augmentation du rapport Alcool/Ester permet d'augmenter la vitesse de la réaction de façon significative en présence d'acide. On fixera le

rapport ROH/huile à 18 dans la suite de cette étude. Dans ces conditions, nous avons comparé les trois acides homogènes H_2SO_4 , H_3PO_4 et $H_3PW_{12}O_{40}$ (Figure 3-27).

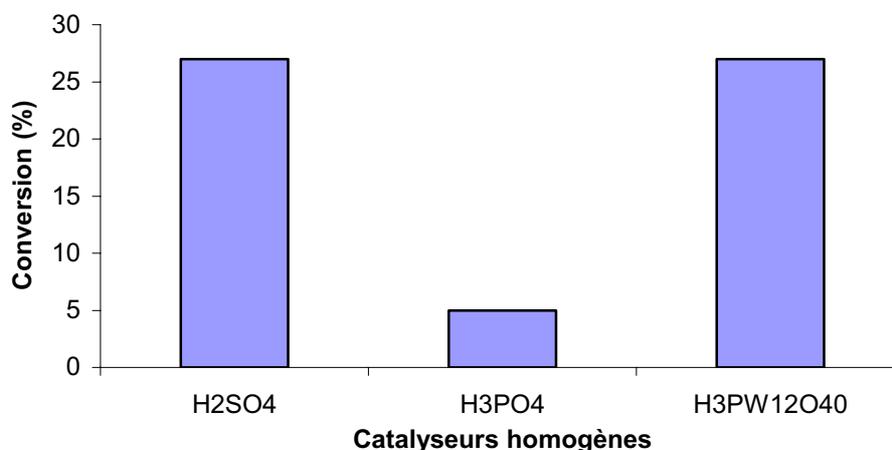


Figure 3-27: Réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol en présence des catalyseurs homogènes ; Conditions: $T^\circ = 352\text{ K}$, vitesse d'agitation : 500 rpm, ROH/-COOR=6, $t = 3\text{ h}$, $H^+/-COOR = 1$ à 1.7 mol % de l'huile, HPA déshydraté à 393 K pendant 15h.

La teneur en sites acides est du même ordre de grandeur pour les trois expériences. Ainsi le rapport proton/nombre de fonctions estérifiables de l'huile (H^+/COOR) est de 1.3 mol% pour le H_2SO_4 , 1 mol% pour le H_3PO_4 et 1.7 mol% pour le $H_3PW_{12}O_{40}$. Après trois heures de réaction, on remarque que l'acide phosphotungstique possède une activité comparable à celle de l'acide sulfurique, avec une conversion de 27 %. Par contre l'acide phosphorique est bien moins actif en accord avec sa plus faible acidité.

b) Importance du prétraitement des catalyseurs acides hétérogènes

Les deux catalyseurs, H_3P/Si et $Cs_2HPW_{12}O_{40}$, ont été utilisés dans la réaction après désorption sous vide à 373, 473 K et sans prétraitement. La Figure 3-29 montre l'influence du prétraitement sur l'activité initiale.

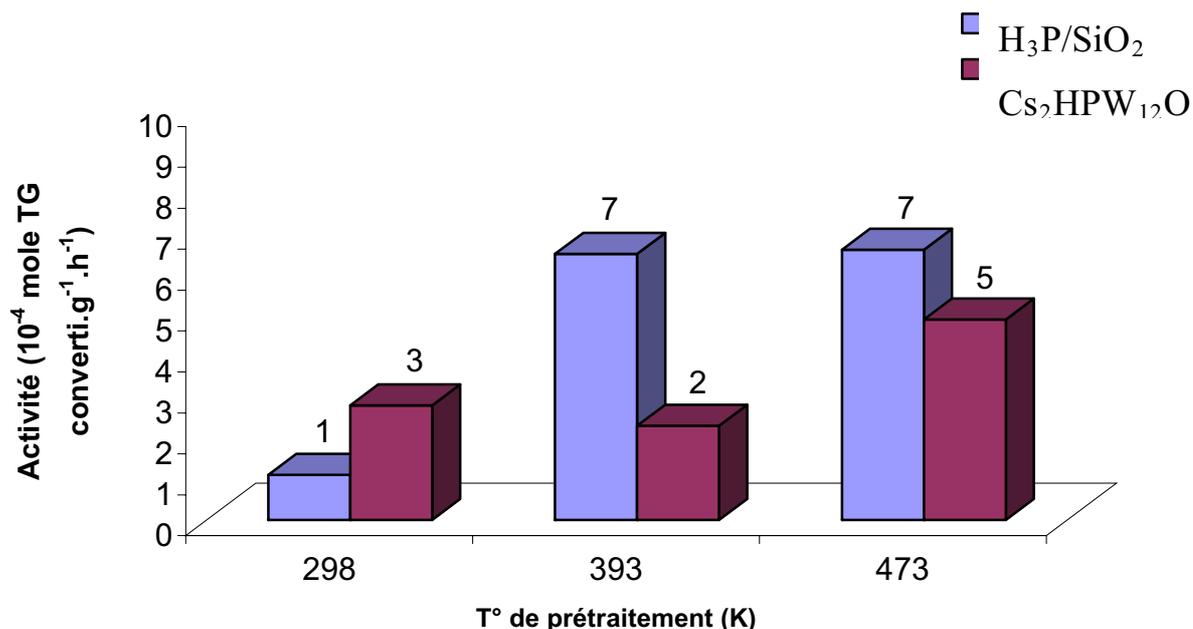


Figure 3-28: Influence du prétraitement du catalyseur sur l'activité de la réaction de transestérification, Conditions: T° = 352 K, vitesse d'agitation : 500 rpm, ROH/-COOR=6, t = 5h, masse de catalyseur = 0.5 g soit 5% de la masse d'huile, * = TG pour triglycéride.

Dans le cas de H₃P/SiO₂, une température de désorption > 393 K était nécessaire pour augmenter l'activité initiale. En effet, l'acide 12-tungstophosphorique retient une quantité d'eau de cristallisation importante, ce qui solvate les sites acides. Mais, il faut noter que cette conversion ne change pas quand la température passe de 393 à 473 K. donc une température de 393 K est suffisante pour retirer toute l'eau de cristallisation et/ou de physisorption du catalyseur.

Ce n'est pas exactement pareil pour le sel de césium de l'acide 12-tungstophosphorique. Ce dernier, déshydraté à 473 donne une activité initiale de $5 \cdot 10^{-4}$ mol TG converti.g⁻¹.h⁻¹. Une température de désorption de 393 donne juste $2.3 \cdot 10^{-4}$ mol TG converti.g⁻¹.h⁻¹ comme activité initiale, valeur proche de l'activité mesurée sur le solide non déshydraté vraisemblablement à cause de sa microporosité. Il est donc plus difficile de déshydrater le Cs₂HP que le H₃P/SiO₂ et l'eau résiduelle inhibe l'activité, résultat de la solvation des protons.

Donc nous avons adopté une température de 473 K pour la désorption de ces deux catalyseurs à base de H₃PW₁₂O₄₀.

c) *Choix des conditions opératoires standards*

Les études préliminaires précédentes nous ont conduits à adopter les conditions standards suivantes :

Le rapport molaire alcool/huile = 18, ce qui correspond à un rapport molaire alcool/fonctions estérifiables = 6. Cs₂HP et le H₃P/Si sont prétraités à 473 K sous vide (montée en deux heures). Les catalyseurs (ZS, ZW, AIW, la zéolithe β et la ZSM-5 et) utilisés sont prétraités sous vide à 673 K pendant une heure (montée en deux heures). Des études antérieures ont montré que ce prétraitement conduit aussi à la déshydratation complète des oxydes dopés et à leurs acidités maximales [167]. L'amberlyst 15 est prétraitée à 373 K sous vide (montée en deux heures). Le prétraitement est effectué dans une cellule juste avant la réaction. La masse utilisée du catalyseur est de 0.5 g (5 % en poids par rapport à l'huile). La réaction dure 5 h, sauf lors de suivis cinétiques, pour lesquels nous avons choisi des temps de réaction différents.

3.3.2. Activités comparées des catalyseurs hétérogènes acides, Corrélation Activités initiales-propriétés acides

La Figure 3-29 montre l'activité initiale de tous les catalyseurs dans la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol. Les activités initiales sont déterminées à partir de taux de conversion de triglycérides inférieurs à 15%.

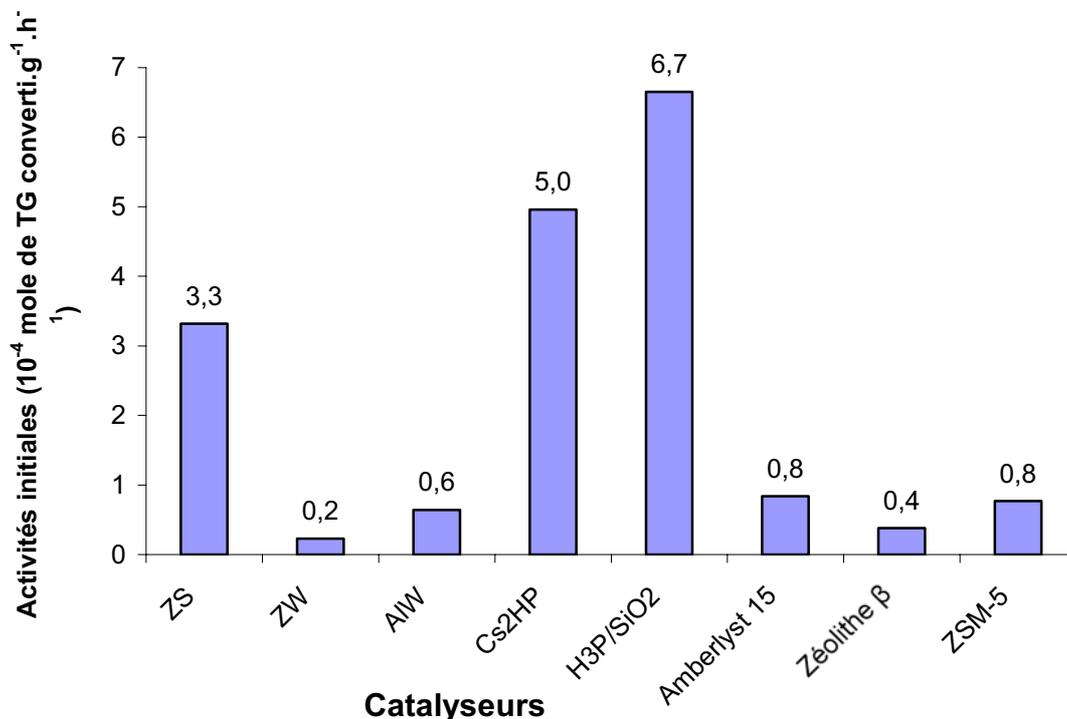


Figure 3-29: Activités des catalyseurs hétérogènes dans la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol dans les conditions fixées pour les différents catalyseurs acides, Conditions: T° = 352 K, vitesse d'agitation : 500 rpm, ROH/-COOR=6, t = 5h, masse de catalyseur = 0.5 g soit 5% de la masse d'huile.

Nous remarquons que cette réaction est lente : après 5 h la conversion n'excède pas 15 % avec le catalyseur le plus actif.

Les TOF (turnover frequency, soit vitesse de réaction par site) ont été calculés à partir des activités initiales et de la densité totale des sites acides mesurée par calorimétrie.

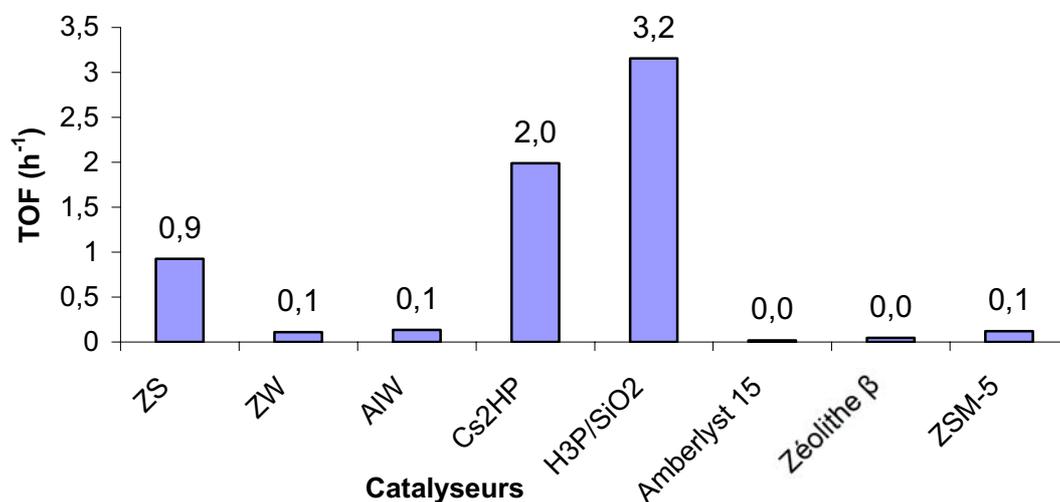


Figure 3-30: TOF de catalyseurs acides hétérogènes, Conditions: T° = 352 K, vitesse d'agitation : 500 rpm, ROH/-COOR=6, t = 5h, masse de catalyseur = 0.5 g soit 5% de la masse d'huile.

Nous pouvons ainsi discuter de l'activité par site actif et faire une comparaison avec la catalyse homogène. Parmi les solides acides, les hétéropolyacides solides et la zircone sulfatée présentent l'activité par site la plus élevée. On peut noter qu'elles sont de même ordre de grandeur que les valeurs déterminées pour H₂SO₄. Les autres catalyseurs montrent une activité encore plus faible, en particulier, l'Amberlyst 15 réputée être un solide acide de Brønsted de référence en phase liquide.

Dans le but d'étudier l'influence de la nature des sites (Brønsted ou Lewis) sur l'activité initiale des catalyseurs, on a combiné les résultats de l'IR à ceux de la microcalorimétrie. On a calculé ainsi le nombre de sites de Brønsted forts en estimant que les sites forts sont ceux qui possèdent des chaleurs d'adsorption $Q_{\text{diff}} > 130$ kJ/mol, Figure 3-31.

Nous remarquons que les hétéropolyacides, la zircone sulfatée et la zéolithe β possèdent un nombre élevé de sites de Brønsted forts. A l'exception de la zéolithe β, les catalyseurs les plus actifs sont ceux qui possèdent un nombre important de sites de Brønsted forts.

Le sel de césium de l'hétéropolyacide et la zéolithe sont tous les deux microporeux, mais leur microporosité n'est pas la même. En effet, dans le cas du sel de césium, il s'agit d'une microporosité inter particulaire, et les particules sont revêtues d'une phase acide

($H_3PW_{12}O_{40}$ en épitaxie sur un cœur dense de $Cs_3PW_{12}O_{40}$, Figure 3-35). Par contre la porosité de la zéolithe β est dans la structure elle-même d'où un accès difficile des réactifs.

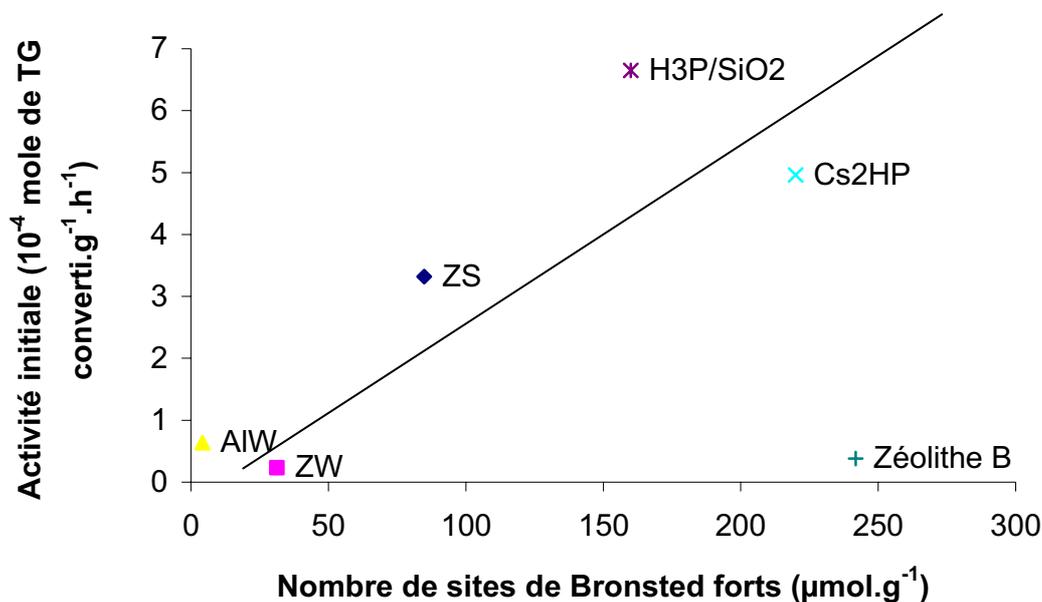


Figure 3-31: Corrélation : Activité initiales des différents catalyseurs acides et nombre de sites de Brønsted forts ($Q_{\text{diff}} > 130 \text{ kJ/mol}$).

3.3.3. Etude de la stabilité des solides acides les plus actifs : ZS, Cs_2HP et H_3P/Si

La catalyse hétérogène est attractive surtout si on considère le potentiel de ces matériaux qui présentent des TOF du même ordre de grandeur que l'acide sulfurique. Cependant, ils sont susceptibles de perdre leur activité soit par lixiviation de la phase active, soit par empoisonnement. Cet aspect essentiel fait l'objet de cette partie.

En premier lieu, on a étudié la stabilité de la phase acide de ces solides et sa résistance à la lixiviation. L'originalité de cette étude réside dans le fait que la stabilité de chaque catalyseur sera étudiée d'une manière différente, adaptée à sa structure. Dans un deuxième temps, des tests de recyclage ont été réalisés suivi du test de transestérification.

a) *Résistance à la lixiviation*

- **ZS : Lavage par l'éthanol chaud suivi du test de transestérification avec l'éthanol de lavage**

La stabilité de la zircone sulfatée a été étudiée de la manière suivante : Celle-ci a été lavée à l'éthanol avec une teneur équivalente à celle utilisée en réaction. Après filtration, l'éthanol de lavage a été utilisé comme réactif dans la réaction de transestérification de l'huile de colza

à 352 K pendant 5 h en absence d'ajout de catalyseur. On n'obtient aucune conversion avec cet éthanol, montrant que les groupements sulfates n'étaient pas lixiviés par le lavage. Si les groupements sulfates passaient en solution, on devrait identifier une certaine conversion comme celle due à l'acide sulfurique. Ce n'est pas le cas, et prouve que la zircone sulfatée préparée dans notre laboratoire est un vrai catalyseur hétérogène acide. Cela ne semble pas être le cas avec la zircone sulfatée commerciale utilisée dans certaines études [140].

- **$\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$: Influence du lavage lors de la préparation**

Le sel de césium a été exclu dans le protocole précédent car il est difficilement séparable par filtration et la centrifugation ne permet pas d'éliminer les particules les plus fines. Nous avons d'une part évalué l'effet de lavages à l'eau et à l'éthanol du catalyseur issu de synthèse sur son activité catalytique et ses propriétés acides. Par ailleurs, nous avons cherché à mettre en évidence par des techniques physico-chimiques la lixiviation ou non de la phase active suite à la réaction de transestérification.

Dans la réaction de transestérification

Nous avons étudié l'influence du lavage dans la préparation de ce catalyseur. Ainsi, ce catalyseur a été préparé de trois manières différentes, sans lavage et avec lavage à l'eau ou à l'éthanol, (comme expliqué dans la partie préparation). On a testé ces catalyseurs dans la réaction de transestérification ainsi que leur acidité par microcalorimétrie.

Les trois préparations montrent une activité du même ordre de grandeur dans la réaction de transestérification, Figure 3-32. Il semble que le lavage à l'éthanol réduise un peu l'activité catalytique.

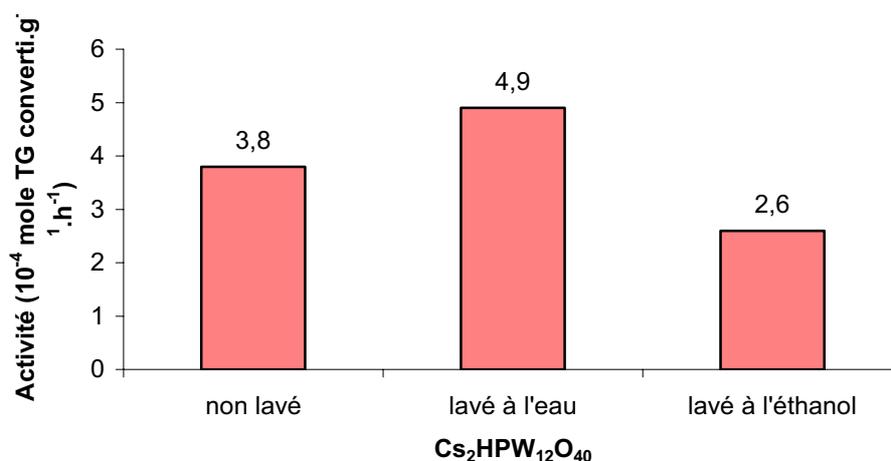


Figure 3-32: Etude de l'influence du lavage dans la préparation du Cs_2HP sur l'activité initiale dans la réaction, Conditions: $T^\circ = 352$ K, vitesse d'agitation : 500 rpm, ROH/-COOR=6, $t = 5$ h, masse de catalyseur = 0.5 g soit 5% de la masse d'huile.

Caractérisation des propriétés acides par microcalorimétrie

Les chaleurs d'adsorption d'ammoniac mesurée pour les trois préparations par microcalorimétrie, montre qu'elles sont toutes équivalentes en force et possèdent le même nombre de sites acides, Figure 3-33. Cela confirme que $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ n'est pas altéré par le lavage. Sa phase active ne paraît pas être lixiviée par des lavages à l'eau ou à l'éthanol.

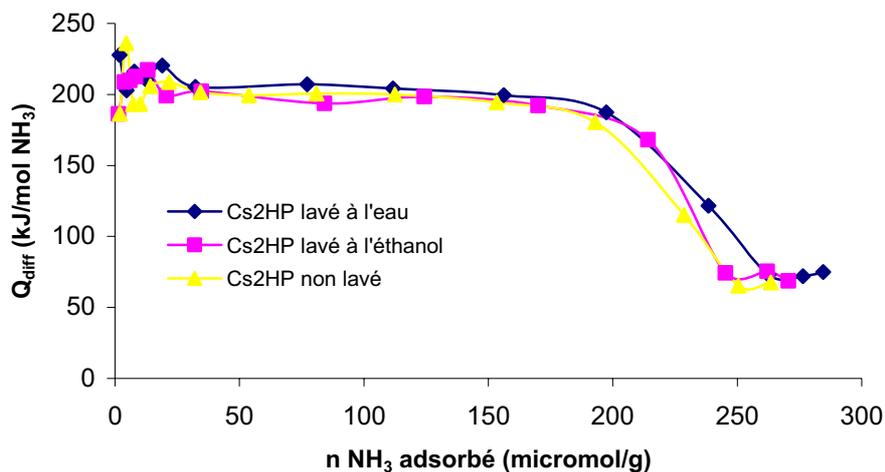


Figure 3-33: Chaleurs différentielles d'adsorption de NH_3 sur Cs_2HP -influence des lavages.

Les isothermes d'adsorption de NH_3 , Figure 3-34, montre aussi que ces préparations possèdent un nombre de mol de sites acides de même ordre de grandeur autour de 270 $\mu\text{mol/g}$.

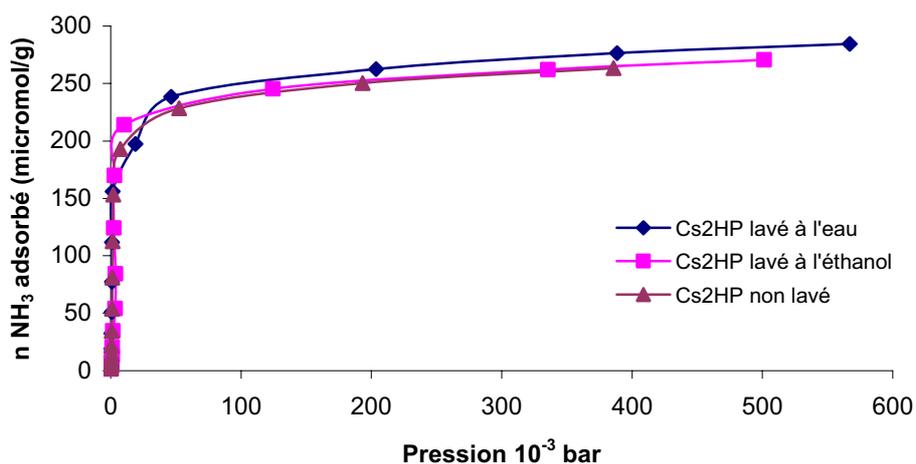


Figure 3-34: Isothermes d'adsorption d'ammoniac de Cs_2HP non lavé et lavé à l'eau ou à l'éthanol.

La réaction et la caractérisation par microcalorimétrie montrent que l'acidité du Cs_2HP n'est pas touchée par le lavage au cours de la préparation. Mais il est possible que l'activité

soit altérée par adsorption des produits du milieu réactionnel. C'est pourquoi, dans le paragraphe suivant on réalisera des tests de recyclage.

- **H₃P/Si et Cs₂HP : Mise en évidence du maintien ou de la lixiviation de la phase active par DRX des catalyseurs usagés**

En premier lieu, nous avons pensé filtrer le catalyseur du milieu réactionnel et doser les éléments solubilisés comme le tungstène de la phase acide. Avec H₃P/SiO₂, à priori, il n'y a aucun problème, mais les particules de Cs₂HP sont très fines, le filtrat était toujours trouble, indiquant que les particules du catalyseur passent à travers le filtre (0.47 μ de diamètre de pores). C'est pourquoi un dosage simple et direct n'était pas possible.

D'autre part un dosage de l'acidité résiduelle par une molécule sonde telle que la pyridine est délicate. Ainsi, dans le cas du catalyseur usagé, des produits de la réaction peuvent s'adsorber à sa surface, ce qui va compliquer l'analyse de ses sites.

Nous avons pensé alors à analyser la phase acide par diffraction des rayons X après un chauffage du solide à haute température, 1023 K. En effet, le sel de césium Cs₂HPW₁₂O₄₀ est constitué d'un cœur dense de Cs₃PW₁₂O₄₀ revêtu d'une couche acide de H₃PW₁₂O₄₀ fortement liée en épitaxie à ce cœur dense. Pour une température > 823 K, le H₃PW₁₂O₄₀ se décompose en WO₃ et P₂O₅, alors que le centre des particules ne subit ni décomposition, ni changement de structure (Figure 3-35). Les raies de diffraction de WO₃ sont alors observables en DRX (le Cs₂HPW₁₂O₄₀ étant stable à plus de 1173 K) Figure 3-37.

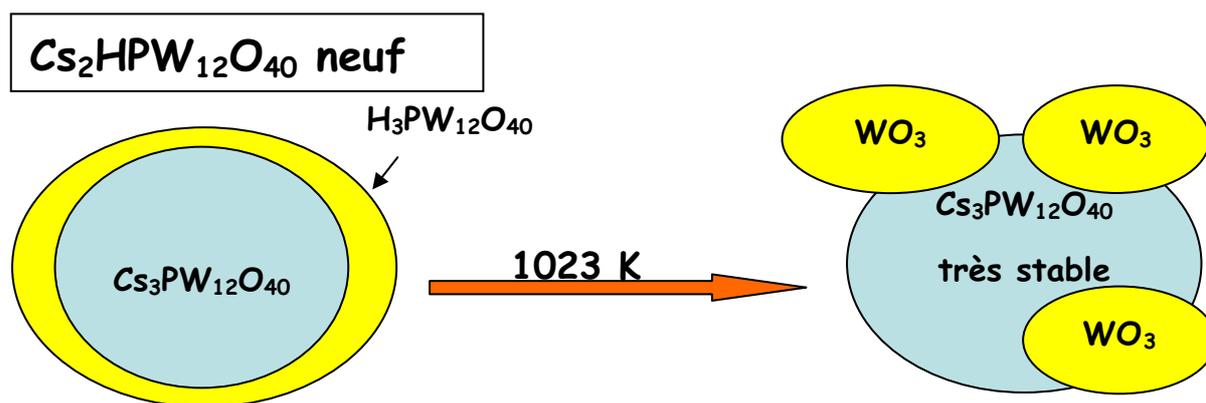


Figure 3-35: Influence de la température sur la stabilité de Cs₂HPW₁₂O₄₀.

Dans le cas de H₃P/SiO₂ la phase acide, présente à hauteur de 40 %, est très bien dispersée à la surface de la silice, Figure 3-36. De façon identique, après traitement thermique à 1023 K, la phase acide se décompose en P₂O₅ et WO₃, oxydes simples observables par

DRX. Ceci se vérifie par DRX : absence des raies de diffraction de la phase acide, Figure 3-38.

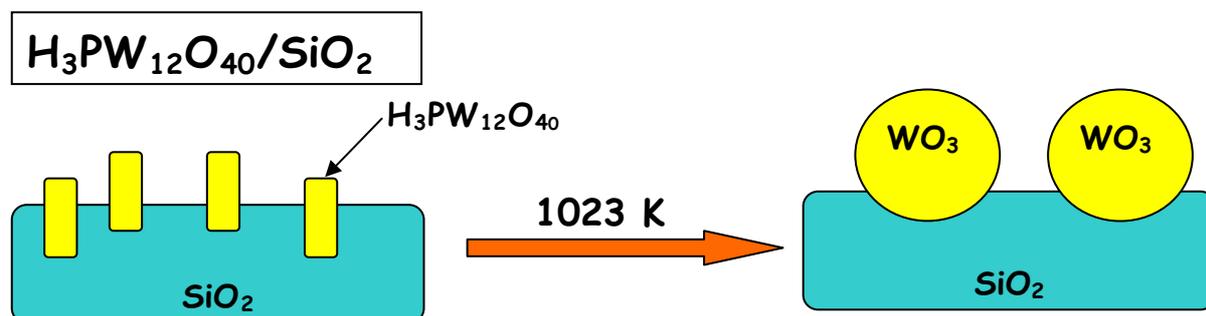


Figure 3-36: Influence de la température sur la stabilité de H3P/SiO₂.

Ainsi par comparaison des spectres de diffraction des rayons X des catalyseurs frais et usagés, ayant subi un traitement thermique à haute température (1023 K), (comme dans le cas d'une ATG-ATD) la phase acide sera révélée par observation de WO₃ par DRX. Si le catalyseur est stable dans le milieu réactionnel, on identifiera cette phase acide. Si une lixiviation a eu lieu, on ne pourra pas voir WO₃, produit de décomposition de cette phase acide perdue dans le milieu réactionnel. Une étude précédente a montré que la quantité d'oxyde de tungstène observée suite à un traitement à haute température augmente proportionnellement avec la concentration initiale de protons de la phase acide [168].

La figure Figure 3-37 compare les spectres de DRX d'un Cs₂HPW₁₂O₄₀ frais avant (a) et après (c) un traitement thermique à 1023 K (ATG-ATD), avec celui d'un Cs₂HPW₁₂O₄₀ usagé après le même traitement thermique (b). Les pics de diffraction correspondants aux oxydes de tungstène, à des angles de 23, 24, 33 et 34 2-thêta très visibles dans le cas de Cs₂HPW₁₂O₄₀ frais après le traitement thermique ATG-ATD (c) sont toujours présents dans le cas du Cs₂HPW₁₂O₄₀ usagé. Cependant leur intensité a légèrement diminué. On peut alors envisager un lessivage partiel de la phase acide. Mais aussi une modification de la cristallisation de WO₃ par de possibles dépôts organiques présents à la surface au catalyseur usagé. Le Cs₂HPW₁₂O₄₀ semble résister au lessivage. Cela dépend certainement de sa composition Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ et de son mode de préparation (lavage), paramètre qu'il faudrait optimiser à cette fin.

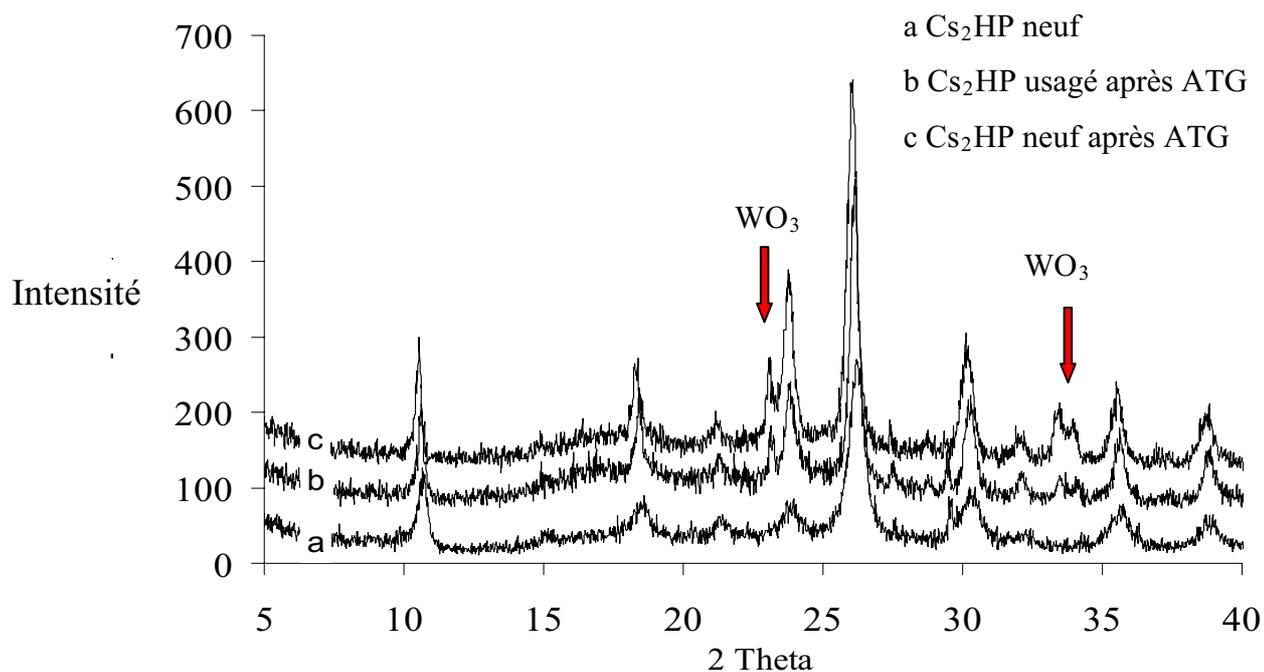


Figure 3-37: Diffraction des rayons X de $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ neuf (a), $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ usagé après ATG (b), $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ neuf après ATG (c).

Ce n'est pas exactement le cas du $\text{H}_3\text{P}/\text{SiO}_2$. Les spectres de DRX du catalyseur frais (en noir) et usagé (gris) après traitement thermique à 1023 K sont complètement différents. Les raies correspondant à WO_3 , qui apparaissent clairement dans le cas du catalyseur frais ont totalement disparu dans le spectre du catalyseur usagé. Ceci est expliqué par un lessivage complet de la phase acide. Le $\text{H}_3\text{P}/\text{SiO}_2$ n'est pas un vrai catalyseur hétérogène dans le cas d'une catalyse en milieu liquide alcoolique.

