



**HAL**  
open science

# Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs : transposition du batch au continu

Romain Richard

## ► To cite this version:

Romain Richard. Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs : transposition du batch au continu. Sciences agricoles. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2011. Français. <NNT : 2011INPT0136>. <tel-04240304>

**HAL Id: tel-04240304**

**<https://theses.hal.science/tel-04240304v1>**

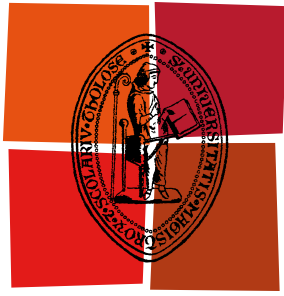
Submitted on 13 Oct 2023

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.



HAL Authorization



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du  
**DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

**Délivré par :**  
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

**Discipline ou spécialité :**  
Sciences des Agroressources

---

**Présentée et soutenue par :**  
Romain RICHARD

**le :** mardi 13 décembre 2011

**Titre :**

Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs :  
transposition du batch au continu

---

**Ecole doctorale :**  
Sciences de la Matière (SDM)

**Unité de recherche :**  
Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (LCA) / Laboratoire de Génie Chimique (LGC)

**Directeur(s) de Thèse :**  
Sophie THIEBAUD-ROUX, Maître de Conférences, INP-ENSIACET, Toulouse  
Laurent PRAT, Maître de Conférences, INP-ENSIACET, Toulouse

**Rapporteurs :**  
Wendell FERREIRA DE LA SALLES, Professeur, Universidade Federal do Maranhão, Brésil  
Hélène OLIVIER-BOURBIGOU, Ingénieur de Recherche, IFP Energies Nouvelles, Lyon

**Membre(s) du jury :**  
Didier MARION, Président du jury, Directeur de Recherche INRA, Nantes  
Martine URRUTIGOITY, Membre, Professeur, INP-ENSIACET, Toulouse  
Anne CALMON, Invitée, Enseignant-Chercheur, INP-EIP, Toulouse  
Jean-Jacques LETOURNEAU, Invité, Maître-assistant, EMAC, Albi  
Valérie EYCHENNE, Invitée, Ingénieur, BASF France, Bousens

# Remerciements

Ces trois années de thèse ont naturellement commencé par des remarques : « mais t'en n'as pas marre de l'école? », « pffff, mais ça sert à quoi une thèse ? », « t'es courageux de commencer une thèse ! ». Et finalement, après un déroulement, certes sinusoïdal par moment, une constante motivation, de la bonne humeur et parfois de la chance, m'ont suivi au cours de ces 3 ans et 2 mois. Ces ingrédients ont été apportés par des personnes remarquables tant d'un point de vue professionnel que personnel. Ce sont tous ces acteurs que je tiens à remercier profondément.

Je vais tout d'abord remercier les directeurs des deux laboratoires de l'ENSIACET qui m'ont accueilli pour mes recherches doctorales : Mlle Marie-Elisabeth BORREDON puis M. Carlos VACA-GARCIA qui ont dirigé successivement le Laboratoire de Chimie Agro-industrielle ; ainsi que MM. Joël BERTRAND, Pierre AIMAR et Mme Béatrice BISCANS avec des mandats de directeur du Laboratoire de Génie Chimique plus ou moins longs au cours de ma thèse. J'en profite pour remercier M. Zéphirin MOULOUNGUI, responsable de l'équipe Lipochimie du LCA pour nos discussions scientifiques mais surtout footballistiques (pour la plupart) qui n'étaient certes pas très constructives, mais passionnées d'un côté comme de l'autre...

La 2<sup>ème</sup> salve de personnes que je tiens à remercier est l'ensemble des membres de mon jury de thèse. Merci M. Didier MARION d'avoir présidé ce jury de thèse éclectique. Un grand merci à Mme Hélène OLIVIER-BOURBIGOU d'avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse et de m'avoir distillé des informations sur les procédés industriels. Merci également à M. Wendell FERREIRA DE LA SALLES d'avoir rapporté cette thèse (« Obrigado por terem vindo do Brasil »). Je tiens à remercier particulièrement Mme Martine URRUTIGOITY qui a accepté de faire partie de mon jury un peu à la dernière minute... (les fameux quotas de l'ED mais rien à voir avec ceux de l'EDF). Je remercie vivement mes 3 membres invités : Mme Anne CALMON, Mme Valérie EYCHENNE et M. Jean-Jacques LETOURNEAU, qui faisaient partie des réunions annuelles du comité de thèse. Cela a réellement été un honneur pour moi que toutes ces personnes composent mon jury.

Bien sûr, je n'oublierai pas mes deux directeurs de thèse, véritables catalyseurs de ce travail, qui ont toujours su valoriser mon travail. Merci<sup>Merci</sup> à Mme Sophie THIEBAUD-ROUX d'avoir toujours été disponible, avec le sourire, la bonne humeur et l'envie d'avancer. Nos discussions pour comprendre la chimie complexe de cette réaction ont été aussi intéressantes qu'enrichissantes. Merci aussi de m'avoir suivi de l'autre côté de l'Atlantique pour nos présentations orales lors de l'AOCS à Cincinnati. Merci<sup>Merci</sup> à M. Laurent PRAT qui a toujours eu une certaine « élégance » (c'est un mot que tu emploies souvent et que j'aime bien) dans notre travail. Je me souviens encore de nos premières réunions à Basso Cambo avant de déménager même notre célèbre caillou de la salle microfluidique... Merci de m'avoir fait confiance et d'avoir toujours cru en moi, même au moment de la rédaction où l'intensification a été au cœur du procédé. Merci à vous deux pour votre remarquable efficacité de correction, j'ai eu de la chance de vous avoir. Je suis vraiment heureux d'avoir pu travailler à vos côtés durant ces quelques années.

En outre (dédicace pour Dothy), je tiens à remercier l'ensemble du personnel des deux laboratoires : les secrétaires, les ingénieurs, les techniciens, les doctorants, les post-docs, les ATER... Ne vous inquiétez pas, une petite phrase comme ça ne va pas suffire à remercier les personnes qui ont beaucoup compté pour moi et qui m'ont aidé professionnellement ou humainement à passer ce laps de temps avec vous. Je tiens donc à remercier plus particulièrement : M. Alain PONTIER, responsable de la salle microfluidique du LGC, tes

doigts de fées ont été constamment à ma disposition pour tous mes montages : ta technique est d'argent, mais ta patience est d'or ; Mme Anne-Marie WILHELM et Mme Berthe RATSIMBA de l'équipe « Réacteurs et Réactions Polyphasiques » du LGC pour notre collaboration sur la partie ultrasons de ma thèse ; M. Michael CHARTON, pour m'avoir aidé à faire mes premiers batchs à Rangueil (t'étais un peu mon grand-petit frère) et aussi de m'avoir fait découvrir un nouveau sport, le triathlon. Je t'avoue que nous n'irons jamais à Hawaï ensemble mais j'étrénerai avec honneur ma nouvelle triffonction ; Mme Muriel CERNY, pour ton expertise sur les analyses chromato', tu as toujours été là pour résoudre les problèmes au quotidien, comme allumer les « FID » par exemple (j'en ai allumé 1 sur 2 une fois en 3 ans... pauvre moyenne) ; Mme Brigitte DUBREUIL, pour ton aide continue sur le NIR, je crois que je ne m'en serais jamais sorti si tu n'avais pas été là ! Nous avons passé de longues journées sur les traitements de données mais ceux-ci n'ont pas résisté à notre collaboration ! Vraiment MERCI Brigitte ; M. Pierre-Yves PONTALIER, porteur du projet région et Mme Pascale DE CARO, tous deux, pour avoir participé à mes comités de thèse ; et enfin M. Jimmy WALES, pour votre disponibilité 24h/24h et 7/7 jours, pour toutes les réponses que vous m'avez apportées quand j'avais le moindre doute...

J'ai aussi eu l'opportunité d'enseigner durant ma thèse. Je remercie donc Anne CALMON et le personnel de l'Ecole d'Ingénieurs de Purpan de m'avoir véritablement initié à l'enseignement. Je remercie également Richard GUILLET pour m'avoir accueilli à bras ouverts à l'IUT Génie Chimique – Génie des Procédés avec toute l'équipe sympathique de Mécanique des Fluides (Caroline, Stéphanie, Aimé, Jean, Seb,...). Enfin, merci à toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler au cours de mon poste d'ATER à l'A7 (Vanessa, Emeline, les spécialistes RMN, ou encore Antoine, Mallorie, Richard, Laurent à l'AIGEP...).

Ces années de thèse ont été belles grâce aux rencontres que j'ai pu faire. Merci à Thierry TALOU pour tous tes quiz/animations (je n'oublierai pas la journée dans le Lot), sucreries, discussions TFC/OM... Je pense aux vieux doctorants qui ont fini avant moi comme Fabien, Lupita, Emilie, Alain Marcati, mon grand frère de l'équipe microfluidique du LGC... ou bien les doctorants de ma génération comme Christian (sur les traces de [● REC], et au fait, t'es-tu libéré de ta « prison-thèse » ?), Mathieu S. (merci pour ton non-stress que j'ai essayé de te voler, et surtout pour ta bonne humeur, tu n'as jamais fait la gueule en 3 ans, remarquable au labo !) Nicoleta (merci pour tes mails du labo bleu ;-)) et tes petites attentions) ou encore William (plus connu sous le nom de Goutanou ou GAN, merci pour ton rire communicatif et repérable à plusieurs km)...

Un grand merci à Dorothée pour m'avoir toléré durant les soirées filles avec Louise, Tessa et Laurie : je peux avouer désormais que j'ai utilisé toutes les ruses possibles pour y participer... Tu auras toujours été là, je t'ai même fait découvrir les fêtes de Bayonne. Vivement que tu partes pas, tu vas nous manquer (c'est pour quand Europa Park ?).

Sylvain, Sylvain ou l'homme le plus heureux de retour au travail après un we ou des vacances. Je me demande comment se serait passée ma thèse si tu n'avais pas été là ? Moins fun je dirais, tes blagues et tes aventures m'auront bien fait rire au cours de ces années. Notre course finale aura été digne d'un épisode de Lost, suspense et surréalisme étaient au rendez-vous. Merci d'avoir été mon *ingénieur informaticien* perso, de m'avoir converti à HT (j'espère que nos duels perdureront), de m'avoir fait découvrir QPUC et TLMVPSP, de m'avoir accompagné aux entraînements de l'USR, d'avoir créé une peinture du petit chaperon rouge avec le loup de Pierre et le Loup, la liste moins1, le bingoRR, on encore tes articles de l'Equipe du Midi (merci pour le dernier, très élogieux)...

Je voudrais aussi remercier Louise, ma première binôme de paillasse à Rangueil, comme quoi, ça a des avantages de partager sa paillasse non ? ;-)) C'est à ce moment là que la Louise© est née d'ailleurs et t'aura suivie jusqu'à la fin de ta thèse.

Je voudrais spécialement remercier les « gossip girls » de mon bureau, car nos phrases commençaient souvent par « vous savez quoi ? et blablabla... », j'ai ainsi nommé Manon, Clément et Anaïs. On aura bien discuté et rigolé ensemble, j'ai vraiment eu de la chance de vous avoir dans mon bureau. Merci pour les fatchs, blabla, secretLCA et tous les délires qu'on a pu avoir ensemble. Je n'oublie pas bien sûr les 2 libanais, Bassam (« oh my God ! ») et Zaher (le lanceur de charmes...). Une pensée pour tous les autres membres de la team LCA comme, par exemple, les tarbais Elodie et Guillaume (quel courage !), Alla, Houss', Anthony, les Juliens + Leslie, Bastien (nominé dans la catégorie « révélation masculine de l'année 2011 »)... et non, je t'ai pas oublié mon petit papa Guibus, partenaire de l'USR pour quelques matchs et collègue des personnes pour qui l'important, c'est que les pieds touchent le sol.

Une mention spéciale pour les relecteurs attentionnés de mes chapitres : Dothy, Clément, Anaïs, Manon ('), Sylvain (Momo Glycléride nous aura bien fait rire) et surtout Louise qui a eu le privilège de tout relire...

J'ai aussi une pensée pour les moments passés avec les pipelettes du LGC : Laurène (merci pour ton accent), Céline (remember le « Happy Feet », merci de m'avoir motivé pour le faire), Miruna et Raluca... Tant que je suis au LGC, je remercie mes collègues de promo de l'A7, Marc et Benjamin (BenBonf', courage, tu vas bientôt finir) pour tous les moments qu'on a passés au labo ou en dehors d'ailleurs (merci d'avoir fait les pigeons comme La Mariée lors de nos soirées poker du TPT...).

Merci également par ordre chronologique, à Tuğçe, Khouloud, Kevin Ea., Richard, Kevin El. et Ying, les stagiaires que j'ai eu l'opportunité d'encadrer lors de mes trois années de thèse et qui ont tous contribué à ce travail.

Un merci particulier à tous mes potes du Pays Basque (Pantxo, Paxkal, Peio, Pépito, Pilla, Thomas, Tomas,...) ainsi que tous les membres de Jack'A7 (CC, Charbel, Flez, Pouno, Teissier, Xabi,...) pour tous les excellents moments qu'on a passés ensemble et je ne doute pas qu'on en passera encore plein d'autres...

Je tiens à remercier maintenant ma famille qui n'a certes pas toujours bien compris ce que je faisais (même le jour de ma soutenance) mais qui m'a toujours soutenu. Merci à tous ceux qui sont venus me voir en ce 13/12/11 à 10h (...). Je remercie mes otto Mixel et Frantxua pour leur chanson et poème respectifs, mais aussi mes tantes Nicole et Maïté, mes cousines Emilie et Sandra (courage, ça sent la fin, tu seras docteur toi aussi) et mon cousin Seb : merci pour notre aventure muslaristique inoubliable en 2011 lors de l'Euskal Herriko Mus Txapelketa, on a presque atteint le sommet. Je finirai cette partie famille par remercier mes parents pour tout ce qu'ils ont toujours fait pour moi, pour m'avoir aidé (financièrement et surtout moralement) à réaliser ce parcours scolaire, pour avoir dit oui à tout ce que je leur ai demandé, pour m'avoir préparé un exceptionnel pot de thèse... Pour tout le courage qu'il nous a fallu ces dernières années et pour tout le reste, je leur suis très reconnaissant et très fier d'avoir pu leur présenter mon travail.

Je n'oublie pas non plus ma chère et tendre, Louise, qui m'a toujours soutenu au cours des périodes un peu plus maussades (surtout durant les derniers mois de rédaction où ça a été quand même plus difficile à vivre que d'habitude...). Mais tu as surtout été là quand il le fallait pour illuminer mon quotidien. Je me souviendrai aussi de toutes nos escapades bien méritées qui étaient vraiment nécessaires au bon déroulement de nos thèses. Je vais pouvoir te rendre la pareille au cours des mois qui arrivent, au moins aussi bien que tu l'as fait et sache que je serai toujours là pour toi.

Désormais, je tiens à remercier d'autres personnes qui m'ont apporté beaucoup de satisfactions au cours de cette thèse :

- \* je commencerai par le bayonnais Didier Deschamps qui a su mener mon équipe fétiche de l'Olympique de Marseille au doublé championnat-coupe de la ligue... ça faisait 17 ans que j'attendais de vivre un titre quand même !
- \* les rédacteurs de l'Equipe et de lequipe.fr
- \* je remercie l'ensemble des membres de PBLV d'avoir rythmé et de toujours rythmer mon quotidien, ça fait du bien de poser le cerveau 24 min dans la journée
- \* Canal + pour toutes vos émissions plus divertissantes les unes que les autres (Les Guignols, le SAV, Action Discrète, Bref...)

Je tiens désormais à ne pas remercier certaines personnes comme :

- \* les gens qui disent oralement lol, mdr ou ptdr... LOL
- \* les scénaristes de Lost car plus ça allait, moins ça allait et tout ça pour finir en disant que ce n'était qu'un rêve... (désolé pour ceux que j'ai spoilé)
- \* Terry Gilliam pour son Imaginarium du docteur Parnassus...
- \* Tim Burton pour son fabuleux Mr Jack blabla... no comment
- \* J.K. Rowling & Warner Bros. Picture pour HP
- \* Mark Zuckerberg pour son espionnage mondial organisé : il réussit non pas à tromper 1000 fois 1 personne mais plusieurs fois près d'1 milliard de personnes !
- \* The Cranberries pour leur titre « Zombie »...
- \* Raymond Domenech pour la CDM 2010 et sa (non)gestion de tout, je pense qu'on peut même lui mettre la crise sur le dos.

Surtout, je finirai cette partie en citant un grand humoriste : on peut rire de tout, mais pas avec tout le monde (Pierre D.).

« Voilà, c'est fini » comme une célèbre chanson de JLA.

Bref, j'ai fait mes remerciements.

*Le savant n'est pas celui qui fournit les vraies réponses;  
c'est celui qui pose les vraies questions.*

Claude LEVI-STRAUSS

*Celui qui trouve sans chercher est celui qui a longtemps cherché sans trouver.*

Gaston BACHELARD

*Il ne faut pas que les lois de la physique dépendent de quel côté du laboratoire vous  
travaillez.*

Michael MATLOSZ

*Le principe d'un modèle, c'est d'avoir des imperfections.*

Michel DIRAND

*L'amour est une chimie complexe, l'amitié est une construction raisonnée.*

Sorj CHALANDRON



## RESUME

La réaction de transestérification des huiles végétales avec de l'éthanol permet la production d'esters éthyliques dont les applications industrielles sont, à ce jour, essentiellement cosmétiques ou alimentaires. Pour ouvrir le champ des applications aux biocarburants (pour substituer les carburants actuels issus de ressources fossiles), il est apparu nécessaire de développer un procédé de transestérification plus performant pour être économiquement rentable. Selon le schéma réactionnel et les propriétés thermocinétiques du système, les limites des procédés batchs existants pourraient être franchies en utilisant des procédés continus. Le système étudié est complexe en raison des changements d'équilibres de phase notamment et de la présence simultanée de différents phénomènes (mélange, transferts de chaleur et de matière, réactions principales et compétitives) qui doivent être précisément contrôlés. Pour concevoir correctement un procédé continu et acquérir de nombreuses données, les microréacteurs apparaissent comme un outil approprié à cette transposition.

Dans ce travail, nous avons transposé la réaction batch dans un dispositif microstructuré continu (tube PFA de diamètre interne 508  $\mu\text{m}$ ) induisant un meilleur contrôle des transferts de chaleur et de matière. L'étude de l'influence des conditions de fonctionnement (débits des réactifs, rapport molaire initial huile/éthanol, température...) a permis de trouver des paramètres réactionnels favorables qui permettent d'atteindre des conversions et rendements élevés. Dans ces conditions, nous avons montré qu'il est possible d'acquérir des données cinétiques dès les premières secondes de réaction, ce qui n'était pas réalisable en réacteur batch conventionnel. Pour acquérir ces données en batch et en microréacteurs, nous avons développé une méthode d'analyse en ligne par spectroscopie proche infrarouge en s'appuyant sur la chromatographie en phase gazeuse comme méthode de référence. Des modèles PLS ont alors été établis pour quantifier en ligne les teneurs en composés majoritaires lors de la réaction de transestérification de l'huile de tournesol hautement oléique avec l'éthanol. A partir de ces données, les phénomènes mis en jeu ont été modélisés et les constantes cinétiques ainsi que les coefficients de transfert de cette réaction ont été déterminés. Le modèle a ensuite été utilisé pour simuler des réactions avec d'autres conditions opératoires et il nous a permis de travailler sur la séparation des produits de la réaction.

## Mots-Clés

Transestérification, éthanol, microréacteurs, spectroscopie NIR, modélisation

## ABSTRACT

Transesterification reaction of vegetable oil with ethanol leads to ethyl esters, used to date for applications principally in food and cosmetic industry. To open the application field to biofuels (to substitute current fuels resulting from fossil resources), process efficiency has to be developed to be economically profitable. According to the reaction scheme and thermokinetic properties, limits of current batch processes can be overcome by carrying out continuous processes. The studied system is complex due in particular to phase equilibrium changes as well as simultaneous presence of various phenomena (mixing, heat and mass transfers, principal and competitive reactions) which have to be precisely controlled. Therefore, microreactors appear as the appropriate tool for transposition to a continuous process and acquisition of numerous data.

In this work, batch reaction was transposed to a micro-scaled continuous device (PFA tube of 508  $\mu\text{m}$  internal diameter), inducing better heat and mass transfer. Study of the influence of the operational conditions (reactants flow, initial ethanol to oil molar ratio, temperature...) revealed the favourable reaction parameters necessary to reach high conversions and yields. In these conditions, we showed the possibility of acquiring kinetic data at the first seconds of the reaction, which was not feasible in a conventional batch process. To acquire data in batch and microreactors, an on-line analysis method by Near InfraRed (NIR) spectroscopy was developed by using gas chromatography as a reference method. PLS models were then set up to quantify the major compounds contents on-line during the transesterification reaction of high oleic sunflower oil with ethanol. These data were used to model occurring phenomena and to determine kinetic constants and transfer coefficients. The model was subsequently used to simulate reactions with other operational conditions and also to work on the separation of reaction products.

## Keywords

Transesterification, ethanolysis, microreactors, NIR spectroscopy, modelling

# TABLE DES MATIERES

<b>NOMENCLATURE</b>	<b>5</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>11</b>
<b>CHAPITRE I</b>	<b>17</b>
<b>LES DIFFERENTS PROCEDES DE TRANSESTERIFICATION DES TRIGLYCERIDES</b>	<b>17</b>
<b>I.1. LES ESTERS ALKYLQUES D'HUILES VEGETALES</b>	<b>20</b>
I.1.1. <i>LES ESTERS METHYLIQUES D'HUILE VEGETALE (EMHV)</i>	20
I.1.2. <i>LES ESTERS ETHYLIQUES D'HUILE VEGETALE (EEHV)</i>	21
I.1.3. <i>EMHV ET EEHV : PROPRIETES ET APPLICATIONS</i>	23
I.1.3.1. Les propriétés physico-chimiques	23
I.1.3.2. Biodégradabilité et toxicité/écotoxicité	24
I.1.3.3. Les domaines d'application	25
<b>I.2. LES COPRODUITS DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION</b>	<b>27</b>
I.2.1. <i>LES MONOGLYCERIDES ET DIGLYCERIDES ET LEURS APPLICATIONS</i>	27
I.2.2. <i>LE GLYCEROL</i>	28
I.2.3. <i>LES PRODUITS ISSUS DES REACTIONS SECONDAIRES</i>	30
<b>I.3. LES ASPECTS THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION</b>	<b>31</b>
I.3.1. <i>LES ETUDES THERMODYNAMIQUES</i>	31
I.3.2. <i>LES ETUDES CINETIQUES</i>	32
<b>I.4. ETUDE DE L'EFFET DES PARAMETRES REACTIONNELS SUR LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION</b>	<b>34</b>
I.4.1. <i>LA CATALYSE</i>	34
I.4.1.1. La catalyse enzymatique	34
I.4.1.2. La catalyse hétérogène	35
I.4.1.3. La catalyse homogène	36
I.4.1.4. Les milieux supercritiques	40
I.4.2. <i>LE RAPPORT MOLLAIRE HUILE/ALCOOL</i>	41
I.4.3. <i>L'AGITATION</i>	41
I.4.4. <i>LA TEMPERATURE DE REACTION ET LA PRESSION</i>	42
I.4.5. <i>LA TENEUR EN EAU ET EN ACIDES GRAS LIBRES</i>	43
I.4.6. <i>LA COMPOSITION EN ACIDES GRAS DES HUILES VEGETALES</i>	43
<b>I.5. LES DIFFERENTS TYPES DE REACTEURS USUELS</b>	<b>44</b>
I.5.1. <i>LES PROCEDES BATCHS</i>	44
I.5.2. <i>REACTEURS TUBULAIRES PISTON (« PLUG FLOW REACTORS »)</i>	46
I.5.3. <i>REACTEURS TUBULAIRES A FLUX OSCILLANT (« OSCILLATORY FLOW REACTORS »)</i>	47
<b>I.6. LA MICROFLUIDIQUE ET LES MICROREACTEURS</b>	<b>49</b>
I.6.1. <i>QUELQUES GENERALITES</i>	49
I.6.2. <i>AVANTAGES DE TRAVAILLER AVEC DES MICROREACTEURS</i>	52

I.6.3. <i>EXTRAPOLATION ET PRODUCTIVITE</i>	55
I.6.4. <i>LA TRANSESTERIFICATION EN CATALYSE HOMOGENE DANS LES MICROREACTEURS</i>	55
I.6.5. <i>LES AUTRES CATALYSEURS POUR LA TRANSESTERIFICATION EN MICROREACTEURS</i>	58
<b>I.7. CONCLUSION</b>	<b>59</b>
<b>CHAPITRE II</b>	<b>61</b>
<b><u>LA TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE VEGETALE AVEC L'ETHANOL EN REACTEUR BATCH</u></b>	<b><u>61</u></b>
<b>II.1. INFLUENCE DES PARAMETRES MIS EN JEU DANS LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION (SANS ULTRASONS)</b>	<b>63</b>
II.1.1. <i>REACTIFS UTILISES ET LEURS PROPRIETES</i>	63
II.1.1.1. Détermination du profil d'acides gras de l'huile utilisée	63
II.1.1.2. Détermination de l'indice d'acide et de l'acidité de l'huile	64
II.1.1.3. Détermination de la teneur en eau de l'huile et de l'alcool	65
II.1.1.4. Propriétés physico-chimiques de l'huile et de l'éthanol	66
II.1.2. <i>ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES MILIEUX REACTIONNELS</i>	67
II.1.3. <i>PROTOCOLE EXPERIMENTAL</i>	69
II.1.4. <i>INFLUENCE DE LA QUANTITE DE CATALYSEUR</i>	72
II.1.5. <i>EFFET DE LA TENEUR EN EAU DU MILIEU</i>	74
II.1.6. <i>INFLUENCE DU RAPPORT MOLAIRES ETHANOL/HUILE</i>	76
II.1.7. <i>INFLUENCE DE LA TEMPERATURE</i>	78
II.1.7.1. Impact sur la cinétique	78
II.1.7.2. Calculs des paramètres cinétiques	80
II.1.7.3. Détermination de l'énergie d'activation de la réaction	83
<b>II.2. ACTIVATION DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION PAR ULTRASONS</b>	<b>85</b>
II.2.1. <i>RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES</i>	85
II.2.2. <i>MATERIEL ET METHODES</i>	86
II.2.2.1. Paramètres réactionnels	86
II.2.2.2. Montage expérimental	87
II.2.3. <i>ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX SUR LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION EN PRESENCE D'ULTRASONS</i>	89
II.2.3.1. Influence de la vitesse d'agitation sur une réaction témoin (en l'absence d'ultrasons)	89
II.2.3.2. Influence de la vitesse d'agitation en présence d'ultrasons	90
II.2.3.3. Effet de la puissance ultrasonore	91
<b>II.3. ANALYSE EN LIGNE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION PAR SPECTROSCOPIE PROCHE INFRAROUGE</b>	<b>93</b>
II.3.1. <i>GENERALITES SUR LA SPECTROSCOPIE PROCHE INFRAROUGE</i>	94
II.3.2. <i>LA CHIMIOMETRIE</i>	95
II.3.3. <i>MATERIELS D'ANALYSE NIR</i>	96
II.3.4. <i>EXPERIENCES BATCH POUR LE TRAITEMENT DE DONNEES</i>	98
II.3.5. <i>RESULTATS DES TRAITEMENTS DE DONNEES</i>	103
II.3.5.1. Analyse en Composantes Principales	103
II.3.5.2. Régressions PLS	105
II.3.6. <i>BILAN</i>	110
<b>II.4. CONCLUSION</b>	<b>111</b>

<b>CHAPITRE III</b>	<b>113</b>
<b><u>TRANSPPOSITION D'UN PROCEDE BATCH A UN PROCEDE CONTINU DANS DES MICROREACTEURS</u></b>	<b>113</b>
<b>III.1. ETUDE D'UN MICROREACTEUR DE PREMIERE GENERATION</b>	<b>116</b>
III.1.1. <i>CONCEPTION ET REALISATION</i>	116
III.1.2. <i>HYDRODYNAMIQUE DES GOUTTES</i>	118
III.1.3. <i>INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR L'ECOULEMENT INITIAL ET EVOLUTION DE L'ECOULEMENT AU COURS DE LA REACTION</i>	120
III.1.4. <i>INFLUENCE DE LA QUANTITE DE CATALYSEUR</i>	126
<b>III.2. DEMARCHE EXPERIMENTALE UTILISEE POUR L'ETUDE DE LA REACTION EN MICROREACTEURS ET POUR LE DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE D'ANALYSE EN LIGNE</b>	<b>127</b>
III.2.1. <i>FAISABILITE DE LA MESURE NIR EN TUBE</i>	127
III.2.2. <i>PROTOCOLE EXPERIMENTAL</i>	132
<b>III.3. ETUDE DES CINETIQUES DE REACTION EN MICROREACTEURS</b>	<b>136</b>
<b>III.4. DEVELOPPEMENT DE MODELES D'ANALYSE NIR EN LIGNE PAR REGRESSIONS DES MOINDRES CARRES (PLS)</b>	<b>144</b>
III.4.1. <i>MODELE PLS POUR DES RATIOS MOLAIRES DE 6,0 A 45,4</i>	144
III.4.2. <i>MODELE PLS POUR UN RATIO MOLAIRE DE 45,4</i>	146
<b>III.5. CONCLUSION</b>	<b>148</b>
<b>CHAPITRE IV</b>	<b>151</b>
<b><u>MODELISATION DES PHENOMENES DE TRANSFERT ET DE LA CINETIQUE REACTIONNELLE</u></b>	<b>151</b>
<b>IV.1. CONSTRUCTION DU MODELE</b>	<b>153</b>
IV.1.1. <i>PHENOMENES MIS EN JEU</i>	153
IV.1.2. <i>HYPOTHESES DU MODELE</i>	155
IV.1.3. <i>IDENTIFICATION DE PARAMETRES</i>	158
<b>IV.2. IDENTIFICATION DE PARAMETRES POUR CHAQUE RAPPORT MOLAIRE ETHANOL/HUILE UTILISE</b>	<b>163</b>
IV.2.1. <i>IDENTIFICATION PARAMETRIQUE POUR LE RATIO MOLAIRE ETHANOL/HUILE DE 6,0</i>	165
IV.2.2. <i>IDENTIFICATION PARAMETRIQUE POUR LE RATIO MOLAIRE ETHANOL/HUILE DE 9,0</i>	168
IV.2.3. <i>IDENTIFICATION PARAMETRIQUE POUR LE RATIO MOLAIRE ETHANOL/HUILE DE 16,2</i>	171
IV.2.4. <i>IDENTIFICATION PARAMETRIQUE POUR LE RATIO MOLAIRE ETHANOL/HUILE DE 22,7</i>	173
IV.2.5. <i>IDENTIFICATION PARAMETRIQUE POUR LE RATIO MOLAIRE ETHANOL/HUILE DE 45,4</i>	175
<b>IV.3. IDENTIFICATION GLOBALE DE PARAMETRES</b>	<b>177</b>
IV.3.1. <i>INFLUENCE DE L'INITIALISATION SUR LA VALEUR FINALE DU CRITERE</i>	178
IV.3.2. <i>INITIALISATION EN MOYENNANT LES PARAMETRES TROUVES SEPAREMENT POUR CHAQUE RATIO MOLAIRE ETHANOL/HUILE</i>	179
IV.3.3. <i>DETERMINATION MANUELLE DU JEU DE PARAMETRES GLOBAL</i>	181
<b>IV.4. REACTION EN TRANSFERT LIMITANT DANS DES MILLIREACTEURS</b>	<b>183</b>
IV.4.1. <i>MATERIELS ET METHODES</i>	183
IV.4.2. <i>IDENTIFICATION DE PARAMETRES POUR L'EXPERIENCE EN TUBE 1/8" SEULE</i>	185

IV.4.3. IDENTIFICATION DE PARAMETRES GLOBALE POUR L'ENSEMBLE DES EXPERIENCES EN TUBE 1/16" ET L'EXPERIENCE EN TUBE 1/8"	188
<b>IV.5. SIMULATIONS D'AUTRES CONDITIONS DE REACTION</b>	<b>191</b>
IV.5.1. MODELISATION DE LA REACTION POUR D'AUTRES RATIOS MOLAIRES	191
IV.5.2. MODELISATION DE LA REACTION CONDUITE DANS UN TUBE DE DIAMETRE DIFFERENT	194
IV.5.3. MODELISATION DE LA SEPARATION DU GLYCEROL DURANT LA REACTION	196
<b>V.6. CONCLUSION</b>	<b>200</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>201</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>209</b>
<b>ANNEXE A :</b>	<b>211</b>
<b>DETERMINATION DU PROFIL D'ACIDES GRAS DANS L'HUILE</b>	<b>211</b>
A.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS	211
A.2. CONDITIONS D'ANALYSE	211
A.3. RESULTATS	212
<b>ANNEXE B :</b>	<b>213</b>
<b>REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE DE TOURNESOL HAUTEMENT OLEIQUE AVEC L'ETHANOL EN REACTEUR CALORIMETRIQUE</b>	<b>213</b>
B.1. DESCRIPTION DE L'APPAREIL	213
B.2. EXPERIENCES REALISEES EN RC1	214
B.3. RESULTATS	215
<b>ANNEXE C :</b>	<b>219</b>
<b>BIORESOURCE TECHNOLOGY</b>	<b>219</b>
<b>ANNEXE D :</b>	<b>227</b>
<b>CALCUL DES FLUX DE CHALEUR EN MICROREACTEURS</b>	<b>227</b>
D.1. FLUX DE CHALEUR ABSORBE PAR L'APPAREIL	227
D.2. FLUX DE CHALEUR TRANSFERE A LA PAROI	228
D.3. FLUX DE CHALEUR DEGAGE PAR LA REACTION	229
<b>ANNEXE E :</b>	<b>231</b>
<b>ESSAIS PRELIMINAIRES DE SEPARATION DANS DES MILLIREACTEURS</b>	<b>231</b>
E.1. LA MICROFILTRATION PAR MEMBRANES	231
E.2. LES DIFFERENTS SYSTEMES DE SEPARATION UTILISES	232
E.3. RESULTATS DES ESSAIS PRELIMINAIRES DE SEPARATION	235
<b>LISTE DES FIGURES</b>	<b>237</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	<b>243</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>247</b>
<b>PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES</b>	<b>261</b>

# NOMENCLATURE

## Lettres latines

A	facteur préexponentiel ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )
a	aire interfaciale ( $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ )
$A_s$	amplitude de vibration de l'embout de la sonotrode (m)
C	courbure de l'interface ( $\text{m}^{-1}$ )
c	vitesse de propagation de l'onde dans le milieu traversé ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
Ca	nombre capillaire (adimensionnel)
$C_{EE}$ , [EE]	concentration molaire d'ester éthylique au temps t ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$C_{C18:1}$ , [ $C_{18:1}$ ]	concentration molaire d'acide oléique au temps t ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$C_{MG}$ , [MG]	concentration molaire de monoglycéride au temps t ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$C_{DG}$ , [DG]	concentration molaire de diglycéride au temps t ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$C_{TG}$ , [TG]	concentration molaire de triglycéride au temps t ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$C_{\text{NaOH}}$	concentration exacte de la solution titrée de NaOH ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$C_{pr}$	chaleur spécifique ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
D	diamètre (m)
$d_A$	diamètre de l'agitateur (m)
$d_H$	dimension hydraulique (m)
$d_i$	diamètre interne du tube (m)
$d_e$	diamètre externe du tube (m)
d	densité (adimensionnel)
$E_a$	énergie d'activation ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$F_{\text{huile}}$	débit volumique d'huile ( $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ )
$F_{\text{mél}}$	débit volumique d'un mélange EtONa/EtOH ( $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ )
$F_{\text{tot}}$	débit volumique total ( $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ )
f	fréquence de l'onde (Hz)
h	coefficient de transfert thermique convectif ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$k_1$	constante cinétique de la réaction du premier ordre ( $\text{s}^{-1}$ )
$k_2$	constante cinétique de la réaction du pseudo second ordre ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$k_i, k_{-i}$	constantes cinétiques utilisées pour le modèle ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
$k_{L(j)}$	coefficient de transfert de matière local du constituant $j$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$k_{La(j)}$	coefficient volumique de transfert de matière du constituant $j$ ( $\text{s}^{-1}$ )
$L$	longueur (m)
$L_{\text{cap}}$	longueur du capillaire (m)
$M_{\text{AG}}$	masse molaire de l'acide gras ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$M_{\text{NaOH}}$	masse molaire de NaOH ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$m_0$	masse d'une fiole vide (g)
$m_1$	masse d'une fiole + 100 mL d'eau distillée (g)
$m_2$	masse d'une fiole + 100 mL du composé $i$ (g)
$m_{\text{huile}}$	masse de la prise d'essai (g)
$N_{\text{huile}}$	débit molaire d'huile ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$N_j$	vitesse de transfert du constituant $j$ ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$n$	vitesse de rotation (en $\text{tour} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$n_i^t$	nombre de moles du constituant $i$ au temps $t$ ( $i = \text{EE}, \text{C}_{18:1}, \text{MG}, \text{DG}, \text{TG}$ ) (mol)
$\vec{n}$	vecteur unitaire normal à la surface
$Nu$	nombre de Nusselt (adimensionnel)
$P$	puissance (W)
$P_1, P_2$	pressions des fluides 1 et 2 ( $\text{Pa} = \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ )
$P_M$	périmètre mouillé (m)
$Pr$	nombre de Prandtl (adimensionnel)
$P_{\text{TM}}$	pression transmembranaire (Pa)
$P_{\text{US}}$	puissance ultrasonore (W)
$Q_i, Q_e$	débits volumiques des phases interne et externe ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )
$R$	constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
$R$	rayon du canal microfluidique ( $\mu\text{m}$ )
$Re$	nombre de Reynolds (adimensionnel)
$r_i$	rayon de la phase interne (huile) ( $\mu\text{m}$ )
$S$	surface ( $\text{m}^2$ )
$S$	aire de l'embout de la sonotrode ( $\text{m}^2$ )
$T$	température ( $^{\circ}\text{C}$ ou $\text{K}$ )
$\vec{t}$	vecteur unitaire tangent à la surface
$T_{\alpha}$	température de la phase $\alpha$ ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_{\beta}$	température de la phase $\beta$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
$U$	vitesse ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$u_1, u_2$	vitesse respectives des fluides 1 et 2 ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$U_{\text{initial}}, U_{\text{final}}$	coefficient d'échange initial et final ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$V$	volume ( $\text{m}^3$ )
$V_{\text{agitation}}$	vitesse d'agitation ( $\text{tour}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$V_{\text{NaOH}}$	volume de la solution titrée de NaOH utilisée (mL)
$w_{\text{EtOH}}$	fraction massique d'éthanol
$w_{\text{EtONa}}$	fraction massique d'éthylate de sodium
$(y_j, x_j)$	fractions molaires du constituant $j$
$(y_{ji}, x_{ji})$	fractions molaires du constituant $j$ à l'interface
$z$	direction de l'écoulement

## Lettres grecques

$\alpha$	constante ( $\text{K}^{-1}$ )
$\chi_{\text{TG}}$	taux de conversion des triglycérides (%)
$\Delta H_r$	enthalpie de réaction (kJ)
$\Delta H_r'$	enthalpie molaire de réaction ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\Delta P$	perte de charge (Pa)
$\Delta T_{\text{adiabatique}}$	différence de température pour un système adiabatique (K)
$(\Delta T)_{\text{ml}}$	différence de température en moyenne logarithmique (K)
$\partial_z P$	gradient de pression ( $\text{Pa}\cdot\text{m}^{-1}$ )
$\varepsilon$	coefficient de perte de charge régulière (adimensionnel)
$\eta, \eta_0$	viscosités dynamiques ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ou $\text{Pl}$ )
$\eta_i, \eta_e$	viscosités respectives des fluides interne et externe ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )
$\eta_1, \eta_2$	viscosités respectives des fluides 1 et 2 ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )
$\eta_s$	viscosité de surface ( $\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}$ )
$\Phi_{\text{paroi}}$	flux de chaleur absorbée par l'appareil (W)
$\Phi_{\text{réaction}}$	flux de chaleur dégagée par la réaction (W)
$\Phi_{\text{transfert}}$	flux de chaleur transféré à la paroi (W)

$\lambda$	conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
$\rho$	masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$\sigma$	tension superficielle ( $\text{N.m}^{-1}$ )
$\Gamma$	tension de surface ( $\text{N.m}^{-1}$ )

## Sigles

A%	Acidité (%)
ACP	Analyse par Composantes Principales
ADP	Adénosine DiPhosphate
ATP	Adénosine TriPhosphate
Cata	catalyseur (EtONa)
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
DIF	Détecteur à Ionisation de Flamme
DG	Diglycérides
EE	Esters Ethyliques (oléate d'éthyle)
EEHV	Esters Ethyliques d'Huile Végétale
EMHV	Esters Méthyliques d'Huile Végétale
ENSIACET	Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques
EtOH	Ethanol
EtONa	Ethylate de sodium
G, GL	Glycérol
IA	Indice d'acide (adimensionnel)
INP	Institut National Polytechnique
INRA	Institut National de la Recherche Agronomique
LCA	Laboratoire de Chimie-Agro-industrielle
LGC	Laboratoire de Génie Chimique
MG	Monoglycérides
MI	Méthyl Imidazole
MSHFBA	N-méthyl-N-triméthylsilyl-heptafluorobutyramide
NIR	"Near InfraRed", proche infrarouge

OFBR	“Oscillatory Flow Biodiesel Reactors”
OFR	“Oscillatory Flow Reactors”
PCA	“Principal Component Analysis”
PCR	“Principal Component Regression”, régression des composantes principales
PDMS	PolyDiMéthylSiloxane
PFA	PerFluoroAlkoxy
PFR	Plug Flow Reactors
PLS	“Partial Least Squares” Regression, régression des moindres carrés
PTFE	PolyTétraFluoroEthylène
RC	Réacteur Calorimétrique
RMSEC	“Root Mean Squarred Error on Calibration”, erreur sur l’étalonnage
RMSEP	“Root Mean Squarred Error on Prediction”, erreur sur la prédiction
TBME	Tert Butyl Methyl Ether
TG	Triglycérides
TMSH	Tri Méthyl Sulfonium Hydroxyde



# **INTRODUCTION GENERALE**



## INTRODUCTION GENERALE

Le tournesol (*Helianthus annuus*) est une grande plante annuelle cultivée essentiellement pour ses graines riches en huile (~ 40%). Les résidus solides obtenus après extraction de l'huile des graines sont appelés tourteaux et ces coproduits sont largement utilisés dans l'alimentation animale en raison de leur forte teneur en matières azotées totales (45-55%) et de leur richesse en méthionine et en vitamine B. L'huile de tournesol est l'une des plus équilibrées en raison de la nature des acides gras qui la composent : elle contient seulement 12% d'acides gras saturés et un nombre important d'acides gras mono ou poly-insaturés comme l'acide oléique et surtout l'acide linoléique, essentiel dans la nutrition humaine. Par ailleurs, certains sélectionneurs ont mis au point des variétés de tournesol dont l'huile peut contenir près de 90% d'acide oléique.