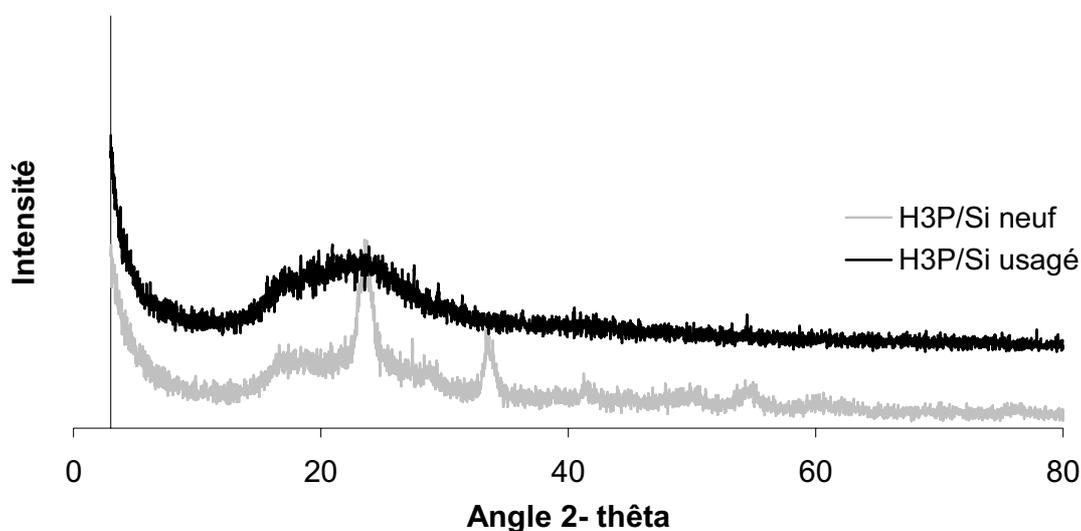


Figure 3-38: DRX de $\text{H}_3\text{P}/\text{SiO}_2$ neuf (gris) et usagé (noir), après ATG à 873 K.

b) *Recyclage des trois catalyseurs les plus actifs : Cs₂HP, H₃P/SiO₂ et ZS*

Dans le but d'effectuer un recyclage, chacun des trois catalyseurs Cs₂HP, H₃P/SiO₂ et ZS, utilisé pendant 5 h pour la réaction de transestérification, est séparé par centrifugation, lavé à l'éthanol absolu et laissé sécher une nuit à l'air ambiant. Puis il est utilisé à nouveau dans la réaction directement et sans prétraitement thermique.

Le graphe de la, Figure 3-39, montre l'activité initiale pour ces trois catalyseurs au cours de la première réaction (cycle 1) puis recyclés (cycle 2). Les tests des cycles 1 et 2 sont réalisés sans prétraitement du catalyseur.

A titre indicatif, nous avons ajouté au graphe les activités des catalyseurs déshydratés pour mettre en évidence la sensibilité respective des catalyseurs à l'eau d'hydratation. Ceci nous permet de dire que Cs₂HP est plus tolérant à l'eau que les deux autres solides acides, H₃P/SiO₂ et ZS.

Après recyclage, l'activité catalytique des trois catalyseurs chute d'une manière significative. Cette chute de réactivité peut provenir d'une désactivation du catalyseur due à un empoisonnement des sites catalytiques ou d'un lessivage de la phase active, raison évidente dans le cas de H₃P/SiO₂.

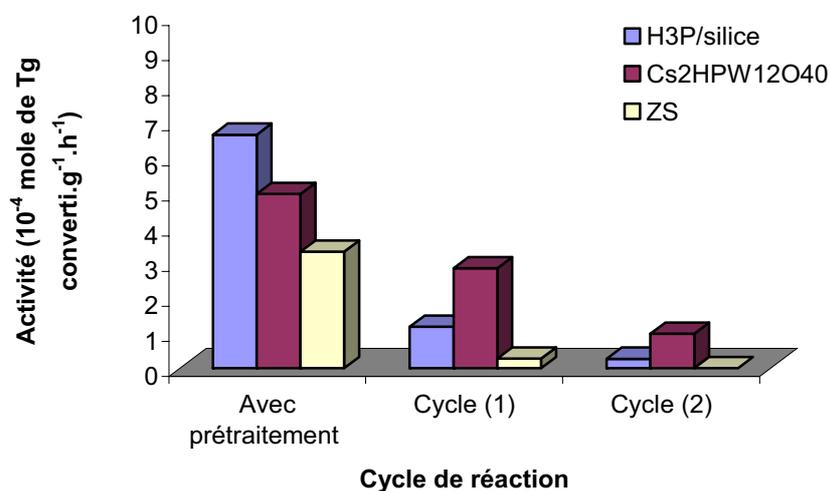


Figure 3-39: Recyclage des catalyseurs: H₃P/Si, Cs₂HPW₁₂O₄₀, et ZS.

En effet, la diffraction des rayons X du catalyseur H₃P/SiO₂ usagé, Figure 3-38, montre que ce solide a subi un lessivage complet de sa phase active ce qui explique sa désactivation dans la réaction. Dans le cas de Cs₂HP dont on vient de démontrer la résistance

relative de sa phase acide active à la lixiviation, Figure 3-37, on soupçonne un empoisonnement des sites catalytiques dû à un dépôt de réactifs ou produits de la réaction. L'ATD-ATG réalisé sous air des catalyseurs neuf et usagé, Figure 3-40, le confirme. Cette analyse montre d'abord une perte de masse accompagnée par deux pics endothermiques vers 373 et 473 K. Cette perte de masse peut être due à l'eau et l'éthanol. Puis deux pics exothermiques intenses sont observés. Le premier se situe vers 573 K et n'est pas accompagné d'une perte de masse significative. Le deuxième se situe vers 723 K accompagné d'une perte de masse importante. Il est possible que le premier pic provienne d'une oxydation douce des produits organiques déposés sur le catalyseur. Par contre, le deuxième est issu de leur oxydation totale en gaz carbonique et eau. Ces courbes ATG-ATD témoignent de la désactivation du catalyseur par encrassement de ses sites catalytiques par les réactifs ou les produits de la réaction.

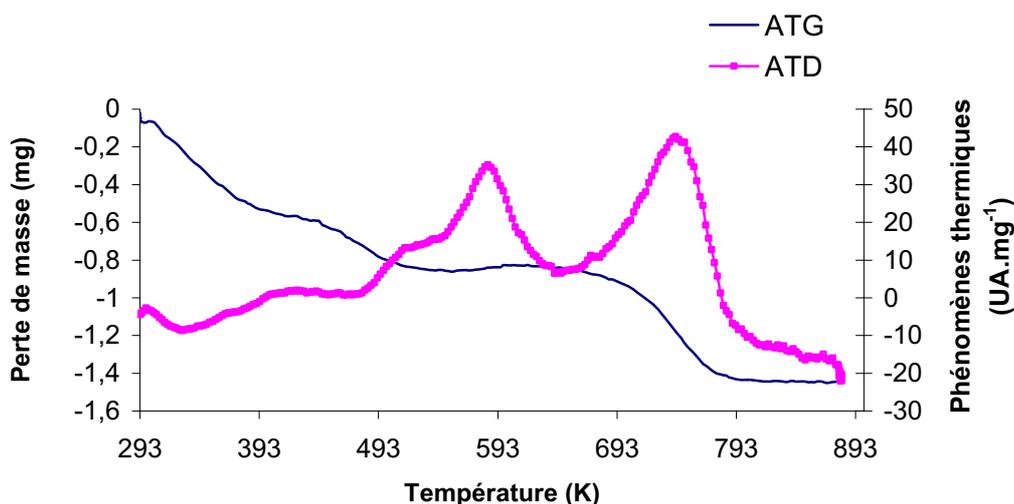


Figure 3-40: ATG-ATD du $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ usagé sous air.

La Figure 3-41 montre ATG-ATD du $\text{H}_3\text{P}/\text{SiO}_2$ usagé. Dans ce cas, nous remarquons la présence de dépôts organiques. Leur nature est différente de ceux présents sur Cs_2HP ; absence de pics de combustion à haute température. Ces résultats sont en accord avec la lixiviation de la phase acide. Les phénomènes observés à plus basse température (pic fin près de 600 K et pic plus large vers 555 K pourraient simplement provenir de la combustion de réactifs et produits adsorbés sur la silice. Dans le cas de ZS usagée, les analyses ATG-ATD ne montrent pas de phénomènes thermiques marqués, de façon surprenante.

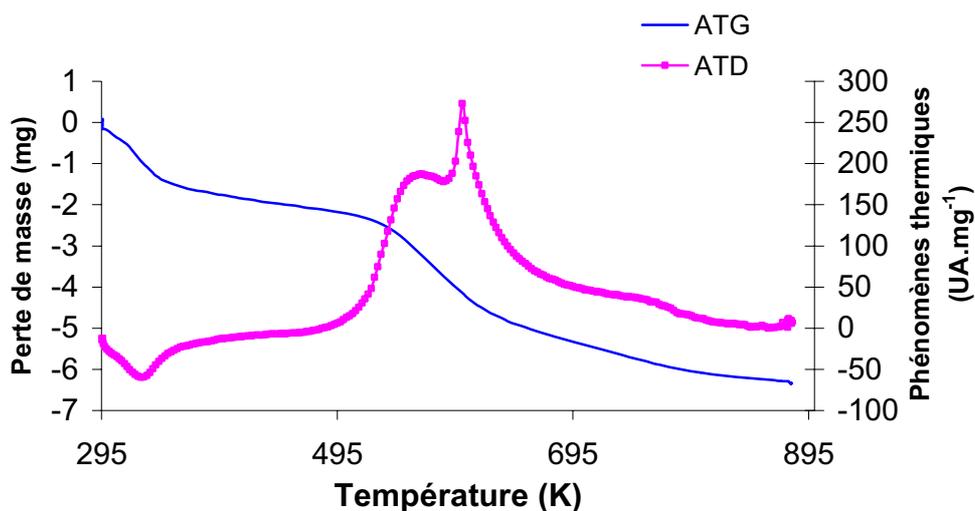


Figure 3-41: ATG-ATD de H₃P/Si usagé.

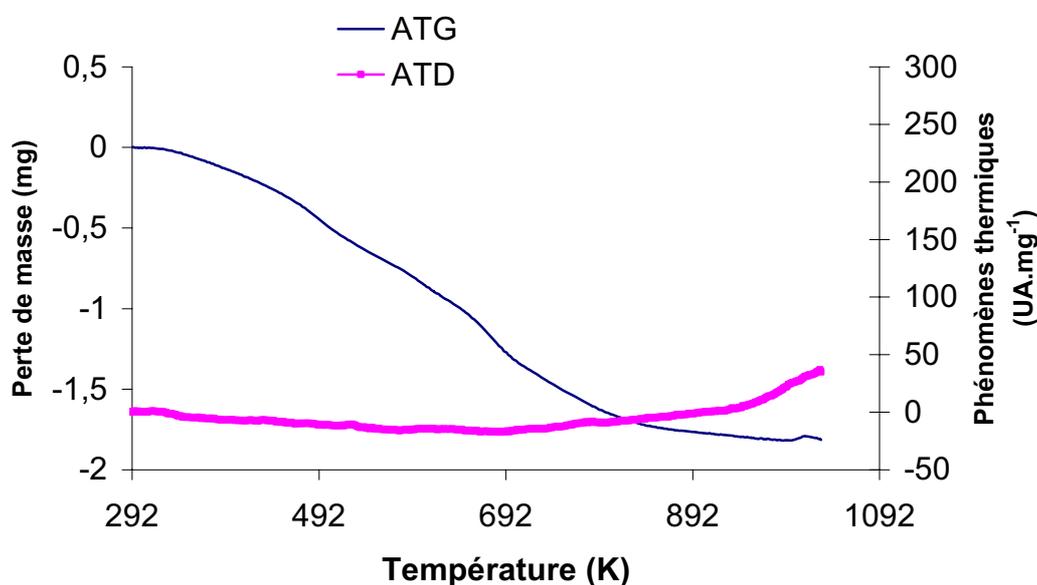


Figure 3-42: ATG-ATD de la ZS usagée.

Nous avons étudié par spectroscopie IR, les catalyseurs usagés (issu de la réaction de transestérification) afin de vérifier leur empoisonnement par les réactifs et produits de la réaction. Mais, tout d'abord, nous avons empoisonné sélectivement la silice pure par de l'huile de colza, du glycérol et des esters éthyliques afin d'identifier les différentes bandes caractéristiques de ces produits par spectroscopie Infrarouge, Figure 3-43. Puis nous avons caractérisé les trois catalyseurs retenus (ZS, Cs₂HP et H₃P/Si) par spectroscopie IR. Dans la Figure 3-43, nous observons les spectres IR de la silice pure, ainsi que la silice imprégnée de l'huile, de glycérol ou d'ester éthylique. Le spectre de la silice pure montre une large bande large due aux vibrations d'élongation des fonctions O-H vers 3000 cm⁻¹. Entre 400 et 1400

cm^{-1} , nous observons les bandes caractéristiques de la silice pure. Cette même empreinte est bien présente sur les spectres de la silice imprégnée par les différents réactifs et produits.

Le spectre de la silice imprégnée au glycérol montre la présence d'une bande intense vers 3400 cm^{-1} correspondant aux ν OH du glycérol. L'intensité de cette bande est remarquable vue la présence de 3 fonctions O-H sur le glycérol. Un doublet est localisé vers 3000 cm^{-1} et sont dues aux vibrations d'élongation ν CH du glycérol.

Les spectres de la silice imprégnée par l'huile ou l'ester sont semblables mais les intensités des bandes des groupements fonctionnelles sont plus importantes dans le cas de l'huile que dans le cas de l'ester. Ainsi une large bande plate due O-H de la silice est présente vers 3400 cm^{-1} . Un quadruplet est présent entre 2800 et 3100 cm^{-1} dû aux étirements des liaisons C-H. Une bande est présente vers 1660 cm^{-1} indiquant la présence d'une fonction C=O. cette bande est plus intense dans le cas de l'huile que dans le cas de l'ester parce que l'huile, qui n'est que le triglycéride possède trois fonctions esters.

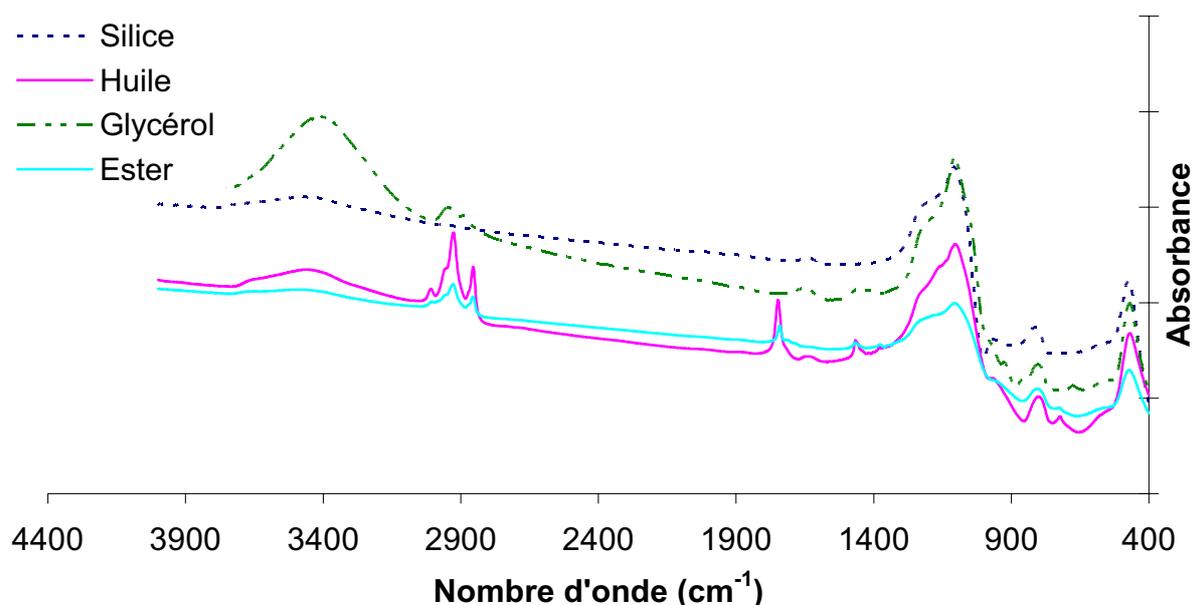


Figure 3-43: Empoisonnement sélectif de la silice par les différents produits et réactifs de la réaction

Nous avons ainsi pu identifier les différentes bandes des produits et réactifs du milieu réactionnel et pouvant s'adsorber sur le catalyseur.

Les catalyseurs neufs et usagés ont été alors caractérisés par spectroscopie infra rouge. Les spectres résultants ont été comparés avec ceux de la silice imprégnée avec différents produits.

Ci-dessous les spectres d'absorption infra rouge des catalyseurs neufs et usagés de ($\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{P}/\text{Si}$ et ZS). Dans chaque figure, nous comparons un catalyseur neuf et usagé avec les spectres de la silice pure et imprégnée par les différents produits.

Ainsi, dans la Figure 3-44, Nous comparons les spectres d'absorption infra rouge du sel de césium neuf et usagé et de la silice pure et imprégnée par les différents produits. Nous remarquons très clairement les bandes de la structure de Keggin entre 400 et 1100 cm^{-1} . les spectres des solides neufs et usagés sont très proches, sans bandes évidentes de produits adsorbés.

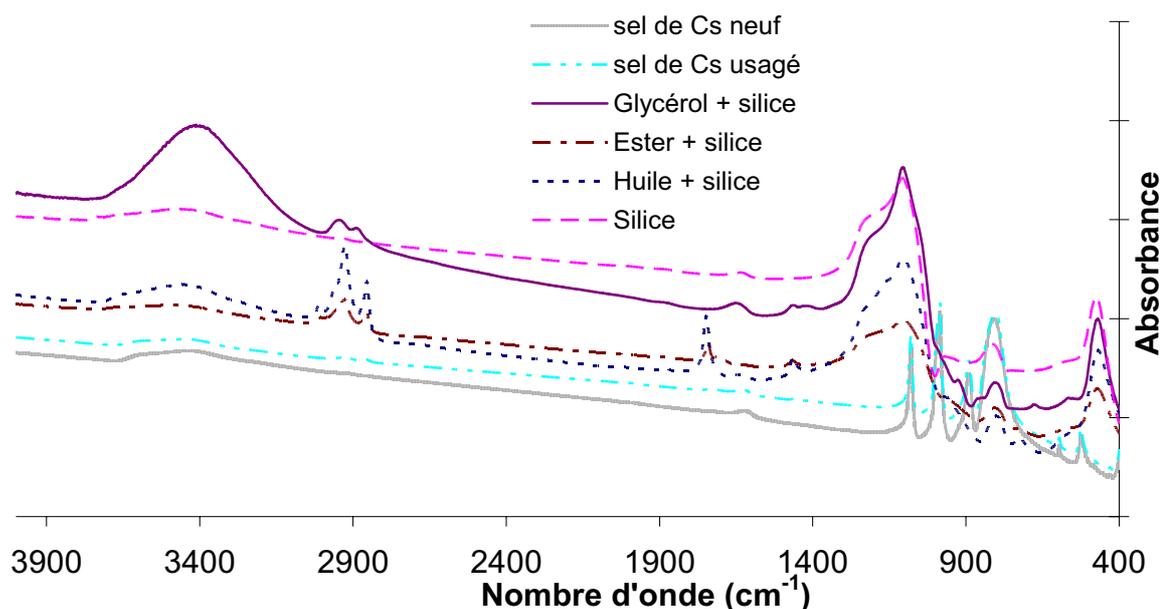


Figure 3-44: Spectres d'absorption infra rouge du sel de césium de l'acide tungstophosphorique neuf et usagé. Comparaison avec la silice pure et imprégnée par du glycérol, ester et l'huile.

Sur le spectre infrarouge de l' H_3P supporté sur de la silice usagé, nous observons très clairement les bandes entre 2800 et 3100 cm^{-1} dues aux ν CH. Une bande est présente vers 1660 cm^{-1} indiquant la présence d'une fonction C=O. Ces bandes sont semblables à celles observées dans le spectre de la silice imprégnée par de l'huile. Il est clair que les molécules de l'huile ont empoisonné les sites catalytiques de ce catalyseur.

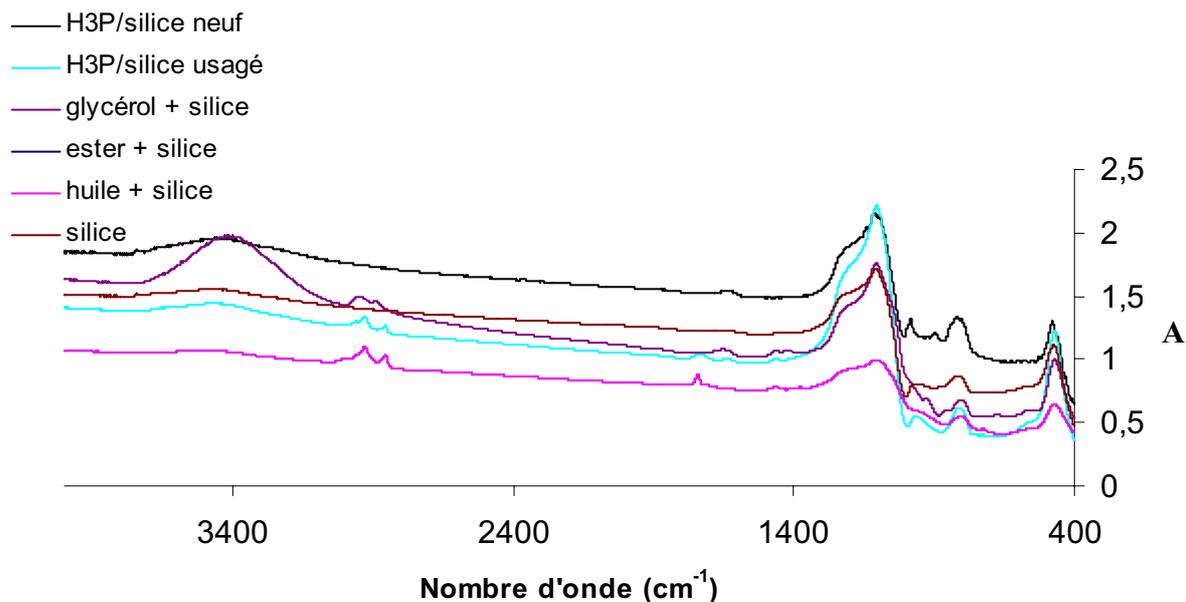


Figure 3-45: Spectres d'absorption infra rouge de l'acide tungstophosphorique supporté sur de la silice neuf et usagé, et silice pure et imprégnée par du glycérol, ester et l'huile.

Par ailleurs, le spectre infrarouge de la zircone sulfatée montre bien la présence des bandes caractéristiques des sulfates entre $1300-900\text{ cm}^{-1}$. Une large bande due aux vibrations ν OH est présente vers 3400 cm^{-1} . Cette bande pourrait provenir des vibrations ν OH de la ZS ou du glycérol adsorbé sur ce catalyseur. Notons que cette bande est plus marquée dans le cas du catalyseur usagé que du catalyseur neuf.

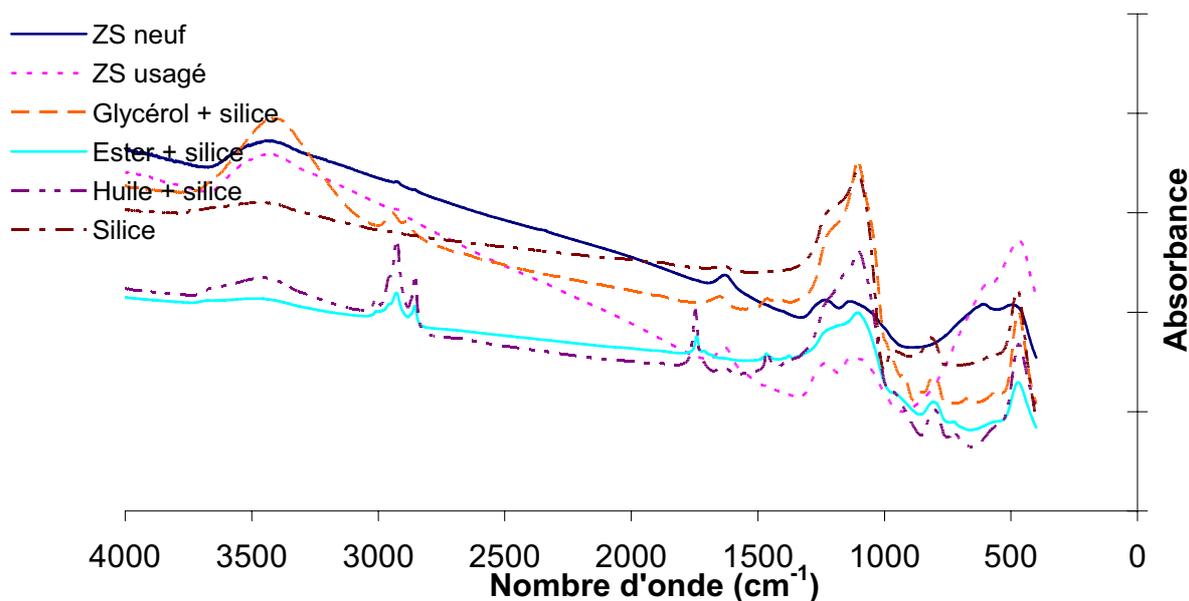


Figure 3-46: Spectres d'absorption infra rouge de la zircone sulfatée neuve et usagée, et silice pure et imprégnée par du glycérol, ester et l'huile.

3.3.4. Conclusion de la transestérification de l'huile de colza par l'éthanol en présence des catalyseurs acides hétérogènes

Dans cette partie, nous avons tout d'abord effectué des études préliminaires en phase homogène afin de fixer les conditions expérimentales de la réaction et pouvoir situer l'activité catalytique de nos catalyseurs. Puis nous avons évalué et comparé l'activité initiale des différents catalyseurs dans la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol. Nous avons remarqué que les catalyseurs à base d'acide 12-tungstophosphoriques sont les catalyseurs les plus actifs pour cette réaction. Nous avons étudié la corrélation entre cette activité et les propriétés acides et texturales. Nous avons remarqué que les catalyseurs les plus actifs étaient ceux qui possèdent des sites de Brønsted forts. Nous avons montré que la texture joue un rôle important dans cette activité catalytique. Ainsi la zéolithe qui est possèdè un nombre élevé de sites de Brønsted forts n'atteint pas le niveau d'activité des catalyseurs à base d'acide 12-tungstophosphorique. Cela est dû à sa texture microporeuse. Le sel de césium de l'acide 12-tungstophosphorique est aussi microporeux mais sa microporosité est interparticulaire et les particules sont revêtues d'une phase acide ($H_3PW_{12}O_{40}$ sur un cœur dense de $Cs_3PW_{12}O_{40}$ (Figure 3-35) ce qui facilite l'accès des molécules et la réaction par la suite.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la stabilité des catalyseurs les plus actifs (ZS, $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ et H_3P/SiO_2) de différentes manières. Nous avons montré que la ZS et le sel de césium sont stables, alors que H_3P/SiO_2 subit un lessivage important.

Dans un dernier temps nous avons étudié la possibilité de recycler les catalyseurs acides les plus actifs (ZS, $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ et H_3P/SiO_2). Nous avons remarqué que la réactivité de ces catalyseurs est sensible au prétraitement et qu'elle chute significativement au cours du deuxième cycle de réaction. Cette chute de réactivité peut provenir d'un empoisonnement des catalyseurs par les réactifs et produits de la réaction comme le montre l'ATG et la spectroscopie infra rouge dans le cas de la ZS. Nous pouvons toujours espérer régénérer la réactivité des catalyseurs par un prétraitement sous air à haute température afin d'oxyder tout produit organique pouvant empoisonner ces sites catalytiques. Dans le cas du sel de césium de l'acide posphotungstique, le traitement oxydant devra rester < 773 K et être suivi d'une hydratation pour restaurer les propriétés acides.

3.4. Conclusions du chapitre III

Dans ce chapitre, une large gamme de catalyseurs solides acides a été préparée et caractérisée par différentes techniques et testée dans la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol. Les caractérisations physicochimiques montrent que nous avons reproduit leur préparation (mode adopté dans notre laboratoire) et qu'ils ne possèdent pas tous la même texture (le sel de l'acide 12-tungstophosphorique et les zéolithes sont essentiellement microporeux, les autres catalyseurs sont mésoporeux). Les caractérisations des propriétés acides montrent qu'ils ne présentent ni la même force acide ni la même nature de sites (certains sont exclusivement formés de sites de Brønsted, d'autres de Lewis, d'autres forment un mélange).

La comparaison et l'évaluation de l'activité initiale des catalyseurs montrent que les solides à base d'acide 12-phosphotungstique et la zircone sulfatée sont les catalyseurs les plus actifs. Leur activité provient de leurs sites acides forts de Brønsted. La texture joue un rôle important aussi sur l'activité catalytique.

Comme Cs₂HP est le plus réactif nous avons étudié sa stabilité par une méthode originale (DRX après ATG). Nous avons remarqué que ce catalyseur est relativement stable et assez résistant à la lixiviation. Cependant sa désactivation, au cours de son recyclage, provient du dépôt des produits organiques du milieu réactionnel sur ses sites catalytiques comme le confirme l'analyse thermogravimétrique et la spectroscopie infrarouge.

En étudiant, l'influence de la température de prétraitement sur ce catalyseur mais aussi sur H₃P et ZS, on a remarqué qu'ils sont tous sensibles à l'eau et qu'il est préférable de désorber le solide avant la réaction. Toutefois, on confirme que Cs₂HP est plus tolérant à l'eau que H₃P/SiO₂ ou ZS. Ce catalyseur est élu parmi les catalyseurs acides et sera étudié dans le chapitre comparaison d'un catalyseur acide et d'un catalyseur basique.

***CHAPITRE IV : ETUDE DE LA REACTION DE
TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE DE COLZA PAR
L'ETHANOL PAR CATALYSE BASIQUE***

4. Chapitre IV : Etude de la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol par catalyse basique

Introduction

D'une façon similaire à ce qui a été fait dans le chapitre précédent, ce chapitre est consacré à l'étude de l'emploi de la catalyse basique hétérogène dans la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol. Le but est d'identifier, dans une gamme de catalyseurs solides basiques, rassemblant des solides connus de l'équipe et des synthèses originales, un catalyseur capable de réaliser cette réaction dans des conditions douces de température et de pression.

Dans ce but, nous avons synthétisé, suivant des protocoles expérimentaux utilisés et développés dans notre laboratoire, les catalyseurs basiques connus suivant : oxyde mixte de magnésium et de lanthane MgLaO (Mg/La=3), une hydrotalcite à base de Zinc (Zn/Al=2) et une autre à base de Magnésium (Mg/Al=3). Nous avons réalisé aussi d'autres synthèses : boehmite calcinée dopée au Cs, oxyde de Lanthane dispersé sur du charbon actif (La/C) ou du graphite et une synthèse originale de zircone dopée au Cs (ZrCs) [169]. L'oxyde de Magnésium MgO et l'oxyde de Lanthane La₂O₃ sont utilisés dans la réaction de transestérification des huiles végétales par l'éthanol comme catalyseurs de référence.

Comme dans la partie acide, nous avons validé la préparation des catalyseurs basiques connus en les caractérisant par les techniques suivantes : analyses thermiques (ATG-DTG), diffraction des rayons X (DRX), analyse élémentaire (AE). Leurs propriétés texturales sont étudiées par adsorption d'azote à 77 K. Dans ce chapitre, nous décrivons dans un deuxième temps les propriétés basiques de ces matériaux par microcalorimétrie d'adsorption de CO₂ à 303 K. Nous avons tenté d'établir une corrélation entre leurs propriétés basiques et texturales et leurs activités initiales.

Enfin, des tests de stabilité ont été réalisés sur les catalyseurs les plus actifs afin d'étudier leur lixiviation dans le milieu réactionnel. Le catalyseur le plus actif et le plus résistant à la lixiviation sera choisi sur la base de cette étude pour être comparé au catalyseur acide le plus actif et le plus résistant déjà sélectionné dans le chapitre III.

4.1. Préparations et caractérisations physico-chimiques des catalyseurs basiques

4.1.1. Hydrotalcites

a) Hydrotalcite à base d'aluminium et de magnésium, $Mg/Al = 3$

Préparation

Cette préparation est réalisée par co-précipitation à pH constant = 9 à température ambiante [170]. Les solutions de sels sont préparées pour avoir un rapport $Mg/Al = 3$. La solution de sels est obtenue en dissolvant 0.375 mol de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ et 0.125 mol de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ dans 500 mL d'eau distillée. La solution basique est obtenue en dissolvant 1 mol de NaOH et 0.25 mol de Na_2CO_3 dans 500 mL d'eau distillée. La précipitation est effectuée dans un ballon de 4 L contenant au départ 500 mL d'eau distillée. Après addition des solutions de précurseurs, la solution finale est laissée sous agitation à 338 K pendant 18 h afin d'augmenter la taille des particules (vieillessement), puis centrifugée et lavée une dizaine de fois à l'eau distillée afin d'éliminer les chlorures. Le filtrat est testé à chaque fois avec une solution d' $AgNO_3$ 1 mol.L⁻¹. Le solide est réparti dans un cristalliseur et mis à l'étuve à 393 K pendant une nuit pour séchage. Il est ensuite broyé dans un mortier, une masse de 30 g est obtenue.

Bien que le test de la solution au nitrate d'Argent soit négatif après dix lavages, il est possible que des chlorures restent fortement liés à l'hydrotalcite. Même après calcination, ces ions chlorures resteront liés, empêchant ainsi la formation des hydroxyles, sites basiques potentiels. C'est pourquoi un échange d'anions est réalisé avec une solution de carbonates. Les carbonates remplaçant ainsi les chlorures s'enlèvent facilement lors de la calcination et peuvent être remplacés par les hydroxyles.

Pour cela, 15 g d'hydrotalcite et 750 mL d'une solution de Na_2CO_3 0.2 M sont mis dans un erlenmeyer de 1 L. Le mélange est agité à l'aide d'un barreau magnétique à 500 rpm pendant 2h puis centrifugé et lavé à l'eau distillée. Le filtrat est testé à la solution d' $AgNO_3$, le test est toujours positif. Cet échange d'anions est répété et le test par $AgNO_3$ est négatif au bout du troisième échange. Le solide est alors étalé dans un cristalliseur et séché à l'étuve pendant une nuit à 393 K. L'hydrotalcite est ensuite calcinée sous air à 723 K pendant 8 h (montée en 10 K.min⁻¹).

Caractérisations

- **ATG-ATD de HDT – MgAl non calcinée**

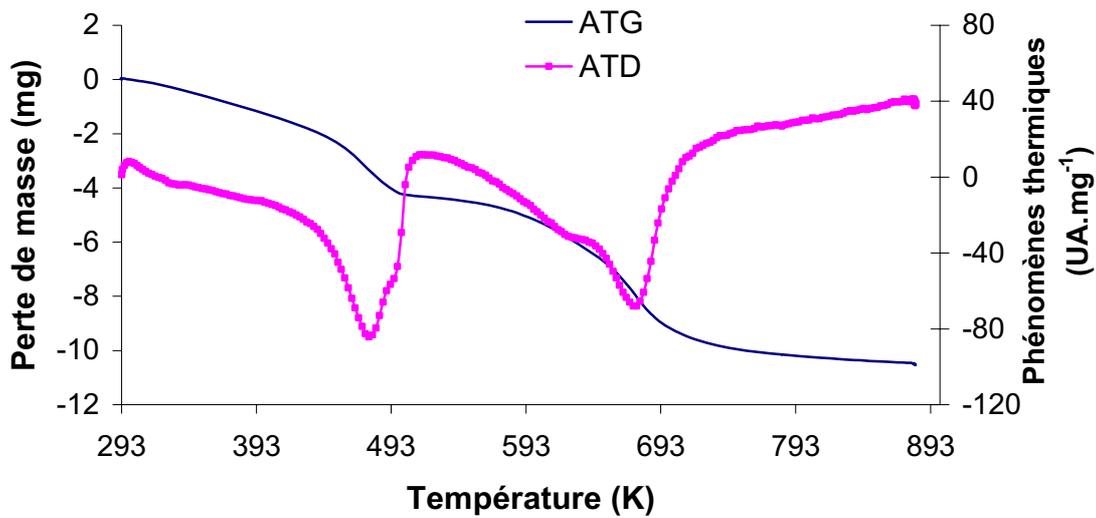


Figure 4-1 : ATG-ATD de l'hydrotalcite Mg/Al =3 non calcinée.

L'ATG-ATD de ce solide avant sa calcination, Figure 4-1, montre deux pertes de masse distinctes : une première perte de masse correspondant à la perte de l'eau de structure centrée à 480 K, et une autre perte importante entre 523 K et 723 K, constituée de deux phénomènes qui se recouvrent :

- le premier vers 623 K correspond à la perte d'eau par déshydroxylation des feuillets
- le deuxième pour $T = 688$ K, correspond à la perte de CO_2 due à la décomposition des carbonates.

L'ATG-ATD est bien conforme aux travaux antérieurs [171].

- **DRX**

Le diagramme de diffraction des rayons X, Figure 4-2, montre la structure de l'hydrotalcite avant calcination du solide. Après la calcination, l'hydrotalcite perd cette structure, qui peut être récupérée par simple réhydratation à condition que la température de calcination n'excède pas 873 K. Après calcination, l'oxyde MgO et le spinelle MgAl_2O_4 sont difficilement détectés.

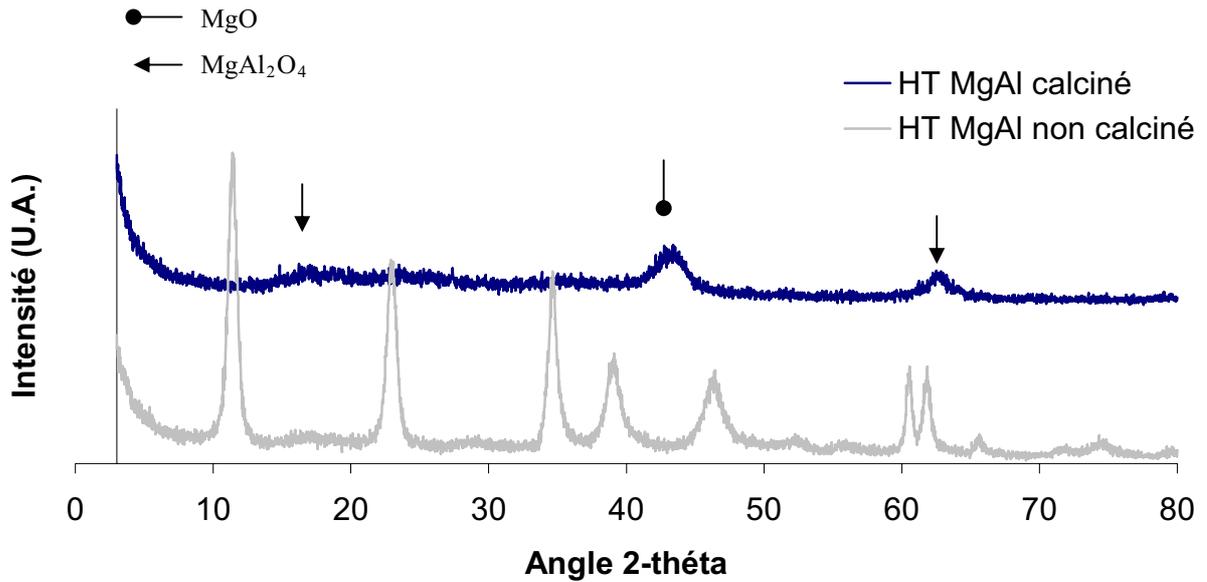


Figure 4-2 : Diffraction des rayons X de MgAl calcinée (noir) à 723 K et non calcinée (gris).

- **Analyse élémentaire**

L'analyse élémentaire montre que le rapport Mg/Al du solide est en fait de 2.5.

Tableau 4-1 : Analyse élémentaire de HDT-MgAl calcinée à 723 K.

Echantillon	Mg (%)	Al (%)
HDT-Mg/Al=3	33.8	14.9

- **Isothermes d'adsorption d'azote**

L'isotherme de physisorption d'azote liquide de MgAl, Figure 4-3, est de type IV. C'est un solide méso-poreux.

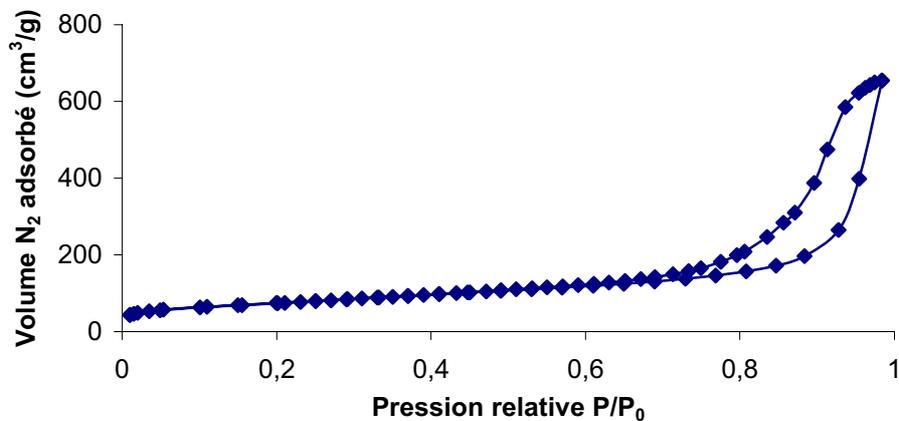


Figure 4-3 : Isotherme de physisorption d'azote à 77 K de l'HT MgAl calcinée à 723 K.

La surface spécifique est de $266 \text{ m}^2/\text{g}$ et le volume poreux est de $1.01 \text{ cm}^3/\text{g}$.

b) Hydrotalcite à base d'aluminium et de zinc, Zn/Al=2

Préparation

Cette hydrotalcite est préparée avec un rapport Zn/Al=2, à pH constant égal à 7. Cette valeur de pH a été choisie car il correspond aux synthèses décrites dans les brevets de l'IFP pour préparer le précurseur de leur catalyseur d'estérification [172]. Les sels choisis sont des nitrates et non pas des chlorures pour éviter l'échange d'anions. La solution de sels est obtenue par dissolution de $0.35 \text{ mol N}_2\text{O}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de $0.175 \text{ mol N}_3\text{O}_9\text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dans 500 mL d'eau distillée, et la solution alcaline est obtenue par dissolution de 1mol NaOH, et 0.25 mol Na_2CO_3 dans 500 mL d'eau distillée.

Dans le ballon, on met 400 mL d'eau distillée, avant ajustement du pH et ajout des solutions de précurseurs et solution basiques à pH = 7. La solution finale est par la suite agitée à 338 K pendant 18 h afin d'augmenter la taille des particules (vieillessement). Comme il n'y a pas de chlorures, il suffit de centrifuger et de laver trois fois à l'eau distillée, les nitrates étant facilement éliminés pendant la calcination. Le solide est étalé dans un cristalliseur et séché à l'étuve pendant une nuit à 393 K. Puis il est broyé dans un mortier avant d'être calciné à 623 K pendant 8 h (montée 1 K/min).

Caractérisations

- **ATG-ATD de HDT-ZnAl non calcinée**

Nous remarquons des pertes successives de masse jusqu'à 503 K, associés à des phénomènes endothermiques marqués et attribués à la perte d'eau de structure. Puis la dernière perte de masse associée à un large pic endothermique centré à une température de 690 K, est attribuée à la perte d'eau par déshydroxylation des feuillets.

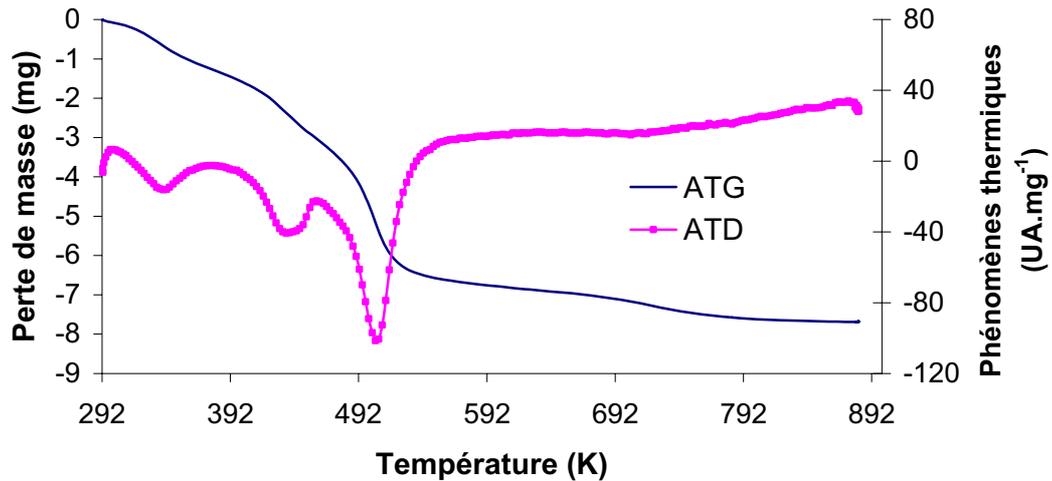


Figure 4-4 : ATG-ATD de l'aluminat de zinc non calcinée.

- **DRX**

Le diagramme de DRX de l'HDT-ZnAl non calcinée, Figure 4-5, montre la structure de l'hydrocalcite. Une température de 623 K n'était suffisante pour la détruire. Nous remarquons la présence des raies de diffraction de ZnO (structure hexagonale), de ZnAl_2O_4 (structure cubique) et quelques raies de diffraction de l'alumine.

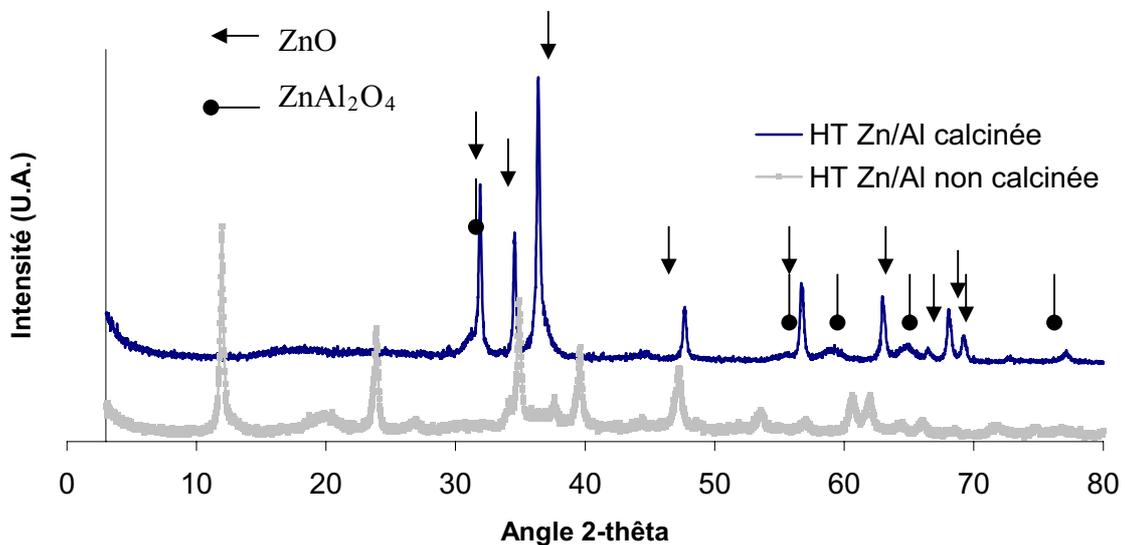


Figure 4-5 : Diffraction des rayons X de l'aluminat de zinc calcinée (en noir) à 623 K et non calcinée (en gris).

- **Analyse élémentaire**

L'analyse élémentaire confirme un rapport Zn/Al de 1.91 qui est proche du rapport théorique souhaité.

Tableau 4-2 : Analyse élémentaire de l'HDT-ZnAl calcinée à 623 K

Echantillon	Zn (%)	Al (%)
HDT-Zn/Al	53.5	11.5

- **Isothermes d'adsorption d'azote**

L'aluminate de zinc est mésoporeux, son isotherme de physisorption de N₂ est de type IV, Figure 4-6. La surface spécifique BET de l'aluminate de zinc est de 73 m²/g, et le volume poreux de 0.30 cm³/g.

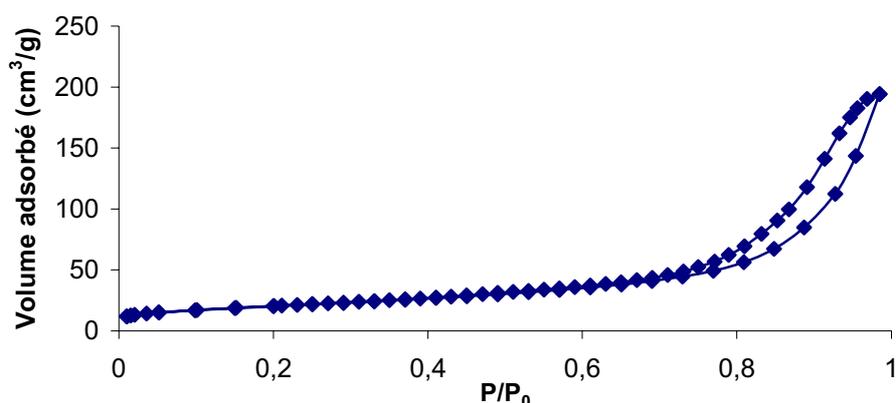


Figure 4-6 : Isothermes de physisorption d'azote de l'aluminate de zinc calcinée à 623 K.

4.1.2. Catalyseurs à base d'oxydes d'Al ou de Zr dopés aux Cs

a) *Boehmite dopée au Césium*

Préparation

Dans cette partie, on préparera des catalyseurs à base de boehmite calcinée à 823 K (qu'on appellera par la suite boehmite 550) dopée par du Cs. Nous avons choisi d'utiliser la boehmite calcinée à 823 K, car elle s'était révélée plus efficace pour produire une base solide que la boehmite non calcinée (travaux antérieurs réalisés dans l'équipe). Les courbes ATG-ATD de la boehmite non calcinée, Figure 4-7, montrent une première perte de masse due à une perte d'eau de physisorption. Un deuxième phénomène endothermique important apparaît entre 673 K et 773 K, dû à la perte d'eau de déshydroxylation. A l'issue de la calcination de la boehmite à 823 K, nous obtenons de l'alumine γ , Figure 4-8.

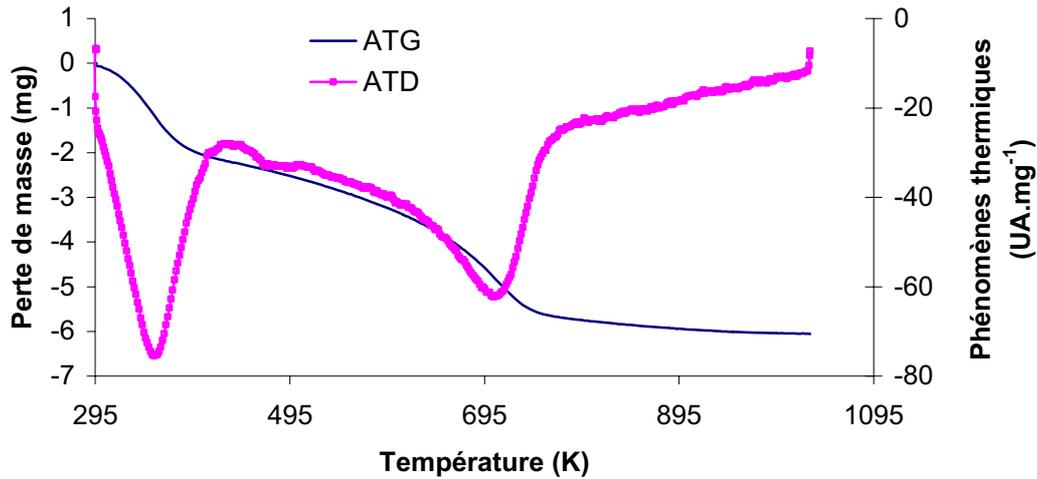


Figure 4-7: ATG-ATD de la boehmite non calcinée.

La boehmite dopée au Césium est préparée par imprégnation à humidité naissante de la boehmite préalablement calcinée à 823 K. L'alcalin est introduit à hauteur de 0.174 mol pour 100 g de boehmite 550 sèche, en utilisant comme sel précurseur, Cs_2CO_3 . Après imprégnation, la préparation est laissée au repos à l'air pendant 5 h puis séchée à 383 K pendant 24 h. La température de calcination du solide est de 823 K pendant 2 h (montée en deux heures) sous un débit d'air de 2 L/h.

Caractérisations

- **DRX**

Le diagramme de diffraction des rayons X du catalyseur calciné montre une structure peu cristallisée, mais contenant quand même les raies de l'alumine γ (en noir). Dans le cas de la boehmite non calcinée, le diagramme de DRX est celui de la Boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$ (en gris).

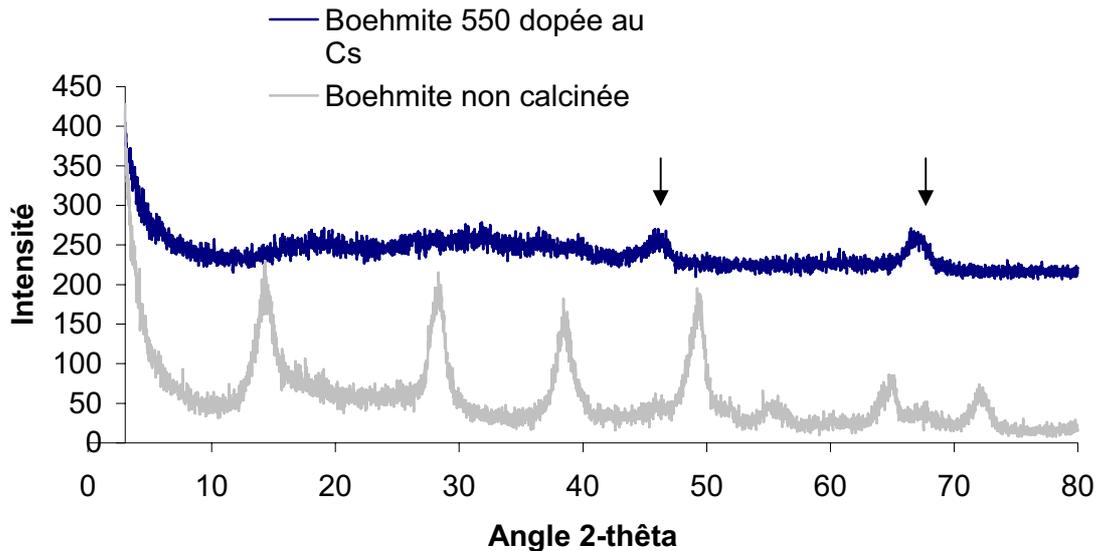


Figure 4-8: Diffraction des rayons X de la boehmite non calcinée et de la boehmite 550 dopée au Cs puis calcinée à 823 K.

- **Analyse élémentaire**

La teneur en Césium est de 16 % en poids.

- **Isothermes d'adsorption d'azote**

Les isothermes d'adsorption d'azote de la boehmite calcinée et celle calcinée puis dopée au Cs sont représentées sur la Figure 4-9. Elles montrent que ce sont des matériaux mésoporeux et que la porosité est affectée par le dopage au Cs : la surface BET et le volume poreux diminuent avec le dopage au césium : les raisons peuvent être multiples : attaque de l'alumine (amphotère) par la solution alcaline, frittage du support ou même bouchage de pores par clusters Cs_2O .

Tableau 4-3: Surface BET et volume poreux de la boehmite dopée au Cs.

Matériau	S_{BET} (m^2/g)	Volume Poreux (cm^3/g)
Boehmite 550	188	0.54
Boehmite 550 dopée au Cs	119	0.36

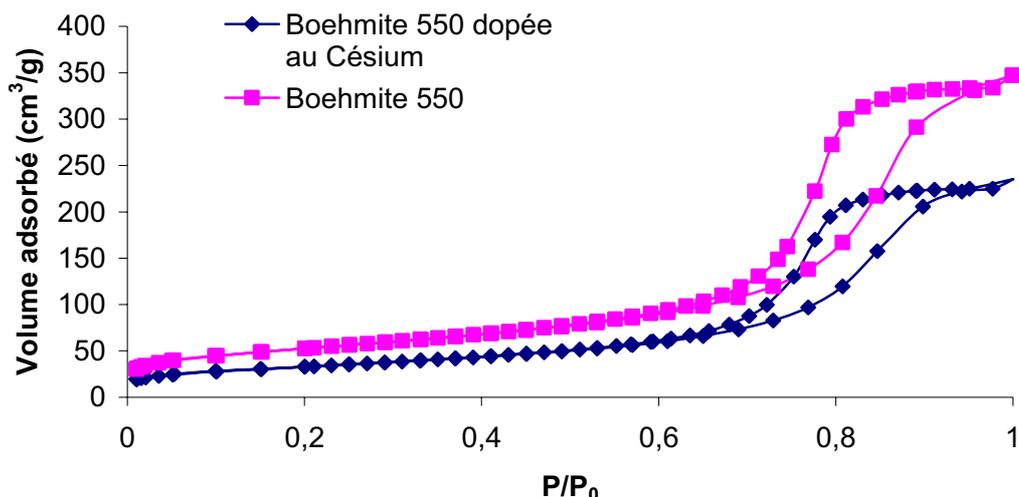


Figure 4-9: Isothermes de physisorption d'azote liquide à 77 K de la boehmite 550 et la boehmite dopée au Cs calcinées à 823 K.

b) Hydroxyde de zirconium échangé par des ions Césium [169]

Préparation

Dans cette partie, on décrit la préparation d'une zircone dopée au césium. Ce catalyseur est en fait l'équivalent en catalyse basique, des zircons sulfatée et tungstée en catalyse acide. En effet, on a utilisé le même protocole que celui de la zircone échangée avec des espèces sulfates ou tungstates. Mais cette fois, il s'agit d'un échange, en milieu basique (pH = 12), de l'hydroxyde de zirconium par les ions Cs⁺. Le nombre de cations (mol) introduit dans la solution d'échange est équivalent au nombre de groupements hydroxyles présents dans Zr(OH)_x, valeur déduite de l'analyse thermogravimétrique, Figure 3-1.

Le protocole expérimental de préparation de la zircone dopée au césium est le suivant : on mélange 80 mL d'eau avec 4.97 g de Cs₂CO₃ jusqu'à dissolution complète. Puis on rajoute 5 g d'hydroxyde sec. Le mélange est agité pendant 15 min. Après filtration, le solide échangé est séché à l'étuve à 383 K pendant 24 h. Le solide séché a été calciné à 823 K ou 923 K pendant 2 h (montée en deux heures) sous flux d'air à 2 L/h.

Caractérisations

- **ATG-ATD de la zircone dopée au Césium non calcinée**

Comme dans le cas de l'hydroxyde de zirconium, l'ATD-ATG de la zircone dopée au césium, Figure 4-10, montre deux pics endothermiques à basse température, le premier centré à 350 K attribué à la perte d'eau de physisorption, et le second vers 480 K attribué à la perte

d'eau de la déshydroxylation de l'hydroxyde. Un troisième pic, exothermique, est présent vers 885 K. Il est attribué à la cristallisation de ZrO_2 dans la phase tétragonale. On remarque que ce pic est aussi décalé vers les hautes températures, par comparaison aux phénomènes thermiques enregistrés sur ZrO_2 non dopé. Ce phénomène, déjà observé dans le cas de zircone sulfatée ou tungstée est associé à la stabilisation de la phase tétragonale de cette zircone par la présence du cation césium.

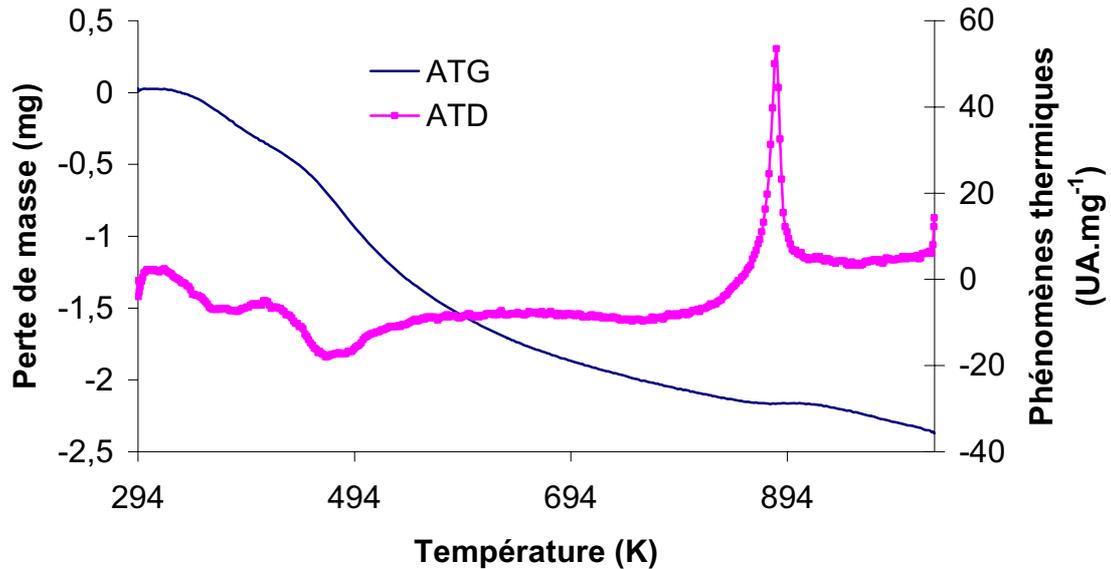


Figure 4-10: ATG-ATD de la zircone dopée au Cs non calcinée.

- **DRX**

Les diagrammes de diffractions des rayons X de la zircone dopée au césium calcinée à 823 K et 923 K sont représentées ci-dessous, Figure 4-11. Après calcination à 923 K, le matériau présente la structure tétragonale bien cristallisée. Nous distinguons déjà cette structure après calcination à 823 K, malgré la faible cristallinité du matériau.

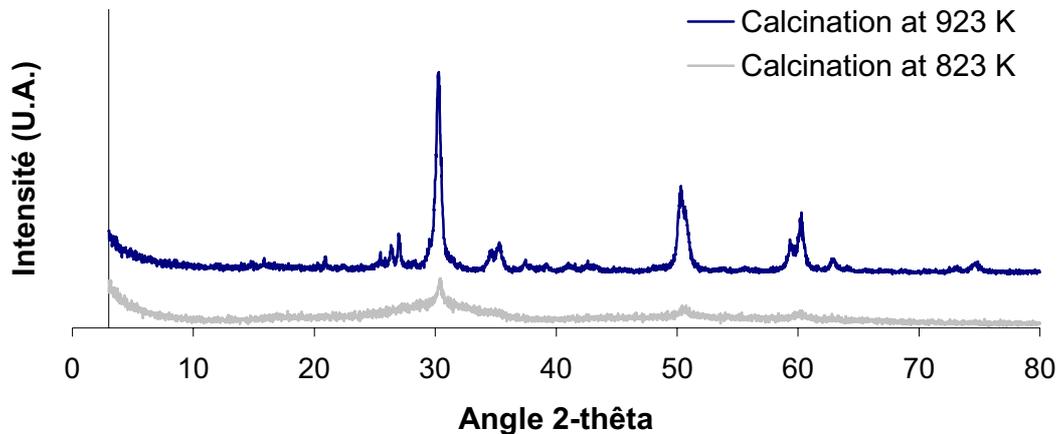


Figure 4-11: Diffraction des rayons X de la zircone dopée au Cs et calcinée à 823 K (en gris) et 923 K (en noir).

- **Analyse élémentaire**

L'analyse élémentaire de ZrCs montre que la température de calcination influence légèrement la fixation du Césium.

Tableau 4-4: Analyse élémentaire du Césium du catalyseur ZrCs : influence de la température de calcination.

Catalyseur	ZrCs 550 non lavé	ZrCs 650 non lavé
Teneur en Cs (%)	18.9	17.6

- **Isothermes d'adsorption d'azote**

L'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K, Figure 4-12, montre que la zircone dopée au Cs est un solide mésoporeux, avec une hystérésis de type IV. La surface BET de ce catalyseur calciné à 823 K est de 71 m²/g et son volume poreux est de 0,076 cm³/g. Par contre, le catalyseur calciné à 923 K possède une surface BET de 19 m²/g et un volume poreux 0,062 m³/g. La position de l'hystérésis, à plus haute pression relative témoigne de présence de mésopores plus larges après calcination à 923 K.

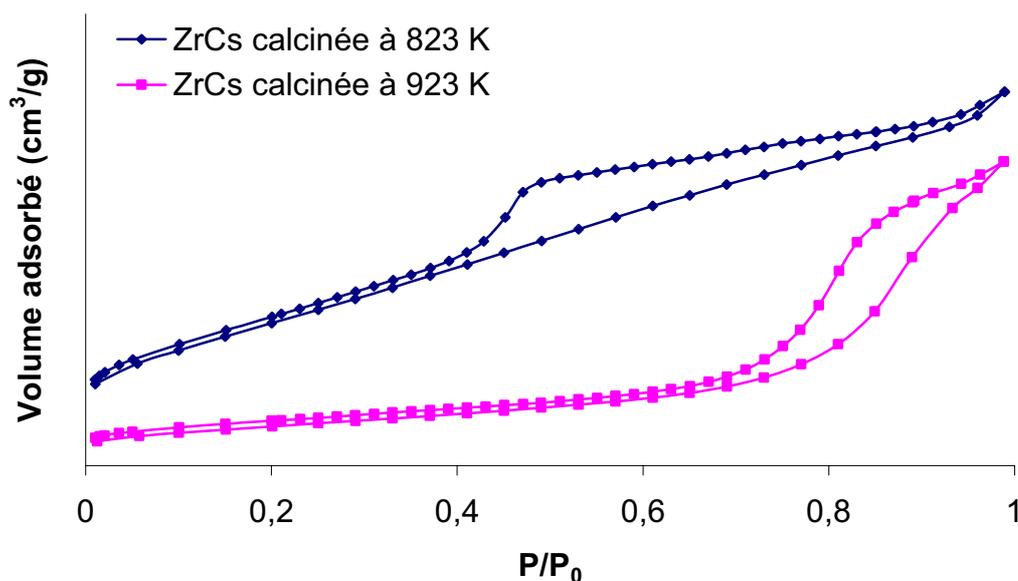


Figure 4-12: Isotherme de la zircone dopée au Cs et calcinée à 823 et 923 K.

- XPS

Les analyses XPS effectuées sur ZrO_2 et ZrCs calcinés ont montré une influence de la présence du Cs. La Figure 4-13 présente les pics C_{1s} pour ZrO_2 et ZrCs. Dans les deux cas, le pic C_{1s} peut être décomposé en trois composantes. Les deux pics majoritaires, observés à 284.6eV et 288.8eV sur ZrO_2 , sont respectivement attribués aux dépôts de carbone aliphatiques et aux espèces carbonates respectivement. La composante à 286.0eV est attribuée à des composés organiques oxygénés adsorbés. Le pourcentage atomique des espèces carbonates a fortement augmenté (de 13 à 30 %) suite au dopage au Cs. Ceci est en accord avec l'augmentation de la basicité de la zircone dopée au Cs. Le solide analysé est issu de deux lavages de 5 h à l'éthanol chaud (reflux), appliqués pour éliminer les espèces césium les moins fortement liées.

Les énergies de liaison O_{1s} , mesurée à 530 eV sur ZrO_2 , sont déplacées à 529,1 eV après l'échange au Cs. Ce déplacement est révélateur de l'enrichissement en électrons des atomes d'oxygène qui sont les centres basiques. De même, l'énergie de liaison de Zr $3d_{5/2}$ est également influencée par les cations Cs: une valeur de 182,0 eV est mesurée sur ZrO_2 et 181,1 eV sur ZrCs montrant aussi l'enrichissement électronique des atomes Zr après l'échange au Cs.

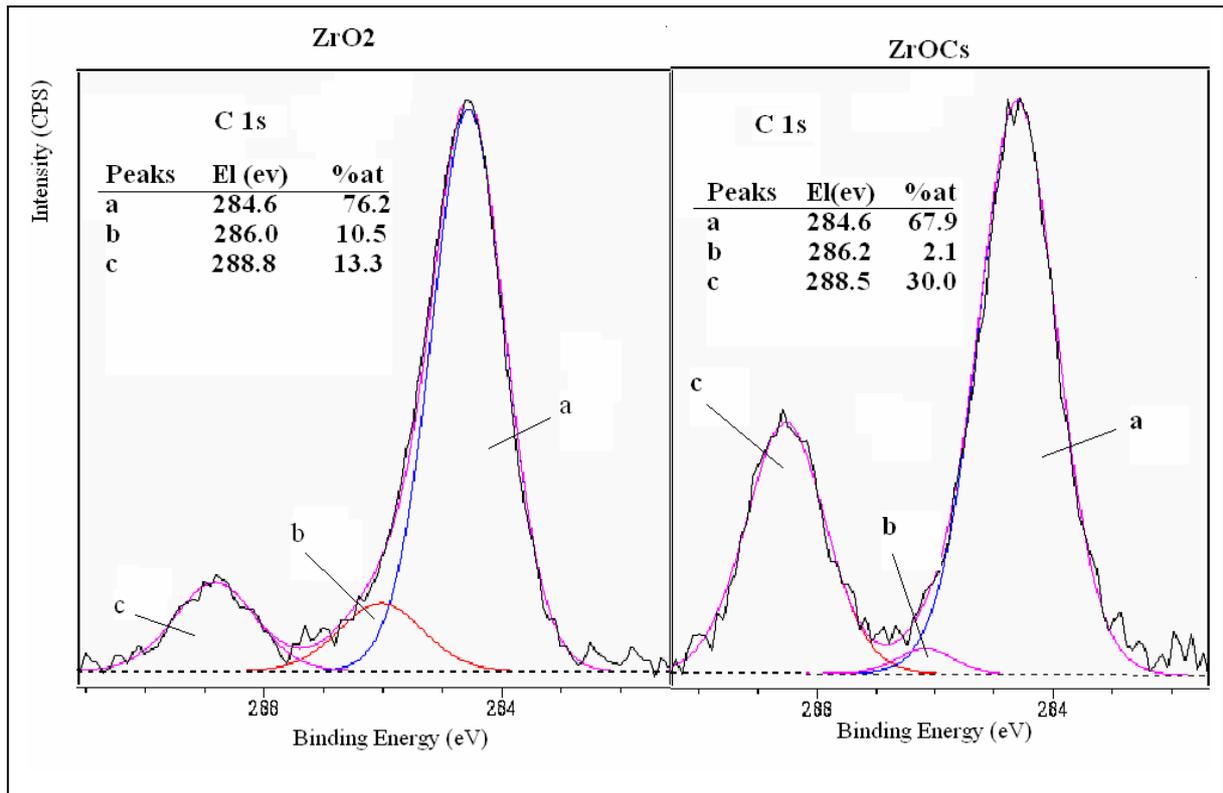


Figure 4-13: XPS de la ZrO_2 et de la $ZrCs$.

4.1.3. Catalyseurs à base de Mg et/ou de La

a) Oxyde mixte $MgLaO$ ($Mg/La = 3$)

Préparation

Ce catalyseur est préparé par co-précipitation des hydroxydes de magnésium et de lanthane à pH contrôlé (10) par une solution de base (KOH et K_2CO_3). Le montage utilisé pour préparer l'hydroxyde de zirconium est aussi utilisé ici ; 500 mL d'eau distillée sont mis dans le ballon de 4 L.

Les quantités de sels précurseurs sont ajustés pour avoir un rapport de $Mg/La = 3$.

Ainsi la solution de sels contient :

- $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: 0.386 mol
- $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$: 0.129 mol
- 520 mL d'eau distillée.

La solution de base est la suivante :

- KOH : 1,05 mol
- K_2CO_3 : 0.262 mol
- 520 mL d'eau distillée.

L'addition des sels se fait à température ambiante à un débit constant de 230 mL/h. Le pH est maintenu à 10 par l'ajout contrôlé de la solution basique. Le mélange réactionnel est agité à 500 rpm. En fin de précipitation, on procède au vieillissement de la solution finale à 328 K pendant 16 h afin d'augmenter la taille des particules (loi d'Ostwald) et d'éviter la perte des petites particules. Le solide est ensuite centrifugé et lavé 5 fois à l'eau distillée afin d'éliminer les cations alcalins qui pourraient influencer d'une façon non contrôlée la basicité du solide, séché à l'étuve à 393 K pendant une nuit. Le solide est calciné sous air à 923 K pendant 2 h (montée à la vitesse de 1 K/min), sous un débit d'air de 4 L/h.

Caractérisations

- **ATG-ATD de MgLaO non calciné, Figure 4-14**

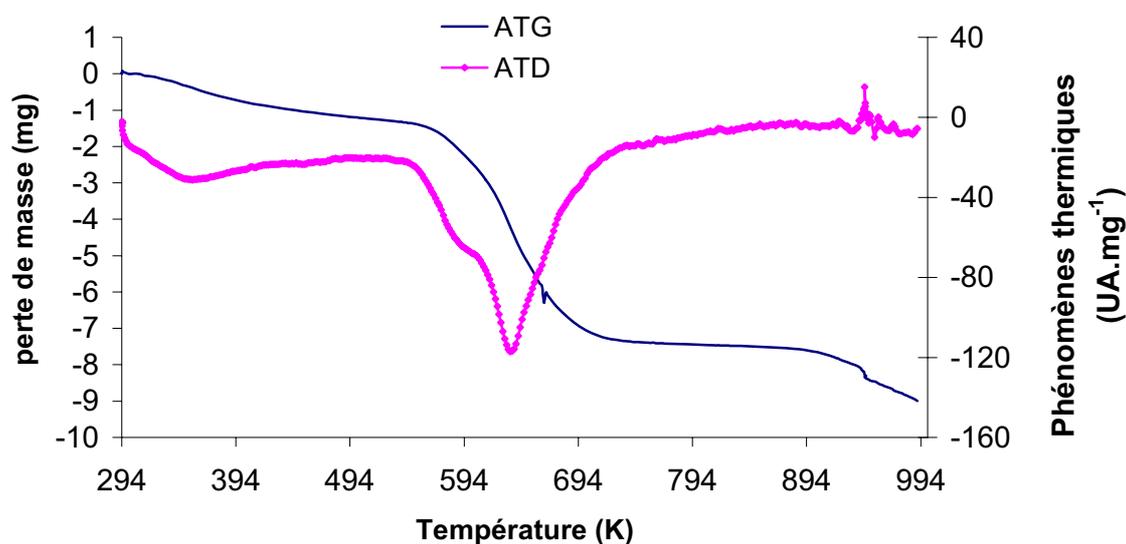


Figure 4-14 : ATG-ATD de l'hydroxyde mixte MgLa séché et non calciné.