Importée d'Amérique au XVI<sup>ème</sup> siècle par les colons espagnols, la culture du tournesol est devenue aujourd'hui traditionnelle en région Midi-Pyrénées. Contrairement au colza, cette plante n'a pas encore fait l'objet d'un grand intérêt dans le domaine de la valorisation non alimentaire, ce qui lui confère sans doute une marge de progression importante. Sa variante « hautement oléique » est bien établie dans la région, les contextes pédo-climatiques et humains lui étant très favorables. En Midi-Pyrénées, 97 000 ha sont consacrés à la culture de cet oléagineux, représentant plus de 10 000 agriculteurs [1]. Les opportunités de débouchés pour la culture du tournesol tendent à se diversifier tant sur le plan alimentaire que sur les plans industriel et énergétique.

Les principales applications non alimentaires de l'huile de tournesol consistent en la production d'esters méthyliques, plus connus sous le nom de biodiesel ou Diester® en France. L'expression « agrocarburant », qui indique que le carburant est obtenu à partir de produits issus de l'agriculture, est plutôt privilégiée par rapport à la dénomination « biocarburant » car le préfixe « bio » est associé en France au mode de production de l'agriculture biologique, ce qui permet de différencier les deux modes de culture du tournesol. Les esters méthyliques d'huile végétale (EMHV) sont essentiellement produits par une réaction catalysée de transestérification entre les triglycérides contenus dans les huiles et le méthanol. Cette réaction est industriellement menée en réacteur batch avec du méthanol, principalement synthétisé à partir de gaz naturel, une ressource fossile. Ces EMHV ne sont donc pas complètement issus de ressources renouvelables. Afin de produire des esters d'huile végétale 100% d'origine renouvelable, l'éthanol et plus particulièrement le bioéthanol (provenant de la

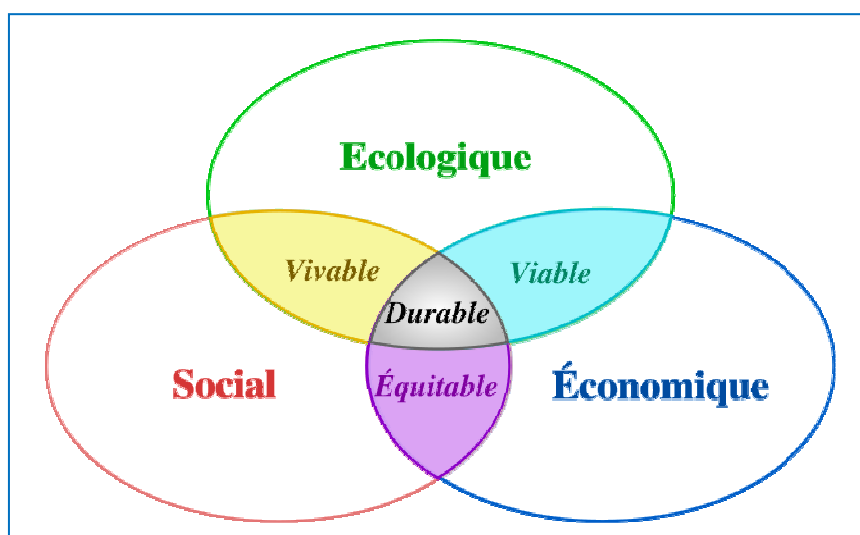
fermentation de sucres contenus dans différents végétaux comme les betteraves sucrières, les pommes de terre ou les céréales), peut être utilisé. Cette réaction de production des esters éthyliques d'huile végétale (EEHV) est étudiée depuis une vingtaine d'années mais son développement industriel est limité en raison du coût élevé du procédé discontinu utilisé, mettant en jeu un nombre important d'étapes nécessaires au déplacement de l'équilibre de réaction. Le développement d'un nouveau procédé continu de transestérification d'huile de tournesol avec l'éthanol, pour dépasser les limites des procédés actuels, a alors fait l'objet d'un projet financé depuis 2008 par la Région Midi-Pyrénées et l'INRA dans lequel collaborent le Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (LCA) et le Laboratoire de Génie Chimique (LGC) de l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques (ENSIACET) de Toulouse.

Cette étude s'inscrit, d'une part, dans une stratégie d'amélioration de la compétitivité d'un procédé de synthèse d'EEHV (qui n'est pas, à ce jour, suffisamment performant pour être économiquement rentable) et, d'autre part, dans une démarche d'intensification de procédés.

En rupture avec les traditionnels procédés discontinus (de type batch), le concept d'intensification des procédés vise à promouvoir des procédés continus dont les conditions opératoires sont intensifiées, en considérant le procédé dans son ensemble. L'intensification des procédés consiste, via le développement de techniques et d'appareils adaptés, à réduire de manière importante la taille des unités en rapport avec leurs volumes de production, leur nombre d'étapes, leur consommation énergétique... Cette méthodologie concerne l'ensemble de la chaîne de production : réaction, séparation, isolement et analyse des produits, séchage et mise en forme. L'utilisation de différents microsystemes tels que les microréacteurs, les micromélangeurs ou les microéchangeurs est l'une des grandes voies technologiques qui permet d'intensifier toutes les étapes d'un procédé. Grâce aux perspectives nouvelles offertes par les microtechnologies, l'intensification permet de rendre plus facilement accessibles des chimies comportant des difficultés (exothermicité, corrosion, dangerosité) et ainsi d'envisager l'accès à de nouveaux produits. Les progrès technologiques actuels permettent désormais de fabriquer à l'échelle du micron des composants parfaitement structurés dans différents matériaux compatibles avec une production chimique. Le but est de concevoir des réacteurs chimiques avec des échelles adaptées aux phénomènes physico-chimiques (plus ou moins rapides) plutôt que d'adapter les phénomènes physico-chimiques aux réacteurs existants.

Les microréacteurs répondent donc aux nouvelles stratégies de développement de procédés durables, à la fois plus respectueux de l'environnement et des hommes et également plus rentables. L'intensification des procédés répond donc à la « règle des 3P : People, Planet, Profit » qui peut être schématisée selon la [Figure I-1](#) et dont les actions convergent vers le développement durable [2] :

- “People” (Social): ces procédés évitent le stockage de produits chimiques dangereux et de mélanges réactionnels.
- “Planet” (Ecologique) : ces procédés sont moins consommateurs de ressources (infrastructures, matériel, énergie).
- “Profit” (Economique) : ces procédés sont plus productifs et moins coûteux.



**Figure I-1** : Schéma synthétique de la règle des 3P (d'après A. Stankiewicz [3])

Parallèlement, le meilleur contrôle des conditions opératoires fait espérer d'une part une amélioration significative de la qualité des produits : carburants plus performants, médicaments plus efficaces (l'augmentation de la sélectivité des réactions chimiques est ici un enjeu clé), matériaux mieux adaptés à leur usage... D'autre part, la révision des conditions opératoires souvent nécessaire dans la démarche d'intensification impose d'acquies de nouvelles données thermocinétiques dans des conditions inaccessibles par les technologies conventionnelles de batch en cuve agitée. Ainsi, l'outil microfluidique en continu tend à s'imposer désormais comme l'un des outils d'acquisition de données les plus pertinents. Il a également l'avantage de préfigurer, dès le laboratoire, des conditions opératoires du procédé final, accélérant ainsi le passage à l'industrialisation.

Dans ce contexte de développement de procédés durables avec notamment l'intensification de procédés, nous nous sommes proposés de mettre en œuvre des microréacteurs pour développer un procédé d'éthanolysé de l'huile de tournesol hautement oléique, plus performant que les procédés batchs de synthèse d'EEHV actuels. Ils permettent, d'une part, de fonctionner en continu et, d'autre part, d'améliorer et de maîtriser les transferts de chaleur et de matière et enfin de transférer les résultats plus facilement à l'échelle industrielle. Pour suivre en ligne l'évolution de la réaction sur des microvolumes, nous nous sommes également intéressés à mettre au point une méthode analytique fiable, rapide et peu onéreuse utilisant la spectroscopie proche infrarouge.

Ainsi, ce travail de thèse est articulé autour de quatre chapitres. Le premier chapitre dressera un état des lieux relatif à la réaction de transestérification d'huile végétale avec un alcool en détaillant, en particulier, l'influence des différents paramètres réactionnels sur le rendement en ester éthylique et le taux de conversion des triglycérides. Cette étude bibliographique comportera aussi une description synthétique des différents réacteurs utilisés jusqu'à présent pour cette réaction.

Après avoir étudié, dans un deuxième chapitre, d'une part les effets des conditions expérimentales en réacteur batch d'un litre en présence ou non d'ultrasons et, d'autre part la cinétique de réaction, nous décrirons la démarche utilisée pour développer une méthode d'analyse en ligne adaptée au réacteur batch. Des modèles multivariés seront établis pour prédire les concentrations de différents composés du milieu réactionnel au cours de la réaction.

Le troisième chapitre sera, quant à lui, dédié à la transposition de la réaction de transestérification du batch au continu à l'aide de microréacteurs. La réaction sera menée dans des canaux circulaires dans lesquels l'hydrodynamique de l'écoulement et les équilibres entre phases seront étudiés. La technique d'analyse en ligne par spectroscopie proche infrarouge, développée au préalable pour le réacteur batch, sera adaptée au suivi de la réaction dans les microréacteurs. Elle nous permettra d'acquérir des données à de très faibles durées de réaction.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre sera consacré à la construction d'un modèle capable de retranscrire à la fois les phénomènes de transfert et de cinétique réactionnelle, et suffisamment robuste pour l'utiliser comme simulateur.

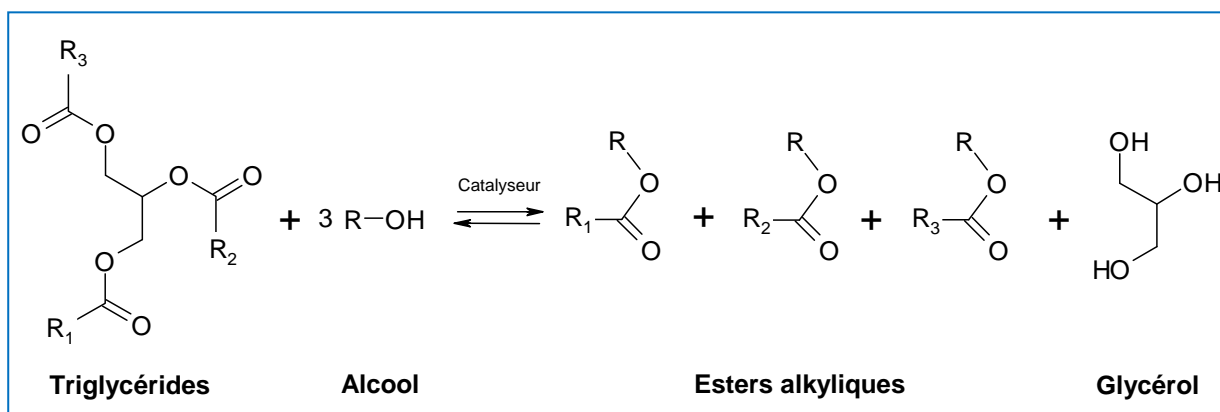
# **CHAPITRE I**

## **Les différents procédés de transestérification des triglycérides**



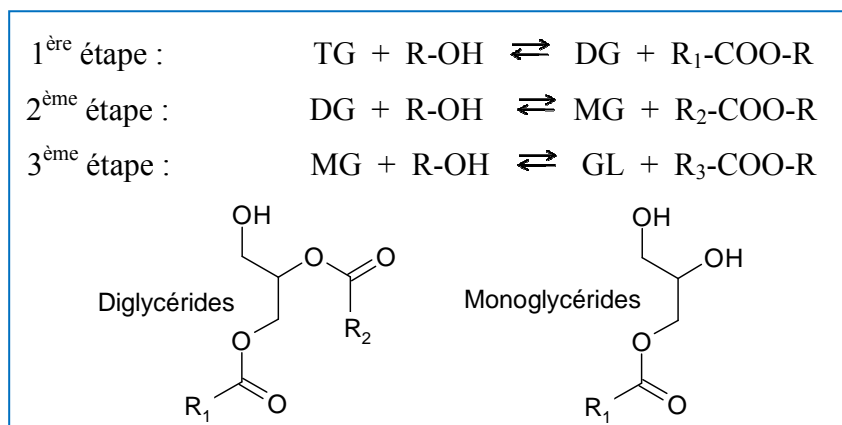
## CHAPITRE I : Les différents procédés de transestérification des triglycérides

Les esters d'acides gras peuvent être préparés à partir d'huile végétale, contenant majoritairement des triglycérides, selon deux voies de production : l'estérification d'acides gras obtenus par hydrolyse des triglycérides ou la transestérification directe de l'huile végétale, qui est la voie de synthèse la plus largement employée dans l'industrie [4]. Les matières premières utilisées dans les deux cas sont principalement des huiles végétales de tournesol, de colza, de soja, de jatropha ou de palme. D'autres matières riches en triglycérides peuvent être également employées comme les graisses animales ou même les huiles de fritures usagées qui sont ainsi recyclées avec la réaction de transestérification. Pour notre étude bibliographique, nous nous intéresserons plus particulièrement à la réaction de transestérification des triglycérides avec un alcool, aussi dénommée méthanolyse lorsqu'elle est conduite avec du méthanol ou éthanolyse avec de l'éthanol. Cette réaction, schématisée [Figure 1-2](#), conduit à la formation d'esters alkylés d'acides gras et de glycérol.



**Figure 1-2** : Réaction générale de transestérification de triglycérides avec un alcool (R-OH) avec R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> des groupements alkyles présents dans les acides gras

Elle se décompose en trois réactions successives et réversibles. La première étape est la conversion des triglycérides (TG) en diglycérides (DG) ; suivie de la conversion des diglycérides en monoglycérides (MG), qui sont finalement transformés en glycérol (GL). A chaque étape, une molécule d'esters d'acide gras est formée ([Figure 1-3](#)) :



**Figure 1-3 :** Les trois étapes successives et réversibles de la réaction de transestérification

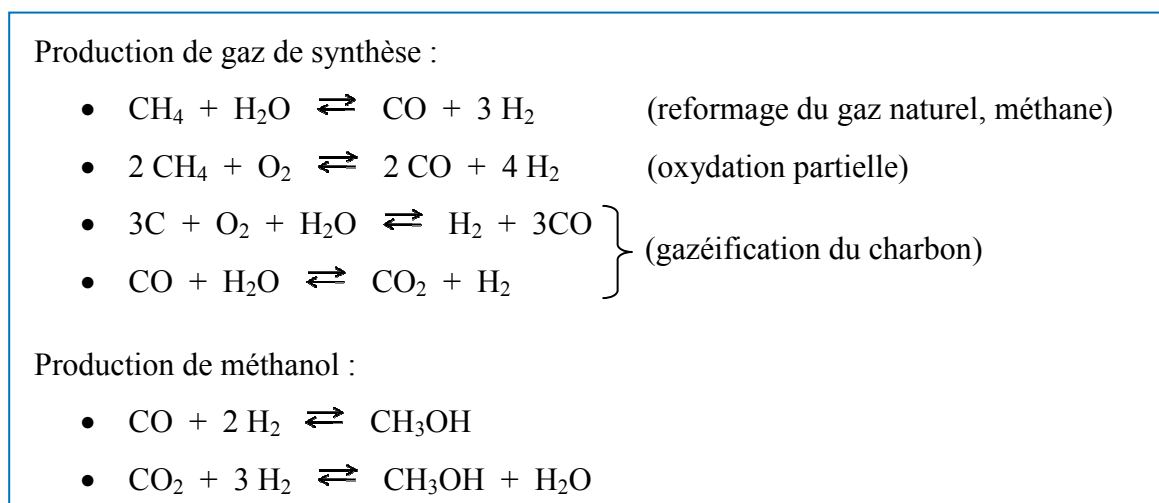
A température et pression normales, cette réaction se déroule en milieu diphasique : au début de réaction, une phase « huile » et une phase « alcool » sont présentes tandis qu'en fin de réaction, une phase est enrichie en ester et une autre en glycérol. Pour cette réaction dans les proportions stœchiométriques (rapport molaire alcool/huile de 3), en raisonnant en quantités massiques, environ 1 tonne d'huile et 0,1 tonne d'alcool peuvent donner jusqu'à 1 tonne d'ester d'acides gras et 0,1 tonne de glycérol.

## I.1. Les esters alkyls d'huiles végétales

### I.1.1. Les esters méthyliques d'huile végétale (EMHV)

Beaucoup de procédés actuels de synthèse d'esters alkyls utilisent le méthanol comme alcool dans les réactions d'estérification d'acides gras ou de transestérification de triglycérides. Les taux de conversion ainsi que les rendements sont très satisfaisants avec cet alcool, ce qui s'explique par son pouvoir solvant, son faible encombrement stérique et son caractère acide plus élevé par rapport aux autres alcools linéaires ou ramifiés. Cependant, le méthanol est aujourd'hui essentiellement produit à partir de ressources fossiles. En effet, industriellement, le méthanol est obtenu à partir d'un gaz de synthèse contenant du monoxyde de carbone (CO), du dihydrogène (H<sub>2</sub>) et de faibles quantités de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). Le procédé est conduit en phase gazeuse à des pressions et températures élevées, à l'aide de catalyseurs cuivrés tels que Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cu/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5]. Le gaz de synthèse est, quant à lui, produit majoritairement par reformage à la vapeur d'eau (ou d'hydrocarbures

liquides) ou par oxydation partielle du gaz naturel. Il peut aussi être obtenu par gazéification du charbon. Les différentes étapes de production sont rassemblées dans la [Figure 1-4](#).



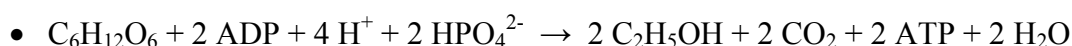
**Figure 1-4 :** Equations chimiques de la production de méthanol à partir du gaz de synthèse

Ce méthanol, issu principalement de ressources fossiles, est donc largement utilisé pour la production d'esters méthyliques d'huile végétale, que l'on définit comme des bioproduits. En effet, selon le cahier des charges Ecocert, un bioproduit doit être composé majoritairement (> 50%) de carbone issu de la biomasse. Cependant, l'éthanol permettrait de synthétiser des esters en s'affranchissant des ressources fossiles.

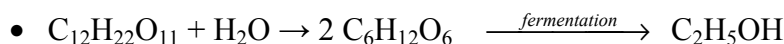
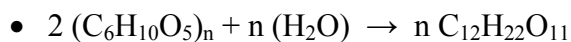
### I.1.2. Les esters éthyliques d'huile végétale (EEHV)

La réaction de transestérification peut également être conduite avec de l'éthanol, et plus particulièrement du bioéthanol. La production d'EEHV augmente sans cesse du fait de ses multiples applications dans le domaine alimentaire et cosmétique. En effet, ces molécules sont à 100% d'origine biomasse grâce à l'utilisation d'huiles végétales et de bioéthanol. Le préfixe *bio* indique que l'éthanol est produit à partir de la biomasse et n'a pas de lien avec le terme « bio » parfois utilisé pour désigner l'agriculture biologique. Le bioéthanol est produit soit par fermentation de sucres (glucose ou fructose  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) extraits de plantes sucrières (betterave, canne à sucre...) à l'aide de levures ou bien par hydrolyse enzymatique (amylase) de l'amidon contenu dans les céréales (blé, maïs,...) précédant l'étape de fermentation ([Figure 1-5](#)).

Fermentation du sucre :



Hydrolyse enzymatique de l'amidon :



**Figure 1-5 :** Equations chimiques de production de bioéthanol à partir de sucres ou d'amidon

Si l'Union Européenne figure à l'heure actuelle au troisième rang mondial des producteurs de bioéthanol derrière les Etats-Unis et le Brésil, sa production est cependant nettement plus faible que celle des deux premiers pays (d'un facteur 10 environ). En 2009, la production d'éthanol carburant en Europe s'est élevée à 3703 ML, soit une croissance de près de 30% par rapport à l'année 2008 (Tableau 1-1), la France confirmant son rang de premier producteur de bioéthanol dans l'UE.

**Tableau 1-1 :** Evolution de la production de bioéthanol dans l'UE entre 2003 et 2009, chiffres en millions de litres/an (ML/an) [6]

Pays	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
France	103	101	144	293	539	950	1250
Allemagne	0	25	165	431	394	581	750
Espagne	201	254	303	402	348	346	465
Autriche	0	0	0	0	15	89	180
Suède	65	71	153	140	120	78	175
Pologne	76	48	64	120	155	200	166
Hongrie	0	0	35	34	30	150	150
Belgique	0	0	0	0	0	51	143
Slovaquie	0	0	0	0	30	94	118
République Tchèque	0	0	0	15	33	76	113
Autres	0	29	49	173	139	240	193
Europe des 27	446	528	913	1608	1803	2855	3703

Les EEHV sont produits industriellement en procédé batch ou semi-batch en transestérifiant directement les huiles végétales avec de l'éthanol ou en estérifiant des acides gras (obtenus par hydrolyse des huiles végétales) avec de l'éthanol.

## I.1.3. EMHV et EEHV : propriétés et applications

I.1.3.1. Les propriétés physico-chimiques

Les EEHV ont des propriétés proches des EMHV. Le [Tableau 1-2](#) rassemble les principales caractéristiques physico-chimiques des esters alkyliques d'huiles végétales.

**Tableau 1-2 : Propriétés physico-chimiques<sup>d</sup> et caractéristiques des esters d'acides gras [7-9]**

Propriété/indice	Esters d'acides gras purs	Oléate de méthyle	Oléate d'éthyle
Densité ( $g.cm^{-3}$ )	0,859 – 0,875	0,874	0,868
Viscosité (mPa.s)	2,3 – 9,8	3,94 <sup>e</sup>	4,11 <sup>e</sup>
Tension de surface ( $mN.m^{-1}$ )	27,0 – 30,8	27,4	27,7
Point d'ébullition (°C)	200 – 347,2	353	360
Point de fusion (°C)	- 40 – 60	- 5	- 23,1
Indice d'acide ( $mg\ KOH.g^{-1}$ ) <sup>a</sup>	0,01 – 9,13	0,13	0,19
Indice d'iode ( $mg\ I_2.g^{-1}$ ) <sup>b</sup>	0,3 – 157	90	79
Peroxydes ( $mg.kg^{-1}$ ) <sup>c</sup>	21 – 655	162	185

<sup>a</sup> rend compte de l'altération hydrolytique des corps gras (Norme française NF EN ISO 660, 1999)

<sup>b</sup> évalue l'insaturation globale d'un corps gras (Norme française NF EN ISO 3961, 1999)

<sup>c</sup> rend compte de la formation de composés primaires d'oxydation (Norme française NF T 60-220, 1995)

<sup>d</sup> à température ambiante et pression atmosphérique

<sup>e</sup> viscosité à 40°C

Mais, en raison de leur différence de groupement alkyl, certaines propriétés physico-chimiques peuvent être légèrement différentes. Les EEHV offrent des avantages comparativement aux EMHV pour l'application biocarburants :

- une meilleure efficacité de combustion et un indice de cétane plus élevé [10, 11].
- un point de trouble et un point d'écoulement inférieurs à ceux des EMHV, ce qui améliore notamment le démarrage à froid [11]
- des quantités émises d'oxydes d'azote ( $NO_x$ ) et de monoxyde de carbone (CO) plus faibles et une densité des fumées émises moins importante pour l'ester éthylique d'huile de graines de colza, d'où un impact moindre sur l'environnement [12].

I.1.3.2. Biodégradabilité et toxicité/écotoxicité

L'ester méthylique de l'acide oléique, utilisé comme adjuvant phytosanitaire, bénéficie de la mention « biodégradable » car il présente une biodégradabilité supérieure à 90% selon le test NF EN 29439 [13]. Cette méthode, utilisée dans le domaine de l'évaluation de la biodégradabilité ultime, met en jeu l'ester en milieu liquide avec des inocula provenant de boues de station d'épuration. De même, des études de biodégradabilité menées à la fois sur le terrain et en laboratoire ont mis en évidence la biodégradabilité totale dans le sol de l'ester méthylique de l'acide oléique et de tous ses produits de dégradation au bout de 60 jours. L'étude comparative avec l'huile minérale met en avant la supériorité du dérivé végétal qui se dégrade plus rapidement que son homologue minéral (dégradation après 120 jours) [13].

Des données sur la toxicité des EMHV sont récapitulées dans le [Tableau 1-3](#). On constate que les esters méthyliques de colza et de tournesol ne sont pas toxiques et qu'ils sont classés non dangereux pour le milieu aquatique [14].

**Tableau 1-3 : Ecotoxicité de différents esters méthyliques d'huile végétale**

Tests	Unités	EM <sup>a</sup> de Colza	EM <sup>a</sup> Erucique de Colza	EM <sup>a</sup> de Tournesol	EM <sup>a</sup> de Tournesol hautement oléique
Toxicité orale sur mammifères	LD <sub>50</sub> <sup>b</sup> (mg.kg <sup>-1</sup> )	> 5,000	> 5,000	> 5,000	> 5,000
Toxicité sur poissons	LC <sub>50-48 h</sub> <sup>c</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	> 100,000	> 100,000	> 100,000	> 100,000
Toxicité sur daphnies	EC <sub>50-48 h</sub> <sup>d</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	> 1,000	> 1,000	> 1,000	> 1,000
Toxicité sur algues	EC <sub>50-72 h</sub> <sup>e</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	> 10,000	> 10,000	> 10,000	> 100,000
Toxicité sur bactéries	EC <sub>0-16 h</sub> <sup>f</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	> 1,000	> 1,000	> 1,000	> 1,000
Biodégradabilité ultime	%	87	91	90	95

<sup>a</sup> EM : ester méthylique

<sup>b</sup> LD<sub>50</sub> : dose létale éliminant 50% des mammifères étudiés

<sup>c</sup> LC<sub>50-48 h</sub> : concentration létale par 48 h

<sup>d</sup> EC<sub>50-48 h</sub> : dose qui immobilise les daphnies en 48 h

<sup>e</sup> EC<sub>50-72 h</sub> : concentration qui inhibe la croissance des algues en 72 h

<sup>f</sup> EC<sub>0-16 h</sub> : concentration qui inhibe la croissance des bactéries après 16 h d'incubation

Les esters méthyliques et éthyliques d'huile végétale sont donc des produits non volatils, non toxiques et biodégradables. Ils présentent une faible odeur qui s'apparente à celle de l'huile de lin et sont sans danger pour l'environnement.

### I.1.3.3. Les domaines d'application

L'EMHV est principalement utilisé comme carburant sous deux formes en France :

- Une incorporation faible banalisée (de l'ordre de 7% en volume) dans le gazole, conformément à l'arrêté du 15 juillet 2010 [15] (modifiant l'arrêté du 23 décembre 1999) relatif aux caractéristiques du gazole et du gazole grand froid.
- Une incorporation bien plus élevée (30% en général), pour une utilisation dans des flottes urbaines spécifiques autorisées par dérogation.

La production de biodiesel, c'est-à-dire d'EMHV, au niveau de l'UE a atteint 10187 ML en 2009 (soit environ 55-60% de la production mondiale annuelle, détails dans le [Tableau 1-4](#)), ce qui fait d'elle le premier producteur mondial devant les Etats-Unis avec 2060 ML, le Brésil avec 1535 ML et l'Argentine avec 1340 ML. La production dans les pays d'Asie (Thaïlande, Chine, Corée du Sud, Inde, Malaisie, Philippines, Indonésie, etc...) est estimée à près de 2000 ML en 2009. Au total, la production mondiale de biodiesel en 2009 se situe autour de 18000 ML (soit +11% par rapport à 2008).

**Tableau 1-4 : Evolution de la production de biodiesel dans l'UE entre 2003 et 2009, chiffres en millions de litres/an (ML/an) [6]**

<b>Pays</b>	<b>2003</b>	<b>2004</b>	<b>2005</b>	<b>2006</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>
<i>Allemagne</i>	805	1166	1880	2998	3255	3175	2859
<i>France</i>	402	392	554	837	982	2044	2206
<i>Espagne</i>	7	15	82	111	189	233	967
<i>Italie</i>	307	360	446	503	409	670	830
<i>Belgique</i>	0	0	1	28	187	312	468
<i>Pologne</i>	0	0	113	131	90	310	374
<i>Pays-Bas</i>	0	0	0	20	96	114	364
<i>Autriche</i>	36	64	96	139	301	240	349
<i>Portugal</i>	0	0	1	102	197	302	282
<i>Finlande</i>	0	0	0	0	44	96	248
<i>Autres</i>	56	181	413	637	685	1239	1240
<i>Europe des 27</i>	1614	2177	3586	5507	6435	8733	10187

A notre connaissance, les EEHV ne sont pas utilisés comme biocarburants car leur procédé de fabrication n'est pas suffisamment performant pour être économiquement rentable. Ils peuvent par contre être produits dans l'industrie (comme chez Stéarinerie-Dubois, par exemple) pour des applications alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétiques biologiques.

Les EMHV peuvent également être utilisés comme solvant car ils présentent des paramètres de solubilité de Hansen (HSP) assez proches de ceux des dérivés pétrochimiques couramment utilisés (Tableau 1-5).

**Tableau 1-5 :** Comparaison des paramètres de solubilité de Hansen de l'ester méthylique de soja avec d'autres solvants

Solvant	$\delta_d^a$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_p^b$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_h^c$ (MPa <sup>1/2</sup> )	Distance ester solvant (MPa <sup>1/2</sup> )
<i>EMHV</i>	16,6	5,2	8,2	0
<i>White spirit</i>	16,9	4	5	3,5
<i>Dichlorométhane</i>	18,2	6,3	6,1	4
<i>Trichloroéthylène</i>	18	3,1	5,3	4,5
<i>Xylène</i>	17,6	1	3,1	6,9
<i>N-méthyl-2pyrrolidone</i>	18	12,3	7,2	7,7
<i>d-limonène</i>	16,2	0,6	0	9,4 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>  $\delta_d$  une interaction non-polaire dite force de dispersion de London

<sup>b</sup>  $\delta_p$  une interaction polaire correspondant à la force polaire de Keesom (entre dipôles permanents)

<sup>c</sup>  $\delta_h$  une interaction due aux liaisons hydrogène

<sup>d</sup> frontière de la sphère de l'ester

En effet, l'efficacité d'un solvant vis-à-vis d'un autre composé solide ou liquide est déterminée en calculant ses HSP : l'affinité entre le solvant et le soluté sera d'autant meilleure que leurs HSP sont voisins en considérant que le solvant se situe dans la sphère de solubilité de Hansen du soluté [16]. Ces esters d'huiles végétales sont actuellement utilisés comme solvants dans plusieurs secteurs d'activité comme celui des formulations d'encres d'imprimerie, dans des formulations de pesticides et adjuvants phytosanitaires, dans des produits de nettoyage industriels ou ménagers, dans les décapants, dans les produits antigriffitis, dans les dégraissants de pièces métalliques et dans les produits cosmétiques. Ces esters sont souvent associés à d'autres cosolvants et/ou tensioactifs afin de créer une synergie pour améliorer les propriétés de chacun des solvants, accélérer la vitesse d'évaporation ou faciliter un rinçage à l'eau. Les esters polyinsaturés d'huile végétale remplacent aussi les agents fluxants d'origine pétrochimique dans les liants bitumineux et sont utilisés dans les

diluants pour l'industrie des peintures et plus généralement des revêtements. Pour ces applications, ces esters siccatifs ne vont pas s'évaporer comme un solvant classique mais vont générer un « séchage » par le biais d'une réaction de polymérisation avec l'oxygène de l'air (« siccativation »). Associés à une résine alkyde qui peut être d'origine végétale, les esters polyinsaturés assurent une bonne dureté au film de revêtement et limitent son jaunissement. Pour les liants bitumineux, la polymérisation permet d'atteindre une consistance élevée nécessaire aux performances mécaniques requises pour la construction de routes [16]. Les EMHV ont été également utilisés afin d'accélérer le nettoyage final des rochers souillés par une marée noire. Ce solvant est appliqué avant le passage de nettoyeurs haute pression pour ramollir et solubiliser les goudrons et fuels lourds collés sur les rochers [17].

Il est aussi important de souligner que les esters méthyliques d'huile végétale entrent en jeu dans les carburants pour leur conférer un pouvoir lubrifiant plus élevé. Par exemple, un ajout de 1 vol% d'esters d'huile de colza associés à un mélange d'alcools (méthanol/éthanol : 3:3) dans le gazole brut entraîne une augmentation de 20% du nombre sans dimension LN (« *Lubricity Number* ») représentant les propriétés lubrifiantes d'un carburant [18]. Cette amélioration du pouvoir lubrifiant est partiellement due à la présence d'une faible quantité d'esters éthyliques parmi les esters méthyliques : les EEHV ont en effet un meilleur pouvoir lubrifiant que les EMHV provenant d'une même huile [19].

## **I.2. Les coproduits de la réaction de transestérification**

### *I.2.1. Les monoglycérides et diglycérides et leurs applications*

La réaction de transestérification des triglycérides avec de l'alcool n'étant pas totale, quelques intermédiaires réactionnels peuvent se retrouver dans la composition finale du milieu réactionnel. Des diglycérides (de 0% à 5%) et des monoglycérides (de 1% à 10%) se retrouvent dans la phase enrichie en ester en fin de réaction. Ces monoglycérides et diglycérides d'acides gras sont produits en général spécifiquement à l'aide d'un procédé industriel standard basé sur une réaction de transestérification de triglycérides avec du glycérol [20] à haute température (200°C à 240°C), en réacteur batch agité et en présence d'un catalyseur (généralement NaOH, KOH ou Ca(OH)<sub>2</sub>). Ce procédé donne lieu à différents

types de mélanges en fin de réaction dont la composition varie suivant les conditions de réaction utilisées : 20% à 60% de monoglycérides, 20% à 35% de diglycérides et 5% à 60% de triglycérides [20].