Le solide perd tout d'abord l'eau de physisorption avant 394 K. La perte de masse importante centrée à 650 K et allant jusqu'à 700 K correspond à la perte des espèces carbonates. Une faible perte de masse présente vers 940 K peut correspondre à des carbonates fortement liés.

- **DRX**

La Figure 4-15 montre le diagramme de rayons X de l'oxyde mixte MgLaO obtenu après calcination à 923 K. Il contient les raies de diffraction de Mg₃La, La₂O₃ et MgO.

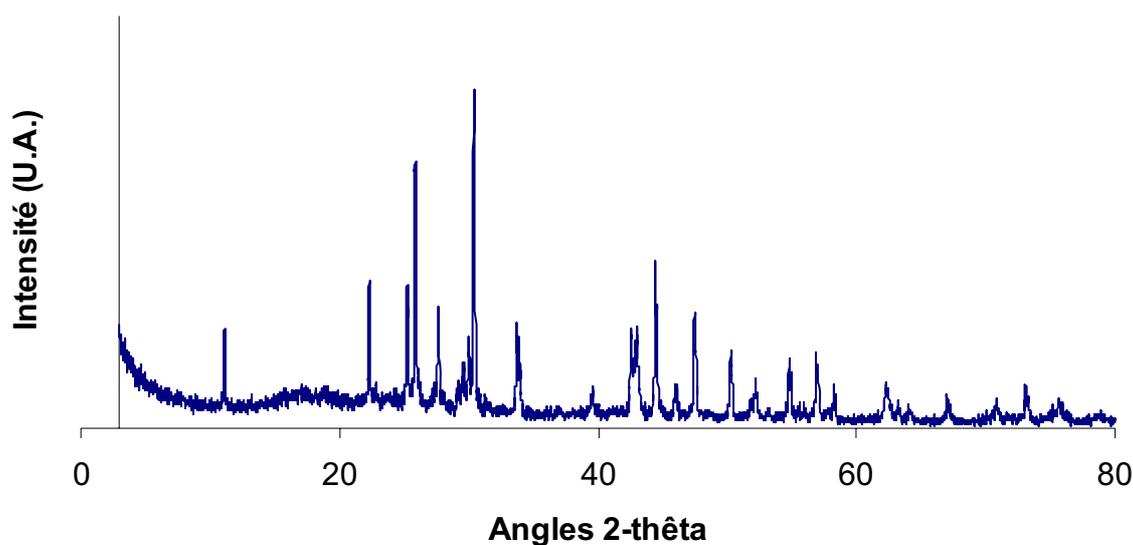


Figure 4-15 : Diffraction des rayons X de l'oxyde mixte MgLaO (Mg/La=3) calciné à 923 K.

- **Analyse élémentaire**

Le tableau ci-dessous présente l'analyse élémentaire de MgLaO. On trouve un rapport expérimental de Mg/La = 2.9, correspondant bien au rapport souhaité de 3. Notons la présence de potassium en quantité importante (3.7%) même après les lavages successifs à l'eau suivis de centrifugations.

Tableau 4-5 : Analyse élémentaire du Mg, La, K, C et N de MgLaO calciné à 923 K.

Mg (%)	La (%)	K (%)	C (%)	N (%)
20.67	40.7	3.7	2.1	0.91

- **Isothermes d'adsorption d'azote**

D'après l'isotherme de physisorption d'azote, Figure 4-16, on remarque que MgLaO est mésoporeux, (Isotherme de type IV). La position de l'hystérésis aux pressions relatives élevées vers 0.9 témoigne de la présence de larges mésopores. Ce solide possède une surface spécifique BET de 14 m²/g et un volume poreux de 0,06 cm³/g.

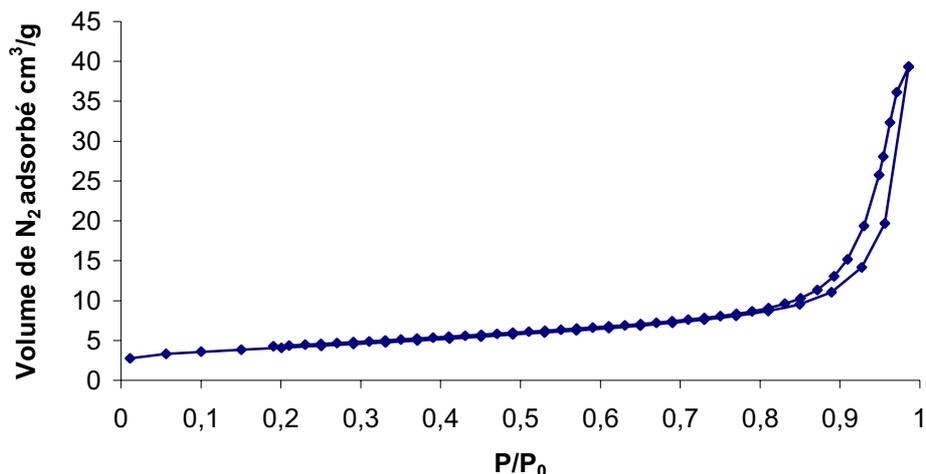


Figure 4-16 : Isotherme de physisorption d'azote à 77 K sur MgLaO calciné à 923 K.

b) Oxydes simples à base de Mg et/ou La

i) L'oxyde de Lanthane sur charbon, La/C

Préparation

L'idée de la préparation de ce catalyseur provient de l'oxyde mixte MgLaO qui semble correspondre en fait à du Lanthane dispersé sur MgO. Nous avons tenté de supporter l'oxyde de Lanthane sur du charbon actif au lieu de MgO. L'oxyde mixte est connu pour sa basicité élevée mais possède une très faible surface. La dispersion de cet oxyde sur du carbone de grande surface pourrait augmenter le nombre de sites basiques superficiels. Le charbon actif est choisi comme support car il est neutre, et il possède une grande surface spécifique (1300-1400 m²/g), et son hydrophobicité pourrait être bénéfique.

La teneur de l'oxyde de Lanthane par rapport au charbon actif est choisie similaire à celle de l'oxyde mixte MgLaO, c'est-à-dire 40% du poids du catalyseur final. Cette préparation est réalisée par co-précipitation à pH constant (9) de l'hydroxyde de Lanthane en présence de charbon actif en suspension [171]. La précipitation de La(OH)₃ se fait dans une suspension aqueuse du charbon actif à partir d'une solution de nitrate de Lanthane et d'hydroxyde d'ammonium. Le choix de l'hydroxyde d'ammonium supprime tout effet possible non contrôlé des ions alcalins qui proviendrait d'une précipitation par KOH ou NaOH. Par ailleurs, il n'est plus nécessaire de laver le solide après la synthèse.

Les solutions de sels consistent en 50 g de La(NO₃)₃.xH₂O dans 100mL d'eau distillée, la solution de base étant obtenue en mélangeant 30 mL de NH₄OH 28 % à 90 mL d'eau distillée. Dans le ballon de 4 L, on place 500 mL d'eau distillée et 28.36 g de charbon actif. A la fin de la précipitation, le solide noir préparé est filtré sur Büchner et le catalyseur

est étalé dans un cristalliseur et séché à l'étuve à 383 K pendant 24 h. Le catalyseur est traité à 823 K pendant 2 h (montée en 2 h) sous un débit d'azote de 4 L/h. Afin d'étudier l'influence de la taille des pores, un autre support charbon est aussi utilisé. Il s'agit du graphite fourni par Lonza. Sa désignation est HSAG, sa surface spécifique BET est de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ et sa granulométrie $<50 \mu\text{m}$.

Caractérisations

- **ATG-ATD de La/charbon actif non calciné**

L'échantillon est balayé sous N_2 pendant nuit pour éviter l'oxydation du charbon actif pendant l'augmentation de température à cause des traces résiduelles d'oxygène. Le diagramme ATD-ATG de l'hydroxyde de Lanthane supporté sur du charbon actif, Figure 4-17, montre un pic exothermique très fin vers 473 K, sans variation importante de masse. Ce pic, à relativement basse température, n'est vraisemblablement pas lié à une cristallisation de La_2O_3 . Il pourrait être associé à la transformation de groupements oxygénés présents à la surface du charbon.

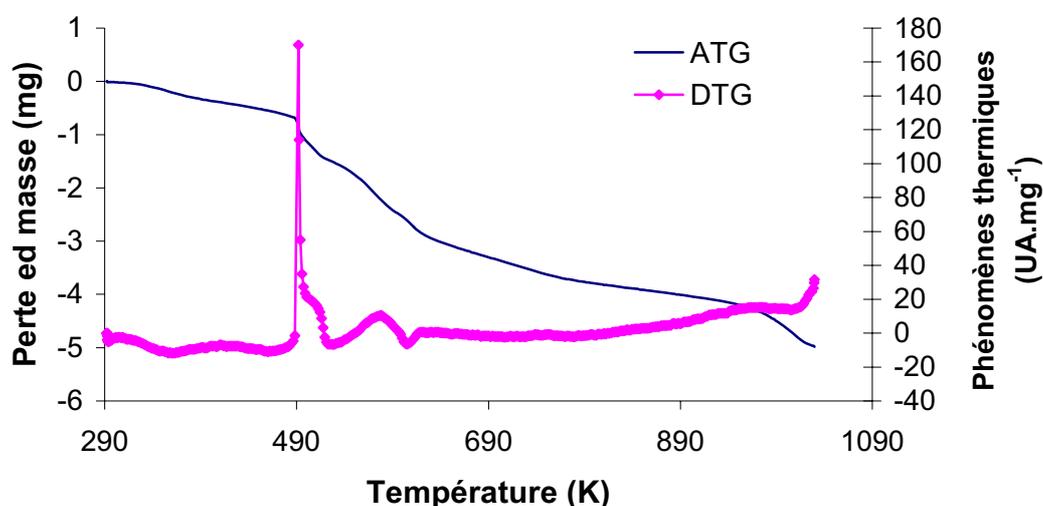


Figure 4-17: ATG-ATD de l'hydroxyde de Lanthane supporté sur du charbon actif non calciné.

- **Isotherme**

L'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K de ce catalyseur, Figure 4-18, est celle d'un solide microporeux avec une grande surface spécifique, $708 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume poreux de $0,47 \text{ cm}^3/\text{g}$.

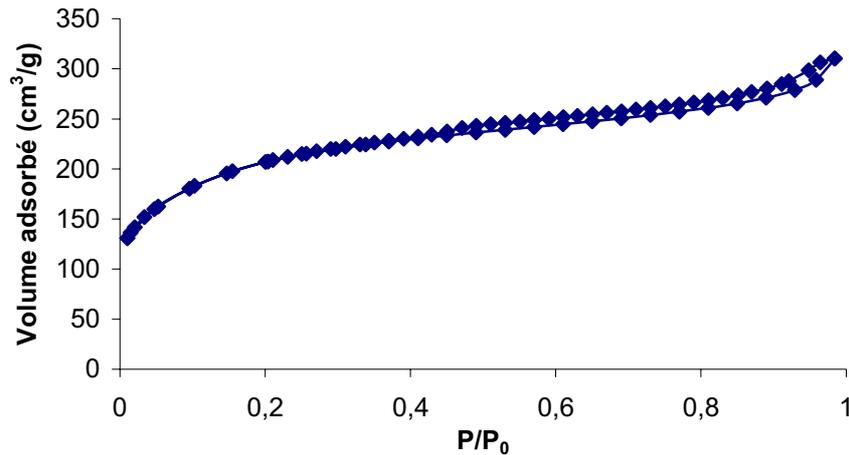


Figure 4-18: Isotherme de physisorption d'azote à 77 K effectuée sur de l'oxyde de Lanthane supporté sur du charbon actif calciné à 823 K.

ii) L'oxyde de Lanthane

Ce catalyseur est utilisé comme catalyseur de référence dans le but d'identifier l'espèce active dans MgLaO.

Préparation

La préparation de cet oxyde a été décrite dans la thèse de Joseph Lopez [171]. Le protocole expérimental est identique à celui utilisé pour la préparation de La/C mais la précipitation de l'hydroxyde de Lanthane se fait sans la présence de charbon.

Caractérisations

- **ATG-ATD de l'oxyde de Lanthane non calciné**

La perte de masse continue entre 373 et 523 K peut être attribuée à de l'eau physisorbée. La perte de masse entre 560 et 690 K, associée à un pic endothermique important, est due à la perte d'une partie des hydroxydes lors de la formation d'oxy-hydroxyde de $\text{LaO}(\text{OH})_x$ selon deux processus endothermiques successifs centrés à 763 et 820 K. Les pertes de masse à plus haute température sont attribuées à la décarbonatation du solide. Cette analyse laisse supposer qu'il sera nécessaire d'activer le solide à une température élevée, supérieure à 873 K, afin de libérer les sites des plus basiques des espèces carbonates.

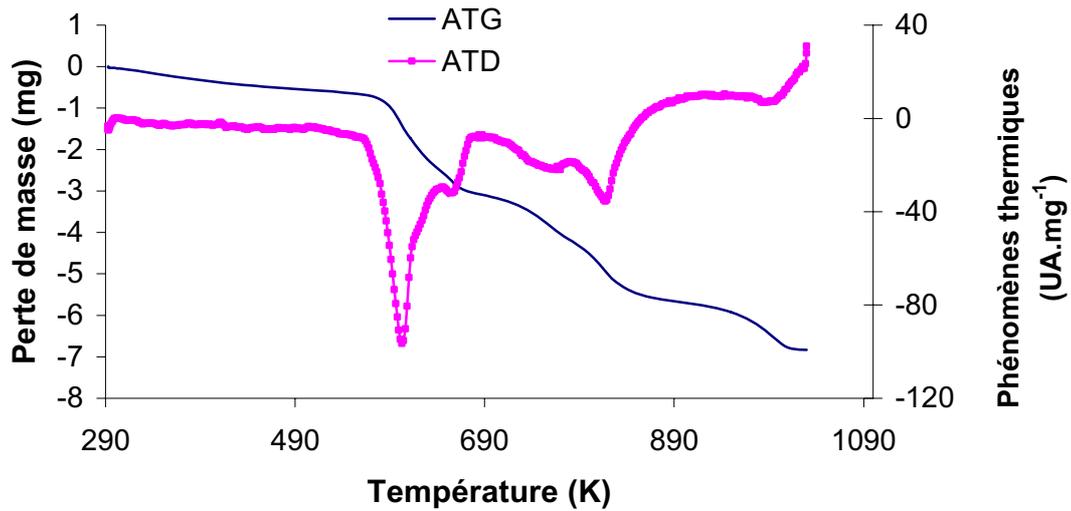


Figure 4-19: ATG-ATD de l'oxyde de lanthane non calciné.

- **DRX**

Après calcination sous air à 923 K pendant deux heures (montée en deux heures), le diffractogramme obtenu est présenté sur la Figure 4-20.

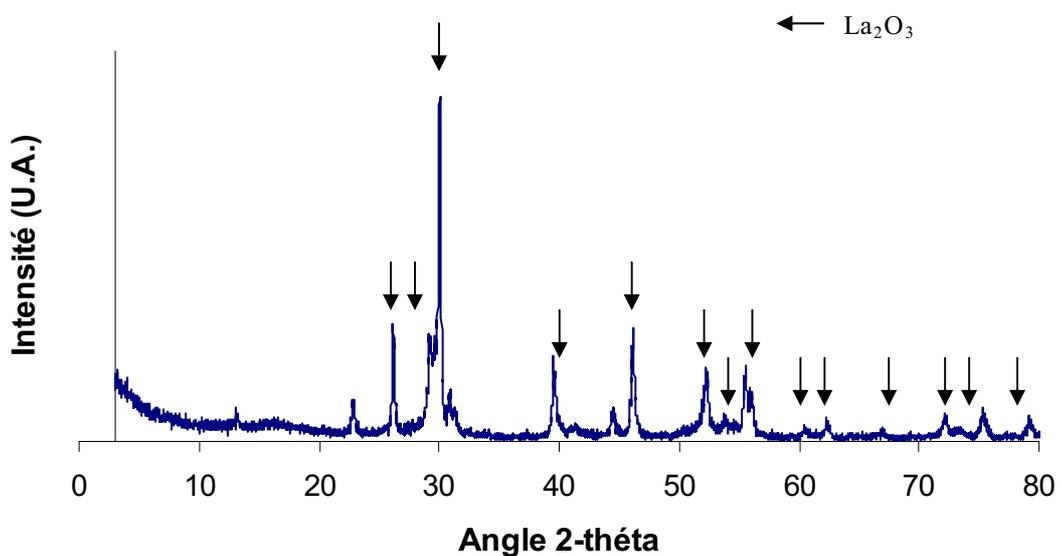


Figure 4-20: Diffraction des rayons X effectuée sur l'oxyde de Lanthane.

Seule une phase de La_2O_3 bien cristallisée est obtenue après calcination.

- **Propriétés texturales**

Le Tableau 4-6 regroupe les caractéristiques texturales de l'hydroxyde de Lanthane et de l'oxyde de Lanthane obtenu par calcination sous air à 923 K.

Tableau 4-6 : Propriétés texturales de l'hydroxyde et de l'oxyde de Lanthane.

Solide	S _{BET} (m ² /g)	V _{poreux} (mL/g)	Ø des pores (nm)
La(OH) ₃	24.7	0.11	4-40
La ₂ O ₃	12.4	0.05	4-40

Le traitement à 923 K diminue donc de moitié la surface et le volume poreux mais ne modifie pas la distribution en mésopores.

iii) L'oxyde de magnésium

C'est un catalyseur commercial, (Prolabo). Sa surface BET est de 30 m²/g.

Caractérisation

• ATG-ATD de l'oxyde de Magnésium

L'ATG de ce solide montre une perte progressive de masse jusqu'à 673 K, attribuée à la perte de carbonates et d'eau.

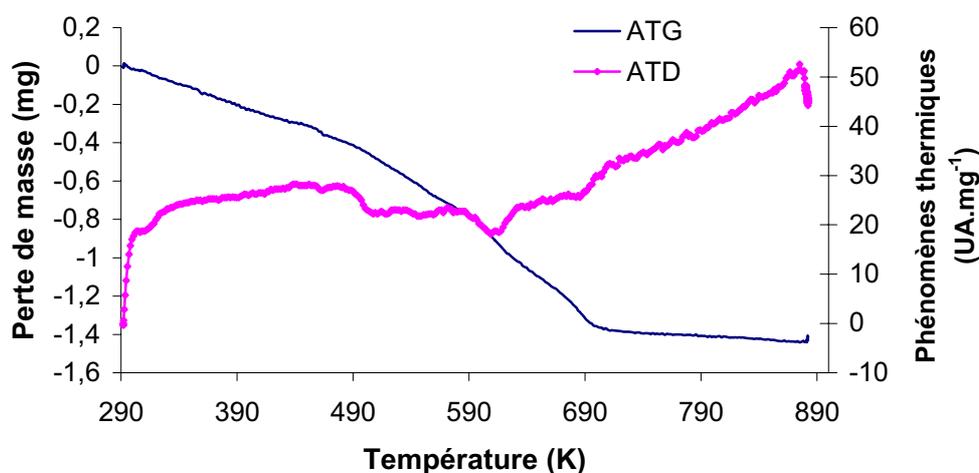


Figure 4-21: ATG-ATD de l'oxyde de magnésium.

• DRX

La diffraction des rayons X, effectuée sur ce catalyseur, montre qu'il est doté d'une structure cubique bien cristallisée.

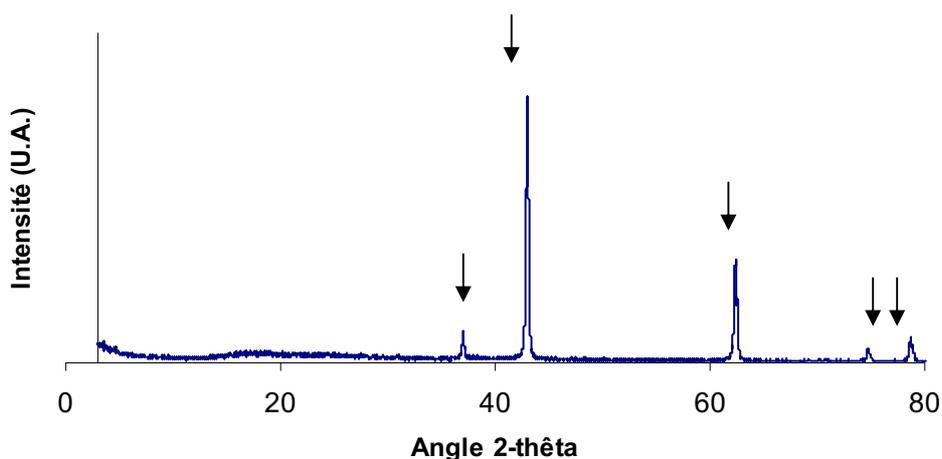


Figure 4-22: Diffraction des rayons X effectuée sur MgO

4.1.4. Conclusion sur la préparation et les caractérisations des catalyseurs basiques utilisés.

Dans cette partie et par analogie à ce qui a été fait dans le chapitre précédent, nous avons présenté les différents catalyseurs solides basiques utilisés, leur mode de préparation, ainsi que leurs principales caractérisations physico-chimiques (ATG, DRX, Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K). Ces caractérisations montrent que nous avons bien reproduit les préparations connues (mode adoptée dans notre laboratoire). Nous avons développé aussi la préparation de nouveaux solides basiques à base d'échange de cations avec ZrOH à pH basique. L'analyse XPS a révélé leur potentiel en tant que base solide. Les bases solides seront ensuite caractérisées au niveau de leurs propriétés acido-basique que nous chercherons à corrélérer à l'activité catalytique.

4.2. Propriétés basiques des catalyseurs : Adsorption de dioxyde de carbone suivie par microcalorimétrie

4.2.1. Hydrotalcites

Les courbes calorimétriques d'adsorption de CO₂ sur les hydrotalcites à base de Magnésium (HDT-MgAl) et à base de Zinc (HDT-ZnAl) sont représentées dans la Figure 4-23. L'hydrotalcite à base de magnésium (HDT-MgAl) possède une densité de sites basiques (160 μmol.g⁻¹) beaucoup plus élevée que celle de l'hydrotalcite à base de zinc (HDT-ZnAl) (3.7 μmol.g⁻¹). La force des sites basiques est relativement homogène dans le cas de HDT-MgAl, caractérisée par un plateau présent à une chaleur différentielle d'adsorption de CO₂,

$Q_{\text{diff}} = 100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Par contre, les sites basiques les plus forts de (HDT-ZnAl) présentent une chaleur d'adsorption de CO_2 autour de $95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

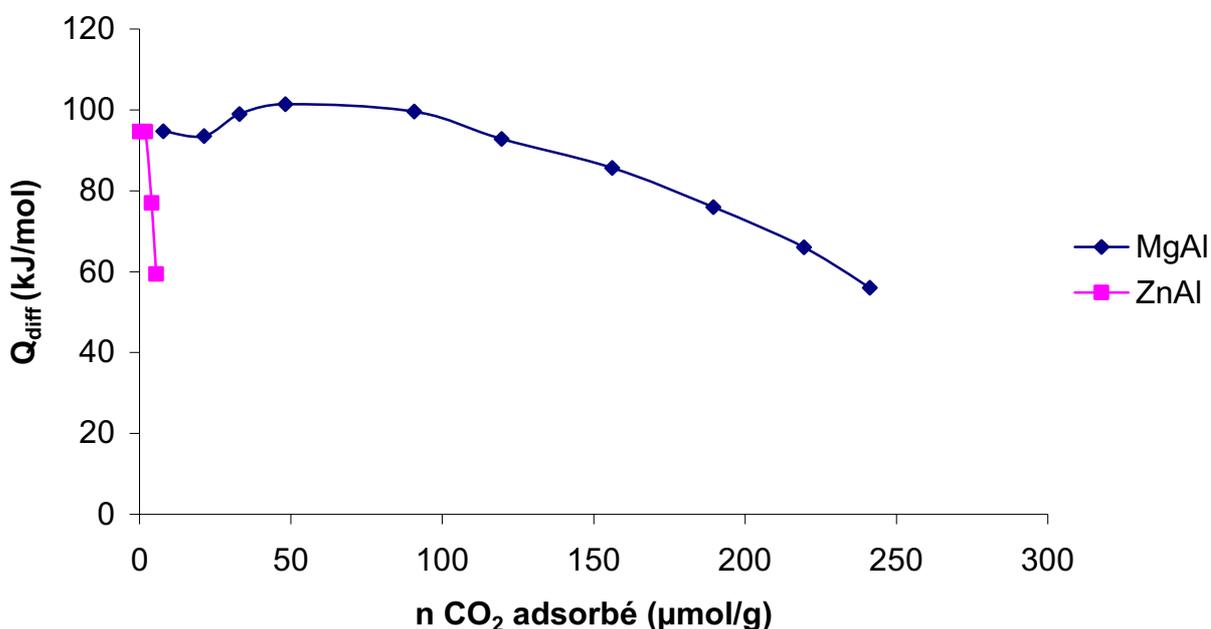


Figure 4-23: Microcalorimétrie d'adsorption de CO_2 à 303 K sur les hydrotalcites à base de magnésium (MgAl) et de Zinc (ZnAl).

4.2.2. Boehmite dopée au Césium

Les courbes calorimétriques d'adsorption de CO_2 des boehmites calcinées à 823 K, non dopée ou dopée par le césium sont représentées sur la Figure 4-24. On remarque que la force et le nombre de sites basiques augmentent avec le dopage de la boehmite 550 par l'alcalin césium. Ainsi les chaleurs d'adsorption sur les sites les plus forts, mesurées à faible recouvrement en CO_2 , passent de $95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le cas de la boehmite 550 non dopée à $120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ quand on la dope avec du Cs.

Le nombre de sites basiques augmente aussi avec le dopage par l'alcalin. En effet, la boehmite 550 non dopée possède $38 \mu\text{mol/g}$ de sites basiques. Ce nombre augmente à $300 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ avec le dopage au Cs. Ces nombres de sites correspondent aux sites ayant une chaleur d'adsorption $> 80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La force et le nombre de sites basiques sont largement affectés par la taille de l'alcalin Cs^+ qui peut remplacer tout simplement le H^+ des groupes hydroxyles résiduels de la boehmite 550, voire être présents sous la forme de clusters d'oxydes de césium en surface.

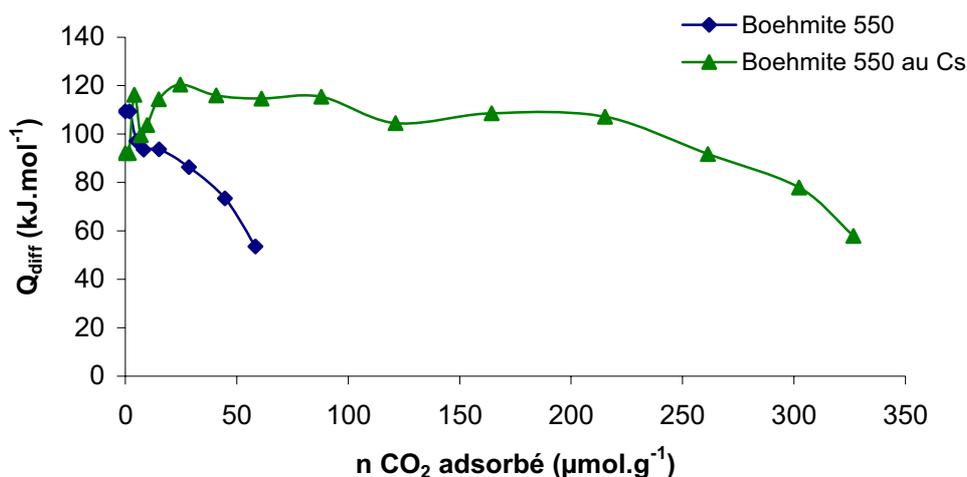


Figure 4-24: Microcalorimétrie d'adsorption de CO₂ à 303 K de la boehmite 550 non dopée ou dopée au Cs.

4.2.3. Zircone dopée au Césium

La courbe calorimétrique de ZrCs calcinée à 823 K (ZrCs 550), (Figure 4-25), montre un plateau étendu à 130 kJ.mol⁻¹ indiquant la présence d'une densité élevée de sites basiques homogène en force. Le nombre total de sites basiques est de 262 μmol.g⁻¹. La courbe calorimétrique de ZrCs 650 calciné à 923 K montre la présence de quelques sites forts ayant une chaleur différentielle d'adsorption d'ammoniac supérieure à 130 kJ.mol⁻¹. Mais les sites ne sont pas homogènes en force comme dans le cas de la ZrCs 550. De plus le nombre de sites est nettement inférieur, il n'est que de 59 μmol.g⁻¹.

Par contre le support d'hydroxyde de zirconium calciné à 823 K (ZrO₂) non dopé au Cs est caractérisé par un nombre réduit de sites basiques intermédiaires entre ZrCs 550 et ZrCs 650 (110 μmol.g⁻¹). De plus ces sites basiques sont moins énergiques et hétérogènes en force avec une moyenne des chaleurs différentielles d'adsorption de CO₂ à 50% de recouvrement proche de 115 kJ.mol⁻¹. Ces données montrent l'impact positif de l'insertion des atomes de Cs sur le renforcement de basicité du support ZrO₂. La calcination à une température de 923 K conduit à une structure plus cristallisée du solide, comme le confirme la diffraction des rayons X dans la Figure 4-11, mais diminue le nombre de sites basiques du catalyseur. La force basique de ces derniers reste supérieure à celle du support ZrO₂ calciné à 823 K mais avec une densité inférieure. La calcination à 923 K génère un nombre de sites basiques nettement inférieur à celui de la ZrCs calcinée à 823 K.

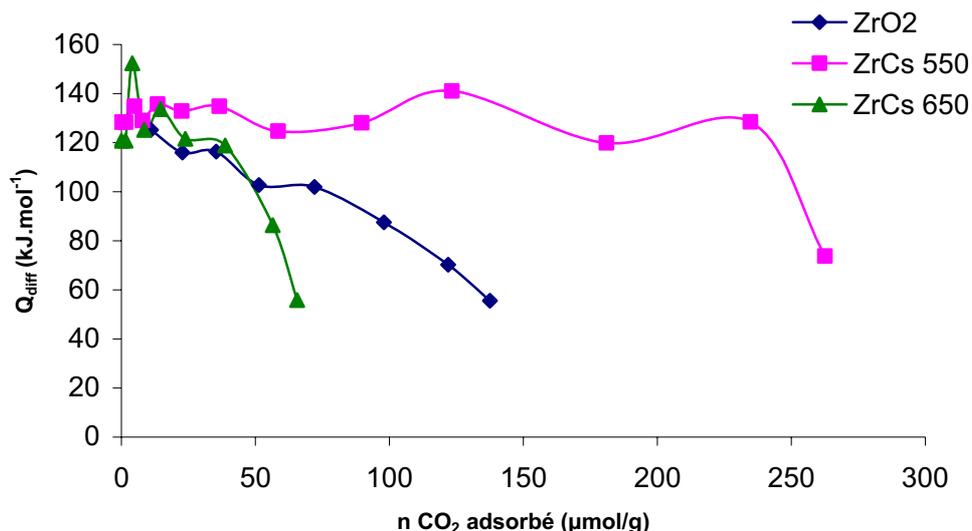


Figure 4-25: Microcalorimétrie d'adsorption de CO₂ à 303 K du support ZrO₂ et de la zircone dopée au césium calcinée à 823 et 923 K.

4.2.4. Catalyseurs à base de Lanthane et/ou Magnésium

L'oxyde mixte est connu pour sa basicité élevée [173]. Nous voulions vérifier, le cas échéant, si une espèce, La pouvait développer une basicité forte, lorsque celle-ci n'était pas associée au Mg comme dans le cas de MgLaO. Nous avons étudié la basicité de MgLaO, MgO, La₂O₃, La/C et La/graphite par calorimétrie d'adsorption de CO₂. Les résultats sont représentés dans la Figure 4-26. Tous ces catalyseurs (à l'exception de MgLaO 650) sont prétraités à 673 K. MgLaO 650 est prétraité à 923 K dans le but d'étudier l'influence de la température du prétraitement sur le MgLaO (décarbonaté plus profondément).

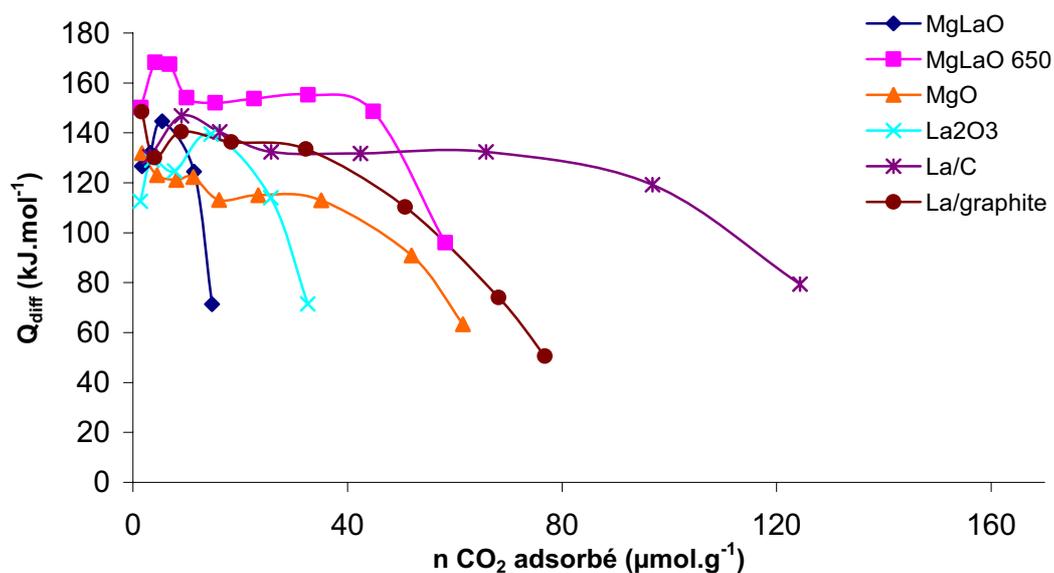


Figure 4-26: Microcalorimétrie des catalyseurs basiques à base de Mg et/ou La.

L'oxyde mixte MgLaO présente un nombre faible de sites basiques ($14 \mu\text{mol.g}^{-1}$) mais forts, avec une chaleur initiale d'adsorption de CO_2 de l'ordre de 140 kJ/mol . L'oxyde MgO possède plus de sites basiques que MgLaO ($57 \mu\text{mol.g}^{-1}$) mais ces sites sont plus faibles ($Q_{\text{diff}} = 120 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Les sites les plus forts de La_2O_3 sont dotés d'une force basique équivalente de celle de MgLaO ($Q_{\text{diff}} = 140 \text{ kJ.mol}^{-1}$) mais avec un nombre de sites moins élevé ($32 \mu\text{mol.g}^{-1}$). Ces résultats sont cohérents avec l'hypothèse que l'oxyde mixte MgLaO serait un oxyde de Lanthane dispersé sur MgO servant de support. La diffraction des rayons X effectué sur MgLaO (Figure 4-15) confirme la présence de MgO, La_2O_3 et de Mg_3La . Les surfaces spécifiques de ces solides le confirment aussi : ainsi, le La_2O_3 possède une surface spécifique BET faible $12 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, celle du MgO est de $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et celle de MgLaO est de $14 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

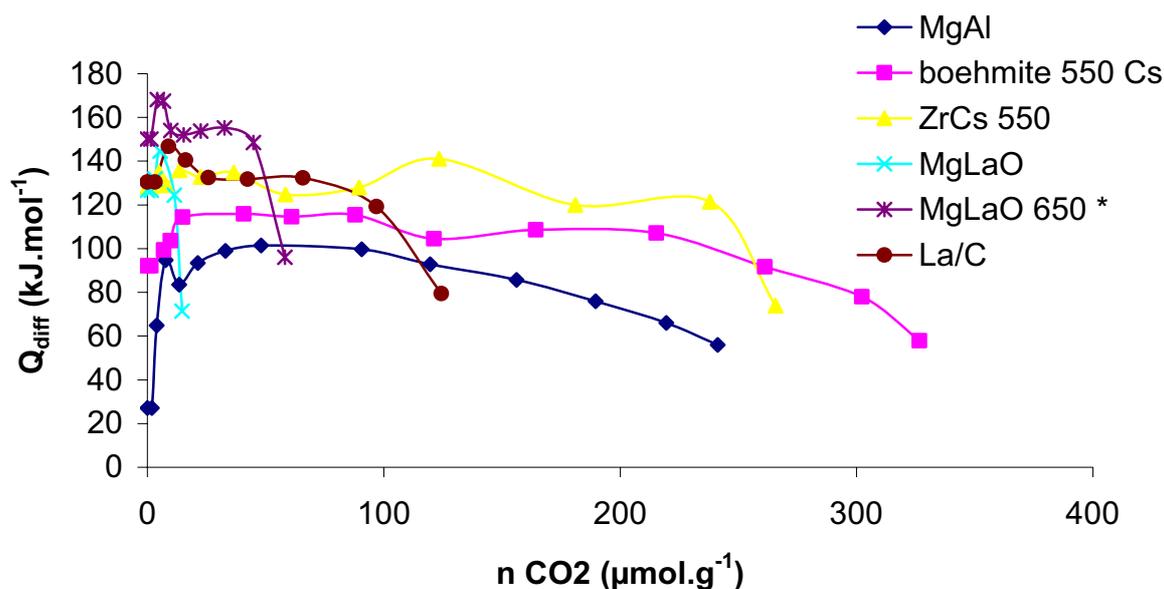
La dispersion du La_2O_3 sur un support de grande surface, comme le charbon actif ou le graphite, augmente le nombre de sites basiques de ce catalyseur (124 et $66 \mu\text{mol.g}^{-1}$ respectivement). Cela est plus marqué dans le cas du charbon actif que dans le cas du graphite vu sa surface spécifique plus élevée. Notons aussi la force homogène des sites basiques de ce type de catalyseur. Cela est aussi plus marqué dans le cas de La_2O_3 dispersé sur du charbon actif où nous voyons un plateau autour de 135 kJ/mol . Ce type de catalyseur est prometteur vu le grand nombre de sites basiques homogènes en force.

Nous avons étudié aussi l'effet du prétraitement du MgLaO. Ainsi nous avons prétraité ce solide à 923 K sous vide (MgLaO 650). Nous remarquons que cet effet de prétraitement augmente la force basique du catalyseur ainsi que le nombre de sites basiques. Ainsi la chaleur initiale d'adsorption de CO_2 a augmenté de 140 kJ/mol à 155 kJ/mol (prétraitement de 923 K) et la densité de sites acides a augmenté de 14 à $60 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Cela peut être expliqué par la désorption des espèces carbonates très liées aux sites basiques du catalyseur. Un traitement à une température élevée telle que 923 K pourra enlever ces espèces carbonates et libérer les sites basiques les plus forts. L'ATG du MgLaO Figure 4-14 confirme cette hypothèse, où nous voyons une légère perte de masse vers 950 K .

4.2.5. Comparaison de la force basique des catalyseurs les plus forts de chaque famille

Les courbes calorimétriques d'adsorption de CO_2 à 303 K des catalyseurs les plus forts de chaque famille sont représentées dans la Figure 4-27. MgLaO 650 possède les sites basiques les plus forts avec une chaleur d'adsorption voisine de 155 kJ/mol mais ceci est lié à au prétraitement à température plus élevée. A iso-température de traitement, la chaleur d'adsorption décroît dans l'ordre MgLaO~La/C~ZrCs > boehmite 550 Cs > HDT-MgAl.

MgLaO, La/C et ZrCs possèdent tous une chaleur d'adsorption de CO₂ à 383 K autour de 130 et 140 kJ/mol et des sites relativement homogènes en force pour La/C et ZrCs. L'hydrotalcite à base de magnésium possède la force basique la plus faible avec une chaleur d'adsorption autour de 100 kJ/mol. La boehmite 550 dopée au Cs possède des sites de force intermédiaires, 110 kJ/mol. Par ailleurs, l'hydrotalcite MgAl, la boehmite 550 dopée au Cs et la ZrCs possèdent les densités de sites basiques les plus élevées avec 160, 300 et 262 μmol/g respectivement.



* prétraité à plus haute température, 923 K.

Figure 4-27: Microcalorimétrie d'adsorption de CO₂ à 303 K des différents catalyseurs basiques.

4.2.6. Conclusion sur les propriétés basiques des catalyseurs

Dans cette partie, nous avons étudié la basicité des différents catalyseurs par microcalorimétrie d'adsorption de CO₂ à 303 K. Nous n'avons pas eu le temps de compléter cette caractérisation par l'étude de la nature des espèces basiques par spectroscopie IR, comme dans le chapitre de la catalyse acide.

La calorimétrie d'adsorption de CO₂ qui fournit une mesure sur la force basique des catalyseurs et le nombre total de sites basiques nous montre cependant que les différents solides préparés ne possèdent pas tous la même force basique ou des densités équivalentes. Ainsi, l'oxyde mixte MgLaO, La/C et ZrCs, possèdent la force basique la plus élevée parmi ces catalyseurs (entre 130-140 kJ.mol⁻¹), mesurée après traitement sous vide à 673 K. La boehmite et la zircone dopées au césium et l'HDT-MgAl possèdent les nombres de sites acides les plus élevés (300, 262 et 160 μmol.g⁻¹ respectivement) mais avec une force basique

qui décroît dans l'ordre : ZrCs>boehmite Cs>HDT-MgAl. MgLaO se distingue par sa densité très réduite des sites. Seul, MgLaO a été traité à plus haute température 923 K. Ce traitement qui élimine les carbonates les plus stables permet de mesurer un nombre significativement plus élevé de sites basiques plus énergétiques $Q_{\text{diff}} = 155 \text{ kJ/mol}$.

4.3. Transestérification de l'huile de colza par l'éthanol

Les catalyseurs basiques ont été évalués dans les conditions standards définies dans le chapitre précédent.

4.3.1. Activités de chaque famille de catalyseurs

Ces comparaisons s'appuient sur les activités initiales, déduites de la somme des rendements en ester, monoglycérides et diglycérides (<16% dans tous les cas).

a) Hydrotalcite

Les activités initiales des deux hydrotalcites à base de magnésium MgAl et de zinc ZnAl, sont faibles, Figure 4-28. L'HDT-ZnAl étant bien moins active que l'HDT-MgAl. Ces résultats sont cohérents avec les meilleures propriétés basiques de l'HDT-MgAl (force et densité).

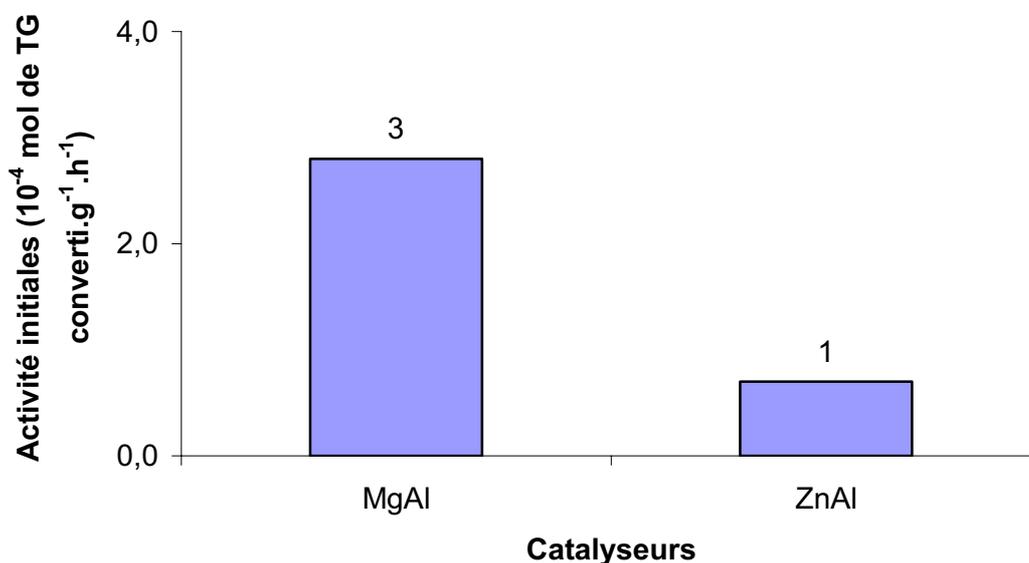


Figure 4-28: Activités initiales des hydrotalcites MgAl et ZnAl, Conditions: $T^{\circ} = 352 \text{ K}$, vitesse d'agitation : 500 rpm, ROH/-COOR=6, $t = 5\text{h}$, masse de catalyseur = 0.5 g soit 5% de la masse d'huile.

b) Boehmite et zirconie dopées au césium

Cette famille de bases solides est bien plus active que les hydrotalcites.

L'activité initiale de la boehmite dopée au césium est de 45.10^{-4} mol de TG converti. $g^{-1}.h^{-1}$.

La Figure 4-29 compare l'activité initiale de l'oxyde de zirconium ZrO_2 à celle de la zircone dopée au Cs. Nous remarquons que le dopage de la zircone par le césium augmente significativement l'activité initiale. Celle-ci passe de $1.6 10^{-4}$ mol. $g^{-1}.h^{-1}$ dans le cas de ZrO_2 à $45 10^{-4}$ mol. $g^{-1}.h^{-1}$ quand le ZrCs est utilisé comme catalyseur.

Notons que la température de calcination influence peu l'activité initiale de ce catalyseur. Ainsi, cette dernière passe de 45.10^{-4} à 43.10^{-4} quand la température de calcination augmente de 823 à 923 K. Donc, bien qu'une température de calcination élevée 923 K conduise à une structure plus cristallisée de la zircone, et diminue le nombre de sites basiques superficiels comme l'on a montré en microcalorimétrie, les activités initiales des deux zircones dopées au Césium, calcinée à 823K ou 923 K, restent comparables. La boehmite 550 dopée au césium et calcinée à 823 K, présente une activité initiale similaire à ses homologues à base de Zr. A priori, ces résultats ne sont pas corrélables aux propriétés basiques mesurées par calorimétrie (force et nombre des sites).

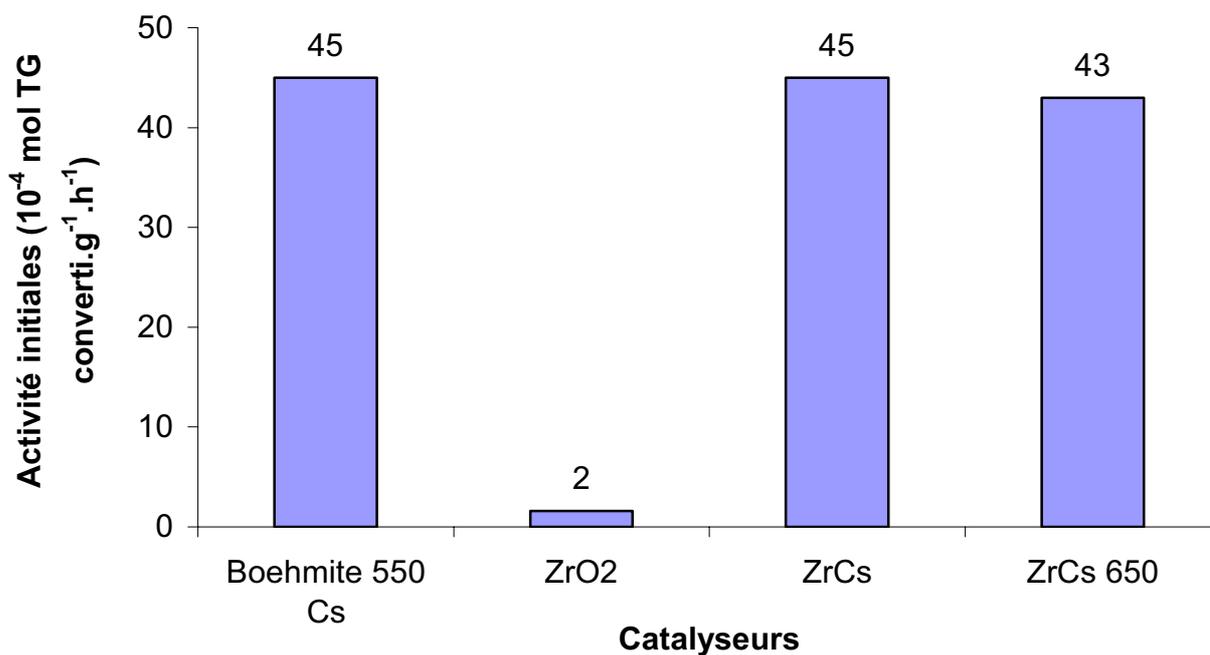


Figure 4-29: Activités initiales des catalyseurs à base de zircone et de boehmite 550, non dopée et dopée par Cs, Conditions: $T^{\circ} = 352$ K, vitesse d'agitation : 500 rpm, ROH/-COOR=6, masse de catalyseur = 0.5 g soit 5% de la masse d'huile.

c) Catalyseurs à base de Lanthane et/ou Magnésium

La Figure 4-30 montre l'activité initiale des différents catalyseurs à base de Lanthane et de Magnésium dans la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol. Il est

clair que l'oxyde mixte Magnésium et Lanthane (MgLaO) possède une activité initiale plus élevée que les autres catalyseurs à base de Magnésium seul ou de Lanthane seul. Il apparaît donc que c'est cette combinaison des deux oxydes est à la base de cette réactivité. Malgré la basicité élevée et le grand nombre de sites de La/C, ce catalyseur n'avait pas montré une activité initiale importante dans la réaction. Il est possible que la texture microporeuse du charbon soit à l'origine de la difficulté de l'accès des molécules aux sites catalytiques. La microporosité moins prononcée du graphite n'a qu'un effet limité sur l'activité initiale.

De plus, l'oxyde mixte MgLaO prétraité à 673 K possède une activité initiale plus élevée que celui prétraité à 923 K. Cela a été un peu surprenant car on s'attendait au résultat inverse, puisque les mesures par calorimétrie avaient permis de révéler la basicité supérieure du solide prétraité à plus haute température suite à la décomposition des carbonates fortement liés. A nouveau, à ce stade de l'étude, nous constatons que les activités initiales des catalyseurs à base d'oxydes mixtes ou simples de Mg et/ou La, massiques ou supportés ne sont pas corrélables simplement aux propriétés basiques accessibles par calorimétrie = force et nombre de sites. Pour tenter de rationaliser ces résultats, nous avons choisi de faire varier la température de prétraitement de MgLaO, paramètres qui peut modifier la nature des espèces superficielles, en particulier, suite à la décarbonatation à haute température.

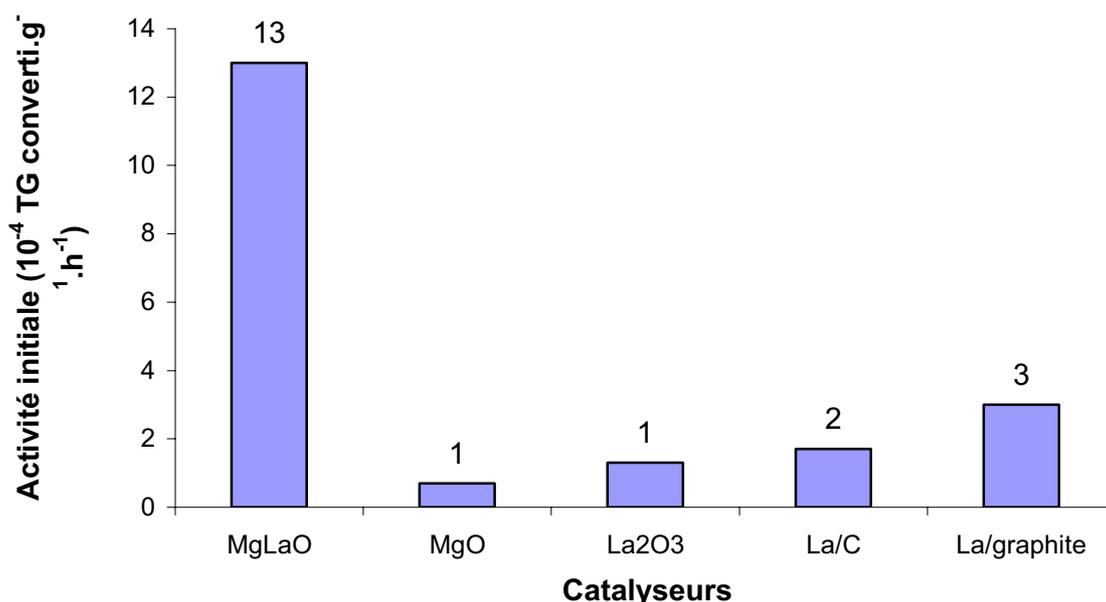


Figure 4-30: Activité initiale des catalyseurs à base de Lanthane et ou Mg, Conditions: $T^{\circ} = 352$ K, vitesse d'agitation : 500 rpm, ROH/-COOR=6, masse de catalyseur = 0.5 g soit 5% de la masse d'huile.

La Figure 4-31 montre l'influence du prétraitement du catalyseur MgLaO sur la conversion de la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol. Nous constatons que les conversions mesurées en présence du catalyseur non prétraité et celui

prétraité à 673 sont du même ordre de grandeur, 28-29%. Nous pouvons alors suggérer que les carbonates qui se décomposent pour une température autour de 650 K, Figure 4-14, ne semblent pas être la cause de l’empoisonnement des sites catalytiques.

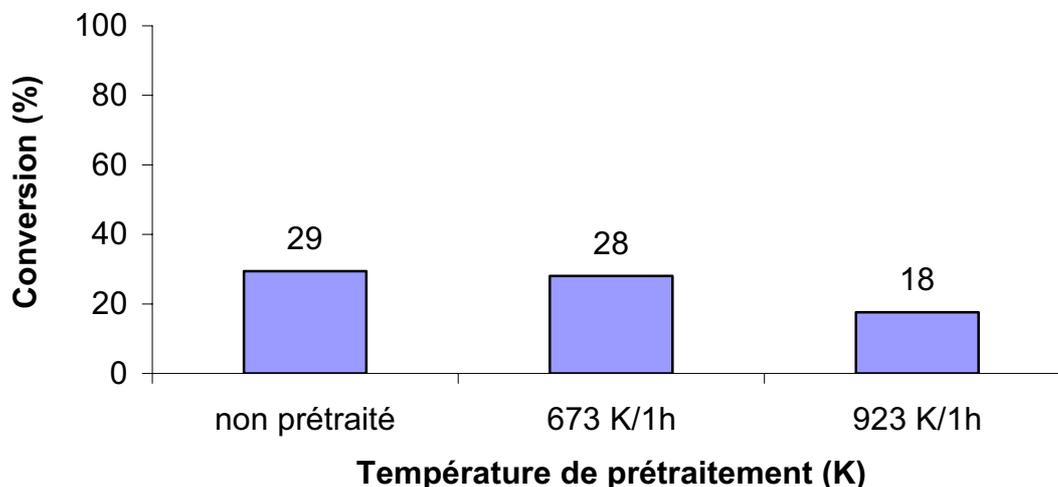


Figure 4-31: Influence de la température de prétraitement sur la conversion de la réaction en présence de MgLaO comme catalyseur, Conditions: $T^\circ = 352$ K, vitesse d’agitation : 500 rpm, ROH/-COOR=6, $t = 5$ h, masse de catalyseur = 0.5 g soit 5% de la masse d’huile.

4.3.2. Activités et stabilités comparées des catalyseurs hétérogènes basiques les plus actifs

Dans cette partie nous comparons les activités des catalyseurs les plus actifs, avant d’étudier leur stabilité. Les activités initiales sont déterminées à des taux de conversion de triglycérides inférieurs à 15%. Nous pouvons souligner en premier lieu que les catalyseurs basiques les plus performants sont 30 fois plus actifs que le catalyseur acide solide le plus efficace $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ (acide de Brønsted), (Chapitre 3).

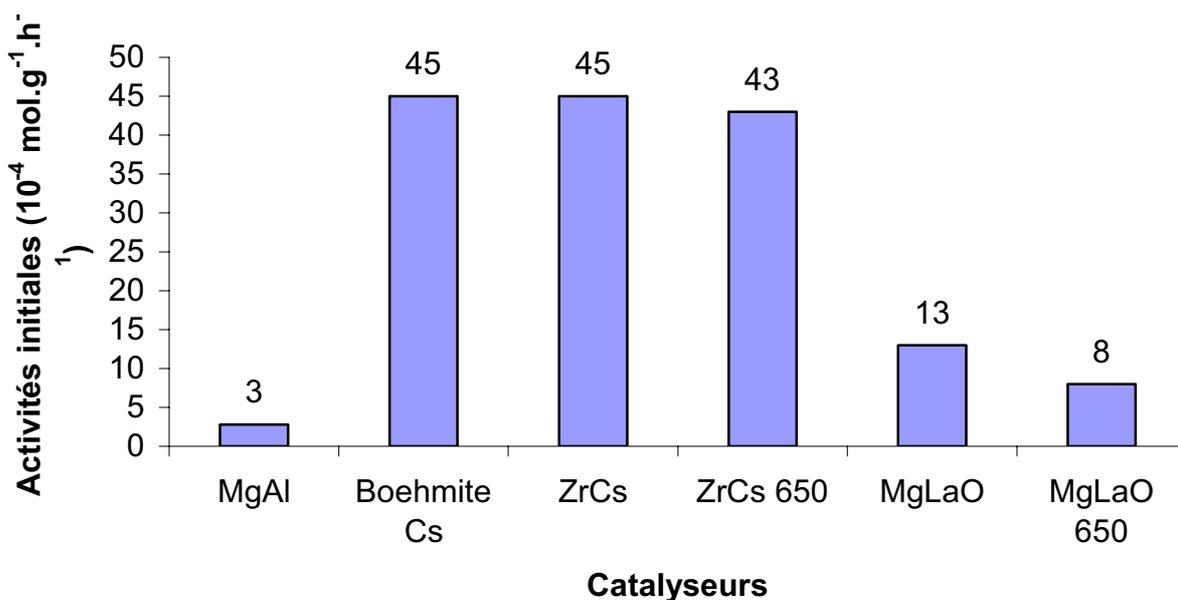


Figure 4-32: Activités initiales des catalyseurs basiques les plus actifs, Conditions: $T^{\circ} = 352 \text{ K}$, vitesse d'agitation : 500 rpm, ROH/-COOR=6, $t = 5 \text{ h}$, masse de catalyseur = 0.5 g soit 5% de la masse d'huile.

Parmi les solides basiques, la boehmite, la zircone dopée au césium et le MgLaO sont les catalyseurs les plus actifs. L'activité initiale est du même ordre de grandeur pour les deux premiers catalyseurs (autour de $45 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$). Puis c'est le MgLaO avec $13 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Les autres catalyseurs montrent une activité encore plus faible ($< 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$). En particulier, MgO et HDT-MgAl se révèlent des catalyseurs peu actifs dans ces conditions de réaction.

La Figure 4-33 montre les TOF (turnover frequency, soit l'activité par site) calculés à partir des activités initiales et de la densité totale des sites basiques mesurée par calorimétrie.

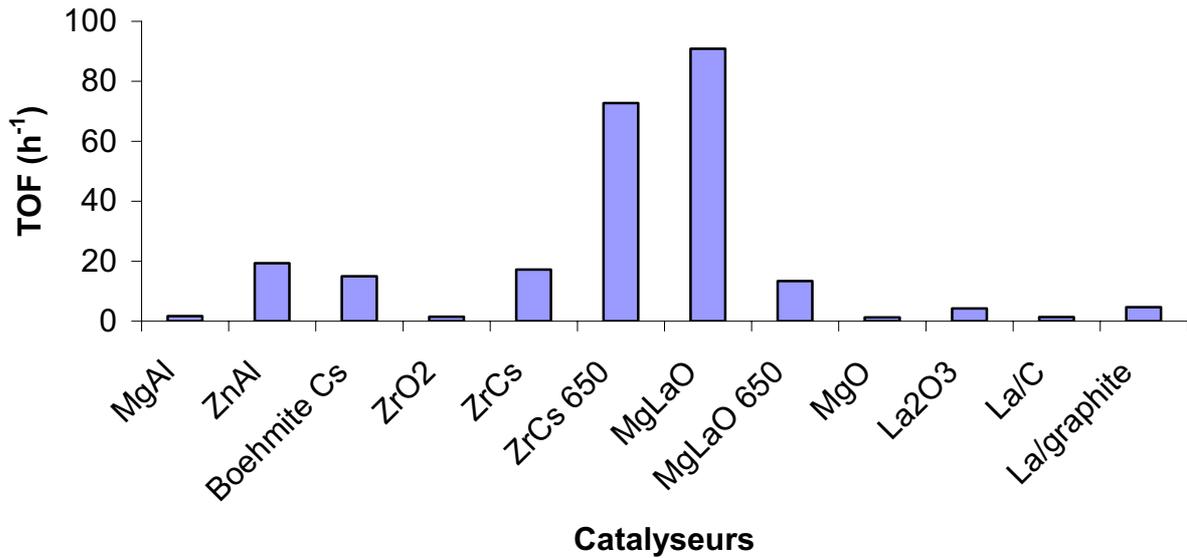


Figure 4-33: TOF

Les activités par sites les plus élevées sont observées sur MgLaO et ZrCs 650. Ceci ne s'explique pas simplement par la force des sites. Indépendamment de la force des sites et de leur nature, la contribution d'une catalyse homogène pourrait influencer fortement ces résultats.

Les trois catalyseurs, boehmite et zircone dopées au Cs et MgLaO sont étudiés par la suite pour comparer leur stabilité à la lixiviation dans le milieu réactionnel dans la partie suivante.

4.3.3. Résistance à la lixiviation des solides basiques les plus actifs

4.3.3.1. Résistance à la lixiviation

Les catalyseurs les plus actifs pour la réaction de transestérification sont la boehmite et la zircone dopée au césium, et MgLaO. Les conversions obtenues pour la réaction menée pendant 5h à 352 K sont représentées sur la Figure 4-34:

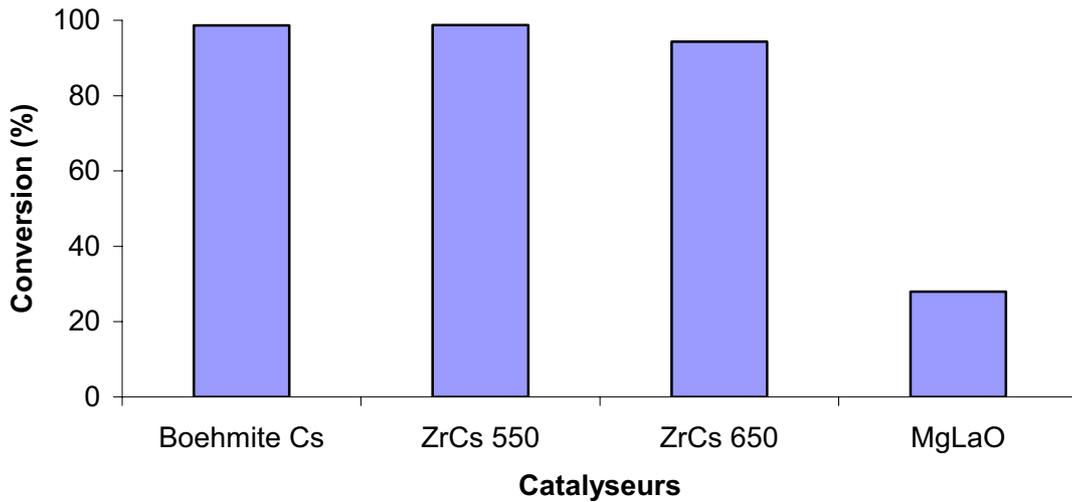


Figure 4-34: de la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol pendant 5h.

Nous remarquons que la conversion est proche de 98% dans le cas de la boehmite et de la zircone dopées au Cs et de 28% dans le cas de MgLaO. Il est essentiel dans le cas d'une catalyse en milieu liquide de s'assurer qu'il s'agit bien d'une catalyse hétérogène. En effet, l'analyse élémentaire du catalyseur usagé, zircone dopée au césium, calciné à 823 ou 923 K, donne les résultats suivants :

Tableau 4-7: Analyse élémentaire du césium des catalyseurs usagés: influence de la température de calcination.

Catalyseur	ZrCs 550 usagé	ZrCs 650 usagé
Teneur en Cs (%)	8	1.9

Le Tableau 4-7 montre que la zircone dopée au césium perd une quantité importante d'alcalin au cours de la réaction. Cette perte est encore plus marquée dans le cas de la ZrCs 650. En comparant les résultats de l'analyse élémentaire marqués dans le Tableau 4-4 et le Tableau 4-7 nous remarquons que la ZrCs 550 perd 60% du cation césium fixé, alors que la ZrCs 650 en perd 90%. Il est clair qu'une température de calcination élevée rend plus labile les espèces césium fixées sur le support ZrO_2 . Cela explique les résultats de l'activité initiale des deux catalyseurs. Cette activité semble comparable bien que la calorimétrie montre que la ZrCs 650 possède un nombre de sites basiques beaucoup plus faible que la ZrCs 550. En effet, nous pouvons conclure que l'activité initiale élevée de la ZrCs 650 résulte de l'activité des espèces Cs dissoutes dans le milieu. Ce catalyseur ne semble pas du tout stable et il sera par la

suite exclu de notre étude suivante. Par la suite, nous garderons seulement trois catalyseurs, la boehmite 550 et la zircone 550 dopées au césium et le MgLaO.

Nous avons effectué une étude comparative de leur résistance à la lixiviation. A cette fin, on a choisi de faire subir aux solides basiques des traitements à la température de reflux de l'éthanol (352 K) d'une durée de 5 h, dans les conditions standards de transestérification (ballon de 50 mL, 500 rpm, 9.42 g d'éthanol/0.5 g de catalyseur). Puis les catalyseurs sont filtrés et l'éthanol de lavage a été utilisé comme milieu réactionnel dans la réaction de transestérification des huiles en l'absence d'ajout de catalyseur pendant 5h à 352 K. Ce traitement est effectué deux fois et le solide issu de ces deux traitements a été évalué également. Les résultats sont représentés dans la Figure 4-35 :

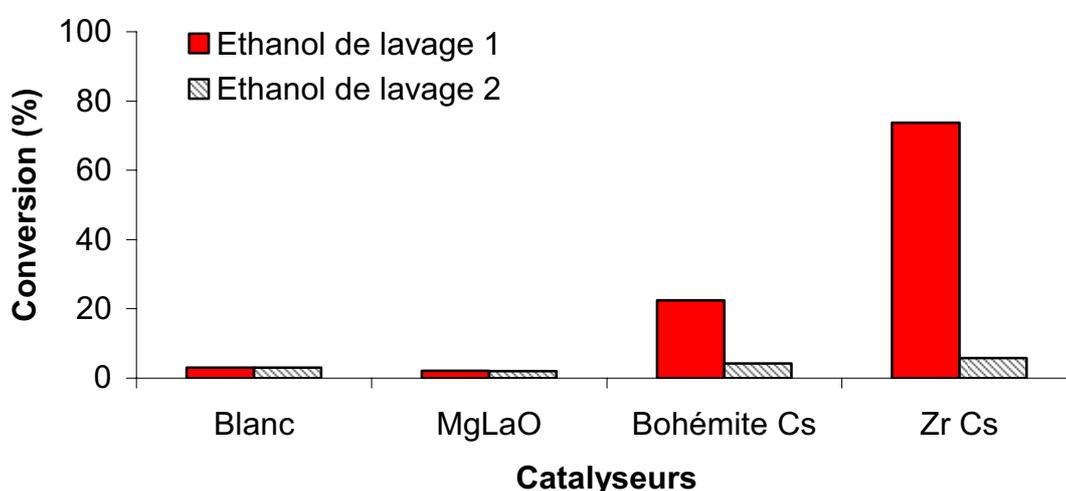


Figure 4-35: Etude de la lixiviation des trois catalyseurs les plus actifs, Conditions: $T^{\circ} = 352$ K, vitesse d'agitation : 500 rpm, ROH/-COOR=6, $t = 5$ h, masse de catalyseur = 0.5 g soit 5% de la masse d'huile.

Avec l'éthanol du premier lavage, la conversion est de 2% pour le MgLaO, de 22% pour la boehmite Cs et 74% dans le cas de la zircone Cs. On remarque une forte contribution de la catalyse homogène dans le cas des deux catalyseurs dopés au Cs. Le MgLaO semble résistant à la lixiviation, dès le premier lavage à l'éthanol chaud, qui s'explique par sa structure d'oxyde mixte peu dispersée et sa faible surface spécifique.

Avec l'éthanol du deuxième lavage, la conversion est toujours de 2% pour le MgLaO, 4% pour la boehmite dopée au Cs et 6% pour la zircone dopée au Cs. Les niveaux de la conversion restent dans l'ordre de grandeur de la conversion enregistrée lors des blancs, expériences réalisées sans catalyseur. Il semble que le premier lavage à l'éthanol chaud était

suffisant pour enlever les espèces basiques faiblement liées et responsables de la catalyse homogène.

La composition des catalyseurs eux mêmes a-t-elle changée ? Restent-ils actifs à l'issue de ces deux lavages ? La Figure 4-36 montre que le MgLaO qui semble très résistant au lavage est désactivé à l'issue des étapes de lavage à chaud, alors que la boehmite 550 et la zircone 550 dopées au Cs gardent quand même une activité significative : On observe une chute de la conversion à 15% dans le cas de la boehmite 550 dopée au Cs et à 64% avec la Zircone 550 dopée au Cs.

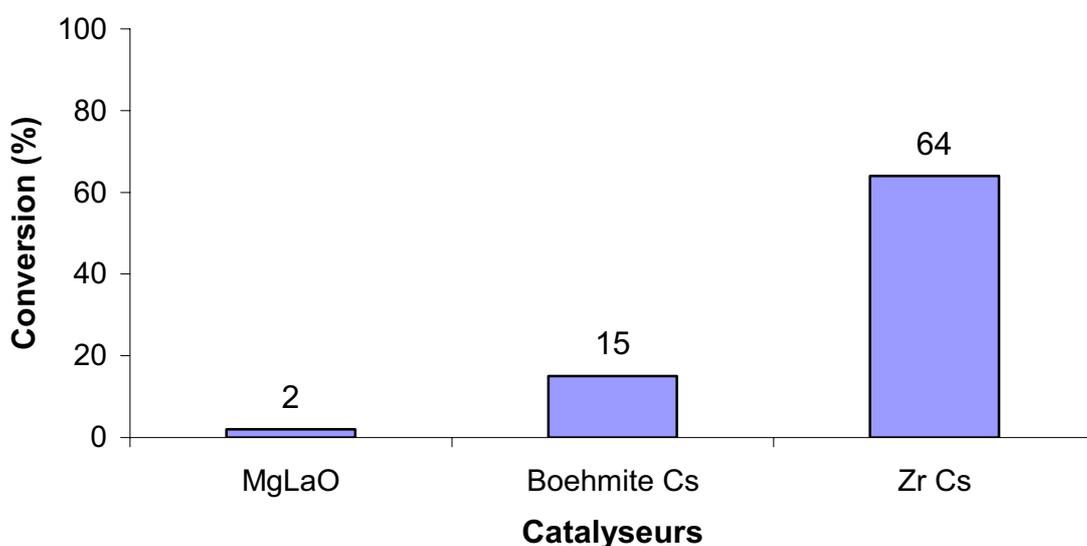


Figure 4-36: Réaction de transestérification de l'huile de colza avec l'éthanol en présence des catalyseurs les plus actifs, chacun étant lavé deux fois, Conditions: $T^{\circ} = 352 \text{ K}$, vitesse d'agitation : 500 rpm, ROH/-COOR=6, $t = 5 \text{ h}$, masse de catalyseur = 0.5 g soit 5% de la masse d'huile.

Donc, au bout de deux traitements successifs de 5 h à reflux de l'éthanol, la boehmite 550 et la zircone dopées au Cs ont perdu leurs espèces basiques faiblement liées. En effet, il est très probable que cette chute dans la conversion soit due à la perte des ions césium dans le lavage. Mais, dans le cas du MgLaO, la baisse de conversion semble plutôt attribuable à une désactivation due au traitement à l'éthanol.