Ces monoglycérides (MG) et diglycérides (DG) sont connus pour être de bons émulsifiants grâce à leur structure amphiphile. Ils se situent à l'interface eau/huile dans le cas d'émulsions ou eau/air dans le cas de mousses et permettent la stabilisation des deux phases. Ce sont également de bons agents anti-rassissement : les monoglycérides sont capables de former un complexe avec l'amylose de l'amidon contenu dans les produits de panification, et ainsi de préserver la qualité des produits dans le temps.

Les applications les plus courantes des MG et DG sont alimentaires [21]. On les retrouve dans :

- les additifs alimentaires : plus connus sous le nom d'E471.
- les crèmes glacées : l'emploi de monoglycérides permet d'éviter le risque de déstabilisation de l'émulsion complexe eau/matières grasses/air lors de la congélation.
- la biscuiterie/pâtisserie : leur utilisation permet la confection de produits homogènes sans défaut de gonflement. Ils limitent aussi le raffermissment de la mie et apportent un caractère moelleux aux produits.
- les sauces émulsionnées : les monoglycérides stabilisent l'émulsion eau/huile de la mayonnaise par exemple, et permettent ainsi de réduire la quantité d'œufs à incorporer.

Notons que les monoglycérides et diglycérides d'acides gras ne sont généralement pas employés seuls mais sont souvent utilisés dans des combinaisons de différents émulsifiants afin d'améliorer la qualité du produit.

### 1.2.2. *Le glycérol*

La production d'esters alkyliques par transestérification d'huile végétale génère un autre coproduit, le glycérol (propan-1,2,3-triol) appelé aussi glycérine. En effet, la stœchiométrie de la réaction donne une mole de glycérol pour chaque mole de triglycéride consommée. Le glycérol se présente sous la forme d'un liquide transparent, visqueux, incolore, inodore, non toxique et au goût sucré. Il peut se dissoudre dans les solvants polaires grâce à ses trois groupes hydroxyles. Il est notamment miscible dans l'eau et l'éthanol.

Le glycérol végétal est utilisé dans de nombreux domaines d'applications [22] dont les principaux sont :

- la pharmacie : utilisé comme hydratant, il améliore l'onctuosité et la lubrification des préparations pharmaceutiques (ex : suppositoires, sirops contre la toux).
- la cosmétique : il sert d'agent hydratant, solvant et additif de lubrification. Il a meilleur goût et est plus soluble que le sorbitol qu'il remplace souvent (ex : dentifrices, rouges à lèvres, bains de bouche, crèmes hydratantes, produits capillaires et savons à la glycérine comme les savons de Marseille).
- l'alimentation : il est utilisé comme humectant (pour retenir l'humidité), solvant (support d'arôme), émulsifiant, stabilisant et épaississant dans une large variété de produits alimentaires. En Europe, il est utilisé comme additif alimentaire sous le numéro E422.
- l'industrie chimique : c'est un synthon à la base de synthèses de nombreux produits chimiques (voir Figure 1-6) comme le gaz de synthèse ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ), le carbonate de glycérol, des polymères (polyéthers, polyesters) ramifiés...

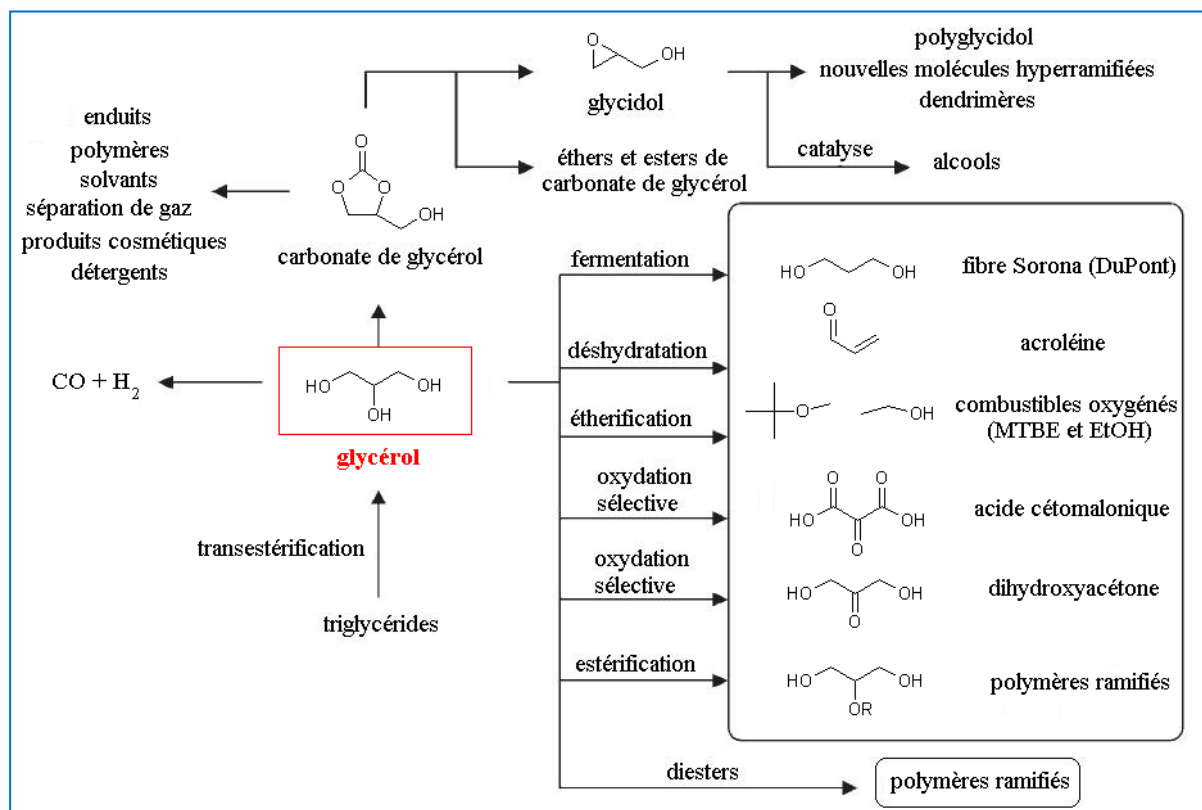
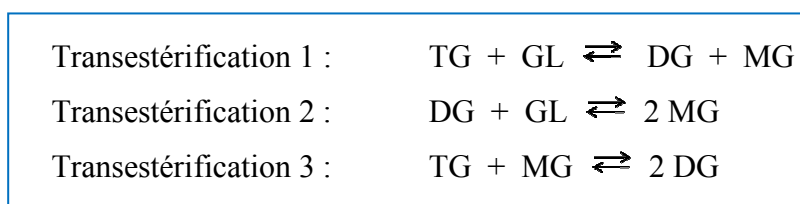


Figure 1-6 : Le glycérol, molécule plateforme pour la synthèse de nombreux produits [22]

Pour l'ensemble de ces marchés, le glycérol, dont la capacité de production ne cesse d'augmenter, est appelé à remplacer les polyols tels que les glycols (d'origine pétrochimique) ou encore le sorbitol.

### 1.2.3. Les produits issus des réactions secondaires

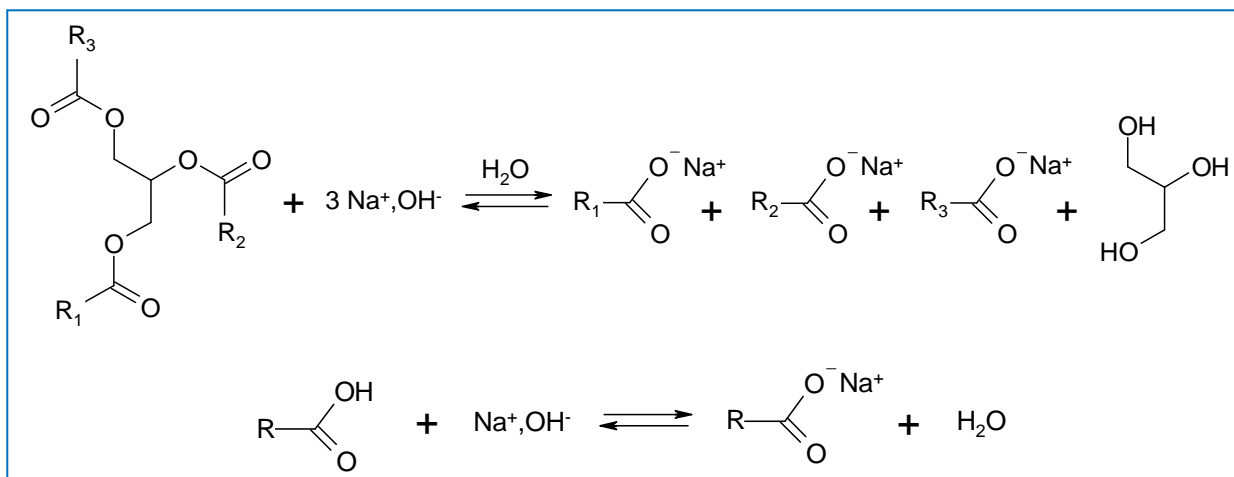
En plus des trois étapes successives identifiées sur la [Figure 1-3](#), trois réactions simultanées de transestérification peuvent avoir lieu : une réaction entre les triglycérides et le glycérol, une autre entre les diglycérides et le glycérol, ainsi qu'une réaction entre les triglycérides et les monoglycérides ([Figure 1-7](#)) [23].



**Figure 1-7 :** Réactions de transestérification susceptibles d'avoir lieu en même temps que les trois étapes successives

Bien que ces réactions existent, elles ne sont pas prises en compte du fait de l'encombrement stérique des réactifs : une molécule de triglycérides réagit préférentiellement avec un alcool linéaire (méthanol ou éthanol) plutôt qu'avec des alcools ramifiés comme le glycérol ou les monoglycérides. Ces réactions nécessitent également des conditions assez sévères : par exemple, la transestérification d'huile de soja avec le glycérol (rapport molaire glycérol/huile de 10, quantité de catalyseur NaOH de 0,1% par rapport à la masse d'huile) est généralement réalisée à reflux total, c'est-à-dire, à des températures très élevées comprises entre 240°C et 260°C [23]. Ces réactions n'ont donc pas lieu pour des températures de travail proches de la température d'ébullition de l'alcool.

Par ailleurs, en présence d'eau et d'acides gras libres dans le milieu réactionnel, deux réactions compétitives peuvent avoir lieu en présence d'une base telle que la soude (catalyseur) : une réaction de saponification des triglycérides pour donner des savons et du glycérol et une réaction de salification qui transforme les acides gras libres en savons (sels) en donnant de l'eau ([Figure 1-8](#)) [24]. Afin d'éviter ces réactions secondaires, l'huile végétale subit généralement une pré-étape de chauffage si elle contient de l'eau.

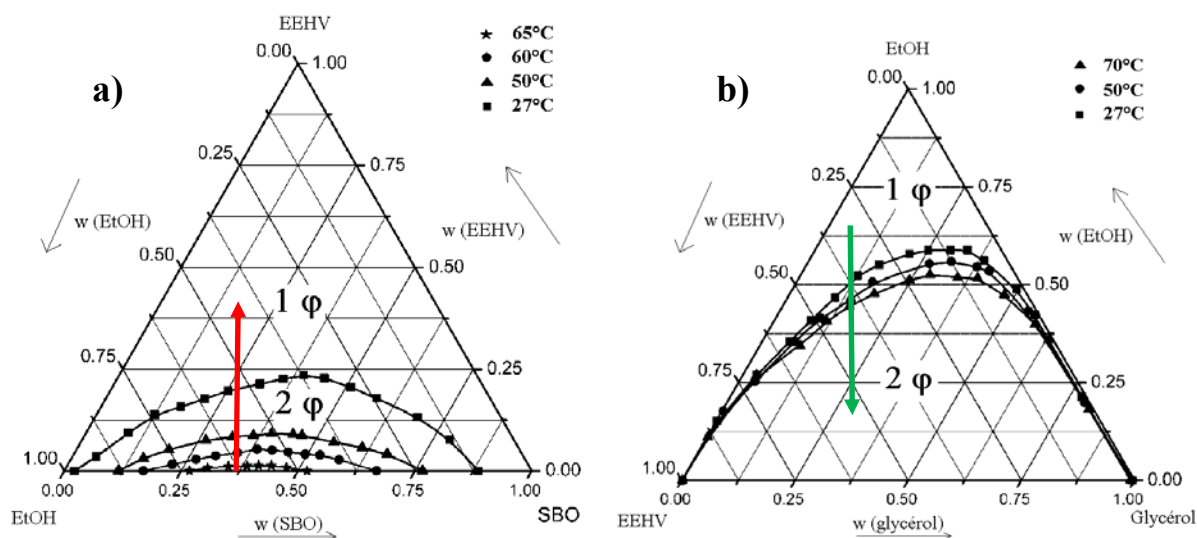


**Figure 1-8 :** Réactions de saponification des triglycérides et de salification des acides gras libres en milieu basique

### I.3. Les aspects thermodynamique et cinétique de la réaction de transestérification

#### I.3.1. Les études thermodynamiques

La transestérification des huiles végétales est une réaction qui se déroule en milieu biphasique : les triglycérides et l'alcool ne sont pas totalement miscibles. Suivant la température à laquelle est conduite la réaction de transestérification, l'apparition dès les premiers instants d'ester alkylique peut conduire à une homogénéisation du milieu réactionnel (flèche rouge sur [Figure 1-9.a.](#)) [25]. Celui-ci est alors constitué d'une seule phase jusqu'à ce que l'avancement de la réaction soit suffisant pour entraîner la formation de deux nouvelles phases (flèche verte sur [Figure 1-9.b.](#)) : l'une contenant majoritairement de l'ester d'acide gras et l'autre du glycérol. Plusieurs auteurs ont travaillé sur les diagrammes d'équilibre de phase [26]. Par exemple, l'huile de soja, l'éthanol et les EEHV peuvent former un diagramme ternaire, tout comme le mélange réactionnel final composé d'EEHV, de glycérol et d'éthanol (n'ayant pas réagi) [25].



**Figure 1-9 :** Diagrammes ternaires a) du mélange EEHV + Ethanol + SBO (Huile de Soja) pour différentes températures (27°C, 50°C, 60°C et 65°C) et b) du mélange EEHV + Ethanol + Glycérol pour différentes températures (27°C, 50°C et 70°C) [25]

Cette organisation du milieu peut ainsi complexifier les méthodes d'analyse, notamment lorsque des prélèvements d'échantillons sont nécessaires.

### I.3.2. Les études cinétiques

La cinétique de la réaction de transestérification est complexe car elle est composée de trois réactions successives qui sont chacune équilibrées. La détermination des constantes de vitesse paraît complexe car il est généralement admis [27] que les difficultés mathématiques posées par la résolution du système d'équations relatives à des réactions consécutives sont souvent insurmontables : ceci explique la faible production de travaux concernant les études cinétiques entreprises sur la transestérification d'huile végétale ou d'esters d'acides gras.

Un programme informatique spécialement conçu pour la résolution de systèmes pour des milieux complexes a été établi dès 1969 [28] : celui-ci est capable de résoudre jusqu'à 10 constantes de vitesse et peut faire intervenir jusqu'à 10 composés. Cette méthode informatisée a permis d'étudier plusieurs cinétiques de diverses réactions de transestérification telles que la transestérification des esters de l'acide 9[10]-carboxystéarique [29], la glycérolyse de l'oléate de méthyle [30] et la conversion de l'huile de ricin en ricinoléate de méthyle [31]. En outre, les premiers travaux de transestérification d'huile végétale avec un alcool ont été menés avec de l'huile de soja et du butanol à 117°C en

utilisant un rapport molaire alcool/huile de 30 [32]. Les constantes cinétiques ont été déterminées dans le cas d'une catalyse acide (avec 1% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et d'une catalyse basique (avec 0,5% et 1% de NaOBu). Les résultats sont rassemblés dans le [Tableau 1-6](#) :

**Tableau 1-6 : Influence de la nature du catalyseur sur les constantes de vitesse [32]**

Réactions étudiées	Constantes de vitesse*10 <sup>3</sup> <sup>a</sup>			Energie d'activation (cal.mol <sup>-1</sup> )		
	1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 77°C	1% NaOBu 60°C	0,5% NaOBu 60°C	1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 77-117°C	1% NaOBu 20-60°C	0,5% NaOBu 20-60°C
TG → DG	3	3822	26626	14922	15360	15662
DG → MG	8	1215	3584	16435	11199	13053
MG → GL	7	792	2373	15067	11621	13395
DG → TG	0,02	121	439	19895	17195	15587
MG → DG	0,05	7	8	16885	-	13336
GL → MG	0,03	11	7	12196	-	13110

<sup>a</sup> pour les réactions directes, les constantes de vitesse sont en min<sup>-1</sup> alors que pour les réactions inverses, elles sont en mL.mmol<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> en catalyse acide et en mL.μmol<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> en catalyse basique

Dans ces conditions, les réactions directes sont du pseudo-premier ordre et les réactions inverses du second ordre pour les deux types de catalyse. En revanche, en diminuant le rapport molaire butanol/huile à 6, les réactions consécutives sont plutôt du second ordre avec NaOBu comme catalyseur. De même, d'autres travaux de la littérature ont étudié les ordres et les constantes cinétiques de différentes réactions de transestérification d'huiles végétales avec le méthanol : pour l'huile de soja [33], l'huile de palme [34] ou encore l'huile d'olive [35], les cinétiques sont du second ordre. Pour la réaction de méthanolyse de l'huile d'olive, Dorado *et al.* montrent l'influence de l'alcool et du catalyseur utilisés sur la cinétique de réaction. En effet, la mise en jeu d'éthanol et de NaOH engendre des cinétiques plus lentes que celles obtenues en présence de méthanol et de KOH [35]. Enfin, la transestérification de l'huile de tournesol avec de l'éthanol en milieu basique (NaOH comme catalyseur) a été étudiée. La cinétique est du pseudo-second ordre et l'énergie d'activation de la réaction est comprise entre 3,4 kJ.mol<sup>-1</sup> et 43,9 kJ.mol<sup>-1</sup> suivant les conditions opératoires [36].

## I.4. Etude de l'effet des paramètres réactionnels sur la réaction de transestérification

### I.4.1. La catalyse

#### I.4.1.1. La catalyse enzymatique

Des catalyseurs enzymatiques [37-39] tels que les lipases ont été étudiés dans les réactions de méthanolyse et d'éthanololyse. Ce sont des enzymes généralement utilisées pour catalyser des réactions d'hydrolyse de triglycérides en milieu aqueux. Elles sont également capables de catalyser les réactions d'estérification et de transestérification avec un alcool en milieu non-aqueux [40]. La recherche concernant des procédés enzymatiques se développe mais les résultats ne permettent pas encore leur utilisation à l'échelle industrielle.

Les lipases utilisées peuvent être intra ou extracellulaires. Le choix dépend de l'objectif visé : des opérations en amont simplifiées pour des lipases intracellulaires ou des conversions élevées avec des lipases extracellulaires. Les deux types peuvent être immobilisés sur un support adapté [41] sans avoir recours à des traitements supplémentaires en aval. Par conséquent, un des avantages de ce type de catalyseur repose sur une régénération et une réutilisation possibles des enzymes immobilisées dans le réacteur. Une simple filtration du milieu réactionnel permet de séparer le catalyseur des produits de réaction. Ces enzymes sont également actives à des températures de réaction plus basses que celles généralement utilisées pour les autres types de catalyseurs. Elles présentent néanmoins quelques inconvénients comme leur coût, largement supérieur aux catalyseurs chimiques conventionnels. Par ailleurs, une désactivation des enzymes dans ces systèmes réactionnels peut se produire en présence de composés polaires tels que l'eau et l'alcool [39], ce qui est surtout gênant pour ce dernier qui est l'un des réactifs de la réaction. Ainsi, les cinétiques de réaction peuvent être plus lentes et les conversions moins élevées que lors d'une réaction chimique en catalyse homogène ou hétérogène.

Pour contourner ce problème d'inhibition des enzymes, plusieurs solutions ont été envisagées. Des travaux utilisant la lipase *Candida antarctica* ont consisté à ajouter le méthanol à faible température (30°C) en plusieurs étapes [42, 43] : trois additions successives d'un tiers du méthanol requis stœchiométriquement par la réaction ont été effectuées et après 48 h, un rendement de 97,6% a pu être atteint. D'autres auteurs ont utilisé un co-solvant peu

polaire tel que le *tert*-butanol qui réduit l'effet inhibiteur du méthanol sur les enzymes [44]. Les paramètres réactionnels tels que le pH, le rapport molaire huile/alcool et la température ont été étudiés pour optimiser ces différents procédés enzymatiques [45]. Enfin, d'autres enzymes ont été testées pour la réaction de transestérification de l'huile de soja avec le méthanol ou l'éthanol. Parmi les neuf lipases étudiées [46], la lipase *Pseudomonas cepacia* a permis d'obtenir les rendements en esters alkyliques les plus élevés : respectivement 67% et 65% pour les esters méthyliques et les esters éthyliques après 1 h de réaction.

#### I.4.1.2. La catalyse hétérogène

Des catalyseurs hétérogènes (solides) peuvent aussi être utilisés dans le cadre de réactions de transestérification d'huiles végétales. Leur intérêt principal est leur séparation aisée du milieu réactionnel, par simple filtration, ainsi que leur durée de vie plus ou moins élevée selon le catalyseur. La possibilité de réutiliser des catalyseurs hétérogènes dans plusieurs cycles de réaction présente un avantage non négligeable pour la production de biodiesel à l'échelle industrielle : la consommation réduite de catalyseur implique une réduction des coûts de production et de traitement [47]. Le procédé résultant serait, à terme, plus sûr, moins coûteux et plus respectueux de l'environnement. Les catalyseurs hétérogènes testés jusqu'à présent peuvent être acides ou basiques.

- D'une part, les catalyseurs acides peuvent être répertoriés en cinq classes :
  - les zéolites acides : des zéolites échangeuses de protons H-MOR, H-MFI, H-FAU et H-BEA employées avec des silicates sans site acide fort [48], des complexes La/zéolite béta [49] ou encore des zéolites NH<sub>4</sub>CsY [18]
  - les hétéropolyacides : H<sub>n</sub>XM<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (avec X = P, Si et M = Mo, W) et leurs sels [50-53]
  - les oxydes métalliques : ZrO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O/ZrO<sub>2</sub>) et SnO [54-56]
  - les résines échangeuses d'ions [57] et les acides sulfoniques immobilisés [58]
  - les complexes cyanure-Fe/Zn [59]
- D'autre part, il existe des catalyseurs hétérogènes basiques qui peuvent être classés en sept catégories :
  - les zéolites échangées avec des cations basiques forts (Cs<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) [60]

- les hydrotalcites de Mg-Al ou Li-Al :  $[\text{Mg}_{(1-x)}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{CO}_3)_{x/n}^{2-}$  [61, 62]
- les oxydes alcalino-terreux ou autres : CaO, MgO [18, 63], ZnO [64], Ca(OMe)<sub>2</sub> [65], Ca(OEt)<sub>2</sub> [66], La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [67]
- les sels de métaux immobilisés et hydroxydes : Al-KI [68], Al-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [69], Na/NaOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [70], CaCO<sub>3</sub> [71]
- les bases organiques solides : guanidines immobilisées sur polymères [72]
- les oxydes basiques supportées sur des matériaux à haute surface d'échange : SBA-15 et MCM-41 [73]
- les complexes métal/I<sub>2</sub> : par exemple Zn/I<sub>2</sub> [74]

Dans des conditions de réaction optimales, ces catalyseurs hétérogènes peuvent conduire à des rendements en esters d'acides gras satisfaisants (supérieurs à 95%). Cependant, outre leur synthèse et mise en œuvre parfois difficiles, l'inconvénient majeur de ce type de catalyseur est leur coût qui est, en général, plus élevé que celui des catalyseurs homogènes.

#### I.4.1.3. La catalyse homogène

Les catalyseurs homogènes constituent la dernière voie de catalyse de transestérification des triglycérides avec les alcools. Actuellement, les catalyseurs basiques homogènes sont les plus utilisés dans les procédés industriels de transestérification pour la production de biodiesel, principalement en raison de leur efficacité à des températures relativement modérées et de leur coût moins élevé que les catalyseurs hétérogènes et surtout enzymatiques. Les catalyseurs acides homogènes sont un peu moins utilisés car ils peuvent être à l'origine de problèmes de corrosion.

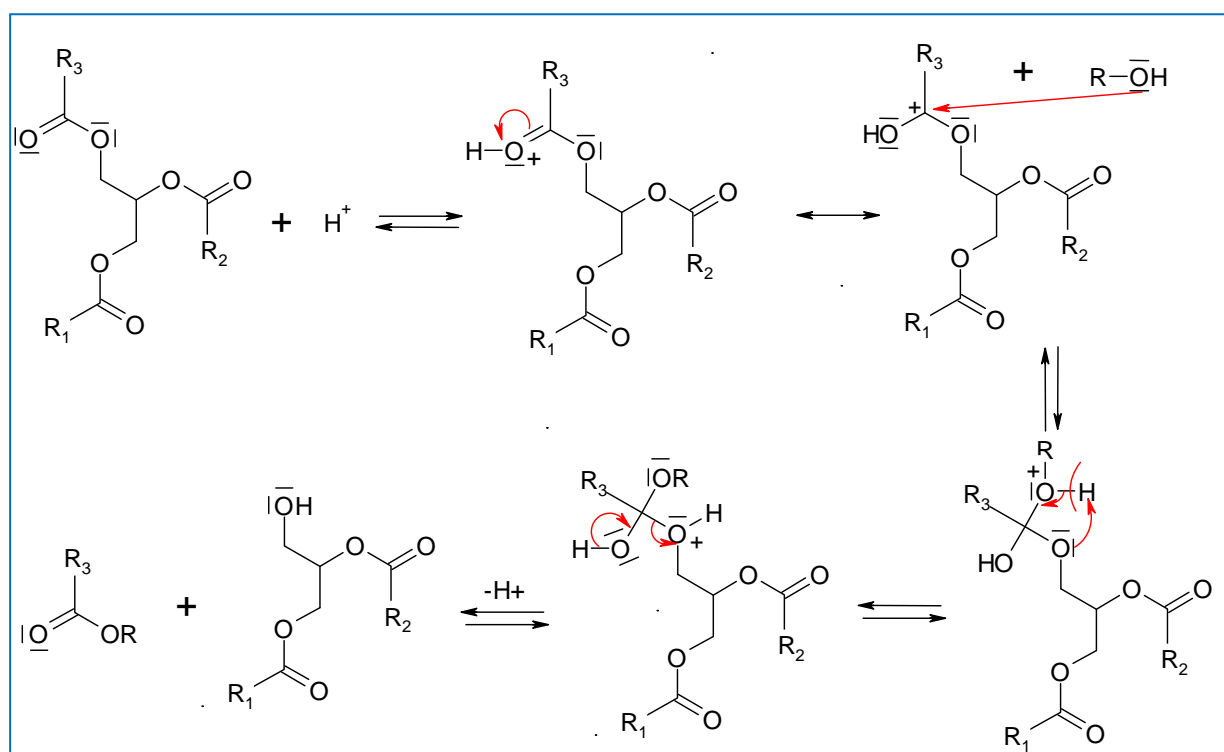
- Parmi les catalyseurs acides, on distingue :
  - les acides de Brønsted (comme HCl [75], H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [32], acide paratoluènesulfonique, acide benzènesulfonique [76])
  - les acides de Lewis (comme AlCl<sub>3</sub> et ZnCl<sub>2</sub>) [77]
  - les complexes métalliques acides comme les X(3-hydroxy-2-méthyl-4-pyrone)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, avec X = Sn, Pb, Hg, Zn [78, 79].

Ces catalyseurs acides ont en général l'avantage de ne pas être sensibles à l'humidité et de ne pas former de savons comme cela peut être le cas avec les catalyseurs basiques en présence d'acides gras libres. Ces catalyseurs acides sont, par conséquent, préférentiellement

employés pour la transestérification de matières premières contenant un taux d'acides gras libres élevé, telles que les huiles de friture usagées.

En général, les catalyseurs acides (et notamment les acides sulfoniques et sulfuriques) donnent des rendements importants en esters d'huile végétale, mais ces réactions sont très lentes et exigent typiquement des conditions sévères : une température supérieure à 100°C et/ou une durée de réaction élevée (au-delà de 3 h) sont nécessaires pour obtenir une conversion maximale des triglycérides en esters. A titre d'exemple, la méthanolyse d'huile de soja atteint un rendement maximal en ester (98%) après 20 h à 65°C de réaction en présence de 1% massique de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avec un rapport molaire alcool/huile de 30/1. En outre, des durées de réaction de 3 h et 18 h sont respectivement suffisantes pour obtenir un taux de conversion quantitatif dans le cadre de la butanolyse à 117°C et de l'éthanololyse à 78°C [80].

Le mécanisme réactionnel de la transestérification en présence d'acides de Brønsted est donné sur la [Figure 1-10](#) :



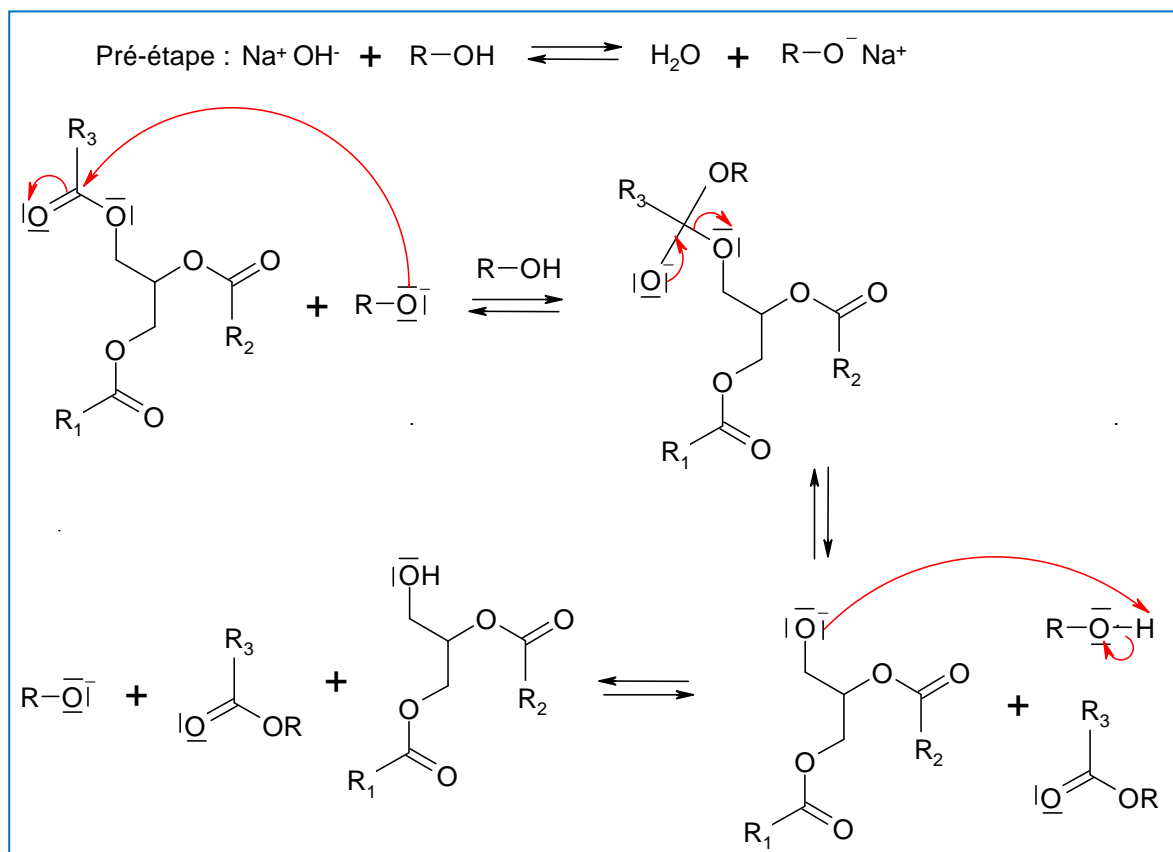
**Figure 1-10** : Mécanisme réactionnel de la transestérification en milieu acide

La première étape est la protonation de l'oxygène du groupe carbonyle d'une des trois fonctions ester du triglycéride. L'intermédiaire alors formé est soumis à une attaque nucléophile de l'alcool. Un phénomène de prototropie a ensuite lieu, améliorant le caractère nucléofuge du groupe -O-CH<sub>2</sub>-CH(OCOR<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub>OCOR<sub>1</sub>. Le départ du diglycéride est accompagné de la formation de l'ester protoné dont la déprotonation permet de régénérer le

catalyseur [72]. Toutes les réactions sont ici équilibrées. Selon ce mécanisme, un acide carboxylique peut être formé par une attaque nucléophile de l'eau présente dans le milieu réactionnel. Ceci confirme donc que la transestérification catalysée par un acide doit être préférentiellement effectuée en l'absence d'eau, afin d'éviter la formation concurrentielle d'acides carboxyliques au détriment des esters d'alkyle.

- En ce qui concerne les catalyseurs homogènes basiques, ils se divisent en deux catégories :
  - les catalyseurs basiques non-ioniques comme la pyridine [81], les amines ( $\text{NEt}_3$ ,  $\text{HNEt}_2$ ,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  et  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) [82] ou la tétraméthylguanidine [83]
  - les catalyseurs basiques ioniques qui sont les plus utilisés : ce sont principalement des hydroxydes ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ) [84-86], des alkoxydes ( $\text{MeONa}$ ,  $\text{EtONa}$ ) [32, 87-89] ou des carbonates, bicarbonates et phosphates [90]. Les catalyseurs tels que l'éthanoate de sodium, le méthylate de sodium, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium sont les plus efficaces actuellement dans des temps de réaction courts à des températures modérées. De plus, ils présentent l'avantage d'être moins corrosifs pour les installations que les catalyseurs homogènes acides. Ils peuvent être utilisés avec le méthanol ou l'éthanol, et ce, quelle que soit la nature de l'huile (choix généralement fait en fonction des considérations économiques). Il existe cependant des contraintes liées à l'utilisation des catalyseurs tels que  $\text{NaOH}$  et  $\text{KOH}$ . Ils peuvent donner lieu à la formation de savons en présence d'acides gras libres, générant la formation d'une émulsion, rendant plus difficile et plus coûteuse la séparation et la purification des esters pour les huiles végétales avec des indices d'acide supérieurs à 1 (soit plus de 0,7% d'acide gras libre). La production de savon entraîne une augmentation de la viscosité du milieu réactionnel, voire même la formation d'un gel [91]. Dans ce cas, la solution proposée dans la littérature consiste à prétraiter l'huile, en la neutralisant avant de mettre en œuvre la réaction de transestérification avec le catalyseur homogène basique [92]. Ainsi, les catalyseurs homogènes basiques sont préférentiellement utilisés pour les huiles contenant moins de 1% d'acides gras libres. Ils permettent de réaliser la réaction 4000 fois plus rapidement qu'en présence d'un catalyseur acide [92, 93].

Parmi les catalyseurs basiques cités ci-dessus, les alcoolates ( $\text{RO}^-\text{Na}^+$ ) sont globalement plus efficaces car ils n'entraînent pas la production d'eau, contrairement aux hydroxydes tels que KOH ou NaOH [63]. En effet, une pré-étape de formation de l'alcoolate ( $\text{OH}^- + \text{ROH} \rightleftharpoons \text{RO}^- + \text{H}_2\text{O}$ ) [11] est nécessaire pour réaliser la réaction de transestérification si on utilise les hydroxydes comme base. Le mécanisme réactionnel est décrit sur la Figure 1-11 :



**Figure 1-11** : Mécanisme réactionnel de la transestérification en milieu basique

Dans tous les cas, l'ion alcoolate étant formé, la première étape correspond à une attaque nucléophile de l'ion alcoolate sur un carbone d'une des trois fonctions ester du triglycéride pour former un intermédiaire tétraédrique. Cette étape est suivie d'une élimination et une régénération de l'ion alcoolate. Ainsi sont formées une molécule de diglycéride et la première molécule d'ester d'acide gras. Ce mécanisme se répète à nouveau pour donner le monoglycéride et la deuxième molécule d'ester puis une dernière fois pour donner le glycérol et la troisième molécule d'ester. Toutes les réactions sont équilibrées.

I.4.1.4. Les milieux supercritiques

La réaction de transestérification des triglycérides avec un alcool peut également être menée en l'absence de catalyseur mais en utilisant l'alcool dans des conditions supercritiques. Un fluide est dit supercritique lorsque celui-ci est chauffé au-delà de sa température critique et qu'il est comprimé au-dessus de sa pression critique, mais en-dessous de la pression de solidification. Ses propriétés sont souvent décrites comme étant intermédiaires entre celles des gaz et celles des liquides. Les propriétés du méthanol et de l'éthanol sont rassemblées dans le [Tableau 1-7](#), extrait de l'ouvrage de Jessop et Leitner [94].

**Tableau 1-7** : Propriétés de quelques fluides propices à l'utilisation dans les conditions supercritiques

Fluide supercritique	T <sub>C</sub> (K)	P <sub>C</sub> (bar)	ρ <sub>C</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	M (g.mol <sup>-1</sup> )	Coût <sup>a</sup> (\$.kg <sup>-1</sup> )
<i>Méthanol</i>	512,7	80,8	0,273	32,04	18
<i>Ethanol</i>	400,1	54,0	0,242	46,07	15
<i>CO<sub>2</sub></i>	304,1	73,8	0,466	44,01	3
<i>Eau</i>	647,3	220,6	0,322	18,02	<0,01

<sup>a</sup> en 1999

Afin de mettre en œuvre la réaction de transestérification d'huiles végétales en milieu supercritique, des températures élevées (entre 200°C et 400°C) et des pressions de réaction supérieures à 200 bars ont été utilisées [95, 96]. Cette méthode est efficacement comparable aux procédés catalytiques conventionnels car des taux de conversion entre 80% et 100% sont obtenus. Bien qu'elle facilite les étapes de séparation et de purification du produit final, les conditions requises en font un procédé très coûteux du point de vue énergétique.

D'autres études ont été réalisées en utilisant un catalyseur tel que l'oxyde de calcium (3%) associé au méthanol supercritique en large excès (ratio molaire méthanol/huile de tournesol de 40) pour donner des rendements maximaux (100%) [97].

Par ailleurs, la réaction de transestérification avec un alcool peut aussi être conduite en utilisant un autre solvant dans le domaine supercritique : le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) dont les conditions critiques sont plus accessibles que celles du méthanol ou de l'éthanol ([Tableau 1-7](#)). Dans ce cas, une enzyme immobilisée, la Novozym 435, est ajoutée au milieu réactionnel afin que la réaction ait lieu [95] mais les résultats restent insuffisants car les taux de conversion obtenus varient entre 27% et 30%.

Enfin, le carbonate de diméthyle supercritique a également été testé comme solvant de transestérification de triglycérides (à 350°C et 200 bars) [98] ou d'estérification (à 300°C et 90 bars) d'acides gras obtenus préalablement par hydrolyse d'huile végétale avec de l'eau dans des conditions sous-critiques (270°C et 270 bars) [99]. L'emploi de carbonate de diméthyle permet ainsi de réduire la durée de réaction (40 min) nécessaire pour atteindre des rendements comparables à ceux obtenus avec du méthanol supercritique.

#### I.4.2. *Le rapport molaire huile/alcool*

L'une des variables les plus importantes affectant le rendement en esters est le rapport molaire entre l'huile (les triglycérides) et l'alcool. D'après les coefficients stœchiométriques de la réaction, la transestérification exige trois moles d'alcool pour une mole de triglycérides afin de former trois moles d'esters d'acides gras et une mole de glycérol. Cependant, la transestérification étant une réaction équilibrée, un excès important d'alcool permet de déplacer la réaction dans le sens de formation des esters et du glycérol. Pour une conversion maximale en ester méthylique, il a été démontré qu'en réacteur batch, le rapport molaire méthanol/huile doit être égal à 6/1 [87, 100]. Toutefois, un rapport molaire trop élevé alcool/huile végétale interfère sur la séparation du glycérol de la phase riche en esters. En effet, elle devient plus difficile car la miscibilité du glycérol (dans la phase enrichie en esters) augmente en raison d'une quantité plus élevée en alcool. Cette quantité de glycérol peut alors réagir avec l'ester, pour déplacer l'équilibre de réaction vers la formation des triglycérides, impliquant une diminution de rendement [40].

#### I.4.3. *L'agitation*

L'agitation est un paramètre réactionnel primordial pour la réaction de transestérification en raison de l'hétérogénéité du milieu réactionnel (milieu biphasique). L'agitation devra être suffisamment vigoureuse pour que la surface d'échange entre les deux phases soit la plus grande possible. Afin de comparer les différents types d'agitation utilisés dans les divers travaux de la littérature, nous avons tenté de déterminer le rapport de leurs nombres de puissance ( $N_p$ ), caractéristiques de l'agitation :

$$N_p = \frac{P}{\rho n^3 d_A^5} \quad \text{Eq. 1-1}$$

Avec  $P$  la puissance (en W)

$\rho$  la masse volumique (en  $\text{kg.m}^{-3}$ )

$n$  la vitesse de rotation (en  $\text{s}^{-1}$ )

$d_A$  le diamètre de l'agitateur (en m)

Cependant, à partir des méthodes expérimentales décrites dans la majorité des travaux, il n'a pas été possible de calculer ce nombre car seules les vitesses de rotation sont données. Par ailleurs, en comparant les rendements en ester obtenus avec des agitations mécaniques et magnétiques, il a été montré que, pour des conditions données, l'agitation mécanique (à  $1100 \text{ tr.min}^{-1}$ ) est plus efficace que l'agitation magnétique (à  $1000 \text{ tr.min}^{-1}$ ) : le rendement en ester augmente alors de 85% à 89,5% [63, 84]. Afin de comparer deux

De plus, la vitesse de rotation de l'agitateur joue non seulement un rôle important dans la phase de démarrage [101] mais aussi tout au long de la réaction de transestérification [80]. Pour étudier le début de la réaction, trois vitesses d'agitation ( $110 \text{ tr.min}^{-1}$ ,  $220 \text{ tr.min}^{-1}$  et  $330 \text{ tr.min}^{-1}$ ) et trois durées de réaction (1 min, 2 min et 3 min) ont été testées [101] : il a été démontré que les rendements sont maximaux à une durée de réaction donnée pour la vitesse d'agitation la plus élevée. Pour des durées de réaction plus grandes, la réaction n'est pas complète pour une vitesse d'agitation mécanique de  $180 \text{ tr.min}^{-1}$  alors que pour des vitesses au-delà de  $360 \text{ tr.min}^{-1}$ , les rendements en EMHV sont semblables et quantitatifs [80].

#### I.4.4. La température de réaction et la pression

La plupart des réactions de transestérification sont conduites au voisinage de la température d'ébullition de l'alcool utilisé lorsque la catalyse est basique. Les températures d'ébullition du méthanol et de l'éthanol étant respectivement de  $65^\circ\text{C}$  et  $78^\circ\text{C}$ , les réactions sont réalisées généralement à  $60^\circ\text{C}$  avec du méthanol et à  $70\text{-}75^\circ\text{C}$  avec de l'éthanol [11, 87]. Les différentes études de la réaction de transestérification d'huiles végétales à des températures plus faibles montrent que la cinétique est ralentie au début de la réaction [34, 87, 102]. Toutefois, elle n'agit pas sur l'équilibre thermodynamique de la réaction : en fin de réaction (pour un temps infini), quelle que soit la température, le milieu réactionnel possède la même composition. A titre d'exemple, après 1 h de réaction de l'huile de soja avec le méthanol, les rendements en esters méthyliques sont identiques pour des températures de  $60^\circ\text{C}$  et  $45^\circ\text{C}$  et très légèrement inférieurs pour une température de  $32^\circ\text{C}$  [87]. Par contre, après 6 min de réaction à  $60^\circ\text{C}$ ,  $45^\circ\text{C}$  et  $32^\circ\text{C}$ , les rendements sont respectivement de 94%, 87% et 64%.

La plupart des procédés se déroulent à pression atmosphérique. Cependant, certains procédés industriels comme le procédé Henkel, par exemple, peuvent se dérouler à 90 bars et 240°C [103]. Les procédés en milieu supercritique sont également conduits sous pression.

#### I.4.5. La teneur en eau et en acides gras libres

Pour favoriser la réaction de transestérification en catalyse basique, les triglycérides et l'alcool ne doivent pas contenir d'eau, et l'huile doit avoir une teneur en acides gras libres inférieure à 1%. En effet, l'eau et les acides gras libres conduisent à des réactions compétitives : la réaction de saponification des triglycérides ou esters produisant du savon (Figure 1-8) [24] et la réaction de salification des acides gras libres, consommant du catalyseur dans les deux cas. Cette baisse d'alcalinité engendre une diminution significative du rendement en esters. A titre d'exemple, une augmentation de la quantité d'eau dans le mélange réactionnel d'une éthanolyse de l'huile de coton de 0,11% à 0,57% implique une chute du taux de conversion des triglycérides de 89,4% à 61,8% [24]. La formation de savons peut également causer la gélification du milieu réactionnel [91], empêchant la décantation du glycérol.

#### I.4.6. La composition en acides gras des huiles végétales

D'autres travaux dans la littérature ont porté sur l'influence de la nature même des huiles végétales utilisées, c'est-à-dire, sur leur composition en acides gras (Tableau 1-8).

**Tableau 1-8 :** Composition en acides gras des différentes huiles utilisées [104, 105]

Acides gras	Teneur en acides gras (%) dans					
	MO <sup>2</sup>	SFO <sup>2</sup>	OOO <sup>2</sup>	CO <sup>2</sup>	LO <sup>2</sup>	PO <sup>2</sup>
Caprylique (C8:0) <sup>1</sup>				9,5		
Caprique (C10:0) <sup>1</sup>				8,0		
Laurique (C12:0) <sup>1</sup>				41,0		0,5
Myristique (C14:0) <sup>1</sup>	< 0,1	< 0,1		18,0		1,5
Palmitique (C16:0) <sup>1</sup>	13,0	6,9	11,0	9,0	5,5	45,5
Palmitoléique (C16:1) <sup>1</sup>			0,8			
Stéarique (C18:0) <sup>1</sup>	2,0	6,0	3,0	3,8	6,0	4,0
Oléique (C18:1) <sup>1</sup>	33,0	26,5	75,2	7,5	21,0	38,0
Linoléique (C18:2) <sup>1</sup>	50,2	60,6	9,5	2,7	14,0	10,0
Linoléique (C18:3) <sup>1</sup>	1,0		0,5	0,5	53,5	0,5

<sup>1</sup> Cn:m représente la chaîne grasse avec n le nombre d'atomes de carbone et m le nombre d'insaturations

<sup>2</sup> MO = huile de maïs; SFO = huile de tournesol; OOO = marc d'huile d'olive; CO = huile de noix de coco; LO = huile de lin; PO = huile de palme.

L'effet du catalyseur est influencé par la composition en acides gras des huiles végétales. Dans le cas de la transestérification des huiles composées d'acides gras mono ou poly-insaturés, le rendement de la réaction est proportionnel à la concentration en catalyseur (jusqu'à un rendement maximum) [104]. D'autre part, les auteurs indiquent que les chaînes carbonées des acides gras les plus longues (C16 à C18) favorisent la conversion des triglycérides en esters. Ils montrent que cette réaction requiert la moitié du temps nécessaire à la réaction de transestérification avec une huile contenant des chaînes d'acides gras plus courtes (C12) pour atteindre les mêmes rendements [104]. Ceci est discutable car les viscosités des composés doivent être prises en compte : plus l'huile est visqueuse, moins la diffusion des réactifs dans chacune des phases est aisée, et par conséquent, moins la réaction est favorisée. Dans cette étude, les huiles ayant des chaînes longues contiennent majoritairement des acides gras insaturés (Tableau 1-8), abaissant la viscosité de la phase lipidique, ce qui est sûrement la cause des rendements maximaux atteints plus rapidement.

Enfin, le choix de la température de réaction dépend de la composition en acides gras : la température optimale de réaction augmente quand la longueur moyenne des chaînes d'acides gras augmente et quand le nombre d'insaturations diminue [105]. Ceci est logique car elle permet d'abaisser la viscosité des huiles, sachant que cette dernière est plus élevée pour des huiles saturées et à longues chaînes carbonées.

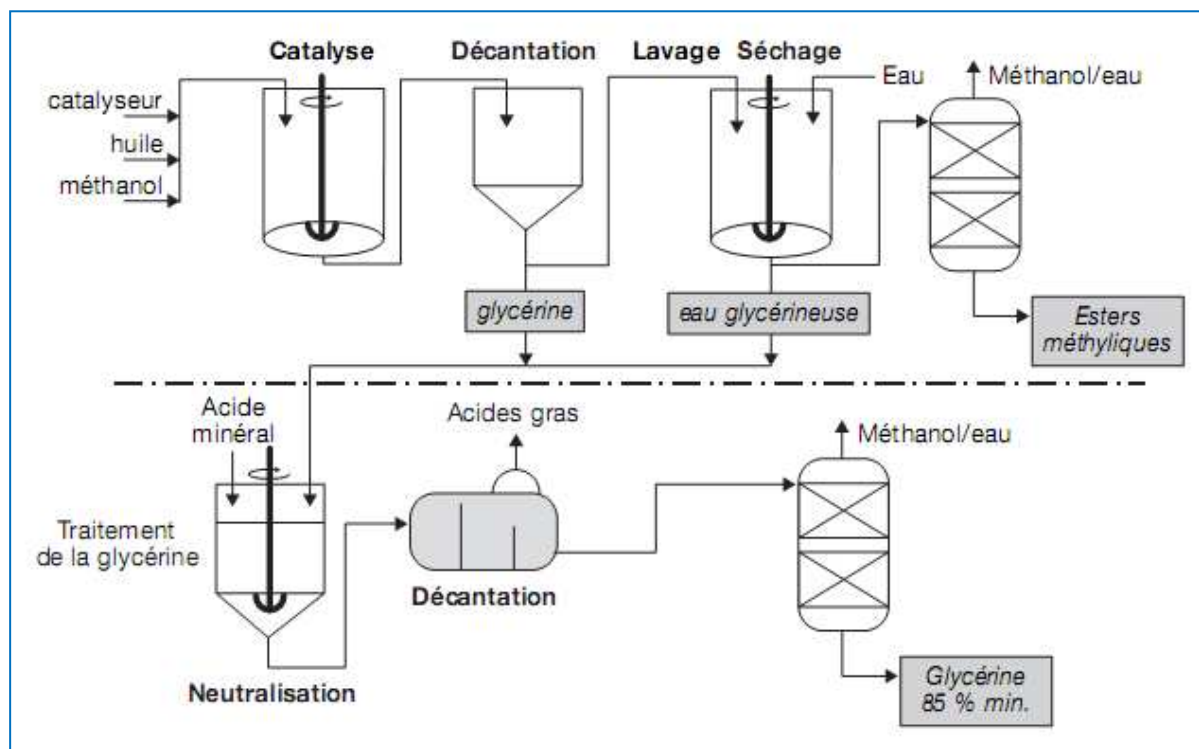
## **I.5. Les différents types de réacteurs usuels**

On trouve plusieurs procédés industriels pour la production d'esters d'acides gras, fonctionnant en discontinu ou en continu avec des catalyseurs homogènes, hétérogènes ou enzymatiques.

### *I.5.1. Les procédés batchs*

Pour les procédés en catalyse homogène, l'huile et l'alcool (le méthanol dans le cas de la Figure 1-12) sont tout d'abord introduits dans un réacteur équipé d'un système d'agitation, dont le contenu est porté à une température pouvant aller de 45°C [106] à 65°C [34], sous pression atmosphérique en général (la pression absolue maximale peut être de 2,5 bars). La

solution catalytique est ensuite ajoutée au mélange. Le temps de séjour est compris entre 60 min et 90 min pour atteindre l'équilibre thermodynamique de la réaction [34].



**Figure 1-12 :** Schéma de principe d'un procédé batch de transestérification en catalyse basique

A titre d'exemple et en tenant compte des durées de vidange et de remplissage, un réacteur de 15 m<sup>3</sup> de capacité utile, fonctionnant deux fois par jour pendant 1 an, permet d'atteindre une production annuelle approximative de 11 000 tonnes d'EMHV. Certaines unités peuvent atteindre une production annuelle de 250 000 tonnes d'EMHV, production généralement considérée comme la limite des procédés discontinus avec une seule chaîne réactionnelle. Alors que la réaction de transestérification est réalisée en discontinu, toutes les opérations en aval de purification des esters (lavage, neutralisation, décantation, distillation) sont effectuées en continu.

Les esters méthyliques sont séparés de la glycérine dans un décanteur statique avant d'être introduits dans un deuxième réacteur agité où sont effectuées deux étapes de lavage à l'eau qui permettent d'éliminer les sels et le glycérol résiduel. Pour améliorer la qualité des esters, un troisième réacteur agité peut être utilisé dans lequel est ajoutée de l'eau acidifiée (en catalyse basique). Les traces de méthanol et d'eau encore contenues dans les esters sont éliminées par distillation. Le catalyseur basique et les savons se retrouvent essentiellement dans la phase glycérol. Cette fraction et les eaux de lavages sont réunies puis neutralisées à

l'acide chlorhydrique. Après séparation par décantation des acides gras produits au cours de la neutralisation, une distillation permet de séparer la glycérine du mélange méthanol/eau (Figure 1-12).

Par ailleurs, des procédés de production d'esters éthyliques existent et diffèrent des procédés de fabrication des esters méthyliques. Le procédé breveté par l'Institut Français du Pétrole peut être cité à titre d'exemple [107]. Ce procédé est composé de plusieurs étapes successives :

- 1<sup>ère</sup> étape : transestérification de l'huile, de la graisse ou d'un mélange de glycérides par de l'éthanol en utilisant un catalyseur soluble, ou qui le devient au cours de la réaction
- 2<sup>ème</sup> étape : décantation et élimination du glycérol formé (sans recours à une opération d'évaporation de l'excès d'éthanol)
- 3<sup>ème</sup> étape : deuxième réaction de transestérification avec ajout d'éthanol et de catalyseur de façon à obtenir un produit dont la teneur en esters est d'au moins 97% en masse
- 4<sup>ème</sup> étape : neutralisation contrôlée du catalyseur
- 5<sup>ème</sup> étape : élimination de l'excès d'éthanol par distillation
- 6<sup>ème</sup> étape : purification de l'ester par des séquences de lavage à l'eau
- 7<sup>ème</sup> étape : séchage du mélange d'ester sous pression réduite

Le pouvoir solvant de l'éthanol étant bien supérieur à celui du méthanol, ceci a pour conséquence de rendre soluble la glycérine formée pendant la réaction. La conversion en esters s'en trouve pénalisée, ce qui empêche d'obtenir en une seule étape de réaction une conversion élevée. Une seconde étape de transestérification est donc nécessaire après avoir éliminé du milieu réactionnel le glycérol formé.

La réaction de transestérification de triglycérides avec un alcool ne se fait pas exclusivement en procédé batch. D'autres procédés continus sont utilisés industriellement ou étudiés dans différentes structures de recherche.

### 1.5.2. Réacteurs tubulaires piston (« Plug Flow Reactors »)

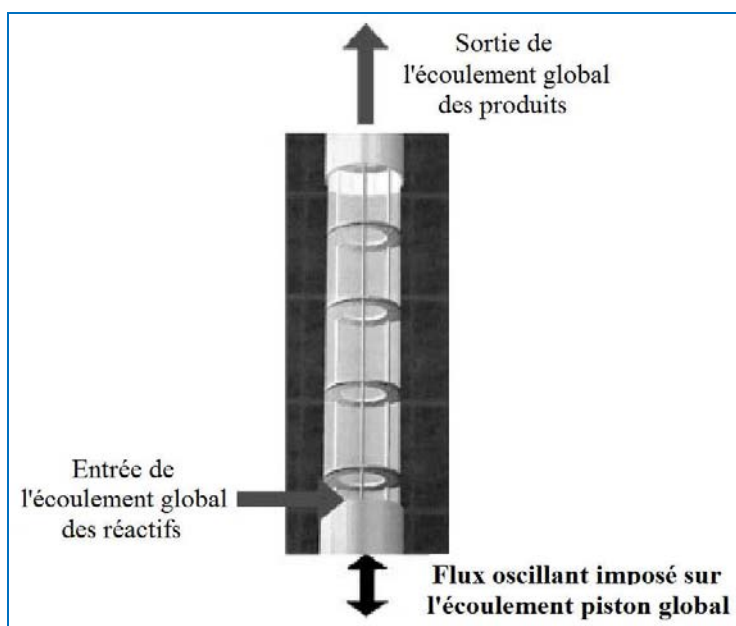
Parmi les procédés continus, les réacteurs tubulaires piston (PFR) sont souvent utilisés. La particularité de ce procédé est qu'il est d'une part, composé de deux réacteurs tubulaires et d'autre part, que la séparation de l'alcool et de l'ester est effectuée par détente

flash. Une première réaction des triglycérides avec l'alcool (méthanol, éthanol, n-propanol, n-butanol ou n-pentanol) a lieu en catalyse acide. Le milieu réactionnel contenant de 6 à 12 moles d'alcool par mole de triglycéride et 0,5% d'une solution aqueuse de catalyseur acide est porté à une température comprise entre 65°C et 100°C. Le temps de séjour est, quant à lui, compris entre 1 min et 5 min. Dans le deuxième réacteur, la réaction de transestérification a lieu en milieu basique entre les triglycérides et l'alcool en présence des esters déjà produits. Des conditions de réaction différentes sont appliquées : une température entre 65°C et 140°C, une pression entre 5,87 bars et 10,35 bars, une quantité de catalyseur NaOH de 0,25% à 1,5% massique par rapport à la masse d'huile et un temps de séjour entre 5 min et 20 min. Enfin, la séparation se fait entre 0,14 bar et 0,35 bar et entre 15°C et 30°C au dessus de la température d'ébullition de l'alcool pendant 4 min à 10 min [108].

Un autre procédé en réacteur tubulaire continu a été étudié [109] : le rapport entre le diamètre et la longueur du réacteur varie entre 1:5 et 1:15. Dans ce cas, la transestérification a lieu entre des huiles végétales, des graisses animales ou des huiles de fritures et un alcool (méthanol, éthanol, propanol), catalysée par NaOH, KOH, des alkoxydes ou des mélanges. Le procédé consiste à une pré-étape de dégommeage acide des huiles à 70°C pendant 20 min avec une solution à 0,5% d'acide phosphorique. Après centrifugation du milieu, la réaction est réalisée entre 60°C et 100°C, à une pression comprise entre 2 bars et 6 bars avec un temps de séjour de 30 min. Dans le même temps, une boucle de recirculation de 10% à 30% du milieu réactionnel est mise en place pour améliorer la conversion des triglycérides et atteindre des rendements élevés.

### 1.5.3. Réacteurs tubulaires à flux oscillant (« *Oscillatory Flow Reactors* »)

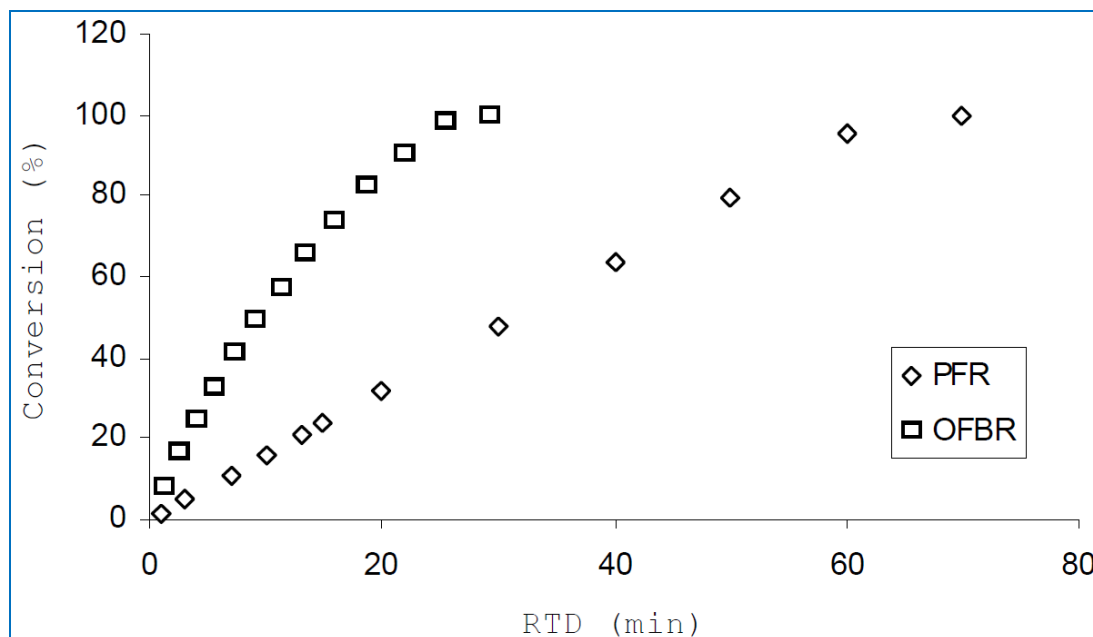
Les réacteurs tubulaires à flux oscillant (OFR) sont un type original de réacteurs continus, se composant de tubes contenant des cloisons plates, percées et équidistantes (Figure 1-13). Dans les travaux décrits par Harvey *et al.* [110], ses dimensions sont de l'ordre de 1,5 m de longueur, 25 mm de diamètre interne et son volume interne est de 1,56 L. La réaction étudiée dans ce réacteur a lieu entre de l'huile de colza et du méthanol, avec un rapport molaire méthanol/huile de 5, et en catalyse homogène basique (NaOH). Des essais ont été réalisés à 50°C et 60°C avec des temps de réaction de 10 min à 30 min. La particularité de ce réacteur est l'oscillation du fluide avec une amplitude pouvant aller jusqu'à 17 mm et une fréquence de 0,2 à 12 Hz.



**Figure 1-13 :** Réacteur tubulaire à flux oscillant (OFR) [110]

De façon générale, il a été démontré que l'OFR est approprié à la réaction de transestérification d'huiles végétales. Une conversion suffisante peut être obtenue dans un temps de séjour sensiblement inférieur à celui des procédés en batch. Un autre avantage de l'OFR serait de produire du biodiesel en catalyse hétérogène car ce design de réacteur paraît être idéal pour y greffer des particules de catalyseur solide ou un polymère permettant de mettre en œuvre une catalyse supportée [111].

Dans d'autres travaux de la littérature, un réacteur à flux oscillant spécialement conçu pour produire du biodiesel [112] a été comparé à des réacteurs de type PFR. Cette étude montre clairement les avantages de la configuration des réacteurs OFBR (« *Oscillatory Flow Biodiesel Reactors* ») par rapport aux réacteurs PFR pour accélérer le transfert de matière entre les phases, et ainsi, accélérer la cinétique apparente de la réaction de transestérification (Figure 1-14).



**Figure 1-14 :** Comparaison de la conversion des triglycérides dans un PFR et un OFBR en fonction du temps de séjour (RTD) [112]

En effet, une conversion maximale (100%) des triglycérides est obtenue après environ 70 min de réaction dans un PFR alors que seulement 30 min de temps de séjour suffisent pour atteindre le même taux de conversion dans un OFBR.

Par ailleurs, une autre possibilité afin de conduire la réaction de transestérification en continu est d'utiliser des microréacteurs. Cet outil microfluidique est de plus en plus étudié afin d'intensifier les procédés déjà existants.

## I.6. La microfluidique et les microréacteurs

### I.6.1. Quelques généralités

Les microstructures sont développées depuis les années 1980 sous l'impulsion de quelques pionniers aux Etats-Unis et en Europe. Elles commencent à toucher une communauté de scientifiques et d'industriels de plus en plus grande depuis le milieu des années 1990, comme en témoigne le premier meeting international dédié aux microstructures, organisé par l'IMM (Institut für Mikrotechnik Mainz). En effet, cette discipline est

relativement jeune puisque le « premier » système microfluidique date de 1990 avec les travaux de Manz *et al.* [113, 114] et les premiers « laboratoires sur puces » (« *lab-on-chips* ») ou « micro systèmes d'analyse totale » (« *micro Total Analysis Systems ( $\mu$ -TAS)* ») ont été développés dans les dix années suivantes. En 1998, apparaissent ainsi les premiers systèmes microfluidiques fabriqués par la technique de lithographie en PDMS (Polydiméthylsiloxane) [115, 116]. La Figure 1-15 montre un exemple de microréacteur en PDMS.

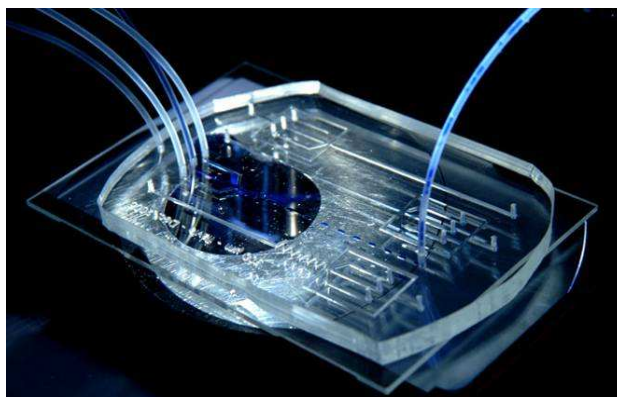


Figure 1-15 : Exemple de microréacteur en PDMS [117]

Les premiers résultats des travaux avec des « laboratoires sur puces » et la revue du même nom (« Lab on a Chip ») ne sont publiés qu'à partir de 2001.

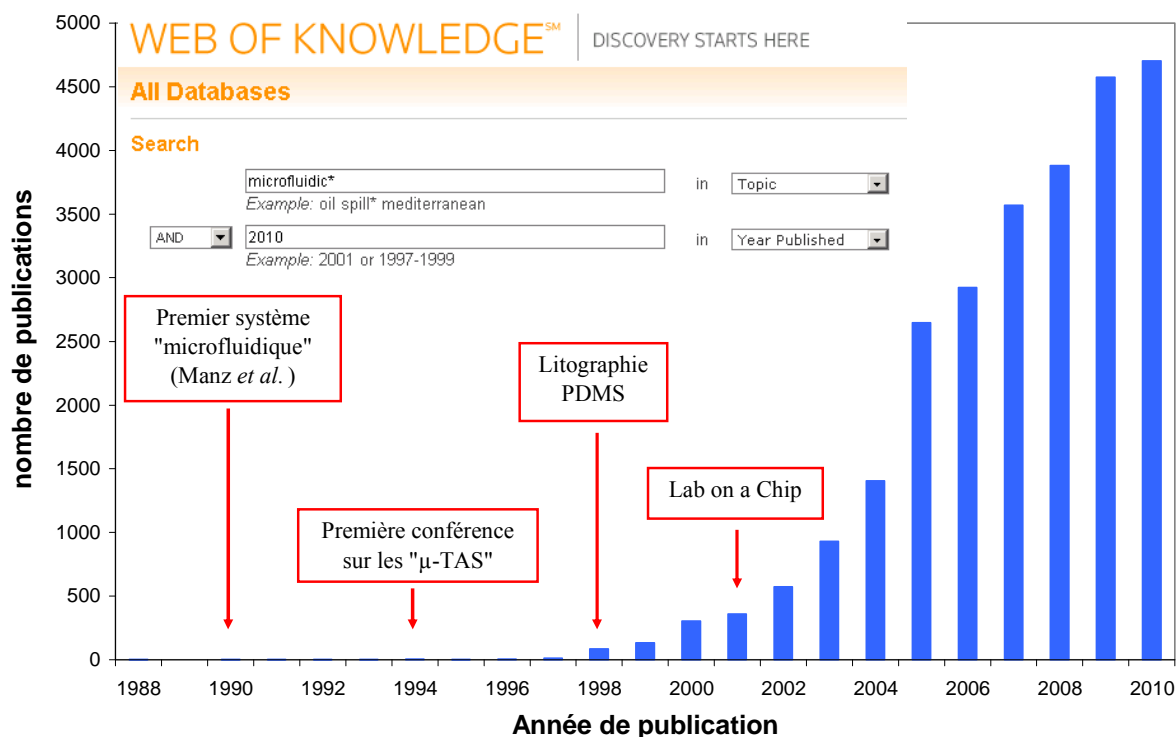


Figure 1-16 : Evolution de nombre de publications contenant le terme « microfluidique » au cours des 20 dernières années.

Le nombre de publications scientifiques contenant le terme « microfluidique » n'a pas cessé d'augmenter depuis les travaux pionniers de 1990, comme on peut le constater sur la [Figure 1-16](#), dont les données proviennent du moteur de recherche scientifique « ISI Web of Knowledge<sup>SM</sup> ». Depuis la naissance des premiers microsystèmes électromécaniques, cette miniaturisation s'est poursuivie et intensifiée grâce à l'amélioration constante des techniques de fabrication. Le développement de ces outils micrométriques a ainsi suscité l'intérêt dans le domaine de la chimie et du génie chimique.

En ce qui concerne les dimensions caractéristiques utilisées en microfluidique, elles sont généralement comprises entre 50 et 900 microns (pour les réactions chimiques avec transport de matière, transfert de chaleur et mélange). Les écoulements de fluide à l'échelle micrométrique sont caractérisés par des nombres de Reynolds (Re) et des nombres capillaires (Ca) faibles (nombres adimensionnels), ce qui implique des écoulements laminaires et pilotés par les effets de surface [118] :

$$\text{Re} = \frac{\rho U d_H}{\eta} \text{ avec } 10^{-6} < \text{Re} < 100 \quad \text{Eq. 1-2}$$

$$\text{Ca} = \frac{\eta U}{\sigma} \text{ avec } 10^{-6} < \text{Ca} < 10^{-2} \quad \text{Eq. 1-3}$$

Avec  $\rho$  la masse volumique (en  $\text{kg.m}^{-3}$ )

$U$  la vitesse moyenne (en  $\text{m.s}^{-1}$ )

$d_H$  le diamètre hydraulique (en m)

$\eta$  la viscosité dynamique (en Pa.s ou Pl)

$\sigma$  la tension superficielle (en  $\text{N.m}^{-1}$ )

Le diamètre hydraulique  $d_H$  d'une canalisation est généralement défini par la relation suivante, utilisant sa section  $S$  et son périmètre mouillé  $P_M$  :

$$d_H = \frac{4 \times S}{P_M} \quad \text{Eq. 1-4}$$

Dans le cas d'un tube circulaire de diamètre  $d$ , on a :

$$d_H = \frac{4 \times \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2}{\pi \times d} = d \quad \text{Eq. 1-5}$$

Par contre, pour un canal de section carrée de côté  $c$ , on a :

$$d_H = \frac{4 \times c^2}{4 \times c} = c \quad \text{Eq. 1-6}$$

Les outils issus des progrès de cette technologie, qui sont développés depuis une quinzaine d'années environ, constituent aujourd'hui une classe innovante d'équipements de synthèse et de production de composés chimiques. Ces outils s'intègrent dans une approche nouvelle (liée à la microfluidique) d'intensification des procédés [3] s'appuyant notamment sur l'utilisation d'unités réactionnelles élémentaires, associées en parallèle pour obtenir des unités de production. Les microréacteurs sont développés selon cette nouvelle approche. Ils fonctionnent en continu et présentent un ratio surface/volume très important, ce qui a pour conséquence directe d'accroître l'efficacité des phénomènes de transfert. De plus, ils permettent de diminuer la taille des équipements, d'améliorer les conditions de sécurité et de faire des économies d'énergie. Enfin, ils apportent une grande flexibilité lors des augmentations de capacité de production et remplacent partiellement les étapes de « scale-up » des procédés par des étapes de « numbering-up ».

Ainsi, en diminuant ou en supprimant les limitations dues aux transferts, les microréacteurs peuvent être vus en chimie comme un moyen d'accéder à des conditions opératoires inenvisageables en réacteurs conventionnels. Cela ouvre de nouvelles perspectives dans la conduite de réactions chimiques dites « difficiles » (réductions, nitrations, oxydations,...) ou dans le développement de voies de synthèse qui auraient été écartées.

### *1.6.2. Avantages de travailler avec des microréacteurs*

Travailler en microréacteur est synonyme de travailler dans des canaux de très petites dimensions (cf paragraphe précédent) dans lesquels les réactifs sont injectés en continu. De ce confinement dans de petits canaux découlent des avantages et des inconvénients.

- Les débits des fluides qui sont associés aux microréacteurs se situent dans une gamme allant de quelques  $\mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$  à quelques  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$  pour les canaux dont les dimensions se situent autour du millimètre [119]. Ceci permet d'envisager des applications, qui vont de la manipulation d'échantillons pour analyse par exemple, jusqu'à la production industrielle de faible tonnage. Ces débits sont associés à des vitesses d'écoulement lentes, voire très lentes, selon le diamètre hydraulique de l'appareil. Dans les plus petits canaux où le diamètre hydraulique est de l'ordre d'une dizaine de microns, le fluide peut progresser à moins de  $1\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , tandis que dans des canaux de diamètre hydraulique proche du millimètre, l'ordre de grandeur se situe autour d'une dizaine de  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ , voire du  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ces caractéristiques

entraînent un régime d'écoulement de type laminaire, que l'on travaille avec des gaz ou des liquides. Du fait de l'absence de turbulence dans l'écoulement, le réacteur est souvent conçu de telle façon que la géométrie génère des perturbations pour favoriser le mélange par advection chaotique (par exemple, des coudes peuvent être mis en place, [Figure 1-17](#)).



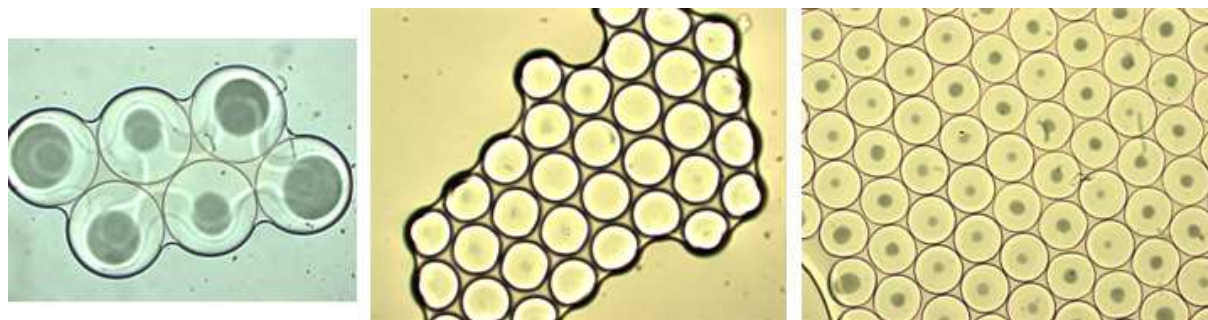
**Figure 1-17 :** *Mélange par advection chaotique dans des gouttes lors de leur passage dans des coudes [117]*

- La deuxième caractéristique présentant un intérêt, essentiellement en termes de sécurité, est le très faible volume de réactifs et/ou solvants manipulé, le fonctionnement en continu permettant néanmoins de produire de faibles tonnages (par exemple, le groupe Merck produit un intermédiaire réactionnel à 15 tonnes par an en microréacteurs). Les dimensions permettent de limiter considérablement l'exposition aux produits chimiques ainsi que les risques liés à un éventuel accident. Ce mode de travail permet, par exemple, d'envisager la production à la demande et sur place de substances intermédiaires présentant un danger potentiel lors de leur stockage, leur transport ou leur mise en œuvre. Fabriquées pour être à leur tour transformées, il est envisageable de localiser leur production sur le site de leur consommation et de réduire ainsi les en-cours au minimum : l'impact sur la sécurité est minimisé.