Le tableau suivant montre les résultats de l'analyse élémentaire du césium de ZrCs non lavée (catalyseur de départ) et à l'issue des deux traitements à reflux de l'éthanol. Au bout du deuxième lavage, la teneur en césium est de 6.8 %. On remarque que le lavage de ZrCs entraîne les ions césium fixés faiblement, représentant plus de 60% du césium initialement présent à l'issue de la calcination. Cela confirme la contribution de la catalyse homogène.

Tableau 4-8: Analyse élémentaire du Césium de ZrCs 550: influence du lavage.

Catalyseur	ZrCs 550 sans lavage	ZrCs 550 lavé deux fois
Teneur en Cs (%)	18.9	6.8

- **Positionnement de ZrCs par rapport à la catalyse homogène à la soude**

Ce catalyseur stabilisé au bout de deux lavages a été comparé au catalyseur homogène de référence NaOH. En effet, comme nous l'avons vu dans la bibliographie, 0.5 % NaOH assure une conversion de 100 % au bout de 1h de réaction.

Le Tableau 4-9 ci-dessous compare la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol en catalyse homogène (soude) et hétérogène avec le catalyseur ZrCs lavé. Nous avons utilisé le même nombre de mole de sites basiques pour les deux catalyseurs pour pouvoir comparer leur TON. Ainsi la première expérience avec 0.5 pds% par rapport à la masse de l'huile de colza utilisée conduit à 100 % de conversion avec une sélectivité en esters très importante 99.8%. Cela confirme les résultats de la bibliographie. Mais l'utilisation de la soude avec un nombre de mole du même ordre de grandeur que le nombre de sites basiques de la zircone dopée au césium ne conduit qu'à 11% de conversion avec des sélectivités en esters, mono et di de 72, 2.5 et 25.5% respectivement. Dans le cas de ZrCs, la conversion est de 64% avec des sélectivités en esters, mono et di de 91, 8.5 et 0.5% respectivement. La sélectivité observée est en accord avec la forte activité catalytique par site de la zircone dopée au césium qui se révèle plus élevée que celle de la soude.

Tableau 4-9: Comparaison de la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol en catalyse homogène (soude) et hétérogène (ZrCs).

Catalyseur	Meq de sites basiques	Conversion (%)	Sélectivités (% mol)			TON
			Esters, mono, Di			
NaOH 0.5%	1.25	100%	99.8	0.2	0	
NaOH 0.07 %	0.17	11%	72	2.5	25.5	7
ZrCs 550 lavé deux fois à l'éthanol chaud	0.1	64%	91	8.5	0.5	73

Il resterait à comparer les prix des deux catalyseurs. Il est certain que la soude est beaucoup moins chère que la préparation de ZrCs et sa stabilisation (lavages 2 fois à l'éthanol chaud). Mais le fait que la ZrCs soit un catalyseur relativement stable permet de le considérer

comme un catalyseur « vert » de la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol et certainement un catalyseur à fort potentiel pour d'autres applications.

4.3.4. Conclusion de la transestérification de l'huile de colza par l'éthanol en présence des catalyseurs basiques hétérogènes

Dans cette partie, nous avons testé les catalyseurs basiques préparés dans la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol.

Nous avons remarqué que la boehmite 550 et la zircone 550 dopées au Cs et le MgLaO étaient les catalyseurs les plus actifs. Nous avons par la suite étudié leur lessivage dans le milieu réactionnel.

La boehmite 550 dopée au césium semble perdre une grosse quantité de ses espèces actives. Le MgLaO semble stable dans le milieu réactionnel mais se désactive à l'issue des lavages.

Nous avons démontré qu'une température de calcination supérieure à 823 K pour la zircone dopée au césium était suffisante pour lessiver les espèces actives du catalyseur, la catalyse homogène est alors prépondérante. C'est pourquoi, nous recommandons de limiter la température de calcination de ce catalyseur à 823 K seulement.

La zircone 550 dopée au césium perd des espèces actives labiles lors des lavages à l'éthanol chaud, et semble se stabiliser au bout du deuxième lavage à l'éthanol avec un niveau de conversion important, 64% dans nos conditions standards.

4.4. Conclusion du chapitre IV

Dans ce chapitre, nous avons préparé plusieurs catalyseurs basiques. Parmi ces catalyseurs, certains sont originaux comme la zircone échangée aux ions césium en milieu basique ainsi que l'oxyde de lanthane supporté sur du charbon. Nous avons étudié la basicité de tous les catalyseurs préparés ainsi que leur réactivité. En second lieu, nous avons comparé l'activité des catalyseurs les plus actifs et étudié leur stabilité dans le milieu réactionnel. Nous avons trouvé que MgLaO, la boehmite 550 dopée au Cs et la zircone dopée au Cs qui, dans la gamme de solides étudiés, font parti des solides les plus basiques en terme de force et/ou nombre de sites basiques, sont aussi les plus réactifs dans la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol. Les hydrotalcites MgAl et ZnAl ont un niveau d'activité plus faible qui s'explique simplement par une basicité moindre en force ou en nombre de sites. Seules des tendances apparaissent entre la basicité caractérisée par calorimétrie et l'activité.

La présence d'espèces basiques différentes est probablement à l'origine de constat. Le paramètre texture peut aussi être à l'origine d'une dérive par rapport à la tendance générale force/densité de sites et réactivité, en particulier dans le cas de La/C. Ce catalyseur très basique et possédant un grand nombre de sites basiques homogènes, de force élevée ne montre pas une réactivité importante dans la réaction. Cela est probablement dû à sa microporosité.

D'autre part, nous avons étudié la stabilité des catalyseurs les plus réactifs, le MgLaO, la boehmite 550 dopée au Cs et la zircone dopée au Cs. Nous avons remarqué que le MgLaO est le plus stable à la lixiviation mais se désactive à l'issue du lavage. Nous n'avons pas approfondi cette étude pour en connaître les raisons. La contribution d'une catalyse homogène est importante dans le cas des solides au Cs. La boehmite 550 dopée au Cs perd une grande partie de son activité après le lavage à l'éthanol chaud mais semble se stabiliser. La zircone dopée au Cs perd une partie seulement de son activité suite à ces traitements à l'éthanol mais garde une conversion élevée de 64%. Elle tend à se stabiliser après deux lavages à l'éthanol.

En raison de son activité élevée et de sa stabilité satisfaisante à l'issue de lavages à l'éthanol chaud, ZrCs sera choisi pour l'étude comparative avec le catalyseur acide le plus réactif et le plus stable (sel de césium de l'acide 12-tungstophosphorique) dans le chapitre suivant.

***CHAPITRE V : ETUDE COMPARATIVE ENTRE CATALYSE
ACIDE ET BASIQUE –VALORISATION DU GLYCEROL IN
SITU***

5. Chapitre V : Etude comparative entre Catalyse acide et basique - valorisation du glycérol in situ

Introduction

Dans les deux chapitres précédents, nous avons étudié et comparé une série de catalyseurs acides et une série de catalyseurs basiques. Ce chapitre est dédié, dans un premier temps, à l'étude cinétique plus complète de la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol sur les deux catalyseurs sélectionnés de part leur plus grandes activité et stabilité mises en évidence dans les deux chapitres précédents : le catalyseur acide $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ et le catalyseur basique ZrCs . De plus, sur ces deux catalyseurs, les influences de la nature de l'alcool et leur résistance à l'eau seront comparés. Notre objectif est de souligner des similitudes ou différences du point de vue mécanistique. Dans un deuxième temps, la valorisation in situ du glycérol a été tentée dans le cas de la catalyse acide à température élevée.

5.1. Diffusions externe et interne

Cette étude cinétique a été réalisée dans un autoclave inox de volume 65 mL muni de quatre pales d'agitation mécanique dans les conditions opératoires suivantes :

Température : 352 K (température d'ébullition de l'éthanol)

Quantité d'huile de colza : 15 g soit 0.017 mol.

Quantité d'éthanol : 14.13 g soit 0.306 mol.

Masse de catalyseur : 0.75 g

Vitesse d'agitation maximale : 2000 t/min

Les quantités mises en jeu correspondent à celles mentionnées dans la partie expérimentales pour le ballon multipliées par un facteur de 1.5 de façon à occuper les 2/3 du volume de l'autoclave afin d'assurer l'agitation optimale du système.

Avant de débiter l'étude cinétique de la réaction, il est nécessaire de vérifier que cette dernière n'est pas limitée par la diffusion, interne ou externe.

5.1.1. Diffusion externe

L'effet de la diffusion externe a été étudié en faisant varier soit la vitesse d'agitation soit la masse du catalyseur dans le cas du catalyseur basique ZrCs beaucoup plus actif que le catalyseur acide.

En ce qui concerne l'agitation, nous avons pris deux vitesses différentes : 2000 tours/min, correspondants à la vitesse maximale d'agitation de l'autoclave et 1000 tours/min. Nous constatons que la conversion du triglycéride passe de 64 % avec une agitation maximale de l'autoclave (2000 tours/min) à 27 % quand nous divisons la vitesse d'agitation par 2 (1000 tours/min). Dans ce dernier cas, nous pouvons conclure qu'on est limité par le transfert de masse en utilisant une vitesse d'agitation de 1000 tour/min. Cette limitation peut provenir aussi bien des interfaces liquides/solides que des interfaces liquide/liquide. En effet, le mélange réactionnel a un aspect d'émulsion hétérogène. Par la suite, nous avons fixé la vitesse d'agitation à la valeur maximale de 2000 tours/min.

Afin d'identifier l'origine de cette limitation, Nous avons étudié la réaction en présence de deux masses différentes de catalyseurs : 16% de conversion sont obtenus pour une masse de 0.32 g de catalyseur et 38 % de conversion pour une masse de 0.67 g. Nous remarquons alors que la conversion double quand nous doublons la masse de catalyseur, ce qui indique que la vitesse spécifique de la réaction est constante.

5.1.2. Diffusion interne

Le facteur d'efficacité η , défini par le rapport de la vitesse expérimentale sur la vitesse sans influence de limitation intra-granulaire, peut être estimé à partir du nombre de Thiele expérimental ou critère de Weitz et Prater donné par la formule suivante.

$$\Theta_e = \frac{r_a}{C_0} \frac{L^2}{D_e}$$

avec :

C_0 : concentration du réactif en solution en mol.cm^{-3} (ici il s'agit de l'huile)

r_a : vitesse spécifique massique en $\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-3}$

L : taille des particules en cm

D_e : coefficient de diffusion effectif en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$

A partir de ce critère de Weitz Θ_e , il est possible de déterminer le facteur d'efficacité η de la réaction à l'aide d'abaques. La résistance diffusionnelle interne est toujours négligeable ($\eta = 1$) lorsque $\Theta_e < 0.1$.

Application numérique pour le calcul de Θ_e :

Expérimentalement : $C_0 = 5.10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$

$$r_a = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-3} \text{ (activité initiale } 45.10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}.\text{h}^{-1}\text{)}$$

$$L = 10^{-2} \text{ cm}$$

$$D_e = 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$$

Ces données permettent de calculer le module de Weitz $\Theta_e = 0.024 \ll 0.1$ et donc de conclure que l'influence de la diffusion interne est négligeable.

5.2. Cinétique = Etude comparative : catalyse acide hétérogène – catalyse basique hétérogène

5.2.1. Introduction

Il est important de rappeler les deux points suivants :

-De part la nature du mélange réactionnel composé de deux phases, à savoir la phase huileuse et la phase alcoolique, l'avancement de la réaction n'a pas pu être suivi en effectuant différents prélèvements d'échantillon dans le temps comme il est d'usage. Nous avons préféré effectuer la réaction autant de fois qu'il y a eu de durées de réaction considérées.

Ainsi, après chaque expérience, le mélange réactionnel est rendu homogène par ajout de THF avant l'analyse chromatographique comme indiqué dans la partie expérimentale.

Nous insisterons sur le fait que la précision des mesures des nombres de mol n'est pas inférieure à 10%.

Les résultats cinétiques sont donnés en utilisant les variables adimensionnelles suivantes : TTG, taux de transformations global ou conversion de triglycéride et TTI rendement en produit i. Les rendements ont été calculés sur la base du bilan matière sur les chaînes grasses présentes dans chacun des produits.

Désignons le triglycéride, le diglycéride, le monoglycéride, le glycérol et l'ester gras par T, D, M, G et E respectivement.

Le bilan matière de chaînes de grasses à l'instant 0 $[CG]_0$ et à l'instant t $[CG]_t$ s'écrit :

$$[CG]_0 = [CG]_t$$

$$3[T]_0 = 3[T]_t + 2[D]_t + [M]_t + [E]_t$$

$$\text{soit } \frac{[T]_0 - [T]_t}{[T]_0} = \frac{2 [D]_t}{3 [T]_0} + \frac{1 [M]_t}{3 [T]_0} + \frac{1 [E]_t}{3 [T]_0}$$

Nous définissons ainsi :

$$TT_G = \frac{[T]_0 - [T]_t}{[T]_0}$$

$$TT_D = \frac{2 [D]_t}{3 [T]_0}$$

$$TT_M = \frac{1 [M]_t}{3 [T]_0}$$

$$TT_E = \frac{1 [E]_t}{3 [T]_0}$$

Et l'on vérifie $TT_D + TT_M + TT_E = TT_G$

La sélectivité en produit i $Sél_i$ étant définie par :

$$Sél_i = \frac{TT_i}{TT_G},$$

Il vient $\sum Sél_i = 1$.

5.2.2. Activités et sélectivités

5.2.2.1. Catalyse acide $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$

La Figure 5-1 montre la conversion du triglycéride en fonction du temps. La vitesse de réaction est lente puisque la conversion atteint 45% au bout de 50 h de réaction. L'activité spécifique initiale est égale à $0.45 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$.

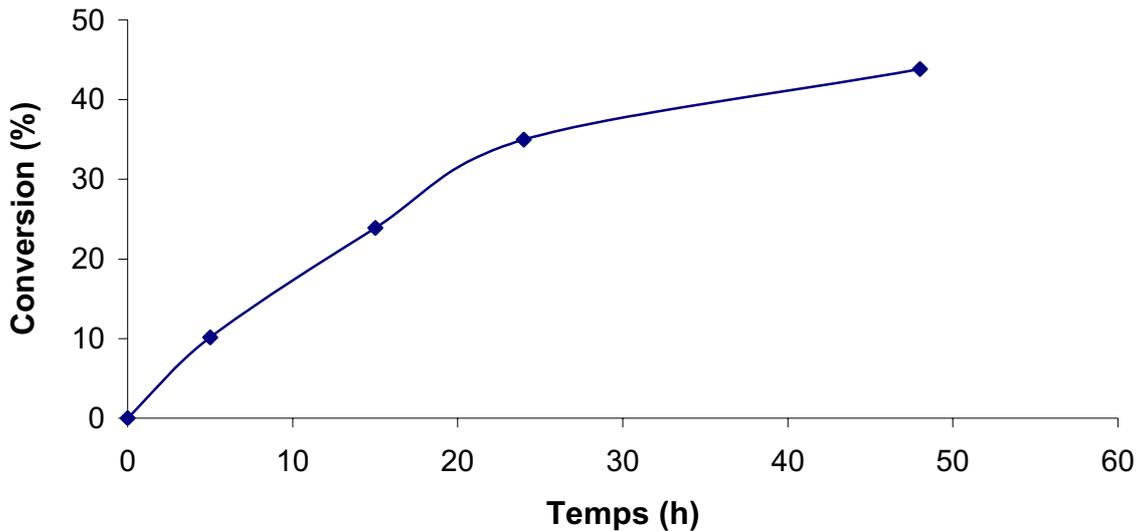


Figure 5-1: Courbe cinétique de la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol en présence du catalyseur acide Cs_2HP . Conditions: $T^\circ = 352$ K, vitesse d'agitation : 2000 t/min, ROH/-COOR=6; masse de catalyseur = 0.75 g.

La Figure 5-2 montre les rendements des différents produits en fonction de la conversion, indépendamment du temps. Les sélectivités initiales mesurées en diglycérade, monoglycérade et ester sont respectivement égales à 50, 0 et 50%. Le rendement en diglycérade passe par un maximum égal à 18% pour une conversion de 25%.

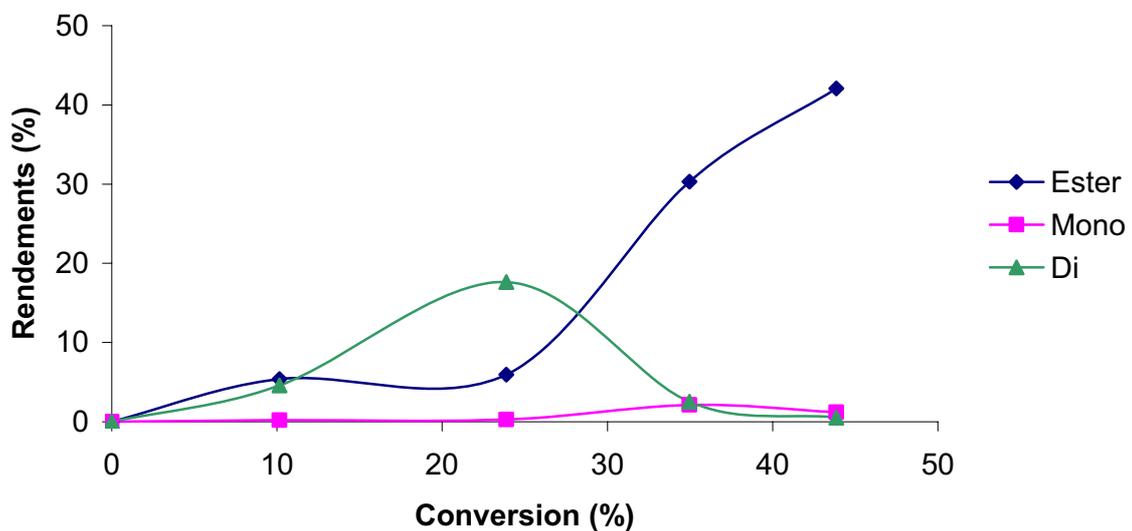


Figure 5-2: Courbe de sélectivité des produits et des intermédiaires de la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol en présence du catalyseur acide Cs_2HP . Conditions: $T^\circ = 352$ K, vitesse d'agitation : 2000 t/min, ROH/-COOR=6; masse de catalyseur = 0.75 g.

5.2.2.2. Catalyseur basique ZrCs

La Figure 5-3 et Figure 5-4 montrent la conversion du triglycéride en fonction du temps et les différents rendements en fonction de la conversion respectivement.

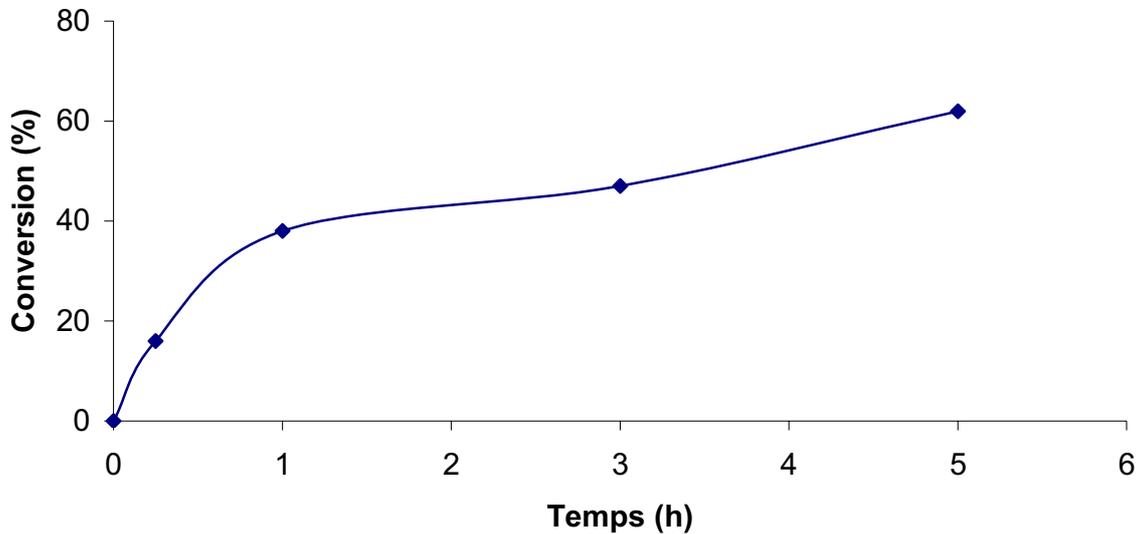


Figure 5-3: Courbe cinétique de la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol en présence du catalyseur basique ZrCs. Conditions: $T^\circ = 352$ K, vitesse d'agitation : 2000 t/min, ROH/-COOR=6; masse de catalyseur = 0.75 g

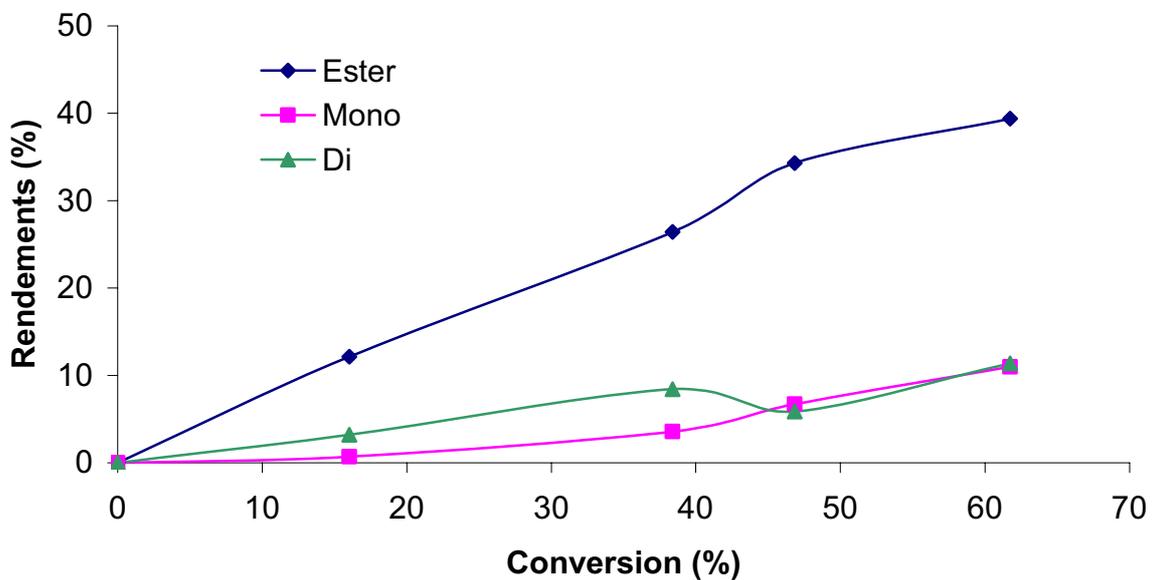


Figure 5-4: Courbe de sélectivité des produits et des intermédiaires de la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol en présence du catalyseur basique ZrCs. Conditions: $T^\circ = 352$ K, vitesse d'agitation : 2000 t/min, ROH/-COOR=6; masse de catalyseur = 0.75 g.

Le catalyseur présente une activité initiale égale à $14.5 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$, 30 fois plus élevée que celle du catalyseur acide. Au bout de 5 h de réaction, la conversion du triglycéride

est égale à 62%. Il est à noter qu'à partir de 1h de réaction, l'avancement de la réaction tend à ralentir. Cela pourrait être dû soit à l'équilibre thermodynamique soit à une désactivation du catalyseur. La 1^{ère} raison est peu probable vu l'excès d'éthanol par rapport au triglycéride qui déplace les réactions dans le sens direct.

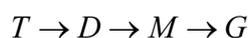
D'après la Figure 5-4, les sélectivités initiales en diglycéride, monoglycéride et ester sont respectivement égales à 30, 0 et 70%.

La position du maximum du diglycéride n'est pas évidente mais le rendement en diglycéride ne dépasse pas 10 % à 62% de conversion, valeur nettement supérieure au cas du catalyseur acide où plus aucun intermédiaire (diglycéride et monoglycéride) n'est détecté dès 45 % de conversion.

5.2.3. Conclusion partielle

L'activité initiale du catalyseur basique ZrCs est 30 fois plus grande que celle du catalyseur acide Cs₂HP.

Les deux schémas indépendants du temps montrent que le diglycéride et l'ester sont les deux produits primaires de réaction et que le monoglycéride est un produit secondaire puisque sa sélectivité initiale est nulle. Enfin, le rendement du diglycéride passe par un maximum bien mis en évidence avec le catalyseur acide mais difficile à estimer avec le catalyseur basique. A ce point, il faut rappeler la précision médiocre des analyses. Cela est évident lorsque l'on compare les sélectivités initiales en diglycéride et monoglycéride expérimentales à celles théoriques. En effet, dans les conditions initiales, la seule réaction est la transestérification du triglycéride en diglycéride, obligatoirement accompagnée de la libération d'une mole d'ester, ce qui devrait conduire aux sélectivités initiales théoriques en diglycéride et ester de 66 et 33 % respectivement ! La seule conclusion sûre est que la transestérification du triglycéride en glycérol est une réaction complexe qui, en raison de l'excès de l'alcool utilisé, peut néanmoins être représentée par le réseau de réactions simples successives suivant :

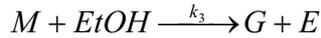
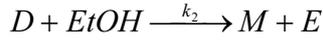
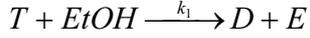


On peut noter qu'en catalyse basique, les intermédiaires, diglycéride et monoglycéride, sont présents en proportion significative à plus de 50 % de conversion du triglycéride. Dans le cas de la catalyse acide, ils ne sont plus détectés à des niveaux équivalents de conversion.

5.2.4. Modélisation des courbes $TT_i = f(TTG)$

Malgré les incertitudes expérimentales, nous avons cependant tenté de modéliser nos courbes avec un modèle de réactions successives afin de discerner les tendances cinétiques qui se dégagent en catalyse acide et en catalyse basique.

Le schéma cinétique formel adopté est le suivant :



Les réactions inverses n'ont pas été considérées puisque l'éthanol est en fort excès par rapport au triglycéride. Les constantes de vitesses inverses sont inférieures d'au moins un facteur 100 aux k directs.

Il est admis qu'en catalyse acide, chaque étape donne lieu à des réactions entre les trois glycérides T, D et M adsorbés sur les sites acides et l'éthanol. A l'inverse, en catalyse basique, les réactions ont lieu entre l'éthanol adsorbé et chaque glycéride. Finalement, que la catalyse soit acide ou basique, il y a pour chaque étape, réaction entre une espèce adsorbée et une espèce en solution. Nous traiterons donc le problème en appliquant pour chacune d'elle le modèle simple d'Eley-Rideal en appliquant pour les espèces adsorbées l'approximation du pseudo premier ordre cinétique. Les vitesses de disparition du triglycéride et de formation de diglycéride et de monoglycéride s'écrivent donc :

$$-\frac{d[T]}{dt} = k_1[T][EtOH]$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_1[T][EtOH] - k_2[D][EtOH]$$

$$\frac{d[M]}{dt} = k_2[D][EtOH] - k_3[M][EtOH]$$

$$\frac{d[G]}{dt} = k_3[M][EtOH]$$

D'où le système suivant en passant aux conversions et rendements :

$$-\frac{d(1 - TT_G)}{dt} = k_1(1 - TT_G)[EtOH]$$

$$\frac{3}{2} \frac{dTT_D}{dt} = k_1(1 - TT_G)[EtOH] - \frac{3}{2} k_2 TT_D [EtOH]$$

$$\frac{3}{1} \frac{dTT_M}{dt} = \frac{3}{2} k_2 (TT_D)[EtOH] - \frac{3}{1} k_3 TT_M [EtOH]$$

L'élimination du facteur temps en divisant membre à membre les deux dernières équations par la 1^{ère} fournit un nouveau système d'équation dans lequel la concentration d'éthanol [EtOH] n'apparaît plus.

$$\frac{3}{2} \frac{dTT_D}{dTT_G} = 1 - \frac{3}{2} \alpha \frac{TT_D}{(1 - TT_G)}$$

$$3 \frac{dTT_M}{dTT_G} = \frac{3}{2} \alpha \frac{TT_D}{(1 - TT_G)} - 3\beta \frac{TT_M}{(1 - TT_G)}$$

En posant $\alpha = \frac{k_2}{k_1}$ et $\beta = \frac{k_3}{k_1}$

La résolution de ce système donne l'expression des rendements en diglycéride et monoglycéride en fonction de la conversion du triglycéride :

$$TT_D = \frac{2}{3} (1 - TT_G) \frac{(1 - TT_G)^{\alpha-1} - 1}{1 - \alpha}$$

$$TT_M = \left(\left(\frac{1}{3} \right) (1 - TT_G) \right) \left(\left(\left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right) \left(\frac{1}{1 - \beta} \right) - \frac{((1 - TT_G)^{\alpha-1})}{\alpha - \beta} \right) \right) + \frac{(\alpha ((1 - TT_G)^{\beta-1}))}{((\alpha - \beta)(1 - \beta))}$$

$$TT_E = TT_G - TT_D - TT_M$$

A condition que : $\alpha \neq 1$, $\beta \neq 1$ et $\alpha \neq \beta$.

L'ajustement de point expérimentaux par le système successif proposé a été réalisé en posant les paramètres cinétiques α et β comme valeurs cibles et en minimisant la somme des carrés des écarts entre les rendements expérimentaux et les rendements calculés d'après le modèle.

La Figure 5-5 et la Figure 5-6 et montrent les résultats des ajustements réalisés pour le catalyseur acide et pour le catalyseur basique respectivement.

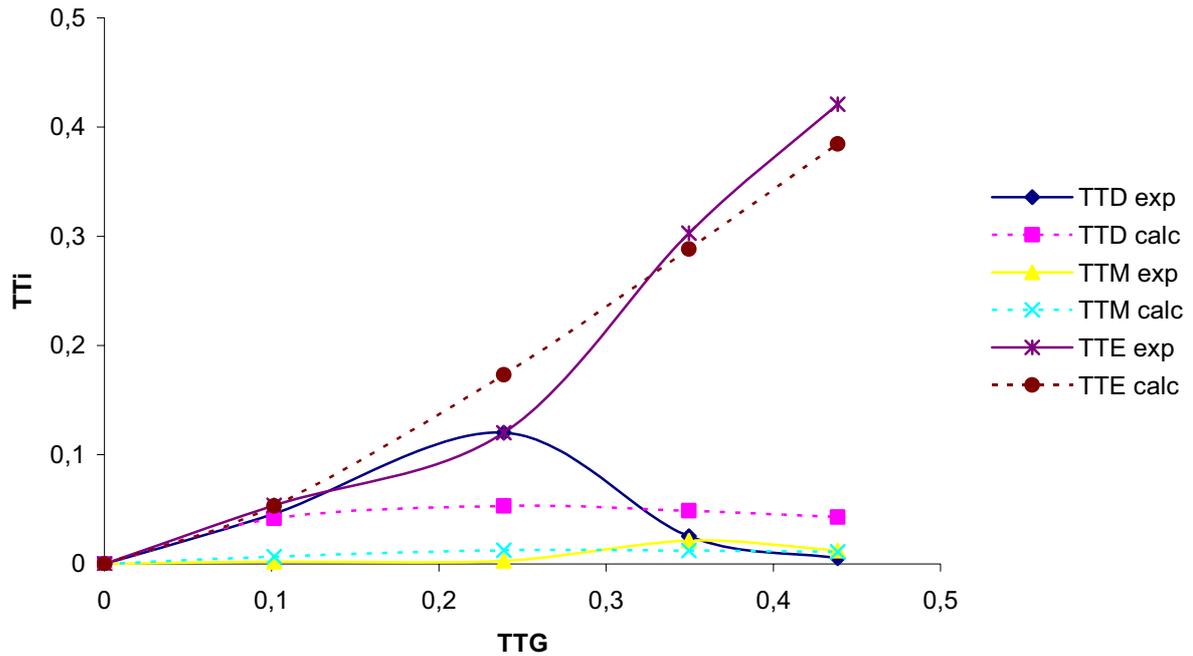


Figure 5-5: Courbes de TTI en fonction des TTG dans le cas du catalyseur acide $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$.

Conditions: $T^\circ = 352 \text{ K}$, vitesse d'agitation : 2000 t/min, ROH/-COOR=6; masse de catalyseur = 0.75

g.

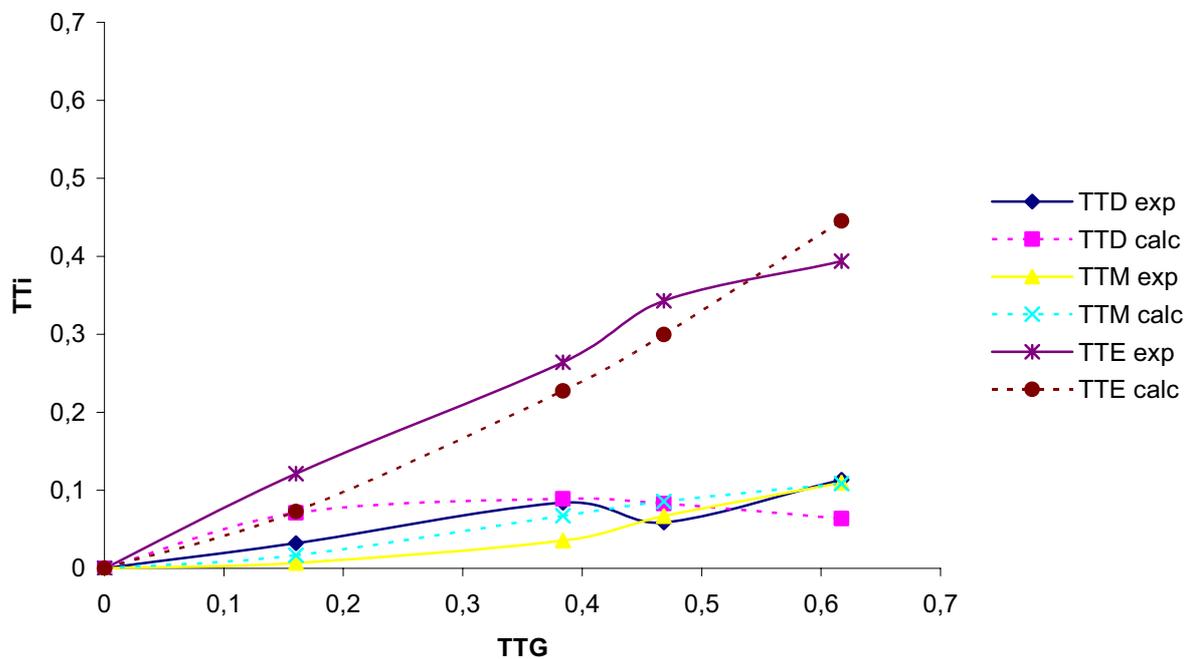


Figure 5-6: Courbes de TTI en fonction des TTG dans le cas du catalyseur basique ZrCs. Conditions: $T^\circ =$

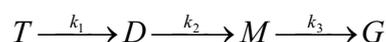
352 K , vitesse d'agitation : 2000 t/min, ROH/-COOR=6; masse de catalyseur = 0.75 g.

Les valeurs des paramètres α et β ainsi obtenus sont les suivantes :

Catalyseur acide : $\alpha = 9,7$ $\beta = 19,7$

Catalyseur basique : $\alpha = 4,9$ $\beta = 1,1$

En tenant compte du fait que le catalyseur basique présente une activité initiale environ 30 fois plus grande que le catalyseur acide, nous avons rassemblé sous le schéma formel successif le jeu de valeurs relatives des constantes k_i correspondant aux deux catalyseurs :



Catalyse acide : Cs₂HPW₁₂O₄₀ 1 10 20

Catalyse basique : ZrCs 30 150 30

5.2.5. Discussions et interprétation des résultats

Malgré la précision médiocre sur les points expérimentaux, nous pouvons dire que nos essais d'ajustement par le modèle de réactions successives sont relativement satisfaisants. L'allure des courbes correspondant aux monoglycérides et à l'ester est acceptable. Par contre, dans le cas du diglycéride, le modèle ne permet absolument pas d'ajuster la courbe expérimentale en cloche observée sur le catalyseur acide. En ce qui concerne la catalyse basique, le modèle fixe un rendement maximum en diglycéride à 10 % pour une conversion de 40%.

Il est très instructif de retracer la Figure 5-5 et la Figure 5-6 sous forme de schémas carrés dont les échelles de rendement et de conversion vont de 0 à 100% (Figure 5-7 et Figure 5-8).