- Les petites dimensions du microréacteur sont également exploitées pour la maîtrise qu'elles offrent sur la manipulation physique des produits. Les tailles de canaux sont d'un ordre de grandeur adapté à des inclusions, de type bulles, gouttes ou solides. C'est ainsi que l'on fabrique des émulsions rigoureusement monodisperses ([Figure 1-18](#)) ou des polymères à surface contrôlée ([Figure 1-19](#)) [120, 121].



**Figure 1-18 :** *Photo de gouttes monodisperses à l'intérieur d'un microcanal rectiligne*



**Figure 1-19** : Photo de billes de polymères rigoureusement monodisperses

- Une propriété fondamentale du microréacteur est la valeur extrêmement élevée du rapport entre sa surface et son volume (Eq. 1-7). A titre d'exemple, des canaux de section carrée de longueur  $L_C$  et de largeur  $l_C$  de 100  $\mu\text{m}$  ou de 1 mm présentent, respectivement, un rapport surface/volume de 40 000  $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  et 4 000  $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ .

$$\frac{S}{V} = \frac{L_C \times 4l_C}{L_C \times l_C^2} = \frac{4}{l_C} \quad \text{Eq. 1-7}$$

Les phénomènes de surface sont ainsi intensifiés ; en particulier, le transfert de matière et le transfert thermique avec la paroi sont largement améliorés par rapport aux installations de taille classique. Ce rapport surface/volume élevé permet de contrôler l'exothermicité et d'éviter un emballement thermique dans certains cas. Cette propriété peut ainsi être utilisée pour des opérations de réaction catalytique, où la paroi constitue le support sur lequel le catalyseur est déposé. De plus, le confinement des écoulements à des échelles micrométriques permet un accroissement significatif des phénomènes de transfert [122].

- Les microréacteurs sont utilisés pour accéder à de faibles temps caractéristiques. En effet, la manipulation de faibles quantités de fluide dans des géométries structurées permet un temps de mélange très court, malgré le caractère laminaire de l'écoulement [123]. Dans ce cas, la dispersion axiale est limitée, et on peut donc piloter, bien mieux qu'à macro-échelle, le temps de contact entre les réactifs. Ceci permet, avec un contrôle d'excellente qualité de la température, d'augmenter la sélectivité de nombreuses réactions, lorsque des sous-produits apparaissent via des mécanismes de réactions consécutive-compétitive par exemple, ou dans le cas de réactions parallèles aux cinétiques différenciées. Ainsi des améliorations du rendement sont attendues, dans la mesure où le contrôle de la température et la capacité d'évacuer de la chaleur permettent d'une part, de fonctionner dans des gammes opératoires (concentrations, températures) que les règles de sécurité interdisent à macro-échelle et d'autre part, permettent de faire suivre aux molécules un trajet thermocinétique idéal.

Par ailleurs, avec des débits fixés, l'analogie entre la longueur et le temps peut être utilisée : pour des longueurs faibles, il est donc possible d'avoir accès à des temps caractéristiques courts. Compte tenu des dimensions, l'écoulement est contrôlé par des forces visqueuses plutôt que par des forces inertielles. Chaque point le long du réacteur correspond à un temps de réaction donné. Cette équivalence espace/temps dans le canal représente un avantage pour l'acquisition de données cinétiques chimiques.

### I.6.3. *Extrapolation et productivité*

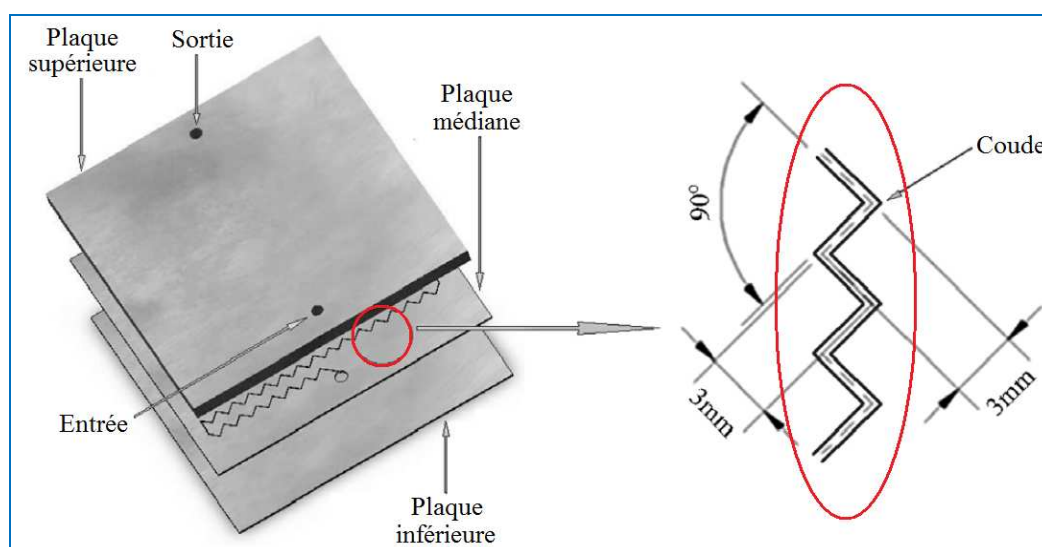
Un autre avantage des microréacteurs repose sur la facilité d'extrapolation : au lieu d'augmenter la taille des canaux comme on augmenterait la taille des réacteurs conventionnels, il suffit de paralléliser le microréacteur optimisé autant de fois que nécessaire pour produire la quantité désirée sans risquer de changer les phénomènes physico-chimiques mis en jeu. Dans la réalité, la démarche adaptée est souvent un compromis entre les deux approches : on parle alors de « smart numbering up ». Dans un premier temps, l'étude préliminaire d'une réaction se fait dans un réacteur à faible dimension caractéristique, puis l'échelle est augmentée tant que les propriétés de transfert sont conservées pour l'application visée. Une unité de réaction est alors conçue. Enfin, dans un second temps, la mise en parallèle de plusieurs de ces unités est effectuée pour obtenir la productivité visée.

La transestérification étant une réaction en milieu diphasique (huile et alcool), le transfert de matière est très important. En outre, la thermique influençant significativement la cinétique de cette réaction, il est important de contrôler parfaitement la température du milieu réactionnel. Ainsi, la transposition de cette réaction du batch au continu en utilisant l'outil microfluidique est tout à fait justifiée. Elle permettra, de plus, d'acquérir des données cinétiques à de très faibles durées de réaction. Plusieurs travaux sur la réaction de transestérification d'huiles avec un alcool en catalyse enzymatique, hétérogène ou homogène ont déjà été décrits dans la littérature.

### I.6.4. *La transestérification en catalyse homogène dans les microréacteurs*

La réalisation de réactions chimiques rapides dans des microréacteurs engendre une amélioration de l'efficacité du transfert de chaleur et du transfert de masse grâce à des rapports de surface/volume élevés et des longueurs de diffusion courtes [124]. Neil Canter a

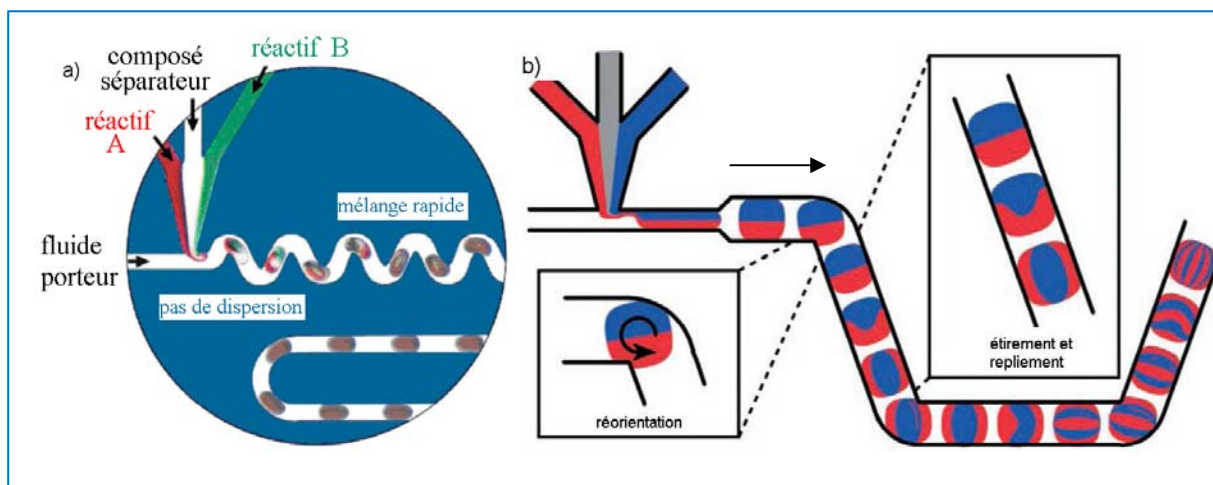
montré que le biodiesel pouvait être produit en catalyse homogène basique (NaOH) à partir d'huile végétale (colza, soja ou coton) et de méthanol dans des microréacteurs (canaux de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre) avec des conditions relativement modérées [125]. En effet, les rendements en biodiesel sont de 90% avec un temps de séjour de seulement 4 min et la conversion des triglycérides peut atteindre 97% en 10 min. En outre, la transestérification de l'huile de tournesol avec du méthanol, en présence de KOH comme catalyseur homogène [126] a aussi été étudiée dans des microréacteurs tubulaires en acier de diamètre interne variant de 0,4 mm à 1 mm : la conversion des triglycérides atteint 100% après 100 s de réaction pour un rapport molaire méthanol/huile de 23,9 à 60°C dans un tube de 0,8 mm de diamètre interne. Quant à la transestérification de l'huile de colza non raffinée et de l'huile de coton avec du méthanol, elle a été étudiée en catalyse homogène (KOH), dans des microréacteurs capillaires de diamètre interne de 250  $\mu\text{m}$  [127]. Dans ces travaux, des gouttes d'huile dans le méthanol ont été générées, compte tenu de l'état de surface du tube, des tensions interfaciales et des viscosités des deux composés. On dit que le mélange méthanol/KOH forme la phase continue, alors que l'huile de colza forme la phase dispersée. Ainsi, pour un temps de séjour de 5,89 min, les auteurs ont obtenu un rendement en esters méthyliques de 99,4% avec une concentration massique en catalyseur de 1% et un rapport molaire méthanol/huile de 6 à une température de 60°C. Par ailleurs, d'autres microréacteurs en forme de « zig-zag » ont été étudiés pour la synthèse continue de biodiesel en catalyse basique [128]. La particularité de ces derniers repose sur des dimensions de canaux plus faibles et un nombre de coudes assez important (Figure 1-20). Les canaux rectangulaires ont une section comprise entre 200\*300  $\mu\text{m}^2$  et 500\*500  $\mu\text{m}^2$  et le nombre de coudes peut varier entre 10 et 350.



**Figure 1-20 :** Représentation de la configuration des microréacteurs « zig-zag » [128]

Il a été montré que ce type de réacteur peut intensifier le procédé de fabrication du biodiesel : si un rétrécissement du canal (« flow-focusing ») est mis en place au niveau de la génération des gouttes, il est possible d'obtenir des gouttes plus petites que dans les microréacteurs avec des structures en T ou en Y [129]. Ainsi, pour un temps de séjour de seulement 28 s et une température de 56°C, le rendement en ester méthylique peut atteindre 99,5% dans un microréacteur en zigzag optimisé (dimensions : 200\*300  $\mu\text{m}^2$  et nombre de coudes = 350), en utilisant un rapport molaire méthanol/huile de 9 et une concentration en catalyseur de 1,2% massique d'hydroxyde de sodium [128].

Dans ces conditions, la consommation d'énergie est donc largement inférieure à celle d'un réacteur batch conventionnel pour le même rendement en biodiesel. Ceci peut s'expliquer par des flux de transfert de chaleur et de matière plus élevés dans les microcanaux. Les microréacteurs sont plus petits, offrant donc une réduction d'empreinte écologique, du coût de construction et des frais d'exploitation. Dans le cas de microréacteurs de type « zig-zag », le mélange à l'intérieur des gouttes apparaît plus homogène qu'avec des microréacteurs rectilignes. Les travaux de Song *et al.* [130] ont montré que le mélange est plus rapide (dit par « advection chaotique ») en mettant en place des canaux avec des changements de direction de type « zig-zag » que le mélange engendré uniquement par la diffusion au sein des gouttes.



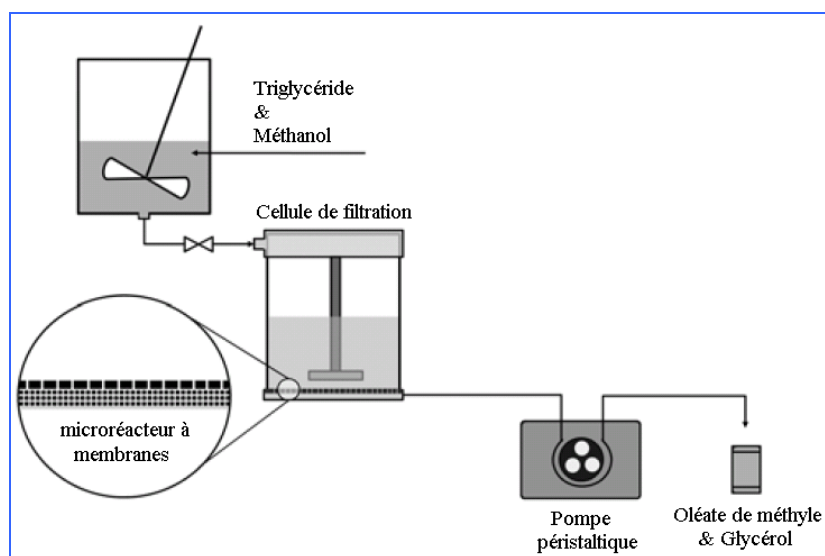
**Figure 1-21 :** *a.* Système de mélange dans des gouttes contenant deux réactifs séparés par un autre fluide. *b.* Représentation du mélange par advection chaotique dans un canal en U [130]

La Figure 1-21a. représente un système de mélange rapide avec coude. Sur la Figure 1-21b., le mélange dit par « advection chaotique » est détaillé : les fluides subissent une réorientation, un étirement (aplatissement) et un repliement au niveau de l'angle du coude.

Concernant la grandeur optimale des angles, il a été montré que des angles à  $45^\circ$  procurent les temps de mélange les plus faibles [117, 131].

#### I.6.5. Les autres catalyseurs pour la transestérification en microréacteurs

Comme cela a été étudié en réacteur batch, la réaction de transestérification peut être catalysée par des enzymes en microréacteurs. Dans ce cas, il s'agit d'un microréacteur biocatalytique original composé de membranes et spécialement développé pour le procédé de transestérification [132]. Les enzymes (des lipases) sont immobilisées sur les membranes. Cette étude a montré que la méthode utilisée permet de surmonter le problème de miscibilité du méthanol avec l'huile ainsi que le problème de désactivation des lipases par le méthanol lors d'une transestérification biocatalytique sur des membranes asymétriques.



**Figure 1-22 :** Schéma du montage expérimental de la transestérification par membrane [132]

Ainsi, sur la [Figure 1-22](#), on constate que les réactifs sont d'abord filtrés pour éliminer toutes les impuretés avant d'atteindre le microréacteur composé de membranes sur lesquelles les lipases sont immobilisées. La pompe péristaltique permet la perméation des molécules dans le microréacteur et le soutirage des produits (oléate de méthyle et glycérol). En outre, avec ce procédé, l'efficacité des enzymes immobilisées peut être améliorée [133] : grâce à la réduction de la taille du système (la membrane), la longueur de diffusion est plus faible.

A ce jour, peu de travaux décrits dans la littérature concernent la réaction de transestérification d'huiles végétales avec un alcool en microréacteurs. En particulier, il n'existe aucune publication qui étudie les catalyseurs chimiques hétérogènes pour la réaction de transestérification d'huiles végétales en microréacteurs. Il serait cependant possible d'envisager de greffer des catalyseurs solides sur les parois des microréacteurs comme cela est fait pour d'autres réactions chimiques [134].

## **I.7. Conclusion**

A l'issue de cette présentation, nous constatons que la production d'esters via la réaction de transestérification de triglycérides avec un alcool est une opération complexe à cause de ses caractéristiques intrinsèques : milieu diphasique, plusieurs réactions consécutives équilibrées avec plusieurs intermédiaires réactionnels, réactions compétitives (formation de savons)... Cette réaction est fortement influencée par de nombreux paramètres réactionnels tels que la nature de l'huile utilisée et sa composition en acides gras, la teneur en acides gras libres de l'huile, le choix de l'alcool (méthanol pour synthétiser des EMHV ou éthanol pour produire des EEHV), le rapport molaire huile/alcool, la nature du catalyseur (homogène, hétérogène, enzymatique) et sa quantité, la température et la pression (en milieu supercritique ou non), l'agitation du milieu réactionnel et la teneur en eau dans le milieu réactionnel. Cette teneur en eau peut être réduite par une pré-étape de chauffage de l'huile et par l'utilisation d'alcool anhydre.

Cette réaction est industriellement conduite dans des réacteurs traditionnels batch ou semi-batch (addition en continu d'un des réactifs). Mais les procédés discontinus tendent à être suppléés, voire substitués, par des procédés continus tels que les réacteurs tubulaires ou les réacteurs tubulaires à flux oscillant par exemple. Un autre type de réacteurs continus se développe depuis une vingtaine d'années : les microréacteurs. Ils présentent plusieurs avantages non négligeables dans la conduite de procédés : travail dans des canaux de très petites dimensions, utilisant de faibles volumes et engendrant des rapports surface/volume élevés, un contrôle parfait des débits et des quantités mises en jeu, un accès à de très faibles temps caractéristiques et une extrapolation aisée en parallélisant les microréacteurs optimisés au lieu d'augmenter la taille des canaux, ce qui peut changer les propriétés physico-chimiques. Les microréacteurs répondent donc aux nouvelles stratégies de développement de procédés durables.

L'objectif principal de cette thèse est donc de développer un procédé continu de transestérification des triglycérides avec l'éthanol, plus performant que les procédés batch conventionnels. En effet, à l'heure actuelle, les procédés de production d'esters éthyliques d'huile végétale (EEHV) ne sont pas suffisamment rentables économiquement pour les utiliser comme biocarburant ou biosolvant. Dans ce travail de thèse, nous chercherons à lever les verrous identifiés (à savoir le nombre important d'étapes et le déplacement de l'équilibre de réaction insuffisant). Il est important de souligner que l'éthanol, utilisé comme agent de transestérification de l'huile de tournesol hautement oléique dans cette étude, est une molécule très peu toxique et par conséquent, plus facile à manipuler en laboratoire que le méthanol. Il s'agit également d'une molécule disponible et peu onéreuse, qui peut être 100% d'origine végétale. Pour atteindre cet objectif, nous proposons de transposer la réaction d'éthanololyse de l'huile végétale dans des microréacteurs. L'acquisition de connaissances sur les transferts (chaleur et matière) et sur les cinétiques des réactions sera primordiale pour comprendre les phénomènes physico-chimiques mis en jeu. Ces données nous permettront de construire un modèle capable de traduire les phénomènes de transfert ainsi que les cinétiques réactionnelles.

Avant de transposer cette réaction de transestérification en microréacteur, nous nous sommes intéressés à l'étudier en réacteur batch à l'échelle du laboratoire, pour acquérir des données thermodynamiques et cinétiques, d'une part, et d'autre part, pour comprendre les phénomènes chimiques et physico-chimiques mis en jeu au cours du temps en fonction des conditions expérimentales. Par ailleurs, nous développerons une nouvelle technique d'analyse en ligne à l'aide de la spectroscopie proche infra-rouge (ou "*Near InfraRed*" en anglais – NIR) en utilisant comme méthode de référence, la chromatographie en phase gazeuse, couplée à un détecteur à ionisation de flamme (CPG-DIF). L'objectif du développement de cette méthode analytique en réacteur batch est d'étudier la faisabilité d'utiliser la spectroscopie NIR pour quantifier les produits d'une telle réaction, afin de la transposer en microréacteurs.

## **CHAPITRE II**

### **La transestérification de l'huile végétale avec l'éthanol en réacteur batch**



## **CHAPITRE II : La transestérification de l'huile végétale avec l'éthanol en réacteur batch**

Dans cette partie, nous allons étudier la réaction de transestérification de l'huile de tournesol hautement oléique avec de l'éthanol en réacteur batch. Cette étude a pour objectif d'acquérir des données thermo-cinétiques et physico-chimiques caractéristiques de l'éthanololyse afin de transposer cette réaction en continu et de définir un design de réacteur continu adapté. Pour cela, les influences de plusieurs paramètres expérimentaux sur le rendement en ester éthylique et la sélectivité de la réaction seront étudiées. Toutefois, on fixera la nature du catalyseur : les expériences seront réalisées avec une solution commerciale d'éthylate de sodium (EtONa) à 21% massique dans l'éthanol (EtOH). Bien que peu de travaux de la littérature utilisent ce catalyseur pour cette réaction, nous l'avons sélectionné pour sa solubilité dans l'éthanol et pour son efficacité, comme son homologue le méthylate pour la méthanolyse des huiles végétales.

Par ailleurs, une méthode analytique en chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (CPG-DIF) sera mise au point pour déterminer la composition du milieu réactionnel : les quantités d'esters éthyliques, d'acide oléique, de monoglycérides, de diglycérides et de triglycérides seront évaluées, ce qui permettra de calculer les rendements et sélectivités de réaction. En utilisant la CPG-DIF comme méthode de référence, une méthode d'analyse en proche infrarouge (NIR) sera également développée pour suivre l'évolution de la réaction en ligne. Des techniques statistiques de chimiométrie seront utilisées pour corrélérer les données NIR avec les données CPG-DIF afin de valider les modèles de prédiction obtenus.

### **II.1. Influence des paramètres mis en jeu dans la réaction de transestérification (sans ultrasons)**

#### *II.1.1. Réactifs utilisés et leurs propriétés*

##### II.1.1.1. Détermination du profil d'acides gras de l'huile utilisée

Pour toutes les expériences, nous avons travaillé avec de l'huile de tournesol hautement oléique fournie par un Centre Technique Industriel, l'ITERG de Pessac (France). Grâce à la méthode de dosage des acides gras décrite en Annexe A, il a été possible de déterminer sa composition massique. Le profil en acides gras de l'huile est donné dans le [Tableau 2-1](#). L'huile de tournesol hautement oléique est donc composée majoritairement d'acide oléique à 87,55% (à  $\pm 0,05\%$ ) et d'autres acides gras dans des proportions moindres.

**Tableau 2-1 : Profil d'acides gras de l'huile de tournesol hautement oléique**

Acides gras	Structure C <sub>n</sub> :m	% massique <sup>a</sup>	Ecart type (%) <sup>a</sup>
Acide palmitique	C <sub>16:0</sub>	3,47	0,005
Acide stéarique	C <sub>18:0</sub>	3,01	0,010
Acide oléique	C <sub>18:1</sub>	87,55	0,053
Acide linoléique	C <sub>18:2</sub>	4,85	0,014
Acide arachidique	C <sub>20:0</sub>	0,27	0,006
Acide béhénique	C <sub>22:0</sub>	0,86	0,050

<sup>a</sup> analyses effectuées 5 fois

#### II.1.1.2. Détermination de l'indice d'acide et de l'acidité de l'huile

L'Indice d'Acide (IA) correspond au nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium (potasse) nécessaire à la neutralisation des acides gras libres présents dans 1 g de corps gras. L'huile utilisée étant raffinée, l'indice d'acide doit être inférieur à 1 [135]. Une prise d'essai de 2 mL d'huile (pesée exactement) est solubilisée dans 10 mL de méthanol. Un simple dosage acido-basique, utilisant la phénolphtaléine comme indicateur coloré, est ensuite réalisé par ajout d'un volume  $V_{\text{KOH}}$  d'une solution de soude titrée à  $0,0219 \text{ mol.L}^{-1}$ . Lorsque tous les acides gras libres sont neutralisés, la solution vire au rose. L'IA est donné par la relation :

$$IA = \frac{M_{\text{KOH}} \times V_{\text{KOH}} \times C_{\text{KOH}}}{m_{\text{huile}}} \quad \text{Eq. 2-1}$$

Avec  $M_{\text{KOH}}$  : masse molaire de KOH ( $56 \text{ g.mol}^{-1}$ )

$V_{\text{KOH}}$  : volume de la solution titrée de KOH utilisée (mL)

$C_{\text{KOH}}$  : concentration exacte de la solution titrée de KOH ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

$m_{\text{huile}}$  : masse de la prise d'essai (g)

L'acidité (A%) est exprimée en pourcentage massique en fonction du type de corps gras. Dans notre cas, il s'agit majoritairement de l'acide oléique (masse molaire 282 g.mol<sup>-1</sup>) :

$$A\% = \frac{V_{KOH} \times C_{KOH} \times M_{AG}}{10 \times m_{huile}} \quad \text{Eq. 2-2}$$

Avec  $M_{AG}$  : masse molaire de l'acide gras (g.mol<sup>-1</sup>)

**Tableau 2-2 : Détermination de l'indice d'acide et de l'acidité de l'huile**

Essais	$m_{huile}$ (g)	$V_{KOH}$ versé (mL)	IA	A%
1	1,94	0,9	0,569	0,287
2	1,95	0,9	0,566	0,285
<i>Moyenne</i>			<i>0,567</i>	<i>0,29</i>

L'IA est de 0,567 ce qui correspond à un pourcentage d'environ 0,29% en acide gras (Tableau 2-2). En dosant par CPG-DIF l'huile de tournesol, il est possible de déterminer sa composition initiale : 97,88% de triglycérides, 1,56% de diglycérides et 0,56% d'acide gras libres (acide oléique). La différence entre ces deux valeurs peut s'expliquer par la méthode approximative de calcul de l'acidité de l'huile basé sur les valeurs obtenues par le dosage titrimétrique acido-basique et sur la masse molaire de l'acide oléique seulement. La valeur obtenue de l'acidité de l'huile hautement oléique est relativement faible (moins de 1%), ce qui signifie qu'une très faible quantité d'éthanolate de sodium sera consommée pour neutraliser les acides gras libres par salification. On peut alors considérer que dans une réaction de transestérification de 600 g d'huile de tournesol hautement oléique avec l'éthanol en présence de 1% massique d'éthylate de sodium (par rapport à la masse d'huile), 0,13% du catalyseur sera consommé pour la neutralisation des acides gras libres et 0,87% sera disponible pour la réaction (sachant qu'il est régénéré au cours de la réaction).

### II.1.1.3. Détermination de la teneur en eau de l'huile et de l'alcool

La teneur en eau des réactifs utilisés (huile et alcool) est déterminée par la méthode de Karl Fisher [135]. Cette méthode repose sur la réaction entre l'eau, l'iode et le dioxyde de soufre, en présence de méthanol et de pyridine. Il s'agit d'un dosage volumétrique dont la détermination est faite à l'aide d'un potentiomètre.



Cette mesure a été réalisée à l'aide d'un titrateur *Metler Toledo DL 38* en utilisant le réactif de Karl-Fischer volumétrique *Aqualine™ Complete 5*. Le résultat de la mesure est donné très précisément et directement en pourcentage d'eau (massique) dans le produit (Tableau 2-3).

**Tableau 2-3 : Détermination de la teneur en eau dans l'huile et dans différents alcools**

Essai	Huile	Ethanol 1 <sup>a</sup>	Ethanol 2 <sup>b</sup>	Ethanol 3 <sup>c</sup>	Ethanol 4 <sup>d</sup>	Ethanol 5 <sup>e</sup>
1	0,0308%	0,0848%	0,1598%	1,5777%	3,2559%	5,5362%
2	0,0313%	0,0850%	0,1772%	1,5923%	3,2578%	5,5409%
3			0,1634%			
4			0,1614%			
5			0,1598%			
Moyenne	0,0311%	0,0849%	0,164%	1,59%	3,257%	5,539%
Ecart-type	0,0004%	0,0001%	0,007%	0,01%	0,001%	0,003%

<sup>a</sup> Ethanol absolu commercial à 99,95%

<sup>b</sup> Ethanol absolu commercial à 99,5%

<sup>c</sup> Ethanol à 96% sur tamis moléculaire A3

<sup>d</sup> Ethanol à 96% sur tamis moléculaire A4

<sup>e</sup> Ethanol à 96%

Deux mesures successives ont été réalisées pour chacun des réactifs et cinq essais ont été effectués pour l'éthanol 2 pour le calcul de la répétabilité de la mesure. L'écart-type relatif est inférieur à 5%, la répétabilité est donc satisfaisante. La teneur en eau dans l'huile est très faible (environ 0,03%). Concernant les différents éthanol testés, les teneurs en eau varient fortement d'un type d'éthanol à l'autre. Afin de ne pas favoriser les réactions secondaires avec l'eau au cours de l'éthanolise de l'huile, des précautions ont été prises pour éviter l'hydratation des échantillons d'éthanol avec l'humidité de l'air (récipients propres et secs, temps d'ouverture des bouteilles très court, conservation sur tamis moléculaire).

#### II.1.1.4. Propriétés physico-chimiques de l'huile et de l'éthanol

Plusieurs propriétés physico-chimiques des réactifs ont été déterminées expérimentalement. Les densités ( $d_i$ ) ont été évaluées à 25°C par pesée avec une fiole de 100 mL grâce au calcul suivant :

$$d_i = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \quad \text{Eq. 2-4}$$

Avec :  $m_0$  la masse de la fiole vide

$m_1$  la masse de la fiole + 100 mL d'eau distillée

$m_2$  la masse de la fiole + 100 mL du composé  $i$

Les viscosités ont été déterminées à l'aide d'un rhéomètre (modèle *AR2000* de chez *TA Instruments*). La géométrie du module utilisé pour l'huile est un système cône-plan : l'huile, déposée sur un plan, a été cisailée par un module de diamètre 6 cm et d'angle 2°. Pour l'éthanol, un double cylindre concentrique a été utilisé. Les tensions de surface ont été mesurées avec un tensiomètre (modèle *3S* de chez *GBX*) par la méthode d'arrachement de lame de Wilhelmy. Les données sont rassemblées dans le [Tableau 2-4](#).

**Tableau 2-4 : Données physico-chimiques de l'huile et de l'éthanol absolu**

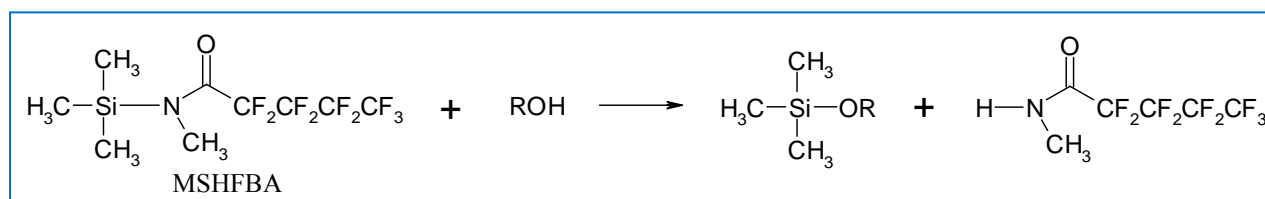
Composé	Densité	Viscosité (Pa.s)		Viscosité (cP)		Tension de surface (mN.m <sup>-1</sup> )	
	25°C	25°C	70°C	25°C	70°C	25°C	49°C <sup>a</sup>
<i>Huile</i>	0,914	0,065820	0,014380	65,820	14,380	33,2	30,6
<i>Ethanol</i>	0,789	0,001174	0,000548	1,174	0,548	22,1	20,3

<sup>a</sup> Techniquement, 49°C était la température maximale à laquelle il était possible d'effectuer la mesure

### II.1.2. Analyse de la composition chimique des milieux réactionnels

Concernant la méthode d'analyse des milieux réactionnels issus de la transestérification d'une huile végétale avec un alcool, plusieurs méthodes d'analyse hors ligne ont été développées : les plus répandues sont la chromatographie en phase gazeuse (CPG) [11, 136, 137], la chromatographie en phase liquide à haute performance (CPL-HP) [138] et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) [139, 140]. Pour suivre la réaction d'éthanololyse de l'huile de tournesol hautement oléique, nous avons choisi la chromatographie en phase gazeuse car elle est facile à mettre en œuvre et permet l'analyse quantitative et simultanée des esters éthyliques d'acides gras, des monoglycérides, des diglycérides, des triglycérides et des acides gras contenus dans les deux phases du milieu réactionnel. En effet, la transestérification est une réaction qui se déroule en milieu diphasique dès le début [26] : les triglycérides et l'éthanol ne sont pas totalement miscibles. Au cours de la réaction, la production d'esters et de glycérol conduit à la formation de deux nouvelles phases contenant chacune majoritairement un des deux composés formés. Cette organisation du milieu réactionnel complexifie les méthodes d'analyse.

Dans notre étude, l'analyse est réalisée à l'aide d'un chromatographe *Perkin Elmer Instrument* équipé d'une colonne capillaire de type *CP-Sil 8 CB Lowbleed/MS* (5% phényl + 95% diméthylpolysiloxane) de 15 m de longueur, 0,25 mm de diamètre interne et 0,25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de film (*Varian*, USA). Le gaz vecteur est l'hélium et sa pression en tête de colonne est maintenue à 1 bar. A la sortie de la colonne, les composés sont détectés par un détecteur à ionisation de flamme (DIF). L'injection est effectuée en mode « on-column ». Ainsi, la totalité de la solution injectée est introduite dans la colonne puis vaporisée dans cette dernière, contrairement aux modes « split » ou « splitless », où les composés sont vaporisés dans l'injecteur. Le choix de ce mode d'injection est lié à la présence éventuelle de triglycérides dans les solutions à analyser. En effet, ces derniers ne se vaporisent qu'à une température très élevée (par exemple, la température d'ébullition de la trioléine, triglycéride formé de trois chaînes oléiques, est de 240°C sous 18 mmHg) que ne peut pas supporter l'injecteur. L'élévation de la température dans le four permet de vaporiser au moins partiellement les triglycérides sans que cela implique leur dénaturation. La conséquence de ce mode d'injection est la dilution de chacune des phases du milieu réactionnel de manière à ne pas saturer la colonne. Le solvant choisi pour cette dilution est le cyclohexane (grade analytique) car il permet la solubilisation de tous les constituants du milieu réactionnel. Comme l'huile utilisée dans la réaction de transestérification avec l'éthanol est majoritairement composée de triglycérides oléiques, nous avons choisi de ne doser que les composés oléiques pour étudier l'évolution du milieu réactionnel au cours des diverses réactions. Cette composition du milieu est déterminée à l'aide de la méthode de l'étalon interne et non externe compte tenu du faible volume injecté. L'étalon interne choisi est l'heptadécane ( $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ ) car son temps de rétention est distinct de tous ceux des composés à doser. Notons que l'ensemble des échantillons, contenant des groupements hydroxyle (tels que les monoglycérides, diglycérides ou acides gras), sont silylés avec un mélange de N-méthyl-N-triméthylsilyl-heptafluorobutyramide (MSHFBA) et de méthylimidazole (MI). Cette transformation a pour but d'augmenter la volatilité et la stabilité des composés hydroxylés injectés, et par conséquent d'améliorer leur détection ([Figure 2-1](#)).



**Figure 2-1** : Schéma de la réaction de silylation d'un groupement hydroxyle

Ainsi les échantillons prélevés dans le réacteur batch pendant la réaction de transestérification de l'huile de tournesol sont analysés par CPG-DIF selon le mode opératoire suivant : 10 à 20 mg de chacune des phases sont pesés précisément. Pour la phase supérieure constituée majoritairement d'esters, le prélèvement auquel on ajoute 1 mL d'une solution d'heptadécane à 1 mg/mL (concentration connue précisément) est dilué dans 50 ml de cyclohexane. En revanche, l'échantillon de la phase inférieure constituée majoritairement de glycérol auquel est ajouté 1 mL de la solution étalon d'heptadécane est seulement dilué dans 10 ml de cyclohexane. Les solutions obtenues sont ensuite silylées avant injection. Pour cela, 180  $\mu$ l de solution échantillon et 20  $\mu$ l d'un mélange de MSHFBA et de MI préalablement préparé (composé de 50  $\mu$ L de MI dans 1 mL de MSHFBA) sont introduits dans un flacon vial que l'on agite manuellement, puis qu'on laisse reposer 15 min à température ambiante.

La température de l'injecteur est 55°C pendant 0,5 min puis elle augmente jusqu'à 340°C avec une vitesse de 200°C.min<sup>-1</sup> et est maintenue à cette température pendant 43 min. La température du four au moment de l'injection est de 55°C. Cette température est maintenue pendant 0,5 min puis deux gradients de température sont appliqués jusqu'à atteindre 360°C. La température du four varie donc selon le programme suivant :

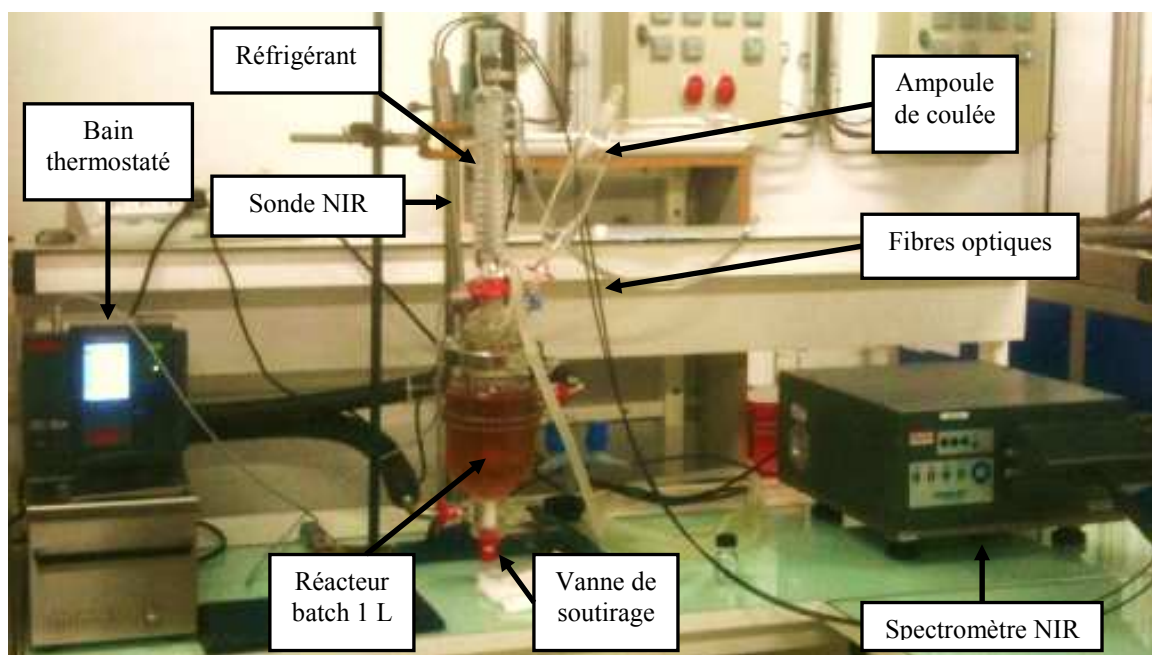
température initiale de 55°C pendant 0,5 min	} Durée totale : 45 min
montée de température de 45°C.min <sup>-1</sup> jusqu'à 80°C	
montée de température de 10°C.min <sup>-1</sup> jusqu'à 360°C	
palier à 360°C pendant 16 min.	

La température du détecteur (DIF) est quant à elle de 360°C.

### II.1.3. Protocole expérimental

Tous les essais ont été réalisés en réacteur agité d'un litre pour comprendre l'évolution de l'organisation des différentes phases du milieu réactionnel au cours du temps et pour déterminer les valeurs de certains paramètres expérimentaux favorables à la réaction (température, pression, rapport molaire huile/éthanol, teneur en eau de l'alcool, agitation mécanique, durée de réaction).

Pour ces expériences, nous avons équipé un réacteur d'un litre de contre-pales, d'une agitation mécanique, d'une ampoule de coulée et d'un réfrigérant. La température dans la double-enveloppe est régulée à l'aide d'un bain thermostaté (Figure 2-2).



**Figure 2-2** : Photo du montage expérimental en réacteur batch d'un litre

Le mode opératoire utilisé peut être décomposé en différentes étapes :

Première étape : 600 g d'huile de tournesol hautement oléique dont la composition est donnée dans le [Tableau 2-1](#) sont introduits dans le réacteur. Une fois que l'huile a atteint la température désirée, on additionne rapidement le mélange EtOH/EtONa grâce à une ampoule de coulée (temps de coulée d'environ 10 s). L'impact de la coulée sur le dégagement de chaleur de la réaction a été étudié dans un réacteur calorimétrique de type « RC1 » (de chez *Mettler Toledo*), les résultats correspondant sont présentés en **Annexe B**. Par ailleurs, une agitation et une température constantes sont maintenues tout au long de la réaction.

Deuxième étape : 1 mL de mélange réactionnel est prélevé à différents temps de réaction (3 min, 6 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 60 min) pour déterminer la cinétique de la réaction de transestérification. A cet échantillon, est ajoutée le plus rapidement possible (environ 30 s dans le cas présent) la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique (HCl) à 3,7% pour neutraliser le catalyseur et ainsi stopper la réaction. Enfin, on complète la solution à 20 mL avec du cyclohexane pour l'analyser en CPG-DIF.

Troisième étape : à la fin de la réaction, on ajoute dans le réacteur la quantité nécessaire d'HCl (à 37%) pour neutraliser tout le catalyseur basique (EtONa) restant. La réaction mise en jeu est une réaction acido-basique qui forme de l'éthanol et un sel (NaCl) :



Quatrième étape : on laisse décanter le mélange réactionnel final (neutre). L'ester éthylique synthétisé forme alors majoritairement la phase supérieure contenant également les monoglycérides, diglycérides et triglycérides qui n'ont pas réagi alors que la phase aqueuse inférieure contient essentiellement le glycérol et le sel, l'éthanol restant se répartissant respectivement à environ 70% (massique) et 30% dans les phases supérieure et inférieure.

Cinquième étape : on prépare les échantillons afin de les injecter en CPG-DIF (cf mode opératoire décrit au paragraphe II.1.2.). Les résultats des analyses permettent ensuite de calculer les pourcentages molaires (teneurs) de chacun des composés oléiques (ester éthylique, monoglycéride, diglycéride, triglycéride, acide oléique) à différents temps de réaction pour chaque expérience :

Teneurs :

$$\%EE = C_{EE} / (C_{EE} + C_{C18:1} + C_{MG} + 2.C_{DG} + 3.C_{TG}) \times 100 \quad \text{Eq. 2-6}$$

$$\%C_{18:1} = C_{C18:1} / (C_{EE} + C_{C18:1} + C_{MG} + 2.C_{DG} + 3.C_{TG}) \times 100 \quad \text{Eq. 2-7}$$

$$\%MG = C_{MG} / (C_{EE} + C_{C18:1} + C_{MG} + 2.C_{DG} + 3.C_{TG}) \times 100 \quad \text{Eq. 2-8}$$

$$\%DG = 2.C_{DG} / (C_{EE} + C_{C18:1} + C_{MG} + 2.C_{DG} + 3.C_{TG}) \times 100 \quad \text{Eq. 2-9}$$

$$\%TG = 3.C_{TG} / (C_{EE} + C_{C18:1} + C_{MG} + 2.C_{DG} + 3.C_{TG}) \times 100 \quad \text{Eq. 2-10}$$

Avec  $C_{EE}$ ,  $C_{C18:1}$ ,  $C_{MG}$ ,  $C_{DG}$ ,  $C_{TG}$  les concentrations molaires respectives d'ester éthylique, d'acide oléique, de monoglycéride, de diglycéride et de triglycéride au temps  $t$ .

A partir de l'analyse des teneurs en composés oléiques dans le milieu réactionnel, le rendement en oléate d'éthyle ( $R$ ) et le taux de conversion ( $\chi$ ) des triglycérides ont été calculés suivant les formules suivantes :

Rendement en oléate d'éthyle :

$$R(\%) = \frac{n_{\text{oléate d'éthyle formé}}}{n_{\text{oléate initial}}} \times 100 = \frac{n_{\text{oléate d'éthyle formé}}}{3 \times n_{TG \text{ initial}}} \times 100 \quad \text{Eq. 2-11}$$

Taux de conversion ( $\chi$ ) des triglycérides :

$$\chi(\%) = \frac{n_{TG \text{ initial}} - n_{TG \text{ final}}}{n_{TG \text{ initial}}} \times 100 \quad \text{Eq. 2-12}$$

Lors de la réaction de transestérification, on observe deux phases en début de réaction. Le mélange semble ensuite devenir homogène après quelques minutes de réaction puis se trouble. Enfin, quand on laisse décanter le système à la fin de la réaction, on observe à nouveau deux phases : une composée essentiellement d'ester éthylique et une autre composée majoritairement de glycérol.

#### II.1.4. Influence de la quantité de catalyseur

Pour ces premiers essais en batch, des quantités de catalyseur comprises entre 0,1% et 2% par rapport à la masse d'huile ([Tableau 2-5](#)) ont été testées dans les conditions expérimentales suivantes, que nous avons fixées en s'inspirant des résultats de la littérature :

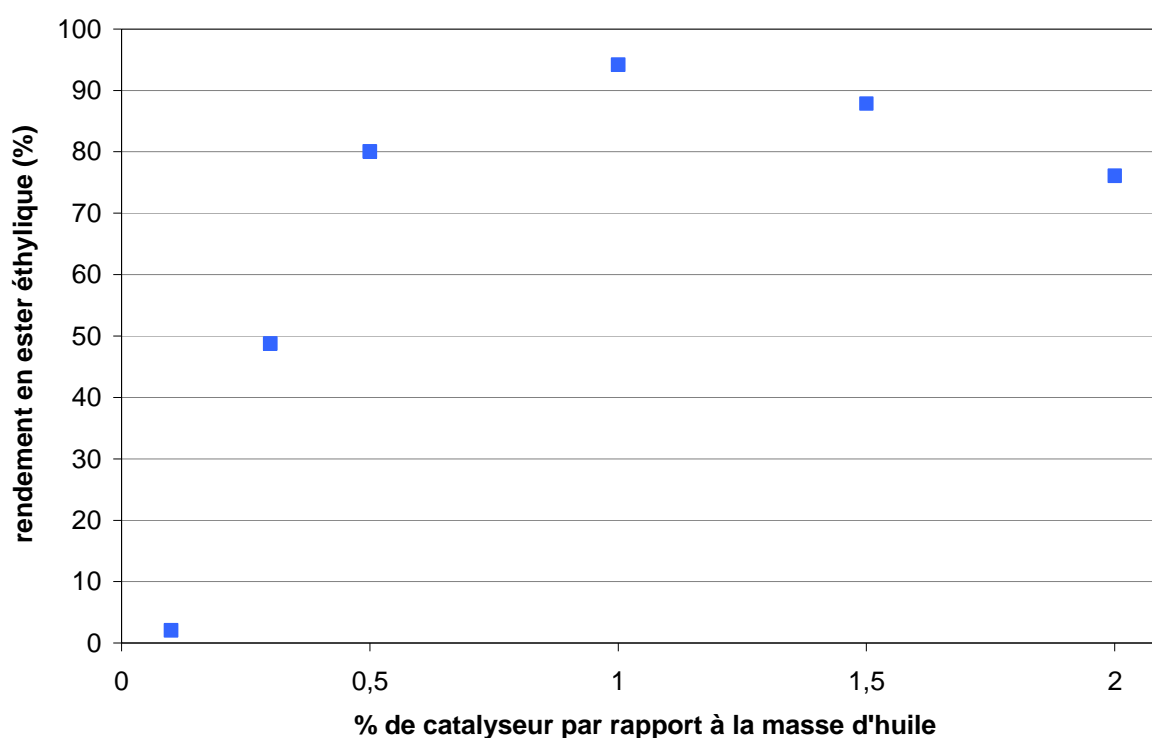
- une pression atmosphérique
- une température de réaction de 70°C, c'est-à-dire juste inférieure à la température d'ébullition de l'éthanol (78,4°C à  $P_{atm}$ )
- une masse d'huile de 600 g
- un rapport molaire éthanol/huile de 6
- une teneur en eau de l'alcool de 0,16%
- un mode et une vitesse d'agitation : agitation mécanique de 750  $tr.min^{-1}$
- et une durée de réaction de 1h (car la réaction est à l'équilibre après un tel temps de réaction)

L'étude de l'influence de la quantité de catalyseur basique (éthylate de sodium à 21% massique dans EtOH) sur le rendement de la réaction a permis de montrer que 1% (par rapport à la masse d'huile) de catalyseur suffit pour obtenir un rendement maximal d'oléate d'éthyle de 94,2% (voir [Figure 2-3](#)) et un taux de conversion des triglycérides formés de chaînes oléiques de 100%.

Le taux de conversion supérieur au rendement s'explique d'une part par la formation de produits intermédiaires de réaction tels que les monoglycérides et les diglycérides ([Tableau 2-5](#)). D'autre part, nous constatons que des acides gras libres comme l'acide oléique (AO) sont présents dans le milieu réactionnel. Ils proviennent de l'huile de tournesol utilisée (environ 0,56% d'acide oléique obtenu par analyse CPG-DIF) mais aussi de l'hydrolyse des savons (par HCl ajouté en fin de réaction pour traiter le milieu), issus de la réaction secondaire de saponification des triglycérides et des esters, en présence de l'eau contenue dans l'éthanol.

**Tableau 2-5 :** Influence de la quantité de catalyseur sur les rendements en esters éthyliques, taux de conversion des triglycérides et les teneurs des différents composés

% catalyseur	$R_{EE}$ (%)	$\chi_{TG}$ (%)	Teneurs (%)				
			EE	AO	MG	DG	TG
0,1	2,0	20,5	2,6	1,0	0,4	6,5	89,5
0,3	48,8	64,3	45,2	1,6	10,6	13,7	28,9
0,5	80,1	100,0	89,6	3,8	5,3	1,3	0,0
1,0	94,2	99,9	98,2	0,8	0,9	0,00	0,1
1,5	87,8	100,0	94,1	4,0	1,8	0,1	0,0
2	76,1	100,0	94,6	3,7	1,7	0,1	0,0

**Figure 2-3:** Effet de la quantité de catalyseur sur le rendement de la réaction en ester éthylique

D'après la Figure 2-3, une augmentation de la quantité de catalyseur  $\text{EtO}^-\text{Na}^+$  de 0,1% à 1% a permis d'améliorer nettement le rendement de la réaction. Une faible quantité de catalyseur (que nous avons précédemment évaluée à 0,13%) a pu être consommée pour neutraliser les acides gras libres de l'huile (salification) [32, 87]. Ceci est confirmé puisque la réaction d'éthanololyse de l'huile ne produit pas d'ester éthylique en présence de 0,1% de catalyseur (Tableau 2-5). La réaction de saponification peut également avoir lieu et consommer du catalyseur car une faible quantité d'eau (0,16%) est présente dans le milieu

réactionnel. Par contre, à partir de l'essai à 0,3% de catalyseur, il en reste suffisamment pour catalyser la réaction de transestérification. La cinétique de réaction est alors accélérée avec l'augmentation de la quantité restante de catalyseur (non désactivé). Mais, au-delà de 1% de catalyseur (pour des valeurs d'EtONa plus élevées, de 1,5% et 2,0%), les rendements en ester éthylique diminuent. Il se peut que l'addition d'une quantité excessive de catalyseur favorise la formation de savons (par réactions de saponification et de salification) et provoque ainsi la formation d'une émulsion, les savons se réorganisant en structures micellaires, « emprisonnant » ainsi le reste de la phase organique grasse à l'intérieur des micelles [141]. Ce phénomène augmente la viscosité du milieu réactionnel et peut même mener à la formation de gels [11], ce qui n'a pas été observé dans cette étude en batch. La valeur de 1% d'EtONa par rapport à la masse d'huile sera retenue dans la suite de l'étude.

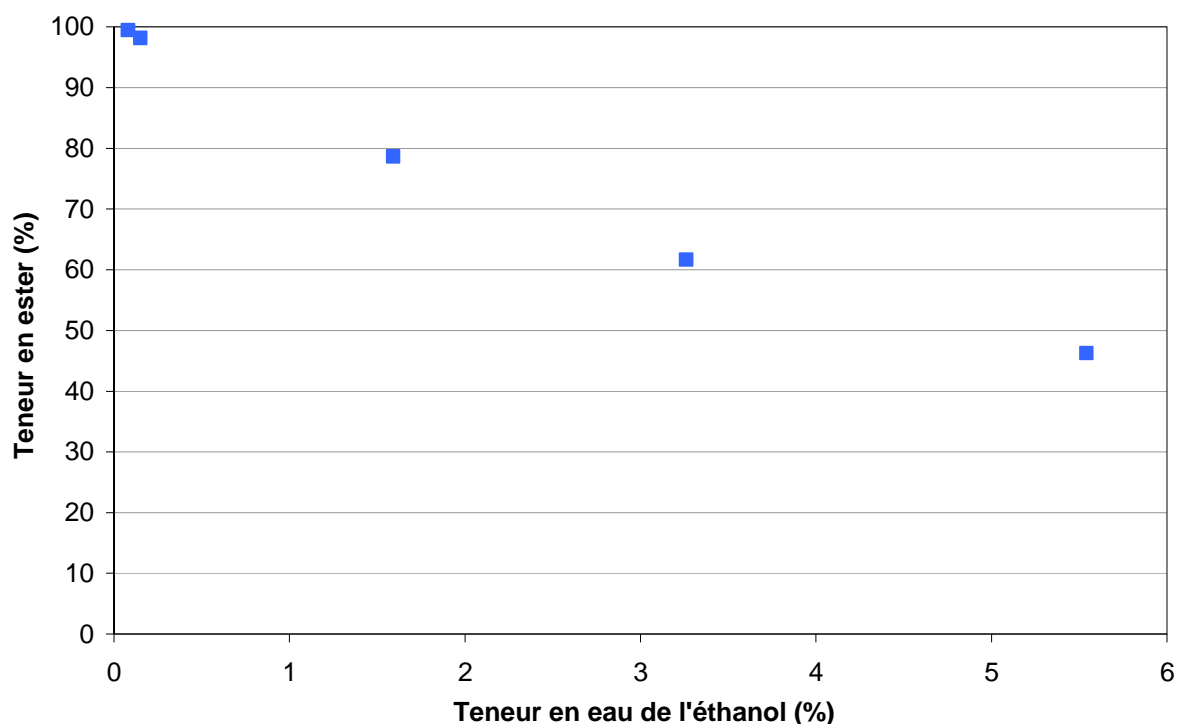
### II.1.5 Effet de la teneur en eau du milieu

Pour ces essais, différentes solutions d'éthanol ont été préparées avec des teneurs en eau différentes. Leur teneur exacte en eau ont été déterminées par la méthode de Karl-Fischer et elles varient entre 0,08% et 5,54% (Tableau 2-3).

Pour cette série d'expériences, les conditions opératoires sont quasiment identiques à celles utilisées précédemment. Seule la quantité d'eau présente dans le réacteur (via sa teneur dans l'éthanol) varie. Les autres paramètres ont alors été fixés à :

- une pression atmosphérique
- une température de 70°C
- une masse d'huile de tournesol initiale de 600 g
- un rapport molaire éthanol/huile de 6
- une quantité de catalyseur EtONa de 1% par rapport à la masse d'huile
- une agitation mécanique de 750 tr.min<sup>-1</sup>
- une durée de réaction de 1 h

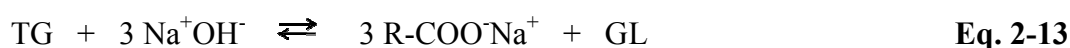
D'après les résultats issus de la Figure 2-4, la présence d'eau dans le milieu réactionnel au début de la réaction, même en quantité très faible, a un effet négatif sur le rendement de réaction conformément aux travaux décrits dans la littérature [142-146].



**Figure 2-4 :** Influence de la teneur en eau de l'éthanol sur la réaction de transestérification à 70°C (après 1 h de réaction)

En utilisant de l'éthanol contenant 5,54% d'eau, la teneur en ester éthylique du milieu réactionnel en fin de réaction est quasiment divisée par deux en comparaison avec la réaction mettant en œuvre l'éthanol contenant seulement 0,08% d'eau. Ceci peut s'expliquer tout d'abord par la mise en jeu de deux autres réactions secondaires en présence d'eau déjà présentées dans le paragraphe I.2.3. :

- la saponification des triglycérides ou des esters en milieu basique



- la salification des acides gras libres permettant la formation de savons, pouvant jouer le rôle d'agents tensioactifs dans le milieu réactionnel



Notons que la réaction d'hydrolyse des triglycérides n'a pas été envisagée car elle requiert des conditions sévères, notamment une température élevée (entre 210°C et 260°C) et elle est plutôt favorisée en catalyse acide (acide chlorhydrique) ou enzymatique (lipase) dans des conditions plus douces. Toutefois, ces deux réactions ne permettent pas d'expliquer la forte diminution du rendement de réaction et donc des teneurs en esters éthyliques. En effet, les quantités d'acides gras libres obtenues après l'acidification du milieu réactionnel (en fin de

réaction – Eq. 2-15) ne sont pas suffisantes pour interpréter la chute de la teneur en ester éthylique (Tableau 2-6).



Cette diminution de la production d'ester éthylique en présence d'une quantité croissante d'eau dans le milieu peut être justifiée par la diminution de la solubilité croisée des différents composés oléiques [147]. En effet, la présence d'eau implique une solubilité des réactifs moins élevée, ce qui ralentit fortement la réaction de transestérification : après 1 h de réaction avec l'éthanol à 5,54% d'eau, on obtient une teneur en ester éthylique de 46,29% tandis que les produits intermédiaires sont encore largement présents (voir Tableau 2-6). Cela signifie qu'une teneur en eau élevée limite l'efficacité de la transestérification, même dans des conditions favorables (ratio molaire éthanol/huile = 6, 1% mass. EtONa, T = 70°C).

**Tableau 2-6 :** Influence de l'eau sur la composition du milieu réactionnel en fin de réaction

Teneur en eau de l'éthanol	5,54%	3,26%	1,59%	0,16%	0,08%
% EE	46,3	61,7	78,7	98,2	99,5
% C <sub>18:1</sub> <sup>a</sup>	3,0	2,3	2,0	0,9	0,0
% MG	8,6	13,7	14,6	0,9	0,5
% DG	25,1	20,0	4,6	0,0	0,0
% TG	17,0	2,4	0,1	0,1	0,0

<sup>a</sup> C<sub>18:1</sub> = acide oléique

Dans la suite de ce travail, nous utiliserons donc de l'éthanol de qualité supérieure dont la teneur en eau est inférieure ou égale à 0,16%.

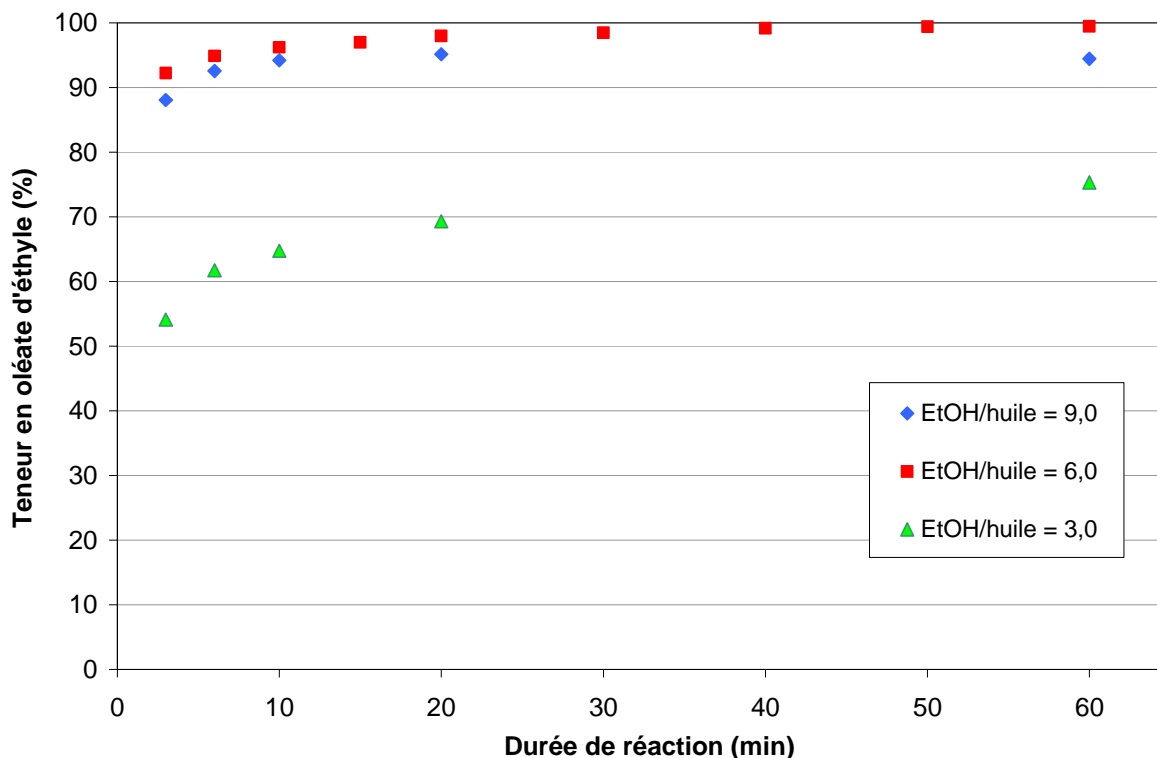
### II.1.6. Influence du rapport molaire éthanol/huile

Pour cette série d'expériences, nous avons fixé plusieurs paramètres de la réaction :

- une pression atmosphérique
- une température de 70°C
- une masse d'huile de tournesol initiale de 600 g
- une teneur en eau de l'éthanol de 0,08%
- une quantité de catalyseur EtONa de 1% par rapport à la masse d'huile

- une agitation mécanique de  $750 \text{ tr.min}^{-1}$

Nous avons donc fait varier le rapport molaire éthanol/huile : les trois rapports qui ont été étudiés sont 3,0, 6,0 et 9,0. Pour chacun des rapports molaires étudiés, des prélèvements de 1 mL ont été effectués tout au long de la réaction de transestérification. La [Figure 2-5](#) montre l'influence du rapport molaire éthanol/huile sur la teneur en ester éthylique en fonction de la durée de réaction de transestérification.



**Figure 2-5 :** Influence du rapport molaire éthanol/huile sur la teneur en ester éthylique lors de la réaction de transestérification à  $70^\circ\text{C}$  en batch

D'après les résultats de cette [Figure 2-5](#), on constate que les réactions sont très rapides dès le début quel que soit le rapport molaire utilisé : elles sont proches de l'équilibre après environ 20 minutes de réaction. L'utilisation d'un rapport molaire éthanol/huile élevé engendre des teneurs en ester éthylique élevées. Comme on peut le voir sur la [Figure 2-5](#), le rapport molaire optimal est de 6,0 puisque la teneur en oléate d'éthyle est maximale pour ce rapport (99,5% en fin de réaction). Notons que cette teneur en ester est légèrement supérieure à la teneur obtenue dans les mêmes conditions avec une teneur en eau de 0,16% (98,2% dans [Tableau 2-6](#)). Ce rapport molaire optimal est en accord avec des travaux antérieurs [33]. Bien que la stœchiométrie de la réaction de transestérification exige trois moles d'alcool pour une mole de triglycérides, des rapports molaires plus élevés sont habituellement employés pour

augmenter la solubilité des glycérides dans l'alcool, ce qui permet d'améliorer le contact entre les réactifs. Pour un rapport molaire de 3,0, la réaction atteint un équilibre de réaction avec des teneurs en esters éthyliques moins élevées que pour un rapport molaire de 6,0. En effet, les teneurs en TG, DG et MG sont moins importantes dans la phase éthanol [26], ce qui explique la faible conversion des triglycérides et ainsi les teneurs en ester faibles. Par contre, pour un rapport molaire de 9,0, la teneur en ester éthylique est légèrement inférieure à celle obtenue pour le rapport molaire de 6,0 pour un temps de réaction donné. Ceci peut être expliqué par l'effet de dilution mais également par l'augmentation de la proportion de glycérol dans la phase ester [25] (voir [Figure 1-9.b.](#)). En effet, la séparation du glycérol de la phase ester devient plus difficile quand la quantité d'éthanol augmente, ce qui peut conduire l'équilibre de réaction de transestérification à se déplacer vers la gauche [87]. Par conséquent, pour le rapport molaire de 9,0, la teneur en ester éthylique est abaissée au détriment de la formation de MG essentiellement, voire de DG et TG ([Tableau 2-7](#)).

**Tableau 2-7 :** Influence du rapport molaire éthanol/huile sur la composition du milieu réactionnel en fin de réaction

Rapport molaire éthanol/huile	Teneurs (%)				
	EE	AO	MG	DG	TG
3,0	75,3	0,0	9,5	12,4	2,8
6,0	99,5	0,0	0,5	0,0	0,5
9,0	94,4	0,0	5,3	0,3	0,0

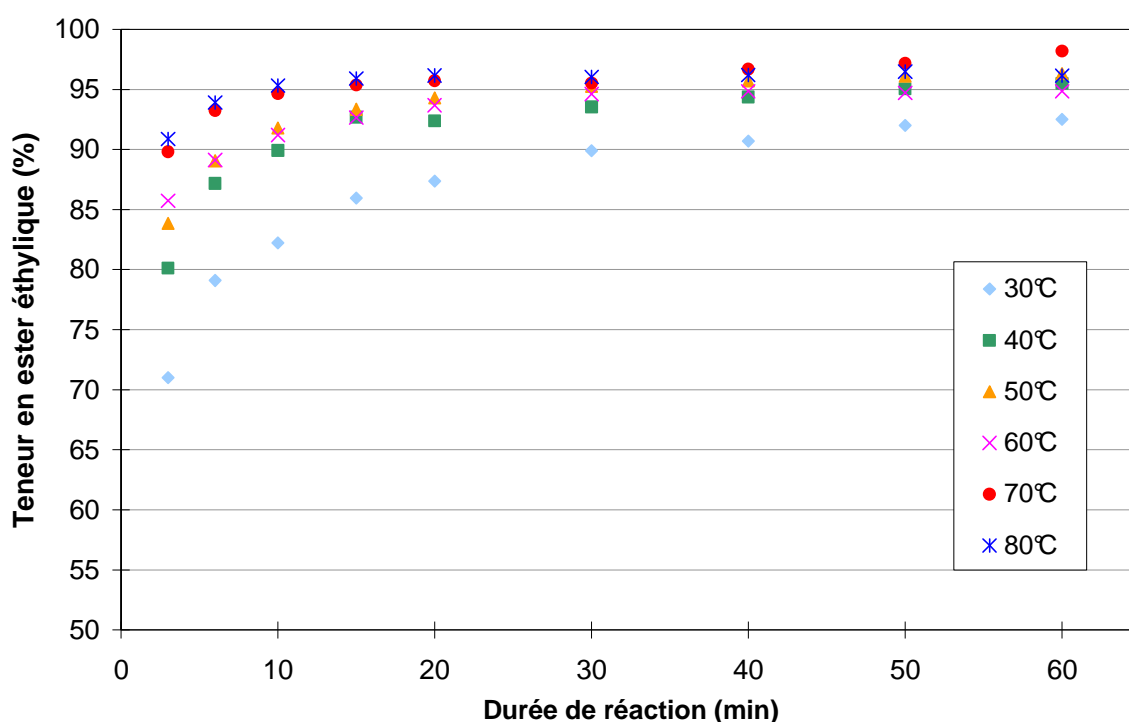
Le rapport molaire éthanol/huile de 6,0 sera donc retenu pour l'étude cinétique de la réaction d'éthanolise de l'huile de tournesol hautement oléique à différentes températures.

### II.1.7. Influence de la température

#### II.1.7.1. Impact sur la cinétique

L'évolution au cours du temps de la composition molaire du milieu réactionnel en espèces oléiques a été étudiée à différentes températures : 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C et 80°C en fixant le rapport molaire éthanol/huile à 6,0, une quantité de catalyseur EtONa de 1% par rapport à la masse d'huile initiale et une teneur en eau de l'éthanol de 0,16%. D'après la

Figure 2-6, on constate que toutes les réactions sont très rapides dès les trois premières minutes, atteignant des teneurs en ester éthylique supérieures à 70%. Toutefois, la teneur la plus élevée, obtenue après 3 min de réaction (~90%), a été atteinte pour une température supérieure ou égale à 70°C. Ainsi, les résultats de cette étude montrent qu'une élévation de température jusqu'à 70°C permet d'accélérer la production d'ester éthylique. Par contre, pour une température de réaction à 80°C, les teneurs sont quasiment identiques à celles obtenues à 70°C. Dans ce cas, la cinétique n'est plus accélérée car la quantité d'éthanol présente dans le milieu réactionnel liquide est légèrement plus faible en raison de son évaporation (température d'ébullition de 78,4°C).



**Figure 2-6 :** Influence de la température sur la teneur en ester éthylique au cours de la réaction de transestérification en batch

Par ailleurs, quelle que soit la température de réaction, les teneurs en ester éthylique au-delà de 30 min de réaction sont similaires (excepté pour 30°C où elle est moins élevée). Ces résultats sont en accord avec les études précédemment menées [32, 92] dans lesquelles la réaction peut être conduite à température ambiante et donner un très bon rendement à condition que de la durée de réaction soit suffisamment longue.

Le suivi de l'évolution de la composition du mélange réactionnel (en % molaire) au cours de la réaction de transestérification pour une température de 70°C est présenté sur la

Figure 2-7. On constate que les triglycérides sont consommés très rapidement au début de la réaction pour former des esters éthyliques. Dans le cas de la même réaction à 30°C ou 40°C, on observe, par contre, qu'après 30 min de réaction, la vitesse de conversion des triglycérides diminue fortement, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Ce ralentissement est dû à la diminution de la concentration en triglycérides dans le milieu réactionnel, mais aussi de la concentration en diglycérides et monoglycérides (produits intermédiaires). A la fin de la réaction, il reste des traces de diglycérides et quelques pourcentages de monoglycérides.

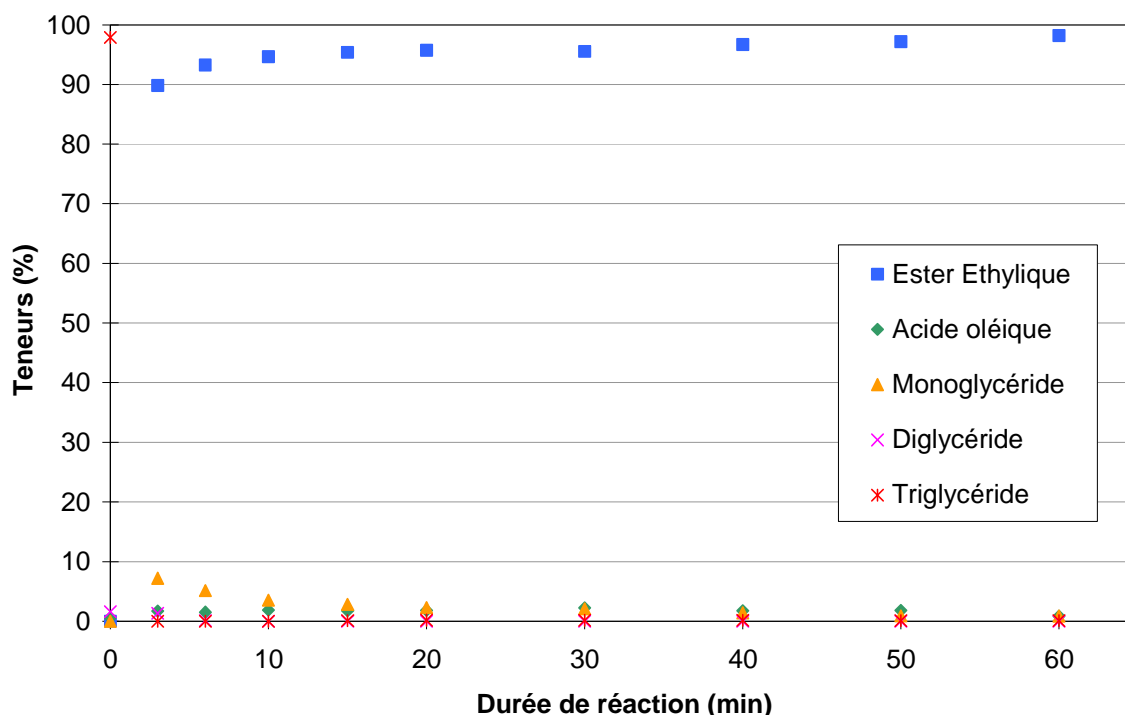


Figure 2-7 : Evolution de la composition du milieu réactionnel en composés oléiques lors de la réaction de transestérification de l'huile de tournesol avec l'éthanol à 70°C

### II.1.7.2. Calculs des paramètres cinétiques

En ce qui concerne le modèle cinétique pouvant décrire la réaction de transestérification d'une huile végétale avec l'éthanol, peu d'études sont disponibles à ce jour. En général, on considère que les trois réactions réversibles sont du second ordre, hypothèse assez satisfaisante qui retranscrit la réalité du mécanisme [32-34] (Figure 1-11). L'équation générale de la réaction de transestérification a été donnée dans le chapitre I (Figure 1-2). L'éthanololyse des triglycérides peut être considérée comme une réaction irréversible d'un

pseudo second ordre au début de la réaction à cause de l'excès d'éthanol (deux fois la quantité stœchiométrique), puis comme une réaction d'ordre un ou même d'ordre zéro [36]. Ainsi, deux modèles basés sur la cinétique de transestérification des triglycérides ont été développés pour vérifier cette hypothèse. La vitesse de la réaction du second ordre de la réaction peut s'écrire sous la forme suivante :

$$-r_{TG} = -\frac{d[TG]}{dt} = k_2 [TG]^2 \quad \text{Eq. 2-16}$$

avec  $k_2$  la constante cinétique de la réaction considérée comme irréversible du pseudo second ordre.

En intégrant cette équation, cela donne :

$$k_2 t = \frac{1}{[TG]} - \frac{1}{[TG]_0} \quad \text{Eq. 2-17}$$

avec  $[TG]_0$  la concentration initiale en triglycérides.

L'équation peut aussi s'écrire sous une autre forme, en utilisant la relation donnant la concentration de triglycérides en fonction de leur taux de conversion  $\chi_{TG}$  :

$$[TG] = [TG]_0 (1 - \chi_{TG}) \quad \text{Eq. 2-18}$$

$$[TG]_0 \frac{d\chi_{TG}}{dt} = k_2 [TG]_0^2 (1 - \chi_{TG})^2 \quad \text{Eq. 2-19}$$

Ainsi, en intégrant l'équation, on obtient :

$$\frac{\chi_{TG}}{1 - \chi_{TG}} = [TG]_0 k_2 t \quad \text{Eq. 2-20}$$

Cependant, les équations sont différentes si la réaction est supposée d'ordre 1. Dans ce cas, les relations obtenues sont les suivantes :

$$-r_{TG} = -\frac{d[TG]}{dt} = k_1 [TG] \quad \text{Eq. 2-21}$$

$$\ln[TG] - \ln[TG]_0 = -k_1 t \quad \text{Eq. 2-22}$$

$$-\ln(1 - \chi_{TG}) = k_1 t \quad \text{Eq. 2-23}$$

Afin de déterminer ces constantes cinétiques  $k_2$  et  $k_1$  de chacun des deux modèles, nous avons représenté les relations  $f(\chi_{TG})$  (Eq. 2-20 et Eq. 2-23) en fonction du temps. Ce sont deux droites dont les coefficients directeurs sont respectivement  $k_2 [TG]_0$  et  $k_1$ .