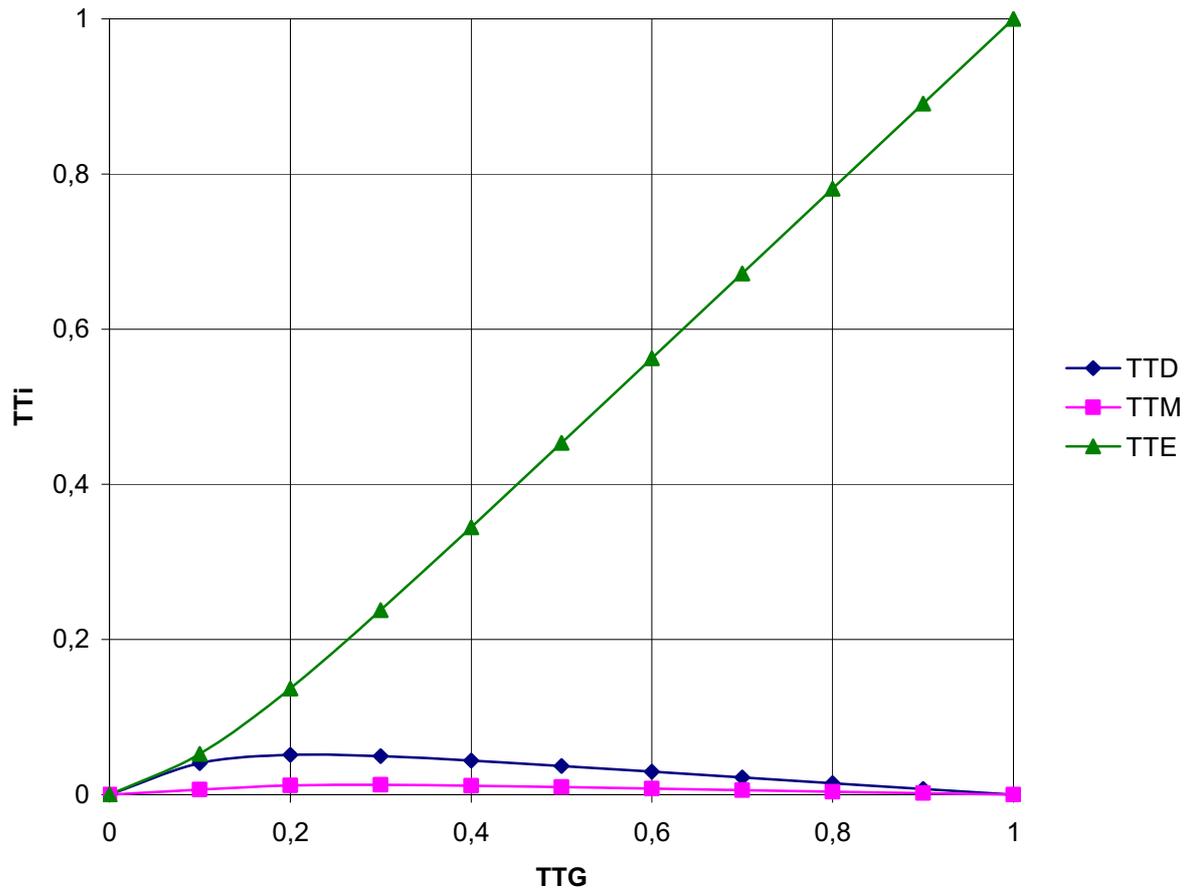


Figure 5-7: Courbes modèles T_{Ti} en fonction de T_{TG} dans le cas du catalyseur acide Cs₂HPW₁₂O₄₀.

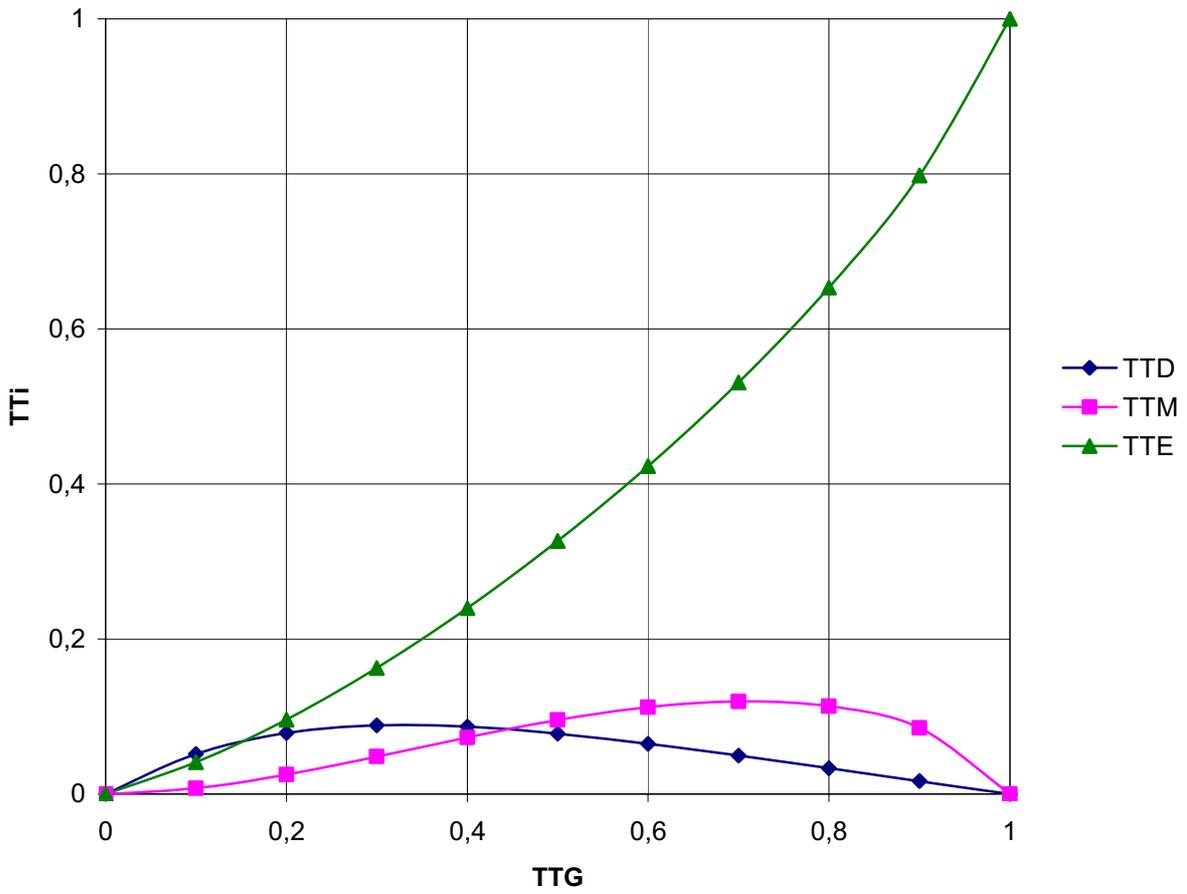


Figure 5-8: Courbes modèles TTi en fonction de TTG dans le cas du catalyseur basique ZrCs.

Dans le cas du catalyseur acide, le jeu de valeurs relatives de constantes $k_1/k_2/k_3 = 1/10/20$ montre que les produits intermédiaires diglycérade et monoglycérade sont consommés plus vite qu'ils ne sont formés. Cela se traduit évidemment sur la Figure 5-7 par les positionnements de maxima les rendements en diglycérades et monoglycérades aux conversions peu élevées du triglycérade.

La tendance est différente dans le cas du catalyseur basique pour lequel le jeu de valeurs relatives des constantes $k'_1/k'_2/k'_3 = 30/150/30$. Si, comme en catalyse acide, le diglycérade est plus vite consommé que produit, le monoglycérade s'accumule, ce qui repousse bien sûr son rendement maximum vers les conversions élevées.

Il est admis en catalyse acide de Brønsted que les glycérides protonés réagissent avec l'éthanol dans la solution. Les constantes relatives k_1 , k_2 et k_3 ont tendances à avoir des valeurs croissantes 1, 10 et 20 tandis que le nombre de chaînes grasses contenues dans le triglycérade, diglycérade et monoglycérade diminue : 3, 2 et 1 respectivement. Sous toute réserve, cette « corrélation » irait dans le sens que la probabilité d'adsorption sur les sites

acides augmenterait avec la déplétion des glycérides de leurs chaînes grasses : la facilité d'adsorption des glycérides suivrait la séquence triglycéride < diglycéride < monoglycéride, en parallèle avec le jeu de constantes $k_1=1 < k_2=10 < k_3=20$.

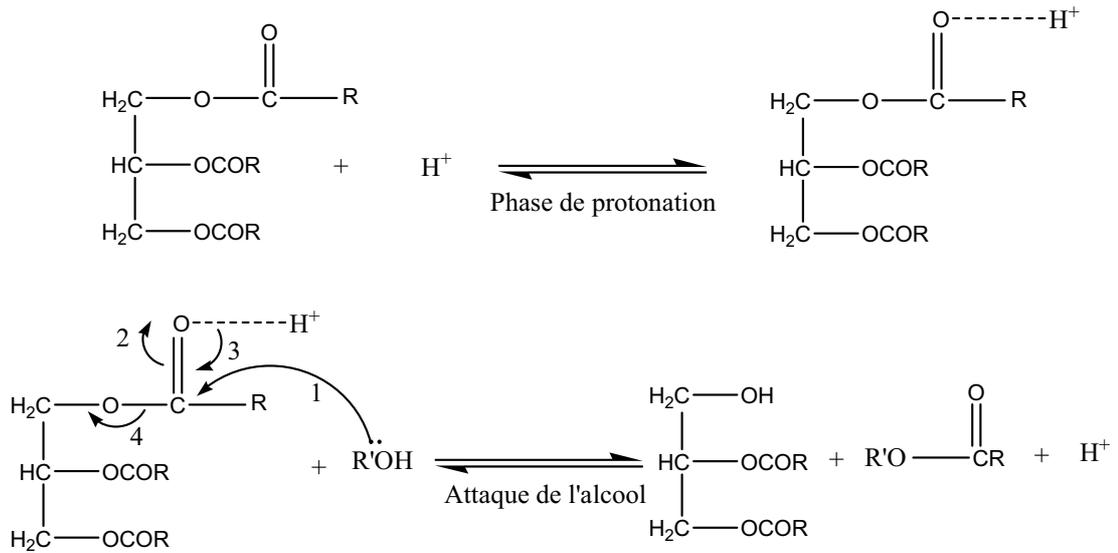
En ce qui concerne la catalyse basique, il est admis que l'éthanol adsorbé sous forme d'éthanolate réagit avec les glycérides présents dans le milieu réactionnel. L'ordre de réactivité avec les triglycérides et les diglycérides ($k'_1=30 < k'_2=150$) serait également corrélé avec l'encombrement stérique décroissant quand on passe du triglycéride à diglycéride.

Néanmoins, cette hypothèse ne s'applique plus dans le cas de la dernière étape de transestérification du monoglycéride en glycérol. La diminution de réactivité du monoglycéride pourrait être interprétée par la compétition d'adsorption entre le glycérol qui est un polyol et l'éthanol sur les sites basiques du catalyseur. Ceci est à rapprocher du pseudo palier observé dans la courbe d'activité Figure 5-8 à partir de la conversion de 40% du triglycéride.

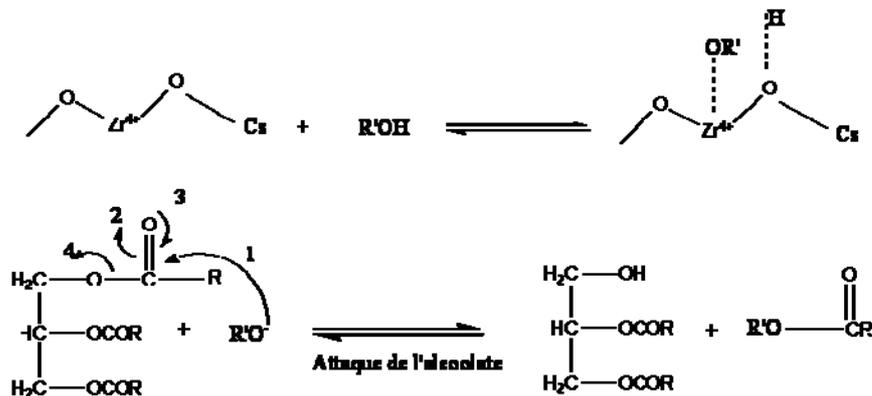
Le rapport des activités entre les catalyses basique et acide peut aussi trouver son origine dans la compétition d'adsorption entre les réactifs alcool et triglycérides qui existe en catalyse acide. En effet des ions alcoxonium peuvent se former par protonation. Ils peuvent d'une part s'adsorber à la surface du solide acide en compétition avec les triglycérides. D'autre part, l'équilibre de protonation de l'alcool contribue à diminuer le nombre relatif de molécules alcool non protonées disponibles pour réagir avec le triglycéride. Cette analyse est en accord avec la nécessité d'utiliser des rapports alcool/triglycérides plus élevés en catalyse acide par rapport à la catalyse basique (cf tests préliminaires de transestérification, chapitre 3).

Pour terminer, nous proposons sous toute réserve les mécanismes réels suivants de transestérification en catalyse acide et en catalyse basique schématisée sur une seule branche grasse :

Équation 5-1 : Mécanisme réactionnel de la transestérification en catalyse acide.



Équation 5-2: Mécanisme réactionnel de la transestérification en catalyse basique.



5.3. Influence de la nature de l'alcool

La réaction de transestérification de l'huile de colza est effectuée avec le méthanol, l'éthanol et le n-propanol. Ces trois alcools primaires se différencient par la longueur de la chaîne et leur constante de dissociation. Cette étude est réalisée en catalyse acide aussi bien qu'en catalyse basique. La température de la réaction est fixée à 338 K (température d'ébullition de l'alcool le plus volatil : le méthanol), en cinq heures de réaction et même rapport alcool/huile. Ainsi, avec ZrCs, la conversion est totale avec une sélectivité en ester de

99.5% et en monoglycérides de 0.5% lorsque la transestérification est réalisée avec le méthanol.

Cette conversion n'est que de 6% dans le cas de l'éthanol. Notons qu'elle était de 62% à 352 K. Avec le propanol, la conversion n'est que de 3.5%.

On conclue donc, qu'en catalyse basique, avec la ZrCs, la conversion est fortement influencée par la nature de l'alcool. On note une très grande différence d'activité entre la méthanolyse et l'éthanololyse. Cela peut être dû aux effets conjoints de l'acidité de l'alcool et l'effet stérique. Le meilleur pouvoir solvant de l'éthanol semble peu influencer cette tendance. Cette observation conforte l'hypothèse que l'espèce active est l'alcoolate, le méthanolate était plus stable.

Ainsi, le méthanol qui se révèle plus réactif est le plus acide parmi ces trois alcools (pKa : méthanol = 16.6, éthanol = 18.9 [174]). Le catalyseur basique réagit de préférence avec l'alcool le plus acide.

D'autre part, le méthanol possède la chaîne la plus courte, ce qui facilite l'accès du doublet électronique du méthanolate sur les carbonyles du triglycéride.

Tableau 5-1: Influence de la nature de l'alcool sur la conversion de la réaction de transestérification de l'huile de colza en présence du catalyseur basique ZrCs et acide Cs₂HPW₁₂O₄₀, Conditions: T° = 338 K, vitesse d'agitation : 2000 t/min, ROH/-COOR=6, masse de catalyseur = 0.75 g, durée de réaction : 5h.

	Méthanol	Ethanol	Propanol
ZrCs	100%	6%	4%
Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	1%	3%	2%

En catalyse acide, ce n'est pas vraiment le même cas. Ainsi, avec le Cs₂HP, à 338 K et pendant 5 heures, la réaction est très lente avec les trois alcools. On note cependant une conversion légèrement plus élevée avec l'éthanol qu'avec le méthanol. Cette observation est cohérente avec une étude préliminaire similaire sur H₃PW₁₂O₄₀ à 352 K qui introduit une réaction plus rapide avec l'éthanol par rapport au méthanol, résultats qui s'explique d'une part :

- par la nucléophilie supérieure de l'éthanol, d'où une attaque sur le carbonyle électrodéficient favorisée.
- Meilleur pouvoir solvant de l'éthanol par rapport au méthanol.

5.4. Résistance à l'eau

On étudie dans cette partie l'influence de l'ajout de l'eau dans la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol. La littérature évoque l'inconvénient de la présence de l'eau dans le milieu réactionnel car elle favoriserait l'hydrolyse des triglycérides en acides libres. Dans le cas d'une catalyse hétérogène basique, on peut s'attendre à l'empoisonnement des sites basiques. La quantité de l'eau ajoutée constitue 4 % de l'éthanol utilisé. Cette quantité est choisie afin d'étudier la possibilité de l'utilisation de l'alcool technique dans la réaction de transestérification.

Ci dessous la conversion de l'huile en fonction de la teneur d'eau ajoutée. On remarque que l'eau influe négativement la conversion des triglycérides dans le cas des deux catalyseurs.

Ainsi, en catalyse basique, la conversion passe de 62 % dans le cas de l'éthanol anhydre, à 4 % (de conversion) avec 4 % d'eau ajoutée (éthanol technique). De même, avec le Cs₂HP, la conversion chute de 10 % dans le cas de l'éthanol anhydre à 1 % (de conversion) avec 4 % d'eau ajoutée (éthanol technique).

En effet, l'eau pourrait hydrolyser les triglycérides en glycérol et acides libres. Dans le cas du catalyseur basique, la baisse de conversion peut s'expliquer par l'empoisonnement des sites basiques ou la solvataion de ces sites par les protons acides.

Dans le cas du catalyseur acide, les molécules d'eau, jouent un autre rôle : Elles solvatent les protons acides pour former des clusters et diminuer ainsi la force de leur acidité.

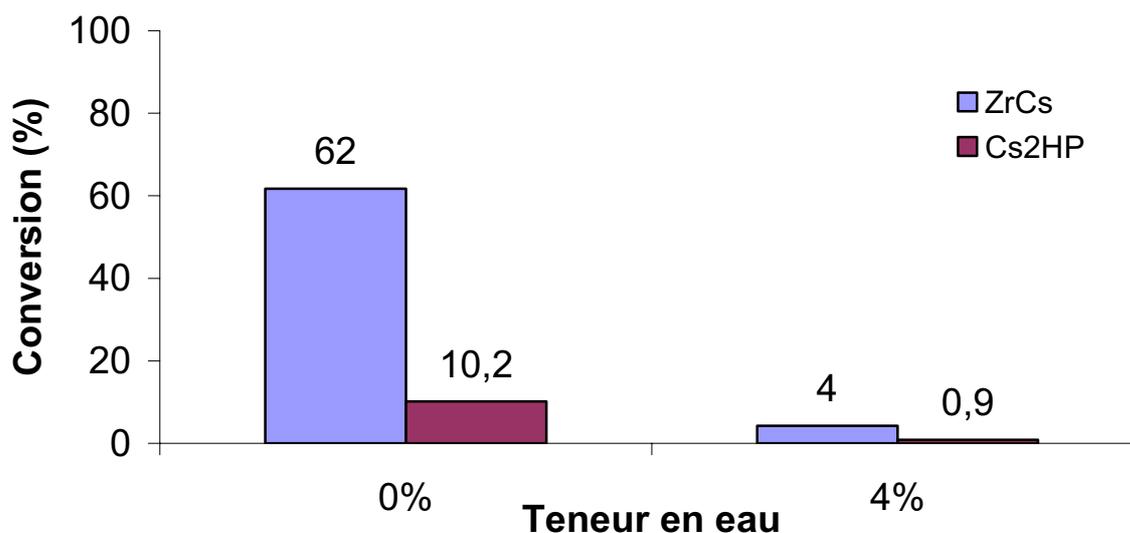


Figure 5-9: Influence de l'ajout de l'eau sur la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol avec les deux catalyseurs acide et basique. Conditions: $T^{\circ} = 352$ K, vitesse d'agitation : 2000 t/min, ROH/-COOR=6, masse de catalyseur = 0.75 g, durée de réaction : 5h

5.5. Valorisation du glycérol *in situ* par catalyse acide

5.5.1. Introduction

Cette partie étudie aussi l'emploi de la catalyse acide hétérogène pour la transestérification des huiles végétales et l'éthérisation *in situ* du glycérol, sous produit de la réaction.

Notre objectif est de pouvoir transestérifier les triglycérides de l'huile végétale et d'éthériser le glycérol par l'éthanol en une seule étape afin de développer un procédé plus économe et où nous évitons les différentes étapes de séparation et purification du glycérol.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec un collègue de notre laboratoire, **Rodrigo Otavio de Souza** qui a effectué une thèse en cotutelle entre le Brésil et notre laboratoire sur l'éthérisation du glycérol. Pendant sa thèse, Rodrigo a étudié l'éthérisation du glycérol par catalyse hétérogène acide. Dans cet objectif, il a préparé et étudié une large gamme de solides acides connus et utilisés dans notre laboratoire.

Il a testé cette gamme de catalyseurs dans la réaction d'éthérisation du glycérol par le tertiobutanol et l'éthanol. Les résultats étaient comparés à l'Amberlyst A35, déjà connu comme catalyseur de référence pour ce type de réaction. Il a montré que l'éthérisation par l'éthanol est plus exigeante au niveau force acide que l'éthérisation par le tertiobutanol. La vitesse d'éthérisation du glycérol par l'éthanol n'est significative qu'en présence d'acides

très forts, sels acides de l'acide phosphotungstique à une température relativement élevée, 473 K.

Dans un deuxième temps, Rodriguo et moi, nous avons tenté la réalisation des deux réactions, la transestérification et l'éthérisation du glycérol issu de la réaction en une seule étape. Cet objectif paraissait atteignable, car il s'est avéré que le catalyseur acide hétérogène le plus actif choisi par Rodrigo pour l'éthérisation du glycérol fut aussi le catalyseur solide acide le plus efficace pour la transestérification de l'huile de colza par l'éthanol. Il s'agit du $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$. Ce catalyseur est caractérisé par une chaleur différentielle d'adsorption de NH_3 proche de 200 kJ/mol.

Dans ce qui suit, je présenterai brièvement les performances de solides acides à base d'HPA, comparés à l'Amberlyst A35 dans la réaction d'éthérisation du glycérol. Puis, je présenterai les résultats de la réaction en une seule étape.

5.5.2. Ethérisation du glycérol par le tertiobutanol et l'éthanol en présence de l'Amberlyst A35 (Rohm et Haas) et autres solides acides forts

5.5.2.1. Conditions expérimentales

D'abord la réaction était réalisée avec l'Amberlyst A35 afin de fixer les conditions expérimentales. Les résines de type polystyrène sulfoné comme l'A35 sont considérées comme des catalyseurs de référence pour les réactions d'éthérisation [174]. Ainsi deux alcools différents ont été utilisés (l'éthanol et le tertiobutanol).

Conditions expérimentales standard - Expression des résultats

La masse du catalyseur : 0.39 g

Le rapport molaire alcool/glycérol = 4

Nombre de mol de glycérol = 0.0275 mol

Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

La conversion est calculée selon l'équation suivante :

$$100 \times (\text{Gly}_0 - \text{Gly}_f) / \text{Gly}_0$$

Dans laquelle Gly représente la quantité de glycérol, Gly_0 la quantité de glycérol en début de réaction et Gly_f la quantité de glycérol en fin de réaction.

Les sélectivités molaires en dérivés de glycérol sont calculées comme suit :

$$\text{Sélectivité monoalkyl-éther} = 100 \times \text{mono-éther} / (\text{Gly}_0 - \text{Gly}_f)$$

$$\text{Sélectivité dialkyl-éther} = 100 \times \text{di-éther} / (\text{Gly}_0 - \text{Gly}_f)$$

$$\text{Sélectivité trialkyl-éther} = 100 \times \text{tri-éther} / (\text{Gly}_0\text{-Gly}_f)$$

5.5.2.2. Amberlyst A35 (Rohm et Haas)

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats de la réaction d'éthérisation par le tertiobutanol et l'éthanol en présence de l'Amberlyst A35.

Tableau 5-2: Conversion et sélectivité de la réaction d'éthérisation du glycérol par le tertiobutanol ou l'éthanol catalysée par l'Amberlyst A35, Conditions : masse du catalyseur = 0.39 g, alcool/glycérol = 4, nombre de mol de glycérol = 0.0275 mol.

Alcool	T (K)	Conversion (%)	Sélectivité mono-alkyléther*	Sélectivité di-alkyléther	Sélectivité tri-alkyléther
Tertiobutanol	333	32	92.5	7.5	-
	393	55	79	21	-
Ethanol	333	1	-	-	-
	403	2.5	88	12	-
	433	9	95	5	-

*Alkyl = éthyl ou *t*-butyl

Ces expériences montrent la difficulté de réaliser l'éthérisation du glycérol par l'éthanol avec un catalyseur usuel d'éthérisation, les résines acides. La conversion est nettement plus faible en présence de l'éthanol par rapport à celle mesurée en présence de tertiobutanol. Elle n'a pas pu être améliorée en augmentant les températures de réaction car les résines acides ne sont pas stables à des températures supérieures à 403 K. L'activité mesurée à 433 K peut provenir d'une catalyse acide homogène par l'acide sulfonique libéré par décomposition de l'A35 à 433 K.

5.5.2.3. Performances comparées d'acides solides forts avec l'Amberlyst 35

a) *Influence de la nature de l'alcool*

Les résultats présentés dans le Tableau 5-3 et le Tableau 5-4 montrent que les solides acides les plus forts, tels ceux à base de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, de ZrS présentent une activité comparable à l'A35 pour l'éthérisation du glycérol par le tert-butyl ether. Par contre, on constate que la sélection est plus sévère pour réaliser l'éthérisation par l'éthanol : seuls les solides les plus forts à base de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ catalysent cette réaction, de surcroît à plus haute température, 473K. A cette température les résines de type Amberlyst ne sont pas stables.

Tableau 5-3: Conversion et sélectivité de la réaction d'éthérisation du glycérol par le tertio butanol selon le catalyseur à 393 K, Conditions : masse du catalyseur = 0.39 g, alcool/glycérol = 4, nombre de mol de glycérol = 0.0275 mol.

Catalyseurs	Conversion (%)	Sélectivité mono- <i>t</i> -butyléther	Sélectivité di- <i>t</i> -butyléther	Sélectivité tri- <i>t</i> -butyléther
Amberlyst A 35	55	79	21	-
Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	54	79	21	-
HPA/charbon	48.5	81	19	-
ZrO ₂ /SO ₄	13	97	3	-
ZrO ₂ tungstée	0	-	-	-

Tableau 5-4: Conversion et sélectivité de la réaction d'éthérisation du glycérol par l'éthanol selon le catalyseur à 473 K, Conditions : masse du catalyseur = 0.39 g, alcool/glycérol = 4, nombre de mol de glycérol = 0.0275 mol.

Catalyseurs	Conversion (%)	Sélectivité mono-éthyléther	Sélectivité di-éthyléther	Sélectivité tri-éthyléther
Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	31	89	11	-
HPA/charbon	35	95	15	-
ZrO ₂ /SO ₄	4.5	94	6	-
ZrO ₂ tungstée	0	-	-	-

Avant de tenter d'éthériser le glycérol, in situ lors de la transestérification, il était essentiel de vérifier si cette réaction était affectée par un rapport éthanol/TG élevé (conditions de la transestérification). L'influence de la durée de réaction a aussi été évaluée pour connaître la possibilité de favoriser les triéthylethers en allongeant le temps de réaction.

b) *Ethérisation du glycérol par l'éthanol, influence de la durée de la réaction en présence du catalyseur HPA/charbon.*

Les conditions réactionnelles étaient les suivantes : 0,39 g de catalyseur HPA/charbon ont été utilisés. 0,0275 mol de glycérol ont été engagés. Le rapport molaire éthanol / glycérol était de 4. La température était de 473 K.

Les résultats figurent dans le Tableau 5-5. Les rendements en diéthyléther du glycérol augmentent de façon significative avec le niveau de conversion. Le triéthyléther du glycérol peut être obtenu pour des durées de réactions plus longues.

Le Tableau 5-5 montre l'influence de la durée de la réaction sur l'éthérification du glycérol par l'éthanol en présence de HPA/charbon. Nous remarquons que la conversion tend à augmenter de 25% à 35% puis à 49 % en augmentant le temps de contact réactionnel de 3, 6 et 12 respectivement. Nous remarquons une augmentation de la sélectivité en di éthyléther et même un début de formation de tri-éthylether en augmentant le temps de réaction.

Tableau 5-5: Conversion et sélectivité de la réaction d'éthérification du glycérol par l'éthanol selon la durée de réaction, Conditions : T° = 473K, masse du catalyseur = 0.39 g, alcool/glycérol = 4, nombre de mol de glycérol = 0.0275 mol.

Durée (h)	Conversion (%)	Sélectivité mono-éthyléther	Sélectivité di-éthyléther	Sélectivité tri-éthyléther
3	25,5	91	9	0
6	35	85	15	0
12	49	71	26	3

c) *Ethérification du glycérol par l'éthanol, influence du rapport molaire éthanol/glycérol en présence du catalyseur HPA/charbon.*

Les conditions réactionnelles étaient les suivantes : 0,39 g de catalyseur HPA/charbon ont été utilisés. 0,0275 mol de glycérol ont été engagés. La durée de réaction était de 6 heures. La température était de 473 K.

Les résultats figurent dans le Tableau 5-6. La réaction est peu sensible à l'utilisation d'un excès d'éthanol.

Tableau 5-6: Conversion et sélectivité de la réaction d'éthérification du glycérol, Conditions : T° = 473K, masse du catalyseur = 0.39 g, alcool/glycérol = 4, nombre de mol de glycérol = 0.0275 mol.

Ethanol/glycérol	Conversion (%)	Sélectivité mono-éthyléther	Sélectivité di-éthyléther	Sélectivité tri-éthyléther
4	35	85	15	-
6	31	87	13	-
12	32	84	16	-
18	35	82	18	-

5.5.3. Transestérification de l'huile de colza et éthérification du glycérol par l'éthanol

$$\text{Conversion triglycerides : } Tri = 100 \times (Tri_o - Tri_f) / Tri_o \text{ ou } \sum rdt_i$$

$$\text{Rendement en ester éthylique d'acide gras: } Rdt \text{ Ester} = (1/3) \times (Ester / Tri_o)$$

Rendement en monoglycéride: $Rdt\ monoGly = (1/3) \times (monoGly/Tri_o)$

Rendement en diglycéride: $Rdt\ diGly = (2/3) \times (diGly/Tri_o)$.

Les rendements sont corrigés en nombre de chaînes grasses.

**a) En deux étapes : transestérification des triglycérides à 353 K puis
éthérification du glycérol à 473 K**

Les conditions réactionnelles étaient les suivantes : 0,5 g de catalyseur $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ ont été utilisés (prétraitement : 1h sous vide à 473 K), 0,2051 mol d'éthanol et 0,01138 mol (ce qui correspond à Tri_o dans les équations qui suivent) d'huile de colza ont été engagés. Le rapport molaire éthanol / ester était de 6 (Le rapport molaire éthanol / huile était de 18). La température était de 358 K pendant 5 heures puis 473 K pendant 6 heures. L'autoclave était pressurisé à 17 bar sous Ar (P finale = 30 bars).

Les résultats figurent dans le Tableau 5-7 et le Tableau 5-8 :

**Tableau 5-7: Analyse des produits gras présents en fin de réaction, Conditions : $T^\circ = 352$ puis $473K$,
masse du catalyseur = 0.5 g, 0.2051 mol d'éthanol et 0.01138 mol d'huile.**

Produits	Esters éthyliques				Glycéride			
	Esters C16	Esters C18	Esters C20	Esters C22	Mono- Glycéride d'acide gras	di- Glycéride d'acide gras	tri- Glycéride d'acide gras	
Nb moles	0,00158	0,02645	0,00097	0,00014	0,0015	0,00062	-	
Rdt (% mol)	5	77,5	3	0.5	4	4	-	$\sum rdt_i = 94\%$

Tableau 5-8: Analyse des dérivés du glycérol présents en fin de réaction, $Gly_o = Trio = 0,01138$ mol.

Produits	Glycéride		Ether du glycérol				
	MonoGlycéride d'acide gras	diGlycéride d'acide gras	2 Ethoxy Glycérol Éther	3 Ethoxy Glycérol Éther	1.2 Ethoxy Glycérol Éther	1.3 Ethoxy Glycérol Éther	
Nb moles	0,0015	0,00062	0,00048	0,000274	0,00027	0,00028	
Rdt (% mol)	13,2	5,5	4,2	24	2,5	2,5	$\sum rdt_i =$

							52%
--	--	--	--	--	--	--	-----

Nous remarquons que la conversion de la réaction en présence de Cs₂HPW₁₂O₄₀ passe de 10% à 352 K (valeur trouvée dans le chapitre V) à 94% dans ces conditions. En effet, cette réaction est réalisée tout d'abord à 352 K pour transestérifier le triglycéride par l'éthanol. Puis le mélange réactionnel avec le catalyseur était placé dans un autoclave afin de réaliser l'éthérisation du glycérol en une deuxième étape. Dans ces conditions de température et présence de catalyseur, la transestérification pourra être poussée. Cela explique les 94% de rendement obtenu avec des sélectivités intéressantes. Dans ces conditions, l'éthérisation de glycérol a été réalisée avec 52 % de rendement.

b) En une seule étape : transestérification + éthérisation

Les conditions réactionnelles étaient les suivantes : 0,5 g de catalyseur Cs₂HPW₁₂O₄₀ ont été utilisés (prétraitement : 1h sous vide à 473 K). 0.2047 mol d'éthanol et 0,01144 mol (ce qui correspond à Tri₀ dans les équations qui suivent) d'huile de colza ont été engagées. Le rapport molaire éthanol / ester était de 6 (Le rapport molaire éthanol / huile était de 18). La durée de réaction était de 6 heures. La température était de 473 K. L'autoclave était pressurisé à 17 bar sous Ar (P finale = 30 bars).

Le Tableau 5-9 montre que nous obtenons presque les mêmes résultats obtenus pour la réaction en deux étapes. En effet, la conversion du triglycéride est de 98% avec des sélectivités très faibles en diglycérides et monoglycérides (5 et 1 respectivement). La conversion du glycérol en éther de glycérol est de 45% et des sélectivités similaires à celles obtenues pour la réaction en deux étapes.

Tableau 5-9: Analyse des produits gras présents en fin de réaction, Conditions : T° = 473K, masse du catalyseur = 0.5 g, 0.20147 mol d'éthanol et 0.01144 mol d'huile

Produits	Esters éthyliques				Glycéride			
	Esters C16	Esters C18	Esters C20	Esters C22	Mono-Glycéride d'acide gras	Di-Glycéride d'acide gras	Tri-Glycéride d'acide gras	
Nb moles	0,00146	0,02544	0,00092	0,00014	0,0015	0,00022	-	
Rdt (% mol)	5	83	3	0,5	5	1	-	∑rdt _i = 98%

Tableau 5-10: Analyse des dérivés du glycérol présents en fin de réaction, $Gly_0 = Tri_0 = 0.01144$ moles.

Produits	Glycéride		Ether du glycérol				
	Mono-Glycéride d'acide gras	di-Glycéride d'acide gras	2 Ethoxy Glycérol Éther	3 Ethoxy Glycérol Éther	1.2 Ethoxy Glycérol Éther	1.3 Ethoxy Glycérol Éther	
Nb moles	0,0015	0,00022	0,00046	0,000256	0,00016	0,00016	
Rdt (% mol)	13	2	4	22,5	1.5	1.5	$\sum rdt_i = 45\%$

5.5.4. Conclusion de la valorisation du glycérol

Dans cette partie nous avons tenté la valorisation in situ du glycérol en catalyse hétérogène acide, $Cs_2HPW_{12}O_{40}$.

Ainsi, nous avons étudié tout d'abord l'éthérisation du glycérol par l'éthanol et le tertiobutanol par catalyse acide en présence de l'Amberlyst A 35 et différents solides acides. Nous avons montré que l'éthérisation du glycérol était beaucoup moins rapide avec l'éthanol qu'avec le tertiobutanol dans les mêmes conditions. En effet, l'activation de l'éthanol nécessitait une température beaucoup plus élevée vers 473 K. Nous avons démontré aussi qu'un temps de contact long était nécessaire pour augmenter la conversion mais qu'un rapport alcool/glycérol n'influence pas vraiment cette conversion.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la valorisation in situ du glycérol en deux puis en une seule étape à 473 K. Nous avons obtenu des résultats similaires pour les deux expériences. Nous avons réussi à réaliser en une seule étape la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol avec une conversion supérieure à 90% ainsi que l'éthérisation in situ du glycérol avec une conversion autour de 50%.