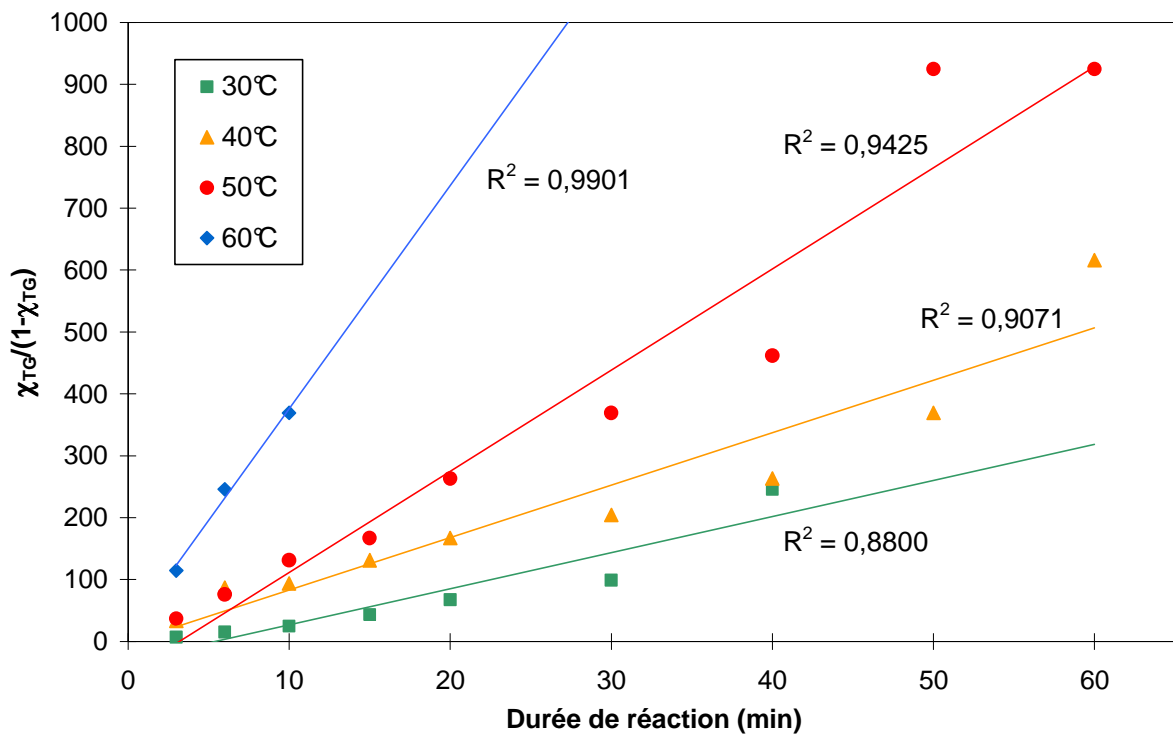


Figure 2-8 : Détermination de la constante cinétique pour un modèle du pseudo second ordre à différentes températures

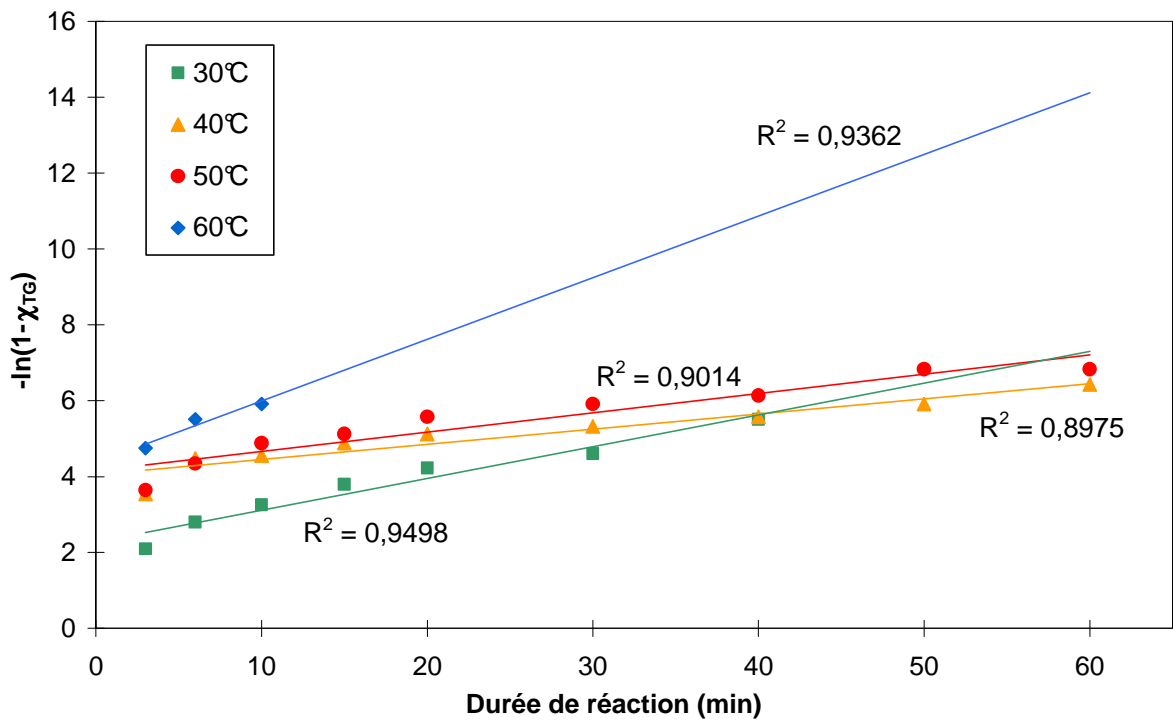


Figure 2-9 : Détermination de la constante cinétique pour un modèle du premier ordre à différentes températures

Les Figure 2-8 et Figure 2-9 montrent que le modèle du pseudo second ordre est sensiblement similaire au modèle du 1<sup>er</sup> ordre car les coefficients de corrélation varient entre 0,8800 et 0,9901 ( $R^2_{\text{moyen}} = 0,9299$ ) pour le modèle d'ordre 2 alors qu'ils varient entre 0,8975 et 0,9498 ( $R^2_{\text{moyen}} = 0,9212$ ) pour le modèle du premier ordre. En effet, cette moyenne des  $R^2$  est légèrement supérieure pour le modèle du pseudo-second ordre essentiellement en raison des expériences à 60°C conduisant à un coefficient de corrélation de 0,9901, plus élevé que celui obtenu pour le modèle d'ordre 1. Il est important de souligner que ces coefficients de corrélation à 60°C sont obtenus en cinétique initiale en ne tenant compte que de trois points pour lesquels les concentrations de TG ne sont pas nulles. Nous considérerons le modèle du pseudo-second ordre par la suite, pour déterminer l'énergie d'activation de la réaction et la comparer aux résultats de la littérature.

### II.1.7.3. Détermination de l'énergie d'activation de la réaction

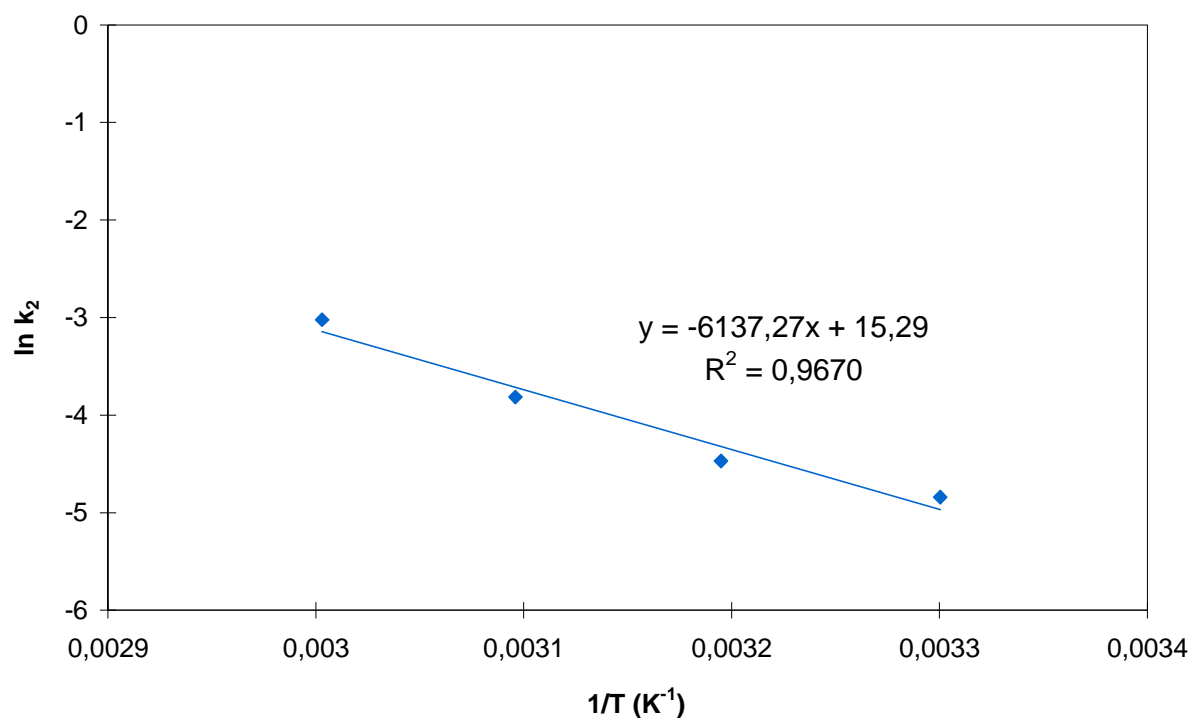
L'énergie d'activation de la réaction de transestérification peut être déterminée après avoir calculé toutes les constantes cinétiques à différentes températures. En effet, en utilisant la loi d'Arrhenius (Eq. 2-24), nous allons pouvoir calculer le facteur pré-exponentiel A ainsi que l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction :

$$k_2 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. 2-24}$$

avec R la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et T la température en K. Cette équation peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad \text{Eq. 2-25}$$

En traçant  $\ln k_2 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , on doit obtenir une droite dont la pente est  $-\frac{E_a}{R}$  et l'ordonnée à l'origine est  $\ln A$ .



**Figure 2-10 :** Détermination de l'énergie d'activation de la réaction

Comme on peut le voir sur la [Figure 2-10](#), la courbe obtenue est bien une droite avec un coefficient de corrélation proche de 1 ( $R^2 = 0,9670$ ). A l'aide de cette représentation, l'énergie d'activation peut donc être déterminée : elle est de  $51,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (et le facteur pré-exponentiel A vaut  $4,354 \cdot 10^6 \text{ mL}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Ce résultat est du même ordre de grandeur que celui obtenu dans des travaux similaires de transestérification de l'huile de tournesol avec de l'éthanol en présence d'hydroxyde de sodium [36] : Marjanović *et al.* indiquent que l'énergie d'activation de cette réaction est comprise entre  $3,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $43,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  en fonction des conditions opératoires utilisées (température, rapport molaire éthanol/huile, quantité de catalyseur NaOH).

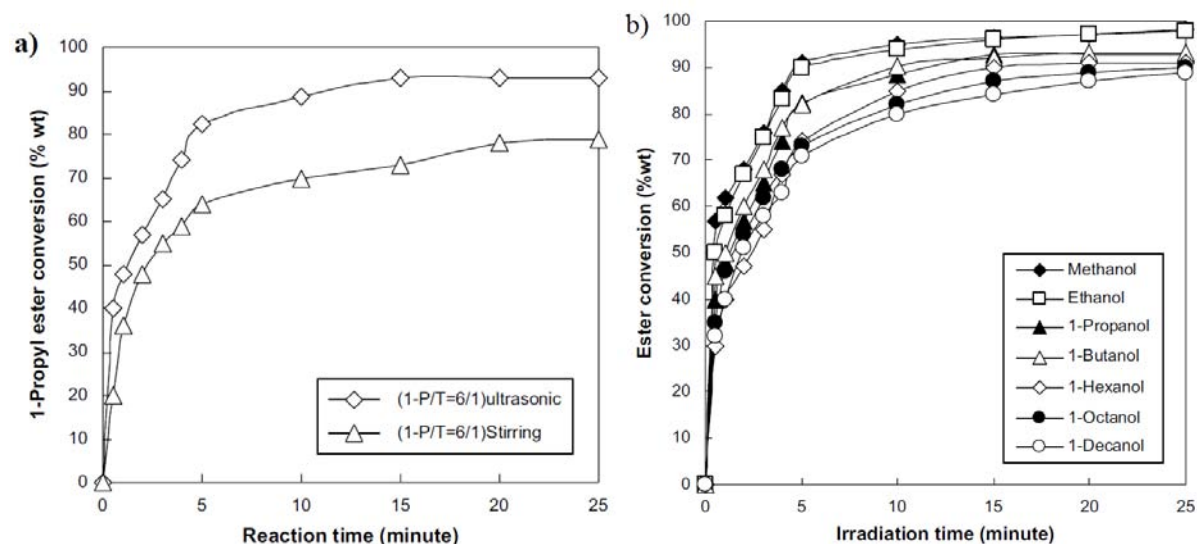
L'ensemble des résultats de cette étude facteur par facteur de l'influence des différents paramètres expérimentaux sur le rendement en ester éthylique a montré que les conditions favorables à la réaction de transestérification de l'huile de tournesol hautement oléique avec l'éthanol en réacteur batch sont : une quantité de catalyseur de 1% par rapport à la masse d'huile, une teneur en eau dans l'éthanol minimum ( $\leq 0,16\%$ ), un rapport molaire éthanol/huile de 6,0 et une température de  $70^\circ\text{C}$ .

## II.2. Activation de la réaction de transestérification par ultrasons

L'étude batch ne s'est pas restreinte à ces résultats puisque d'autres expériences ont été réalisées dans un autre batch d'un litre en présence d'ultrasons dont l'objectif est d'améliorer les échanges entre les deux phases en créant une dispersion plus importante. Cette étude a été menée en collaboration avec l'équipe « Réacteurs et Réactions Polyphasiques » du Laboratoire de Génie Chimique.

### II.2.1. Rappels bibliographiques

Plusieurs études de la littérature ont utilisé les ultrasons pour activer la réaction de transestérification d'huiles végétales d'origines différentes [148-151]. Il a été démontré que pour un procédé utilisant des ultrasons, un rendement en EMHV supérieur à 99% peut être obtenu dans un temps relativement court de l'ordre de 5 min [148], ce qui est largement plus rapide que dans les réacteurs batch conventionnels (en l'absence d'ultrasons) où de tels rendements ne sont atteints qu'après 1 h de réaction. Pour les EEHV, il est possible d'atteindre des taux de conversion en ester supérieurs à 98% dans des temps entre 15 et 40 fois plus courts que les procédés batch conventionnels suivant les conditions de réaction utilisées [149]. Par ailleurs, une étude de la transestérification de la trioléine par ultrasons a été menée avec divers alcools aliphatiques [151]. Hanh *et al.* montrent que le taux de conversion en ester propylique sous irradiation ultrasonore est plus important que celui obtenu sans ultrasons en utilisant une agitation classique (Figure 2-11.a.) [151]. La Figure 2-11.b. permet, quant à elle, de comparer les réactions de transestérification de la trioléine avec différents alcools primaires et linéaires sous ultrasons. Le taux de conversion en ester augmente rapidement pour tous les alcools et atteint un maximum après environ 15-20 min. Les taux de conversion les plus élevés sont obtenus avec le méthanol et l'éthanol. L'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée de l'alcool se traduit par une diminution de sa réactivité avec les triglycérides. Ce résultat semble logique puisque lorsque la chaîne carbonée de l'alcool s'allonge, l'encombrement stérique devient plus important, ce qui rend son accès difficile au niveau de la structure du triglycéride. En outre, la viscosité d'un alcool augmentant avec la longueur de la chaîne, la diffusion est moindre pour les alcools à chaîne longue, ce qui peut également expliquer les résultats observés.



**Figure 2-11 : a.** Effet de la présence d'ultrasons (40 kHz) sur la transestérification de la trioléine avec du propan-1-ol ;  
**b.** Effet de la longueur de la chaîne de l'alcool sur la transestérification de la trioléine sous ultrasons (40 kHz) (rapport molaire alcool/huile = 6/1 ; 1% mass. de KOH)[151]

Dans le cadre de ces travaux, afin de vérifier que les ultrasons sont bien favorables aux échanges de matière, plusieurs études cinétiques ont été réalisées pour des puissances d'ultrasons différentes. Il est important de noter que la puissance ultrasonore est réglée en faisant varier l'amplitude de vibration de l'embout de la sonotrode. Cette puissance est donnée directement par l'appareil et calculée par la relation ci-dessous :

$$P_{US} = \frac{1}{2} A_s^2 (2\pi f)^2 \rho c S \quad \text{Eq. 2-26}$$

avec  $P_{US}$ , la puissance ultrasonore (en W),

$A_s$ , l'amplitude de vibration de l'embout de la sonotrode (en m),

$f$ , la fréquence de l'onde (en Hz) (20 kHz pour les expériences suivantes),

$\rho$ , la masse volumique du milieu traversé par l'onde ultrasonore (en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),

$c$ , la vitesse de propagation de l'onde dans le milieu traversé (en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ),

$S$ , l'aire de l'embout de la sonotrode (en  $\text{m}^2$ ).

## II.2.2. Matériel et méthodes

### II.2.2.1. Paramètres réactionnels

La réaction de transestérification de l'huile de tournesol hautement oléique avec l'éthanol a été menée à pression atmosphérique en réacteur batch de 1L muni d'un générateur

d'ultrasons représenté sur la Figure 2-12. Les conditions opératoires utilisées pour cette étude sont les suivantes :

- une masse initiale d'huile de 600 g
- une quantité de catalyseur EtONa de 1% massique par rapport à la masse d'huile
- un rapport molaire éthanol/huile constant de 6,0
- une pression atmosphérique
- et une durée de réaction de 1 h.

Les paramètres que nous avons fait varier sont la puissance ultrasonore (14 W, 80 W et 160 W), la vitesse d'agitation mécanique (150 tr.min<sup>-1</sup>, 250 tr.min<sup>-1</sup>, 350 tr.min<sup>-1</sup>, 450 tr.min<sup>-1</sup>, 700 tr.min<sup>-1</sup>) et la température (50°C et 70°C) (Tableau 2-8).

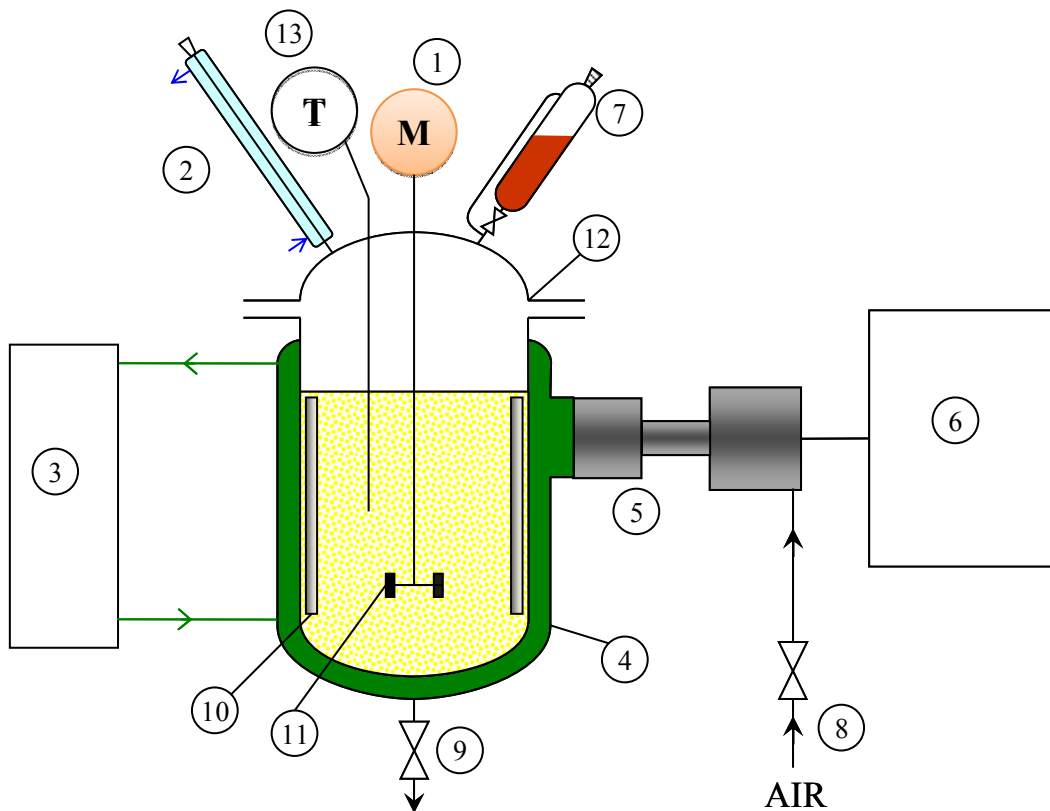
**Tableau 2-8 :** Conditions expérimentales des réactions menées en batch avec ultrasons

Batch avec US	Température (°C)	Vitesse d'agitation (tr.min <sup>-1</sup> )	Puissance ultrasonore (W)
1	70	150	0 <sup>a</sup>
2	70	250	0 <sup>a</sup>
3	70	350	0 <sup>a</sup>
4	70	450	0 <sup>a</sup>
5	70	700	0 <sup>a</sup>
6	70	150	160
7	70	350	160
8	70	700	160
9	70	700	14
10	70	700	80
11	50	150	14
12	50	350	80
13	50	700	160

<sup>a</sup> conditions sans ultrasons

#### II.2.2.2. Montage expérimental

Le montage expérimental est le même que celui d'un réacteur batch classique mais équipé d'une sonotrode qui permet de transmettre directement des ultrasons à l'intérieur du réacteur (partie métallique sur la droite du réacteur).



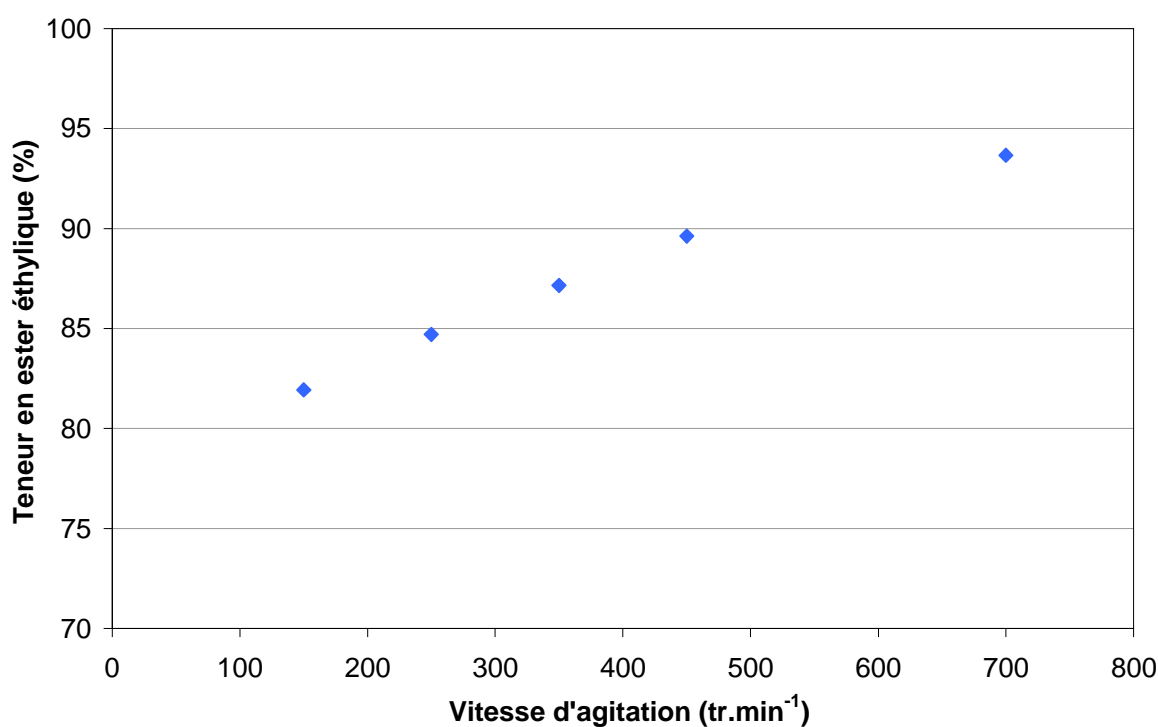
- |  |  |
|--|--|
| 1 : Moteur de l'agitation mécanique      | 8 : Air de refroidissement du transducteur |
| 2 : Réfrigérant                          | 9 : Vanne de soutirage                     |
| 3 : Bain thermostaté                     | 10 : Contre-pâles                          |
| 4 : Réacteur de 1L avec double enveloppe | 11 : Turbine de Rushton                    |
| 5 : Sonotrode                            | 12 : Couvercle                             |
| 6 : Générateur piézoélectrique           | 13 : Thermomètre                           |
| 7 : Ampoule de coulée                    |  |

Figure 2-12 : Photo et schéma du dispositif expérimental avec générateur d'ultrasons

### II.2.3. Etude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la réaction de transestérification en présence d'ultrasons

#### II.2.3.1. Influence de la vitesse d'agitation sur une réaction témoin (en l'absence d'ultrasons)

Nous avons tout d'abord étudié l'influence de la vitesse d'agitation sur la réaction de transestérification de l'huile de tournesol hautement oléique avec de l'éthanol en l'absence d'ultrasons (essais batchs 1 à 5 du [Tableau 2-8](#)) afin de mettre en évidence la contribution des ultrasons sur l'avancement de la réaction.



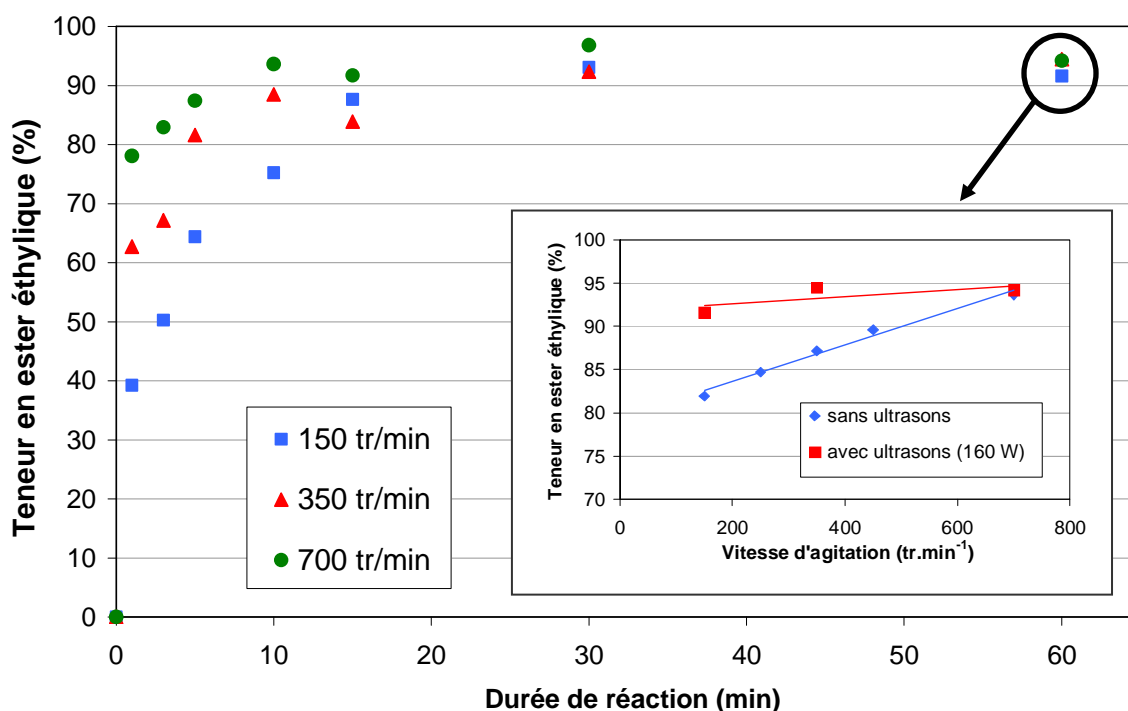
**Figure 2-13 :** Effet de la vitesse d'agitation sur la transestérification de l'huile de tournesol avec de l'éthanol ( $T = 70^{\circ}\text{C}$ , condition silencieuse :  $P_{US} = 0 \text{ W}$ ,  $t_{\text{réaction}} = 60 \text{ min}$ )

Chaque point de la figure est obtenu après l'analyse de la composition du milieu réactionnel en oléate d'éthyle après 1 h de réaction à  $70^{\circ}\text{C}$  dans des conditions variables de vitesse d'agitation (moyenne de deux expériences). Cette analyse est effectuée après neutralisation du catalyseur basique avec de l'acide chlorhydrique pour chaque expérience. Notons que notre appareillage n'a pas permis de travailler à une vitesse d'agitation supérieure à  $700 \text{ tr.min}^{-1}$ . La [Figure 2-13](#) montre l'évolution croissante de la teneur en ester éthylique

lorsque la vitesse d'agitation augmente. Dans la mesure où le milieu réactionnel est biphasique, l'action de l'agitation est attendue : elle accélère le transfert de matière. En effet, la surface d'échange entre les deux phases augmente avec l'agitation. L'emploi d'ultrasons favoriserait-il ces échanges de matière ? C'est ce que nous allons étudier dans les paragraphes suivants.

### II.2.3.2. Influence de la vitesse d'agitation en présence d'ultrasons

Nous avons effectué la même étude que précédemment mais cette fois-ci en présence d'ultrasons en fixant la puissance ultrasonore à 160 W (essais batch 6 à 8 du [Tableau 2-8](#)). La température de réaction reste fixée à 70°C et les vitesses d'agitation appliquées varient de 150 tr.min<sup>-1</sup> à 700 tr.min<sup>-1</sup>. Pour chaque essai, 1 mL de mélange réactionnel a été prélevé (via la vanne de soutirage du réacteur) que l'on a immédiatement neutralisé à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 3,7% pour stopper la réaction à un temps t connu, avant de l'analyser par chromatographie en phase gazeuse.



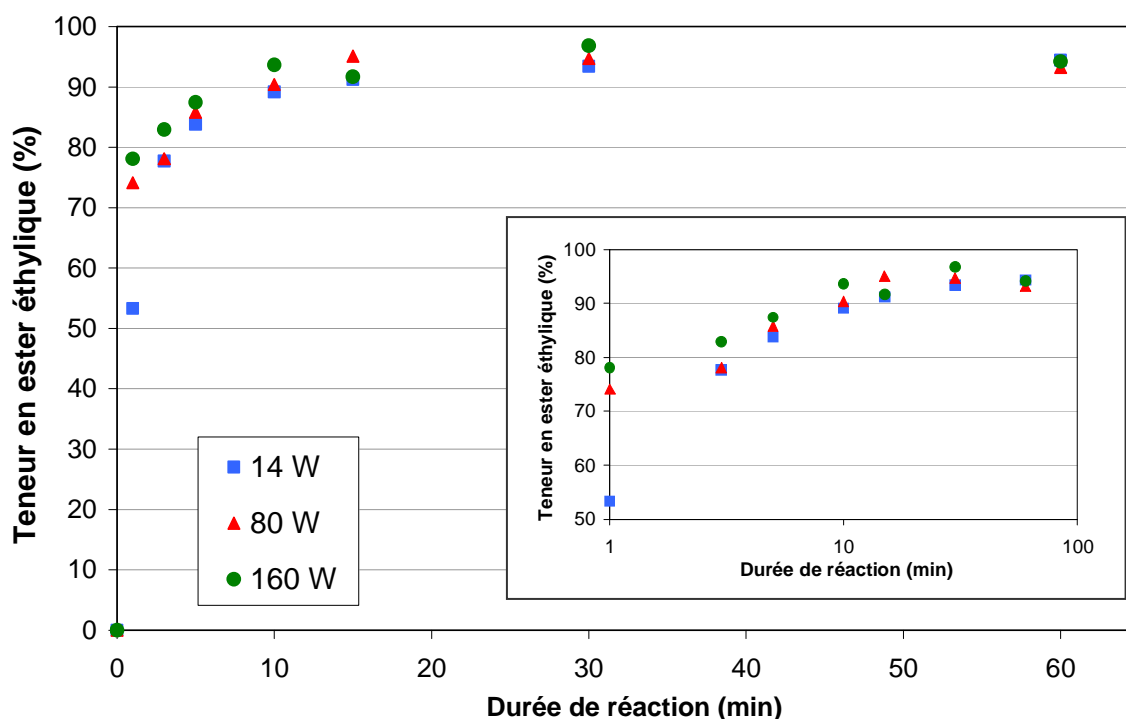
**Figure 2-14 :** Effet de la vitesse d'agitation mécanique sur la cinétique de la réaction de transestérification avec l'éthanol avec  $P_{US} = 160 \text{ W}$  et  $T = 70^\circ\text{C}$  (le graphe annexé reprend les données de la [Figure 2-13](#) et les compare aux données à 1 h de réaction)

D'après la [Figure 2-14](#), on constate que, pour toutes les vitesses d'agitation, le rendement de la réaction augmente rapidement dans les premières minutes puis tend vers un

palier après 30 minutes. L'effet de l'agitation est très clair au cours des 10 premières minutes de réaction : la teneur en ester éthylique augmente avec la vitesse d'agitation pour une même durée de réaction. On confirme donc que l'agitation a une influence sur la cinétique de la réaction mais pas sur le rendement final. Par ailleurs, le graphe annexé de la [Figure 2-14](#) montre que la présence d'ultrasons engendrent des teneurs en ester éthylique plus élevées pour des vitesses d'agitations faibles ( $150 \text{ tr.min}^{-1}$  et  $350 \text{ tr.min}^{-1}$ ) à un temps de réaction donné (1 h). Par contre, à partir d'une certaine vitesse d'agitation (ici  $700 \text{ tr.min}^{-1}$ ), la présence d'ultrasons n'a pas d'effet sur la teneur en ester éthylique en fin de réaction puisque les deux compositions du milieu réactionnel sont comparables (environ 94,5% en ester éthylique).

### II.2.3.3. Effet de la puissance ultrasonore

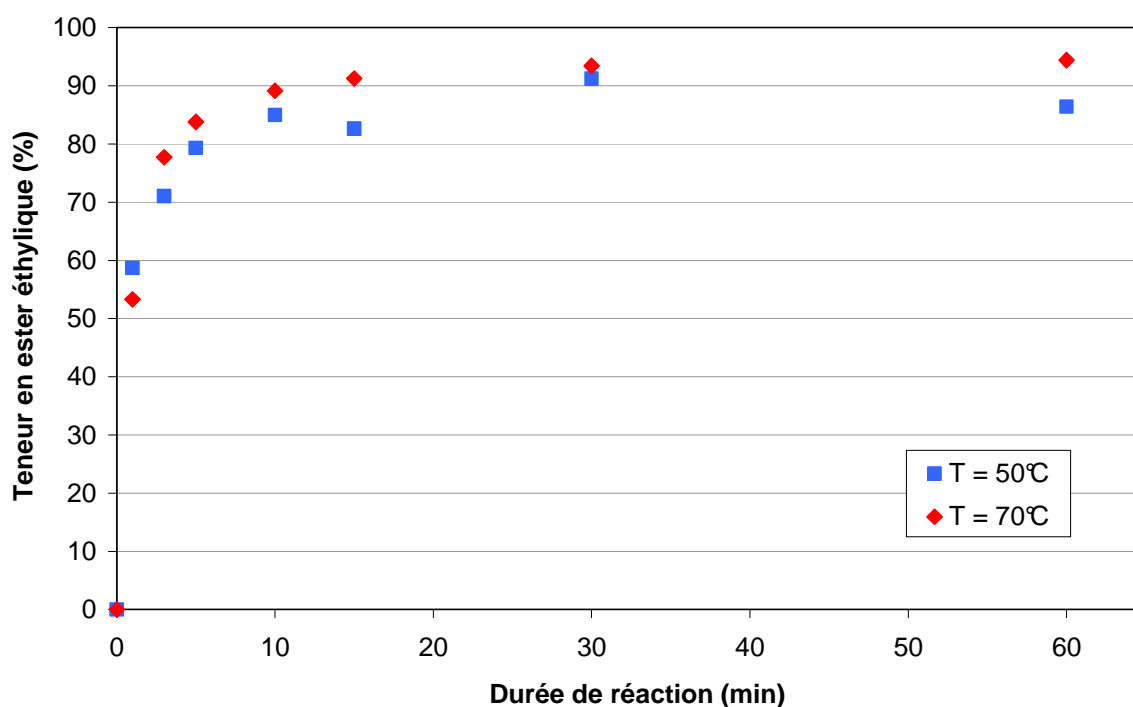
a) L'effet de la puissance ultrasonore sur le rendement de la réaction a tout d'abord été étudié avec une vitesse d'agitation favorable fixée à  $700 \text{ tr.min}^{-1}$  et une température de  $70^\circ\text{C}$  (essais batch 8 à 10 du [Tableau 2-8](#)). Deux prélèvements du milieu réactionnel ont été réalisés pour différentes durées de réaction.



**Figure 2-15 :** Effet de la puissance ultrasonore sur la cinétique de transestérification de l'huile de tournesol avec l'éthanol à  $T = 70^\circ\text{C}$  et avec  $V_{\text{agitation}} = 700 \text{ tr.min}^{-1}$  (le graphe annexé est en échelle logarithmique pour les abscisses)

La Figure 2-15 montre clairement que pendant les premières minutes de réaction, la teneur en ester éthylique augmente avec la puissance ultrasonore. Cela peut s'expliquer par une dispersion de l'éthanol dans l'huile (ou de l'huile dans l'éthanol) plus élevée pour les puissances ultrasonores élevées. Au-delà de 30 min de réaction, les teneurs semblent légèrement décroître. Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène. Premièrement, malgré une agitation élevée du milieu réactionnel hétérogène, les deux prélèvements pourraient ne pas être effectués de manière reproductible en raison de l'hétérogénéité du milieu. En ce qui concerne la deuxième hypothèse, les ultrasons pourraient modifier les mécanismes de réaction en favorisant des réactions radicalaires secondaires ou consécutives à la transestérification. Conformément à ce qui a été montré dans la littérature [152-154], la sonication pourrait provoquer des réactions radicalaires mais cela n'a pas pu être vérifié avec les analyses réalisées. En effet, aucun pic supplémentaire n'a pu être constaté sur les chromatogrammes obtenus.

b) La même étude a été réalisée à une température moins élevée de 50°C (essais batch 11 à 13 du Tableau 2-8). Nous ne présenterons ici que les cinétiques pour la puissance de 14 W pour bien montrer l'effet de la température et non celui de l'agitation liée à la présence d'ultrasons, les résultats étant similaires à 80 W et 160 W mais moins marqués.



**Figure 2-16 :** Effet de la température de réaction sur la cinétique de la transestérification de l'huile de tournesol avec de l'éthanol avec  $V_{agitation} = 700 \text{ tr.min}^{-1}$  et  $P_{US} = 14W$

D'après la [Figure 2-16](#), la température apparaît être un facteur cinétique non négligeable : les teneurs en ester éthylique augmentent légèrement avec la température pour une même durée de réaction. Nous constatons également que la réaction est très rapide puisque les teneurs en ester éthylique maximales sont quasiment atteintes au bout de 15 minutes de réaction.