5.6. Conclusion du chapitre V

Dans ce chapitre, nous avons effectué une étude cinétique sur les deux catalyseurs, $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ et ZrCs, sélectionnés dans les chapitres précédents, de part leur plus grandes activités et stabilité. Nous avons étudié tout d'abord les diffusions internes et externes. Nous avons remarqué qu'on est limité par le transfert de masse, mais que cette limitation provient de l'hétérogénéité du mélange réactionnel et non pas de la diffusion externe. L'influence de la diffusion interne étant négligeable.

Ensuite, nous avons remarqué que la catalyse basique est trente fois plus rapide que la catalyse acide. Cette différence de vitesse de réaction peut bien provenir de la nature de l'espèce activée dans chaque réaction. Ainsi, dans le cas de la catalyse basique, c'est l'éthanol qui est tout d'abord activé. Cet alcool étant en excès, la réaction se déroule rapidement. Par contre, dans le cas de la catalyse acide, c'est le triglycéride, espèce en défaut qui est protonée tout d'abord (activée). Cette molécule, ayant trois chaînes grasses, s'adsorbe difficilement sur les sites catalytiques du catalyseur par gêne stérique. Cela explique la vitesse beaucoup plus lente en catalyse acide par rapport à celle catalysée par une base (ZrCs) et est confirmé par l'augmentation des valeurs des constantes réactionnelles avec la déplétion des glycérides de leurs chaînes grasses en catalyse acide. C'est pourquoi aussi, il est recommandé de travailler avec un excès d'alcool en catalyse acide afin de favoriser la réaction dans le sens de formation de l'ester.

D'autre part, malgré les incertitudes sur les valeurs expérimentales, nous avons pu démontrer qu'une différence dans les vitesses des étapes réactionnelles est bien claire suivant la nature de la catalyse, acide ou basique. Ainsi, les valeurs des constantes de la réaction $k_1/k_2/k_3$ sont de 1/10/20 en catalyse acide, et 30/150/30 en catalyse basique. En catalyse acide, la vitesse de la réaction augmente à fur et à mesure que l'on diminue le nombre de chaînes grasses, donc que l'encombrement stérique baisse. Dans le cas de la catalyse basique, ce n'est pas exactement, le même résultat. En effet, la deuxième étape est beaucoup plus rapide que la 1ère et la 3ème étape. Nous pouvons envisager une compétition d'adsorption entre l'éthanol, réactif de la réaction, et le glycérol, l'un des produits de la réaction sur les sites catalytiques et par la suite une activation de celui-ci. Le glycérol étant un polyol, pourra entrer en compétition d'adsorption avec l'éthanol poussant ainsi l'équilibre de la troisième étape dans le sens inverse, sens de formation du diglycéride. La troisième étape se trouve ainsi ralentie par rapport aux précédentes.

Nous avons étudié aussi l'influence de la nature de l'alcool et leur résistance à l'eau. Nous avons remarqué qu'en catalyse basique, l'activation du méthanol à 338 K est beaucoup plus facile que celle de l'éthanol, encore plus difficile pour un alcool de chaîne plus longue comme le propanol. Cela peut être le résultat d'une différence dans l'acidité de ces trois alcools. Le méthanol étant l'alcool le plus acide est activé très facilement en présence d'un catalyseur basique. Dans le cas de la catalyse acide, nous avons remarqué qu'en présence des trois alcools, une différence significative dans la conversion n'était pas vraiment mesurée à 338 K. Cela est principalement dû à l'activité faible du catalyseur dans ces conditions de température. Mais une étude antérieure en catalyse acide homogène montre que l'ordre de

réactivité des alcools en présence de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ est l'inverse de celle observée en catalyse basique. Nous avons remarqué une augmentation de réactivité avec l'augmentation de la longueur de la chaîne de l'alcool. La vitesse de la réaction augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne de l'alcool. L'eau possède un effet néfaste sur la vitesse de la réaction dans les deux catalyses.

Dans un deuxième temps, nous avons tenté la valorisation in situ du glycérol dans le cas du catalyseur acide $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$. Nous avons réussi à étherifier in situ le glycérol, l'un des produits de la réaction de transestérification, par l'éthanol.

CONCLUSIONS GENERALES

Conclusions générales

L'objectif principal de ce travail consistait à élaborer des catalyseurs solides acides et basiques afin de réaliser la synthèse de biodiesel par transestérification de l'huile de colza par l'éthanol dans des conditions aussi douces que celles utilisées en catalyse homogène. Il s'agissait donc de mettre au point un procédé catalytique durable, plus performant, donc plus économe en atomes et énergie et respectueux de l'environnement.

Dans le cadre de cette thèse, deux gammes de matériaux, acides et basiques, ont été mises en œuvre. Certains ont été préparés suivant des protocoles expérimentaux connus et utilisés par notre laboratoire, comme dans le cas de la zircone sulfatée et tungstée, l'alumine tungstée, le sel de césium de l'acide 12-tungstophosphorique, l'acide 12-tungstophosphorique supporté sur de la silice, l'oxyde mixte à base de magnésium et de Lanthane et les hydrocalcites à base de magnésium ou de zinc. D'autres ont été préparés suivant de nouveaux protocoles expérimentaux que nous avons développés pendant cette thèse, comme la boehmite et la zircone dopée au césium et l'oxyde de Lanthane supporté sur du Charbon ou du graphite. D'autres catalyseurs ont été fournis par l'IFP, Aldrich et Rohm et Haas. Tous ces catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques de caractérisation (ATG-ATD, DRX, Isotherme N₂) afin de valider leur préparation et caractériser leur structure, texture et composition. Les propriétés acides et basiques sont aussi étudiées par adsorption de molécules sondes suivies par calorimétrie et IR.

L'activité initiale de chaque gamme de matériau, a été mesurée dans la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol à 352 K. Dans la gamme de catalyseurs acides, la zircone sulfatée et les catalyseurs à base de l'acide 12-tungstophosphorique ont été les catalyseurs les plus actifs avec une activité initiale autour de $5 \cdot 10^{-4}$ mol de TG converti $g^{-1} \cdot h^{-1}$. L'étude de la nature, la force et le nombre de sites acides a permis d'établir une corrélation entre le nombre de sites de Brønsted forts accessibles et l'activité des catalyseurs dans la réaction. La stabilité des catalyseurs les plus actifs a été étudiée de différentes manières. Nous avons remarqué que la zircone sulfatée et le sel de césium de l'acide 12-tungstophosphorique sont stables dans le milieu réactionnel. La réactivité des catalyseurs subit une chute significative au cours du deuxième cycle de réaction. Nous avons montré que cette chute provient d'un empoisonnement des catalyseurs par les réactifs et produits de réaction. Un prétraitement sous air à haute température pourra régénérer la réactivité des solides.

Dans le cas de la catalyse basique, nous avons trouvé que le MgLaO, la boehmite 550 dopée au Cs et la zircone dopée au Cs sont les plus basiques et par la suite les plus réactifs dans la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol. Nous avons montré aussi que la texture est en grande corrélation avec la réactivité, en particulier sur le La/C microporeux. Nous avons étudié la stabilité des trois catalyseurs les plus réactifs. Nous avons remarqué que le MgLaO est stable mais qu'il se désactive à l'issue du lavage à l'éthanol chaud. Dans le cas des deux catalyseurs dopés au césium, nous avons remarqué une contribution de la catalyse homogène. Cette contribution est plus marquée dans le cas de la boehmite 550 dopée au césium que dans le cas de ZrCs. Ce dernier perd une partie seulement de son activité suite aux traitements à l'éthanol chaud mais garde une conversion élevée de 64 %. Elle tend à se stabiliser après les deux lavages à l'éthanol.

Dans le dernier chapitre, nous avons effectué une étude cinétique sur les deux catalyseurs les plus actifs ($\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ et ZrCs) dans la réaction ainsi que l'influence de certains paramètres réactionnels tels que la nature de l'alcool et l'influence de l'ajout de l'eau. Nous avons remarqué que la catalyse basique est trente fois plus rapide que la catalyse acide. Cette différence peut provenir de la nature de l'espèce activée dans chaque réaction (triglycéride en catalyse acide et éthanol en catalyse basique). Le triglycéride (molécule ayant trois chaînes grasses) s'adsorbe difficilement sur les sites catalytiques du catalyseur par gêne stérique, par contre, le large excès d'éthanol facilite son activation. Cela explique la différence de vitesse initiale entre les deux types de catalyses. Nous avons remarqué aussi une différence entre les vitesses des étapes réactionnelles suivant la nature de la catalyse (acide ou basique). En catalyse acide, la vitesse de la réaction augmente à fur et à mesure que l'on diminue le nombre de chaînes grasses, c'est-à-dire que l'on diminue l'encombrement stérique. Par contre en catalyse basique, cette tendance s'arrête à la fin de la deuxième étape (formation du monoglycéride). En effet, la formation du glycérol à partir du monoglycéride est beaucoup plus lente que les deux premières étapes. Nous pouvons envisager une compétition d'adsorption sur les sites catalytiques entre les deux alcools (éthanol et le glycérol), ce qui ralentit la vitesse de cette dernière étape. L'étude de l'influence de la longueur de chaîne de l'alcool montre que nous avons deux tendances différentes selon la nature du catalyseur (acide ou basique). En catalyse basique, la réaction est d'autant plus rapide que la longueur de la chaîne de l'alcool est plus courte (donc que celui-ci est plus acide). En catalyse acide, c'est l'inverse. L'étude de l'influence d'ajout d'eau dans la réaction (dans le but de pouvoir utiliser un alcool technique) montre que les deux catalyses sont très sensibles à la présence d'eau. En

effet, l'eau peut empoisonner les sites basiques et solvater les sites acides diminuant ainsi leur force (basicité ou acidité respectivement).

Finalement, nous avons tenté la valorisation in situ du glycérol formé dans la réaction en catalyse acide. Nous avons réussi à étherifier le glycérol issu de la réaction par l'éthanol présent en excès à 473 K en une seule étape (transestérification des triglycérides + étherification du glycérol).

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

1. Infographie, L.M.f.
2. *IEA 2004 Edition*, 2001-2002.
3. *IFP/Direction des études économiques*, 2004.
4. Shay, E.G., *Biomass and Bioenergy*, 1993. **4**(4): p. 227-242.
5. Srivastava, A., Prasad, R., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2000. **4**: p. 111-133.
6. www.ifp.fr/content/download/45711/1017150/version/4/file/ToutSavoirSurLesBiocarburants.pdf.
7. IFP, P.
8. Gabrielle, B., *Journal de la Société de biologie*, 2008. **3**: p. 161-165.
9. Burzynski, J.P., *IFP*, 2008.
10. Spolaore, P., Joannis-Cassan, C., Duran, E., Isambert, A., *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2006. **101**(2): p. 87-96.
11. Roessler, P.G., Brown, L.M., Dunahay, T.G., Heacox, D.A., Jarvis, E.E., Schneider, J.C., Talbot, S.G., Zeiler, K.G., *Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production*, 1994: p. 255-70.
12. Gavrilesca, M., Chisti, Y., *Biotechnology Advances*, 2005. **23**: p. 471-499.
13. Ghirardi, M.L., Zhang, L., Lee, J.W., Flynn, T., Seibert, M., Greenbaum, E., Melis, A., *Trends in Biotechnology*, 2000. **18**(12): p. 506-511.
14. Kargı, F., Kapdan, L.K., *Enz. Microb. Tech.*, 2006. **38**(5): p. 569-582.
15. Chisti, M.Y., *J. Ramsay Society*, 1980. **27-28**: p. 24-26.
16. Nagel, N., Lemke, P., *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1990. **24-25**: p. 355-361.
17. Tillous-Borde, P., *PROLEA Filière française des huiles et protéines végétales*.
18. Farrell, A.E., Plevin, R.J., Turner, B.T., Jones, A.D., O'Hare, M., Kammen, D.M., *Science*, 2006. **311**: p. 506-508.
19. Prieur, A., Bouvart, F., Gabrielle, B., Lehuger, S., *SAE Transactions Journal of Fuels and Lubricants*, 2008.

20. Ministère de l'Écologie, d.D.e.d.l.A.D.
21. Pinto, A.C., Guarieiro, L.L.N., Rezende, M.J.C., Ribeiro, N.M., Torres, E.A., Lopes, W.A., de P. Pereira, P.A., de Andrade, J.B., *J. Braz. Chem. Soc.*, 2005. **16**(6B): p. 1313-1330.
22. Stern, R., Hillion, G., Rouxel, J.J., Leporq, S., *US patent 5,908,946*, 1999.
23. Chisti, Y., *Biotechnology Advances*, 2007. **25**: p. 294–306.
24. Fillières, R., *Université Claude Bernard-Lyon1*, 1995.
25. Goering, C.E., Schwab, A.W., Daugherty, M.J., Pryde, E.H., Heakin, A.J., *Trans. ASAE*, 1982: p. 1472-1483.
26. Kapur, J.P., Bhasin, S.D., Mathur, K.C., *Chemical Age of India*, 1982: p. 475-482.
27. Stern, R., Guibet, J.C., Graille, J., *Rev. IFP*, 1983. **38**(1): p. 121-136.
28. Srinivasa, P., Gopalakrishnan, K.V., *Indian Journal of Technology*, 1991. **29**: p. 292-297.
29. Albuquerque, M.C.G.M., Y.L. Torres, A.E.B., Azevedo, D.C.S., Cavalcante Jr, C.L., Firmiano, L.R. Parente Jr, E.J.S., *Renewable Energy*, 2009. **34**: p. 857–859.
30. Meher, L.C., Vidya Sagar, D., Naik, S.N., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2006. **10**: p. 248-268.
31. Klopfenstein, W.E., *JAOCS*, 1985. **62**(6): p. 1029-1031.
32. Krisnangkura, K., *JAOCS*, 1986. **63**(4): p. 552-553.
33. Ma, F., Hanna, M.A., *Bioresource Technology*, 1999. **70**: p. 1-15.
34. Schwab, A.W., Bagby, M.O., Freedman, B., *Fuel*, 1987. **66**(10): p. 1372-1378.
35. Weisz, P.B., Haag, W.O., Rodewald, P.G., *Science*, 1979. **206**(4414): p. 57-58.
36. Bagby, M.O., *International Winter Meeting of the ASAE, Hyatt Regency Chicago*, 1987.
37. Sonntag, N.O.V., (4th edn. ed.), D. Swern, Editor, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, John Wiley and Sons, New York, USA, 1979. **1**: p. 99–176.
38. Grossley, T.D., Heyes, T.D., Hudson, B.J.F., *JAOCS*, 1962. **39**: p. 9-14.
39. Niehaus, R.A., Goering, C.E., Savage, L.D., Jr., Sorenson, S.C., *Trans. ASAE*, 1986. **29**: p. 683-689.
40. Schwab, A.W., Dykstra, G.J., Selke, E., Sorenson, S.C., Pryde, E.H., *JAOCS*, 1988. **65**: p. 1781-1786.

41. Ziejewski, M., Kaufman, K.R., Pratt, G.L., *Seminar II, Northern Regional Research Center, Peoria, Illinois*, 19-20 October, 1983.
42. Allinger, N.L., Cava, M. P., De Jongh, D. C., Johnson, C. R., Lebel, N. A., Stevens, C. L., *6ème ed*, 1983. **2**: p. 553.
43. Demirbas, A., *Springer-Verlag (London)*, 2008.
44. Meyer, U., Hoelderich, W.F., *Appl. Catal. A*, 1999. **178**: p. 159-166.
45. Barrault, J., Pouilloux, Y., Clacens, J.M., Vanhove, C., Bancquart, S., *Catal. Today*, 2002. **75**: p. 177-181.
46. Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts, T. L., *JAOCS*, 1984. **61**(10): p. 1638-1643.
47. Freedman, B., Butterfield, R.O., Pryde, E.H., *JAOCS*, 1986. **63**(10): p. 1375-1380.
48. Poré, J., *Oléagineux, 15ème année*, 1960(3): p. 165-172.
49. Sridharan, R., Mathai, I.M., *J. Scient. Ind. Res.*, 1974. **33**: p. 178-187.
50. Demirbas, A., *Energy Conversion and Management*, 2009. **50**: p. 14-34.
51. Bradshaw, G.B., Meuly, W.C., *U.S. Patent 2*, 1944: p. 360-844.
52. Ma, F., Clements, L.D., Hanna, M.A., *Trans. ASAE*, 1998. **41**: p. 1261-1264.
53. Foon, C.S., May, C.Y., Ngan, M.A., Hock, C.C., *Journal of Oil Palm Research*, 2004. **16**(2): p. 19-29.
54. Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J., *Bioresource Technology*, 2004. **92**: p. 297-305.
55. Meneghetti, S.M.P., Meneghetti, M.R., Wolf, C.R. Silva, E.C., Lima, G.E.S., Silva, L., Serra, T.M., Cauduro, F., de Oliveira, L.G., *Energy & Fuels*, 2006. **20**: p. 2262-2265.
56. Hartman, L., *JAOCS*, 1956. **33**(3): p. 129-132.
57. Kusy, P.F., *Int. conf. on plant and vegetable oils as fuels, Fargo, ND, USA*, , 1982: p. 127-137.
58. Aksoy, H.A., Kahraman, I., Karaosmanoglu, F., Civelekoglu, H., *JAOCS*, 1988. **65**(6).
59. Poré, J., Verstaete, J., *Oléagineux, 7eme année*, nov 1952(11): p. 641-644.
60. Poré, J., *Oléagineux, 6eme année*, 1951(2): p. 90-93.
61. Keim, G.I., *US 2383601*, 1943.
62. Allen, H.D., Rock, G., *US 2383579*, 1943.
63. Shibasaki-Kitakawa, N., Honda, H., Kuribayashi, H., Toda, T., Fukumura, T., Yonemoto, T., *Bioresource Technology*, 2007. **98**: p. 416-421.

64. Sprules, F.J., price, D., *US patent 2*, 1950. **2**: p. 366-494.
65. Demirbas, A., *Progress in Energy and Combustion Science*, 2005. **31**: p. 466-487.
66. Kildiran, G., Yücel, S., Ö.Türkay, S., *JAOCs*, 1996. **73**(2): p. 225-228.
67. Dasari, M.A., Goff, M.J., Suppes, G.J., *JAOCs*, 2003. **80**(2): p. 189–192.
68. Peterson, C.L., Cook, J.L., thompson, J.C., Taberski, J.S., *Appl. Eng. Agric.*, 2002. **18**(1): p. 5-11.
69. Zheng, S., Kates, M., Dube', M.A., McLean, D.D., *Biomass and Bioenergy*, 2006. **30**: p. 267-272.
70. Enciner, J.M., Gonzalez, J.F., Rodriguez, J.J., Tajedor, A., *Energy Fuels*, 2002. **16**: p. 443–50.
71. Wright, H.J., Segur, J.B., Clark, H.V., Coburn, S.K., Langdon, E.E., DuPuis, R.N., *Oil and Soap*, 1944. **21**(145-148).
72. Graille, J., Lozano, P., Pioch, D., Geneste, P., Finiels, A., Moreau, C., *Revue Française des Corps Gras*, Août-Sept. 1985(8-9): p. 311-316.
73. Zullaikah, S., Lai, C.C., Vali, S.R., Ju, Y.H., *Bioresource Technology*, 2005. **96**: p. 1889-1896.
74. Hamad, B., Lopes de Souza, R.O., Sapaly, G., Carneiro Rocha, M.G., Pries de Oliveira, P.G., Gonzalez, W.A., Andrade Sales, E., Essayem, N., *Catal. Commun.*, 2008. **10**: p. 92-97.
75. Canakci, M., Vangerpen, J., *Transactions of the ASAE*, 2001. **44**(6): p. 1429-1436.
76. Ghadge, S.V., Raheman, H., *Biomass and Bioenergy*, 2005. **28**: p. 601-605.
77. Veljkovic', V.B., Lakić'evic', S.H., Stamenkovic', O.S., Todorovic', Z.B., Lazic, M.L., *Fuel*, 2006. **85**: p. 2671-2675.
78. Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Zhang, Z., *Energy Conversion and Management*, 2007. **48**: p. 184–188.
79. Formo, M.W., *JAOCs*, 1954. **31**: p. 548-559.
80. Hwi, Y.H.e., *5th ed., New York:Wiley Interscience*, 1996. p. 5.
81. Boocock, D.G.B., Konar, S.K., Mao, V., Sidi, H., *Biomass and Bioenergy*, 1996. **11**(1): p. 43-50.
82. Nouredini, H., Zhu, D., *JAOCs*, 1997. **74**(11): p. 1457-1463.
83. Darnok, D., Cheryan, M., *JAOCs*, 2000. **77**(12): p. 1263-1267.
84. Commission Energie et Développement Durable, G.d.t.b., Décembre 2007.

85. Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G., Chodorge, J.A., *Catal. Today*, 2005. **106**: p. 190-192.
86. Hillion, G., Proriol, D., *25th World Congress and Exhibition of the ISF, Bordeaux*, 2003.
87. Feuge, R.O., Gros, A.T. , *J Am Oil Chem Soc* 1949. **26**(3): p. 97-102.
88. Krisnangkura, K., Simamaharnnop, R., *JAOCs*, 1992. **69**(2): p. 166-169.
89. Zabeti, M., Daud, W. M. A. W., Aroua, M. K., *Fuel Proc. Tech.*, 2009. **90**: p. 770–777.
90. Helwani, Z., Othman, M.R., Aziz, N., Kim, J., Fernando, W.J.N., *Appl. Catal. A*, 2009. **363**: p. 1-10.
91. Jothiramalingam, R., Wang, M.K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009. **48**: p. 6162–6172.
92. Hill, J., Nelson, E., Tilman, D., Polasky, S., Tiffany, D., *PNAS*, 2006. **103**: p. 11206.
93. López, D.E., Goodwin Jr., J.G., Bruce, D.A. , Furuta, S., *Appl. Catal. A*, 2008. **339**: p. 76-83.
94. Zhang, Y., Dubé, M.A., McLean, D.D., Kates, M., *Bioresource Technology*, 2003. **90**: p. 229-240.
95. Furuta, S., Matsushashi, H., Arata, K., *Catal. Commun.*, 2004. **5**: p. 721–723.
96. Vicente, G., Coteron, A., Martinez, M., Aracil, J., *Industrial Crops and Products*, 1998. **8**: p. 29-35.
97. Omota, F., Dimian, A.C., Bliet, A., *Chem. Eng. Sci.*, 2003. **58**: p. 3175-3185.
98. Li, X., Nagaoka, K., Lercher, J.A., *J. Catal.*, 2004. **227**: p. 130-137.
99. Okuhara, T., Kimura, M., Nakato, T., *Appl. Catal. A*, 1997. **155**: p. L9-L13.
100. Furuta, S., Matsushashi, H., Arata, K., *Biomass and Bioenergy*, 2006. **30**: p. 870–873.
101. Li, Y., Zhang, X.D., Sun, L., Zhang, J., Xu, H.P., *Applied Energy*, 2009.
102. López, D.E., Suwannakarn, K., Bruce, D.A., Goodwin Jr., J.G., *J. Catal.*, 2007. **247**: p. 43-50.
103. Ramu, S., Lingaiah, N., Devi, B. L. A. P., Prasad, R. B. N., Suryanarayana, I., Prasad, P.S. S., *Appl. Catal. A*, 2004. **276**: p. 163-168.
104. Furuta, S., Matsushashi, H., Arata, K., *Appl. Catal. A*, 2004. **269**: p. 187–191.
105. Ferreira, D.A.C., Meneghetti, M. R., Meneghetti, S. M. P., Wolf, C. R., *Appl. Catal. A*, 2007. **317**: p. 58–61.

106. Giri, B.Y., Rao, K. N., Devi, B. L. A. P., Lingaiah, N., Suryanarayana, I., Prasad, R. B. N., Prasad, P. S. S., *Catal. Commun.*, 2005. **6**: p. 788–792.
107. Narasimharao, K., Brown, D.R., Lee, A.F., Newman, A.D., Siril, P.F., Tavener, S.J., Wilson, K., *J. Catal.*, 2007. **248**: p. 226–234.
108. Chai, F.C., F. Zhai, F., Chen, Y., Wang, X., Su, Z., *Adv. Synth. Catal.*, 2007. **349**: p. 1057-1065.
109. Bokade, V.V., Yadav, G.D., *Trans I Chem E, Part B, Process Safety and Environmental Protection*, 2007. **85**(5): p. 372–377.
110. Bokade, V.V., Yadav, G.D., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009.
111. Pesaresi, L., Brown, D.R., Lee, A.F., Montero, J.M., Williams, H., Wilson, K., *Appl. Catal. A*, 2009. **360**: p. 50-58.
112. Katada, N., Hatanaka, T., Ota, M., Yamada, K., Okumura, K., Niwa, M., *Appl. Catal. A*, 2009. **363**: p. 164-168.
113. Xu, L., Li, W., Hu, J., Yang, X., Guo, Y., *Appl. Catal. B*, 2009. **90**: p. 587–594.
114. Alsalme, A., Kozhevnikova, E.F., Kozhevnikov, I.V., *Appl. Catal. A*, 2008. **349**: p. 170-176.
115. Mazzotti, M., Neri, B., Gelosa, D., Kruglov, A., Morbidelli, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997. **36**: p. 3–10
116. Suppes, G.J., Dasari, M.A., Doscocil, E.J., Mankidy, P.J., Goff, M.J., *Appl. Catal. A*, 2004. **257**: p. 213–223.
117. Chung, K.H., Chang, D.R., Park, B.G., *Bioresource Technology*, 2008. **99**: p. 7438-7443.
118. Toda, M., Takagaki, A., Okamura, M., Kondo, J.N., Hayashi, S., Domen, K., Hara, M., *Nature*, 2005. **438**: p. 438-178.
119. Mbaraka, I.K., Radu, D.R., Lin, V.S.-Y., Shanks, B.H., *J. Catal.*, 2003. **219**: p. 329-336.
120. Liu, R., Wang, X., Zhao, X., Feng, P., *C carbon*, 2008. **46**: p. 1664-1669.
121. Sreeprasanth, P.S., Srivastava, R., Srinivas, D., Ratnasamy, P., *Appl. Catal. A*, 2006. **314**: p. 148-159.
122. Cantrell, D.G., Gillie, L.J., Lee, A.F., Wilson, K., *Appl. Catal. A*, 2005. **287**: p. 183-190.
123. Tittabut, T., Trakarnpruk, W., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008. **47**: p. 2176-2181.
124. Granados, M.L., Poves, M. D. Z., Alonso, D. M., Mariscal, R., Galisteo, F. C., Moreno-Tost, R., Santamarí, J., Fierro, J.L.G., *Appl. Catal. B*, 2007. **73**: p. 317–326.

125. Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., Piao, X., *Fuel*, 2008. **87**: p. 216–221.
126. Demirbas, A., *Energy Conversion and Management*, 2007. **48**: p. 937-941.
127. Kawashima, A., Matsubara, K., Honda, K., *Bioresource Technology*, 2009. **100**(2): p. 696-700.
128. Kawashima, A., Matsubara, K., Honda, K., *Bioresource Technology*, 2008. **99**: p. 3439–3443.
129. Alonso, D.M., Mariscal, R., Granados, M.L., Maireles-Torres, P., *Catal. Today*, 2009. **143**: p. 167–171.
130. Georgogianni, K.G., Katsoulidis, A.P., Pomonis, P.J., Kontominas, M.G., *Fuel Proc. Tech.*, 2009. **90**: p. 671–676.
131. Sree, R., Seshu Babu, N., Sai Prasad, P. S., Lingaiah, N., *Fuel Proc. Tech.*, 2009. **90**: p. 152-157.
132. Xie, W., Peng, H., Chen, L., *Appl. Catal. A*, 2006. **300**: p. 67-74.
133. Bo, X., Guomin, X., Lingfeng, C., Ruiping, W., Lijing, G., *Energy & Fuels*, 2007. **21**: p. 3109–3112.
134. Vyas, A.P., Payal, N.S., Patel, A., *Fuel*, 2009. **88**: p. 625-628.
135. Liang, X., Gao, S., Yang, J., He, M., *Renewable Energy*, 2009: p. 1-3.
136. Liu, Y., Lotero, E., Goodwin Jr.J.G., Lu, C., *J. Catal.*, 2007. **246**: p. 428–433.
137. López, D.E., Goodwin Jr., J.G., Bruce, D.A., Lotero, E., *J. Catal.*, 2007. **245**: p. 381–391.
138. López, D.E., Goodwin Jr.,J.G., Bruce, D.A., Lotero, E., *Appl. Catal. A*, 2005. **295**: p. 97–105.
139. Mao, V., Konar, S.K., Boocock, D.G.B., *JAOCS*, 2004. **81**(8): p. 803-808.
140. Suwannakarn, K., Lotero, E., Goodwin Jr., J.G., Lu, C., *J. Catal.*, 2008. **255**: p. 279-286.
141. Boey, P.L., Maniam, G.P., Hamid, S.A., *Bioresource Technology*, 2009. **article soumis**.
142. Di Serio, M., Tesser, R., Pengmei, L., Santacesaria, E., *Energy & Fuels*, 2008. **22**: p. 207–217.
143. Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D.E., Suwannakarn, K., Bruce, D.A., Goodwin, Jr.,J.G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005. **44**: p. 5353-5363.
144. Demirbas, A., *Energy Conversion and Management*, 2002. **43**: p. 2349–2356.
145. Demirbas, A., *Energy Conversion and Management*, 2003. **44**: p. 2093–2109.

146. Saka, S., Kusdiana, D., *Fuel*, 2001. **80**: p. 225-231.
147. Kusdiana, D., Saka, S., *Fuel*, 2001. **80**: p. 693-698.
148. Diasakou, M., Louloudi, A., Papayannakos, N., *Fuel*, 1998. **77**(12): p. 1297-1302.
149. Suppes, G.J., Bockwinkel, K., Lucas, S., Botts, J.B., Mason, M.H., Heppert, J.A., *JAOCs*, 2001. **78**(2): p. 139-145.
150. Kusdiana, D., Saka, S., *Bioresource Technology*, 2004. **91**: p. 289-295.
151. Jackson, M.A., King, J.W., *JAOCs*, 1996. **73**: p. 353-356.
152. Pagliaro, M., Rossi, M., *Published by The Royal Society of Chemistry*, 2008.
153. Liotta, F.J., Karas, Jr.L.J., Kesling, H., *US5308365*, 1994.
154. Ancillotti, F., Fattore, V., *Fuel Proc. Tech.*, 1998. **57**(3): p. 163-194.
155. Klepáčová, K., Mravec, D., Bajus, M., *Appl. Catal. A*, 2005. **294** (2): p. 141-147.
156. Klepáčová, K., Mravec, D., Bajus, M., *Chem. Pap.*, 2006. **60**(3): p. 224-230.
157. Behr, A., Obendorf, L., *Engin. Life Sci.*, 2003. **2**: p. 185-189.
158. Gupta, V.P., *US5476971*, 1995.
159. Nouredini, H., Dailey, W.R., Hunt, B.A., *Paper posted at DigitalCommons at the University of Nebraska-Lincoln: http://digitalcommons.unl.edu/chemeng_biomaterials/18/*, 1998.
160. Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., *JAOCs*, 1938. **60**: p. 309.
161. Roberts, B.F., *J. Colloid Interf. Sci.*, 1967. **23**: p. 266.
162. Fèche, C., *Université Claude Bernard-Lyon1*, 2004.
163. Figueras, F., Essayem, N., Fèche, C., Loridant, S., Palomeque, J., Gelbard, G., *Fr 2841797A1*, 2004.
164. Figueras, F., Palomeque, J., Loridant, S., Fèche, C., Essayem, N., Gelbard, G., *J. Catal.*, 2004. **226**: p. 25-31.
165. Yang, W., Billy, J., Ben Taârit, Y., Védrine, J.C., Essayem, N., *Catal. Today*, 2002. **73**: p. 153-165.
166. Guisnet, M., Ayrault, P., Coutanceau, C., Alvarez, M.F., Datka, J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997. **93**(8): p. 1661-1665.
167. Gayraud, P.Y., *Thèse devant l'université Claude Bernard-Lyon1*, 2000.
168. Essayem, N., Frety, R., Coudurier, G., Vedrine, J.C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1997. **93**(17): p. 3243-3248.

169. Hamad, B., Perard, A., Figueras, F., Rataboul, F., Prakash, S., Essayem, N., *J. Catal.*, 2009. **article accepté**.
170. Valente, J.S., Figueras, F., Gravelle, M., Kumbhar, P., Lopez, J., Besse, J. P., *J. Catal.*, 2000. **189**: p. 370–381.
171. Lopez, J., *Thèse présentée devant l'université Claude Bernard Lyon1*, 1999.
172. Hillion, G., Rouxel, J.J., *FR 2 794 768-A1*, 1999.
173. Lakshmi Kantam, M., Balasubrahmanyam, V., Shiva Kumar, K. B., Venkanna, G. T., Figueras, F., *Adv. Synth. Catal.*, 2007. **349**: p. 18887-1890.
174. Marcilly, C., *Editions Technip*, 2003. **1**: p. 16.
175. Essayem, N., Lopes De Souza, R., Hamad, B., Sapaly, G., Pries De Oliveira, P., Gonzalez, W., *PCT/FR2009/050834*, 2009.

Résumé

Le biodiesel est un mélange d'esters mono-alkyl utilisé comme carburant alternatif au diesel. Il est obtenu par transestérification des huiles végétales ou de graisses animales par un alcool léger.

L'objectif de ce travail consiste en la recherche de catalyseurs solides acides ou basiques capables de promouvoir la réaction de transestérification de l'huile de colza par l'éthanol en conditions aussi douces que celles utilisées en catalyse homogène basique. Pour cela, deux séries de solides acides et basiques ont été préparées et caractérisées par différentes techniques (ATG-ATD, DRX, Isotherme N₂). Les propriétés acides et basiques de ces solides ont également été étudiées par calorimétrie et spectroscopie Infra Rouge. Des corrélations entre les activités initiales et les propriétés acides ou basiques de ces catalyseurs ont été recherchées. L'influence des principaux paramètres réactionnels a été examinée sur le catalyseur acide et le catalyseur basique, les plus actifs. Puis une étude cinétique comparative a été réalisée. Enfin la valorisation in situ du glycérol, produit secondaire de la réaction, a été considérée.

Nous avons pu montrer que le sel de césium de l'acide 12-tungstophosphorique est le catalyseur acide le plus actif, dans la gamme de solides acides étudiés. Ceci s'explique par la présence de sites acides de Brønsted forts aptes à promouvoir la réaction en conditions douces de température. Par ailleurs, il est capable de réaliser l'éthérification in situ du glycérol par l'éthanol. En catalyse basique, le nouveau catalyseur préparé, la zircone échangée au césium, est le catalyseur le plus actif parmi les bases solides étudiées. Ce catalyseur est stable dans le milieu réactionnel après élimination par lavage à chaud des espèces Cs labiles. La comparaison des deux catalyseurs montre que la catalyse basique est nettement plus rapide que la catalyse acide. L'étude cinétique permet de proposer des différences mécanistiques entre ces deux types de catalyseurs.

Abstract

Biodiesel is a mixture of mono-alkyl esters used as alternative fuel. It can be obtained by transesterification of vegetable oils or animal fats with light alcohols.

The objective of this work is the research of acid and basic solid catalysts able to promote the transesterification reaction of rapeseed oil with ethanol in conditions as mild as those used in homogeneous base catalysis. For this, two series of solid acids and bases were prepared and characterized by various characterization techniques (TGA-DTA, XRD, Isothermal N₂). Calorimetry and Infrared Spectroscopy have also been used to characterize acid and basic properties. Correlations between initial activity and the acidic or basic properties of these catalysts have been investigated. The influence of the main reaction parameters was examined on the most active acid and basic solid. A comparative kinetic study then allowed us to propose reaction mechanisms. Finally the in situ valorisation of glycerol, a by product of the reaction, was carried out.

We have shown that the cesium salt of 12-tungstophosphoric acid catalyst is the most active among the solid acids studied. This is explained by the presence of strong Brønsted acid sites that are able to promote the reaction under mild temperature conditions. This catalyst is capable of achieving in situ etherification of glycerol with ethanol. In base catalysis, the newly prepared catalyst, zirconia exchanged with Cesium, is the most active catalyst among the solid bases studied. This catalyst is stable in the reaction medium after removal of the labile Cs species by hot washing. Comparison of the two catalysts shows that the base catalysis is much faster than acid catalysis. A kinetic comparative study allows us to propose mechanistic differences between these two types of catalysts.