Par conséquent, nous avons montré que la présence d'ultrasons (quelle que soit la puissance mise en œuvre) ne permet pas d'améliorer significativement les taux de conversion des triglycérides en esters éthyliques et donc les rendements. La température optimale de 70°C pour cette réaction en présence d'ultrasons est la même que celle déterminée en l'absence d'ultrasons. Bien que les ultrasons permettent d'accélérer la cinétique, une agitation mécanique vigoureuse est suffisante pour obtenir des rendements en esters éthyliques élevés. La dépense énergétique engendrée par les ultrasons n'est donc pas nécessaire dans le procédé de transestérification de l'huile de tournesol avec l'éthanol.

Dans ces deux premières parties de l'étude en réacteur batch (avec et sans ultrasons), les rendements et taux de conversion obtenus ont pu être calculés à l'aide des analyses hors-ligne en CPG-DIF. Afin de réduire la durée, le coût et l'impact environnemental de ce type d'analyse, nous nous sommes proposé de développer une nouvelle technique d'analyse en ligne par spectroscopie proche infrarouge en nous appuyant sur la méthode de référence mise au point en CPG-DIF.

### **II.3. Analyse en ligne de la réaction de transestérification par spectroscopie proche infrarouge**

Pour toutes les expériences que nous avons menées en batch, nous avons utilisé comme méthode d'analyse la CPG-DIF, qui est une méthode fiable mais qui présente des inconvénients tels que l'utilisation de solvants ou réactifs pour la préparation d'échantillons, sa durée de mise en œuvre (~1 h/échantillon) et son coût. De nos jours, peu de techniques sont mises en œuvre pour analyser en ligne des réactions de transestérification sans prélèvement d'échantillons dans l'unité de production : elles sont, par exemple, basées sur la spectroscopie de masse par ionisation assistée par ultrasons [155] ou la spectroscopie moyen infrarouge

[156]. Pour l'étude de notre réaction de transestérification d'huile de tournesol hautement oléique avec l'éthanol, nous avons choisi de développer une méthode d'analyse en ligne par spectroscopie proche infrarouge (NIR de l'anglais « *Near InfraRed* ») couplée à l'analyse multivariable car elle est reconnue pour être une technique analytique bien établie, rapide, fiable, peu coûteuse, non destructive et qui n'exige pas de prétraitement complexe des échantillons [157, 158]. Par ailleurs, ce type de méthode analytique a été déjà utilisée pour déterminer hors ligne la qualité du biodiesel obtenu à partir de la transestérification d'huile de soja avec du méthanol [159] ou pour prédire les teneurs en méthanol et en eau dans du biodiesel [160, 161]. Dans ces différents travaux de la littérature, des modèles ont été développés pour prédire les teneurs en ester méthylique dans du biodiesel avec des erreurs de prédiction comparables à celles de la méthode de référence.

### II.3.1. Généralités sur la spectroscopie proche infrarouge

La spectroscopie proche infrarouge est une spectroscopie d'absorption dont le principe repose sur l'absorption du rayonnement NIR par la matière organique. La méthode s'intéresse au nombre de liaisons chimiques spécifiques du constituant : O-H, N-H, C-H, etc... Les liaisons chimiques se comportent comme des oscillateurs qui vibrent en permanence à des fréquences différentes en fonction de leur nature. Une liaison chimique particulière peut absorber une radiation NIR dont la fréquence est égale à sa fréquence de vibration et ainsi passer d'un état fondamental à un état excité. De même, l'énergie des radiations dont les fréquences sont des multiples de la fréquence fondamentale peut être absorbée. On parle alors d'harmoniques. Dans la zone du proche infrarouge de 830 nm à 2500 nm, soit de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $12000\text{ cm}^{-1}$  (Figure 2-17), les absorptions ne sont pas dues aux vibrations fondamentales des molécules, mais aux vibrations harmoniques et aux vibrations de combinaisons.

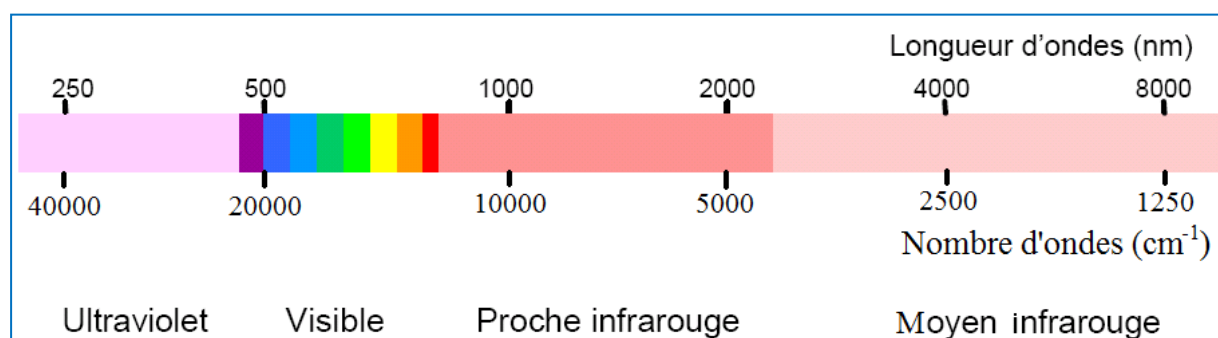


Figure 2-17 : Les différentes zones du spectre lumineux

Cette technique d'analyse possède de nombreux avantages : elle est non destructive puisque l'échantillon n'est pas du tout dégradé lors de l'analyse. Elle peut être qualitative mais aussi quantitative. De plus, cette méthode est d'une part, rapide à mettre en œuvre (l'acquisition d'un spectre varie de quelques secondes à quelques minutes suivant le nombre de balayages effectués) et d'autre part, peu onéreuse (pas d'ajout de solvants) hormis l'investissement initial de l'appareil. Par contre, le spectre d'absorption recueilli est complexe car les larges bandes d'absorption des liaisons chimiques se chevauchent. L'interprétation du spectre est de ce fait difficile. C'est pourquoi des méthodes de chimiométrie sont appliquées afin de développer des méthodes d'étalonnage (ou modélisation) et de dosage efficaces.

Cette méthode d'analyse s'applique si des bandes spécifiques à chaque produit existent, ce qui limite fortement son utilisation. Des logiciels d'analyse quantitative basés sur les principes de l'analyse factorielle ont été développés pour cette technique analytique. Le dosage peut alors être envisagé sur des mélanges complexes, composés de plusieurs produits (ce qui est le cas lors de la transestérification). Lors de la réalisation d'un suivi de réaction par spectroscopie NIR, des spectres sont enregistrés. Ils représentent l'absorption lumineuse en fonction de la longueur d'onde. Les spectromètres NIR sont capables d'effectuer un très grand nombre de mesures en quelques secondes. On obtient ainsi de très nombreuses valeurs numériques par échantillon. Les données spectrales sont exploitées pour prédire la valeur d'une variable quantitative ou qualitative. C'est un traitement statistique informatique approprié qui va permettre de dégager efficacement des informations.

### II.3.2. La chimiométrie

Il existe plusieurs méthodes pour traiter statistiquement les données obtenues par spectroscopie NIR. Les notions de chimiométrie les plus souvent utilisées sont :

- L'analyse en composantes principales (ACP ou PCA de l'anglais « Principal Component Analysis ») a été développée initialement au début des années 1900 [162, 163] et a ensuite été améliorée, avec notamment les travaux les plus récents de 2002 [164]. Cette méthode descriptive consiste à remplacer une famille de variables par de nouvelles variables de variance maximale, non corrélées deux à deux et qui sont des combinaisons linéaires des variables d'origine. Ces nouvelles variables, appelées composantes principales (PC ou facteurs), définissent des plans factoriels qui servent de base à une représentation graphique plane des variables initiales. L'interprétation des résultats se restreint généralement aux deux

premiers plans factoriels, sous réserve que ceux-ci expliquent la majeure partie de la variance du nuage des variables initiales.

- La régression sur composantes principales (RCP ou PCR de l'anglais « Principal Component Regression ») : la RCP est une technique d'analyse statistique par régression qui utilise l'ACP pour évaluer les coefficients de régression. C'est une procédure capable de surmonter les problèmes qui surgissent quand les variables exploratoires sont quasiment colinéaires [165]. Dans une RCP, les composantes principales des variables indépendantes sélectionnées sont souvent celles qui représentent les variances les plus élevées. Toutefois, dans certains cas, les composantes principales ayant des variances plus faibles peuvent aussi être utilisées [166].

- La méthode de régression des moindres carrés partiels (PLS de l'anglais « Partial Least Squares ») [167] : cette méthode permet de relier une variable (PLS1) ou plusieurs (PLS2) variables quantitatives à expliquer (Y) (par exemple des concentrations) avec plusieurs variables prédictives ou explicatives (X) (par exemple les données spectrales), l'objectif étant d'interpréter les relations entre les variables Y et X. C'est une méthode de modélisation linéaire où l'information contenue dans les variables X originales est projetée sur un petit nombre de variables sous-jacentes appelées composantes PLS ou facteurs. Le choix de ces composantes est dicté non plus en fonction de la variance maximale (cas de la PCR) mais en fonction des covariances maximales spectres/concentrations (optimisation de la prédiction des concentrations) par une procédure itérative. L'interprétation de la relation entre les variables X et les variables Y est alors simplifiée, puisque cette relation est basée sur une suite de composantes PLS qui seront orthogonales entre elles par construction et les moins nombreuses possible.

### II.3.3. Matériels d'analyse NIR

Le matériel dont nous disposons est un spectromètre NIR (*Antaris MX Process Analyzer* de chez *Thermo Scientific*) (Figure 2-18) équipé de trois sondes (Figure 2-19) :

- une sonde *SabIR* (Figure 2-19.a.) fonctionnant par simple réflexion. Son extrémité biseautée engendre une utilisation peu appropriée au suivi de réactions dans des tubes cylindriques (cas des microréacteurs). Cette sonde est plutôt utilisée pour l'analyse de surface solide ou de poudre.

- une sonde fonctionnant par réflexion (Figure 2-19.b.) et munie d'une lentille optique permettant de focaliser le faisceau optique à une distance plus ou moins grande de la sonde.

- une sonde avec une fenêtre fonctionnant par transfectance ou encore transmission-réflexion (Figure 2-19.c.) : dans ce cas, une partie de la source lumineuse se réfléchit sur le liquide à analyser tandis qu'une autre partie est transmise dans le milieu avant de se réfléchir sur un miroir puis de traverser à nouveau le milieu. Le miroir est fixé à une vis afin de régler la longueur du trajet optique.

Le spectromètre est relié à ces sondes grâce à des fibres optiques et est piloté par un ordinateur muni de logiciels d'acquisition des spectres NIR (*Omniscan*) et de traitement des données (*Unscrambler*, *TQ Analyst*).

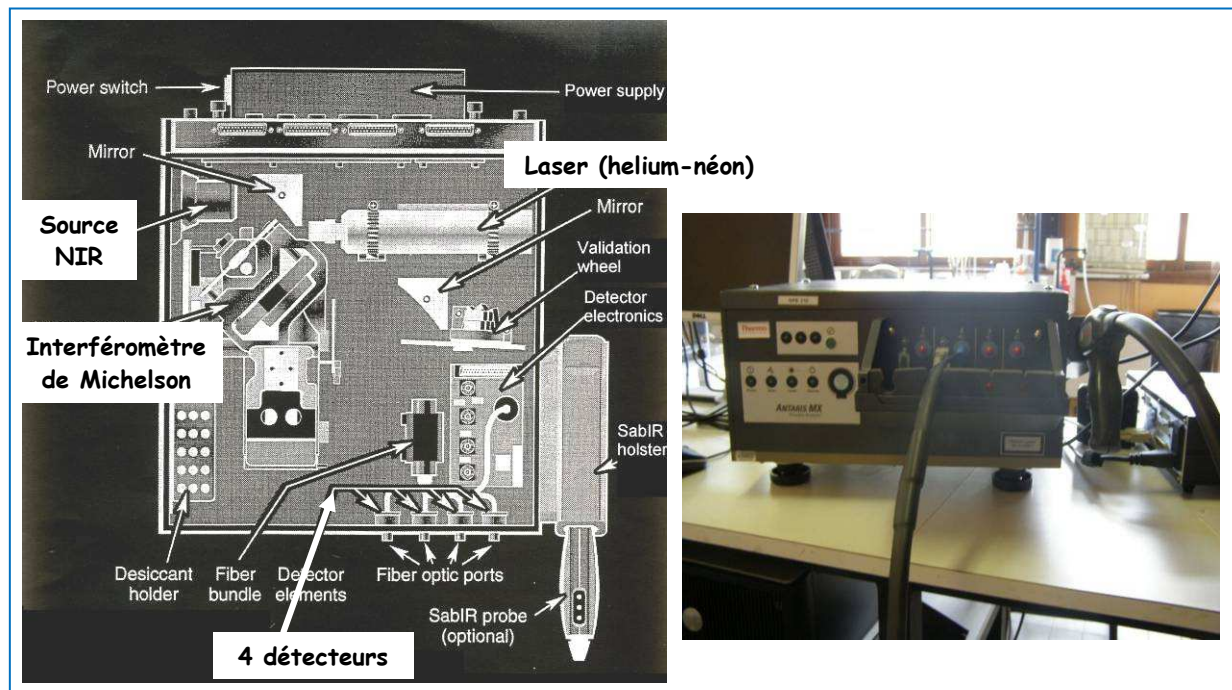
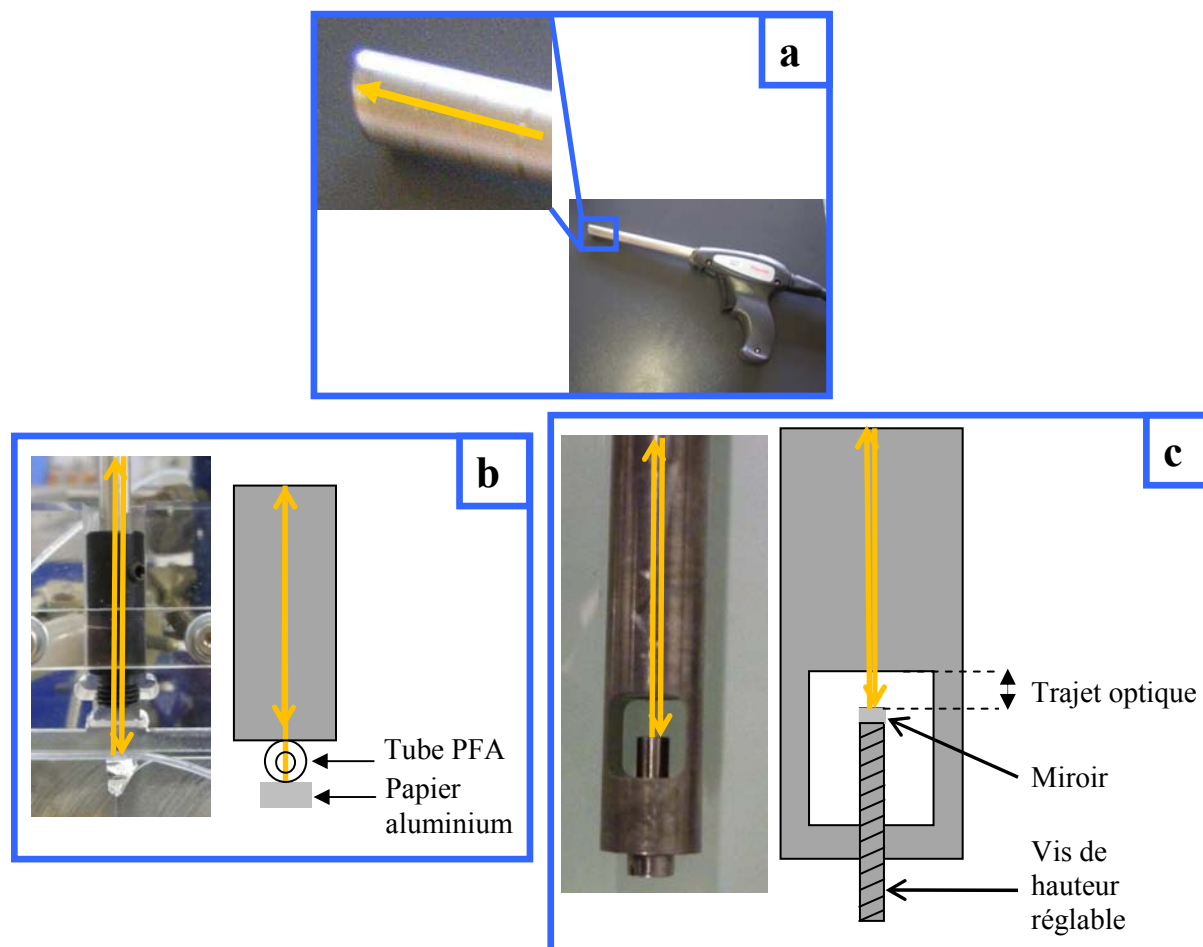


Figure 2-18 : Schéma et photo du spectromètre proche infrarouge



**Figure 2-19 :** Photos et schémas des trois sondes : a) sonde SabIR, b) sonde réflexion, c) sonde transfectance (→ : direction du faisceau lumineux)

Ainsi, nous avons réalisé plusieurs séries d'expériences en réacteurs batch et en microréacteurs pour développer des modèles de prédiction des teneurs en composés oléiques du milieu réactionnel à partir des données spectrales NIR. La méthode CPG-DIF précédemment décrite (paragraphe II.1.2.) servira de méthode de référence.

#### II.3.4. Expériences batch pour le traitement de données

De nombreux essais en réacteur batch ont été effectués pour obtenir suffisamment de données pour le traitement statistique. Les essais batchs ont tous été réalisés en l'absence d'ultrasons pour ne pas détériorer les sondes utilisées. Une analyse spectrale NIR du milieu réactionnel dans lequel plonge la sonde fonctionnant par transfectance et un prélèvement de l'échantillon pour l'analyse CPG-DIF ont été réalisés de manière simultanée. Le spectre NIR du milieu réactionnel a été enregistré en moyennant 32 scans (environ 1 s/scan) entre

10000  $\text{cm}^{-1}$  et 4000  $\text{cm}^{-1}$  grâce au logiciel d'acquisition *Omnice*. Le trajet optique est fixé à 3 mm et la résolution des spectres est de 2  $\text{cm}^{-1}$ . L'ensemble des conditions expérimentales mises en œuvre pour le développement de la méthode d'analyse en ligne NIR est présenté dans le [Tableau 2-9](#).

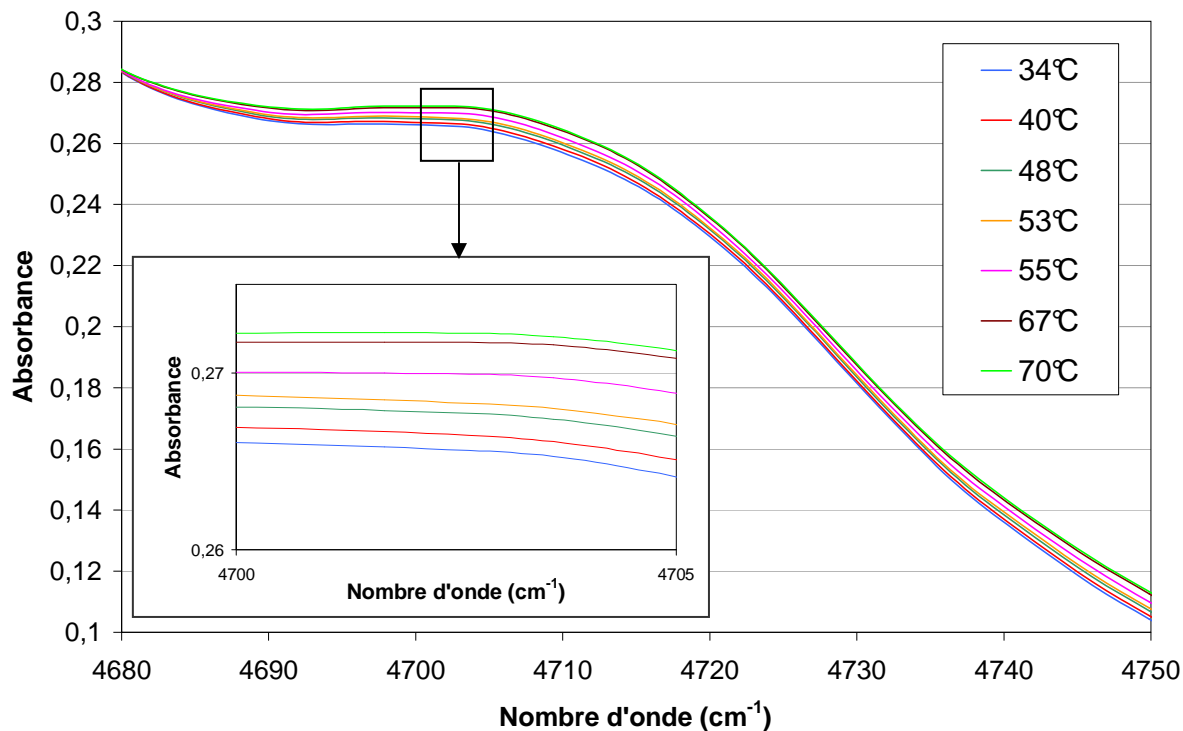
**Tableau 2-9 :** Conditions expérimentales et résultats de la CPG-DIF des expériences réalisées en batch

Batch <sup>a</sup>	Température (°C)	Rapport molaire Ethanol:huile	Teneur en eau de l'éthanol (mass.%)	Durée de réaction (min)	R <sub>EE</sub> (%)	R <sub>MG</sub> (%)	$\chi_{TG}$ (%)
1	30	6:1	0,16	60	87,0	8,3	100,0
2	40	6:1	0,16	60	95,5	0,4	99,8
3	50	6:1	0,16	60	96,3	0,4	99,9
4	60	6:1	0,16	60	94,8	2,3	100,0
5	70	6:1	0,16	60	98,2	0,9	99,9
6	80	6:1	0,16	60	96,1	2,0	100,0
7	70	6:1	5,54	60	46,3	8,6	95,1
8	70	6:1	3,26	60	61,7	13,7	99,1
9	70	6:1	1,59	60	80,7	14,6	100,0
10	70	6:1	0,08	3	93,2	6,8	100,0
10	70	6:1	0,08	6	94,9	5,1	100,0
10	70	6:1	0,08	10	96,0	4,0	100,0
10	70	6:1	0,08	15	97,2	2,8	100,0
10	70	6:1	0,08	20	98,0	2,0	100,0
10	70	6:1	0,08	30	98,7	1,3	100,0
10	70	6:1	0,08	40	99,0	1,0	100,0
10	70	6:1	0,08	50	99,2	0,8	100,0
10	70	6:1	0,08	60	99,3	0,7	100,0
11	70	6:1	0,08	60	99,6	0,4	100,0
12	70	6:1	0,08	60	99,5	0,5	100,0
13	70	9:1	0,08	60	94,1	5,5	100,0
14	70	9:1	0,08	60	93,9	5,6	100,0
15	70	9:1	0,08	60	95,3	4,7	100,0
16	70	3:1	0,08	60	75,3	9,5	98,4

<sup>a</sup> Toutes ces expériences ont été réalisées avec 1% d'EtONa par rapport à la masse d'huile

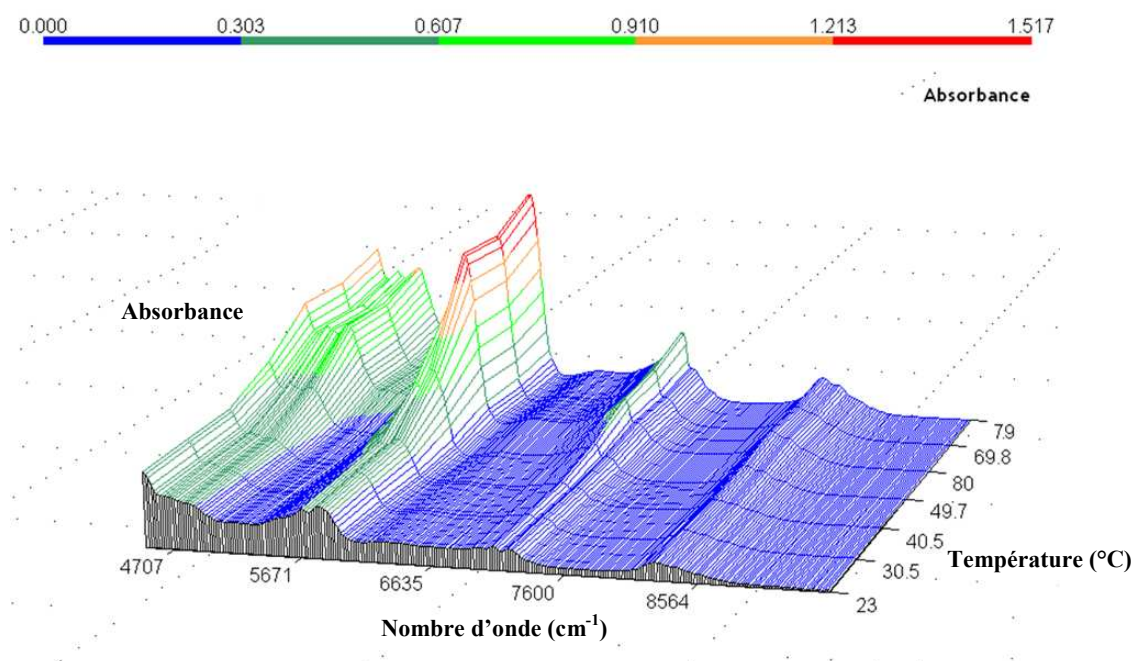
Dans nos conditions expérimentales, pratiquement aucune bande d'absorption n'apparaît entre 12000  $\text{cm}^{-1}$  et 9000  $\text{cm}^{-1}$ , tandis qu'en-dessous de 4500  $\text{cm}^{-1}$ , de fortes absorbances sont observées mais les signaux sont très bruités.

Nous avons mis en évidence l'influence de la température sur la mesure elle-même, c'est-à-dire sur les spectres obtenus par proche infrarouge de l'huile de tournesol hautement oléique seule (Figure 2-20), en la faisant varier de 34°C à 70°C.



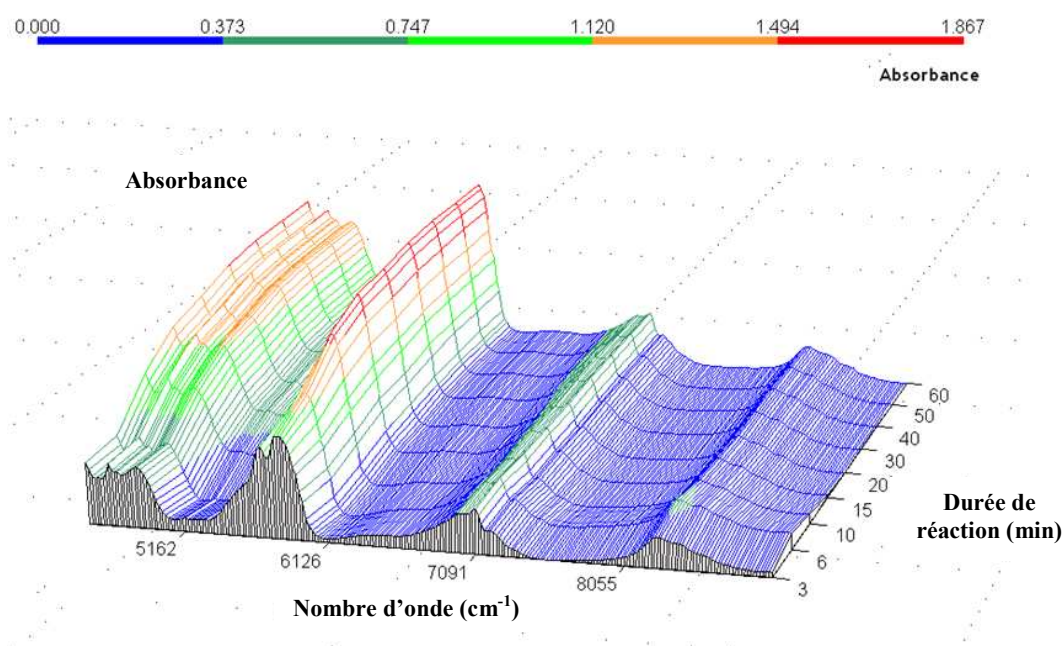
**Figure 2-20 :** Spectres NIR de l'huile de tournesol seule à différentes températures

En zoomant sur la zone spectrale entre 4750  $\text{cm}^{-1}$  et 4680  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 2-20), nous constatons que l'intensité de la bande augmente légèrement quand la température varie de 34°C à 70°C. Cet effet de la température peut aussi être observé sur un mélange huile/éthanol (en l'absence de catalyseur donc sans réaction), comme nous pouvons le constater sur la Figure 2-21 en 3 dimensions représentant les spectres NIR enregistrés à différentes températures entre 23°C et 79°C :



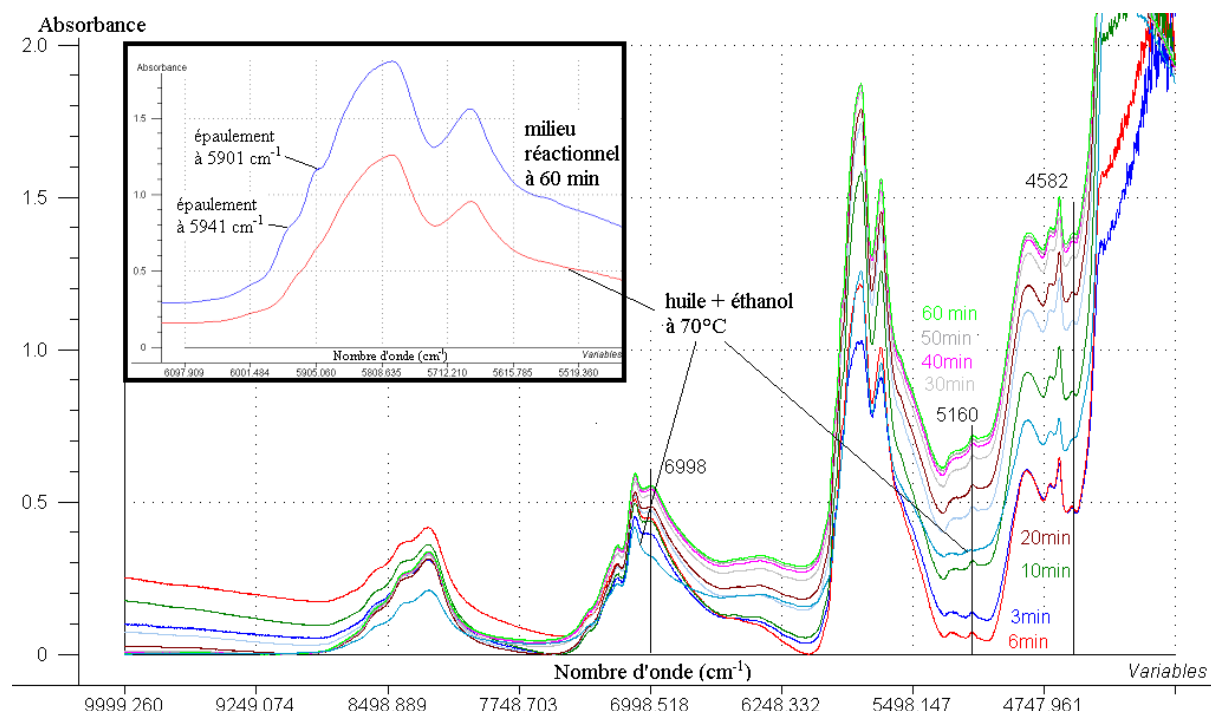
**Figure 2-21 :** Représentation 3D des spectres NIR d'un mélange EtOH/huile (rapport molaire de 6,0) à différentes températures

De même, en fixant la température (à 70°C par exemple pour les conditions du batch 10 présentées dans le [Tableau 2-9](#)), des évolutions de spectres peuvent être observées. Elles sont dues à la variation de la composition du milieu réactionnel de l'essai batch n°10 au cours du temps ([Figure 2-22](#)) :



**Figure 2-22 :** Représentation 3D des spectres NIR d'une réaction (conditions du batch 10) en fonction de la durée de réaction (entre 3 min et 60 min)

Le spectre du milieu réactionnel évolue donc significativement au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de transestérification de l'huile de tournesol hautement oléique avec l'éthanol. Ces spectres peuvent aussi être représentés en 2 dimensions en traçant l'absorbance en fonction du nombre d'onde, chaque spectre correspondant à des durées de réaction différentes (Figure 2-23) :



**Figure 2-23 :** Evolution du spectre NIR au cours de la réaction de transestérification à 70°C (conditions du batch 10)

Il a été clairement établi que le groupement fonctionnel hydroxyle ( $-OH$ ) de l'eau présente une bande à  $5200\text{ cm}^{-1}$ , tandis que le groupe  $-OH$  de l'éthanol est plutôt caractérisé par une bande large entre  $4885\text{ cm}^{-1}$  et  $4480\text{ cm}^{-1}$  [168, 169]. Par ailleurs, on observe des variations spectrales significatives entre les nombres d'onde  $6000\text{ cm}^{-1}$  et  $5200\text{ cm}^{-1}$  et entre  $5100\text{ cm}^{-1}$  et  $4500\text{ cm}^{-1}$  selon la durée de réaction. Les bandes caractéristiques des esters éthyliques sont localisées dans la première région entre  $6000\text{ cm}^{-1}$  et  $5200\text{ cm}^{-1}$ . La transformation des triglycérides en esters éthyliques peut être mise en évidence par l'évolution de l'intensité des pics à  $6998\text{ cm}^{-1}$ ,  $5160\text{ cm}^{-1}$ , et  $4582\text{ cm}^{-1}$  (Figure 2-23). En effet, le spectre du mélange EtOH/huile présente des bandes d'intensités différentes à ces nombres d'onde particuliers : l'intensité de ces pics pour le mélange EtOH/huile est nettement moins importante que celle des pics correspondant aux différents mélanges réactionnels. Par ailleurs, deux épaulements se distinguent à  $5941\text{ cm}^{-1}$  et  $5901\text{ cm}^{-1}$  pour les spectres des mélanges

réactionnels alors qu'ils n'apparaissent pas pour le spectre du mélange EtOH/huile. Ces épaulements sont donc également caractéristiques de la présence d'esters éthyliques dans le milieu réactionnel.

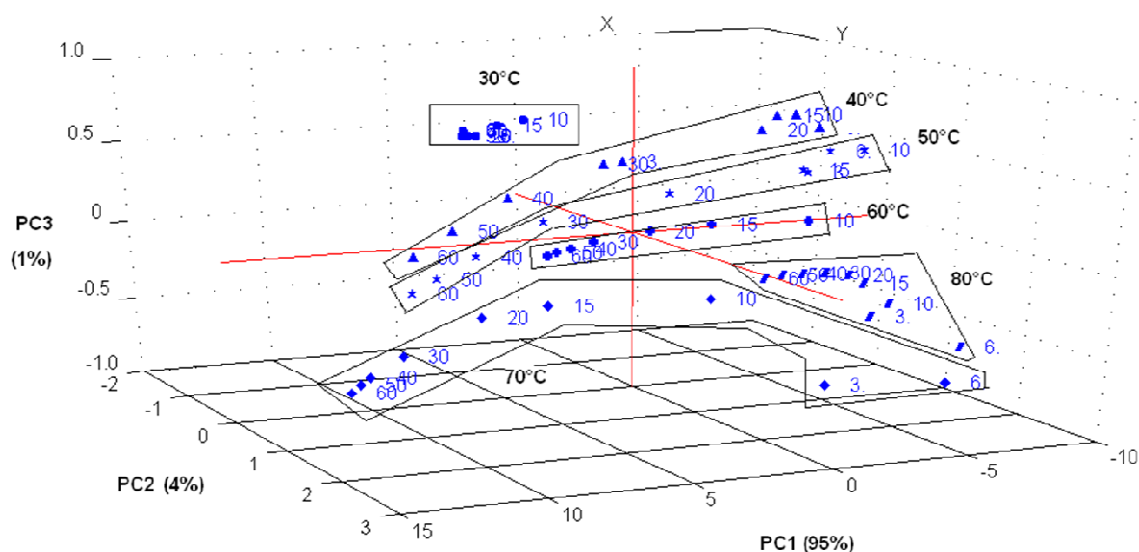
Pour développer une méthode multivariable capable de déterminer en ligne la quantité d'esters éthyliques et de monoglycérides dans les mélanges réactionnels, ces zones de changements d'intensité de pics doivent être prises en compte. Par conséquent, les deux zones qui ont été employées pour le traitement de données dans ce travail sont les suivantes : une zone de  $7456\text{ cm}^{-1}$  à  $6907\text{ cm}^{-1}$  et une autre zone de  $6102\text{ cm}^{-1}$  à  $4563\text{ cm}^{-1}$ . Soulignons que nous avons bien vérifié que les résultats de prédiction prenant en compte seulement ces deux zones sont améliorés par rapport aux résultats obtenus à partir de la gamme complète de nombres d'onde.

### II.3.5. Résultats des traitements de données

#### II.3.5.1. Analyse en Composantes Principales

Nous avons réalisé une ACP sur les essais batchs 1 à 6 du [Tableau 2-9](#) afin de simplifier l'interprétation des données spectrales par une représentation synthétique et visuelle. Par l'étude des cartes factorielles obtenues par ACP, l'objectif est de montrer l'évolution temporelle d'un milieu au cours d'une réaction de transestérification et d'évaluer l'influence de la température. Rappelons que seules les zones spectrales entre  $7456\text{ cm}^{-1}$  et  $6907\text{ cm}^{-1}$  et entre  $6102\text{ cm}^{-1}$  et  $4563\text{ cm}^{-1}$  ont été étudiées car elles se sont montrées les plus significatives en termes d'information. Cette ACP ([Figure 2-24](#)) a été réalisée sur 52 échantillons (9 durées de réaction pour chaque expérience, 2 spectres ont été ignorés car ils présentaient un bruit trop important).

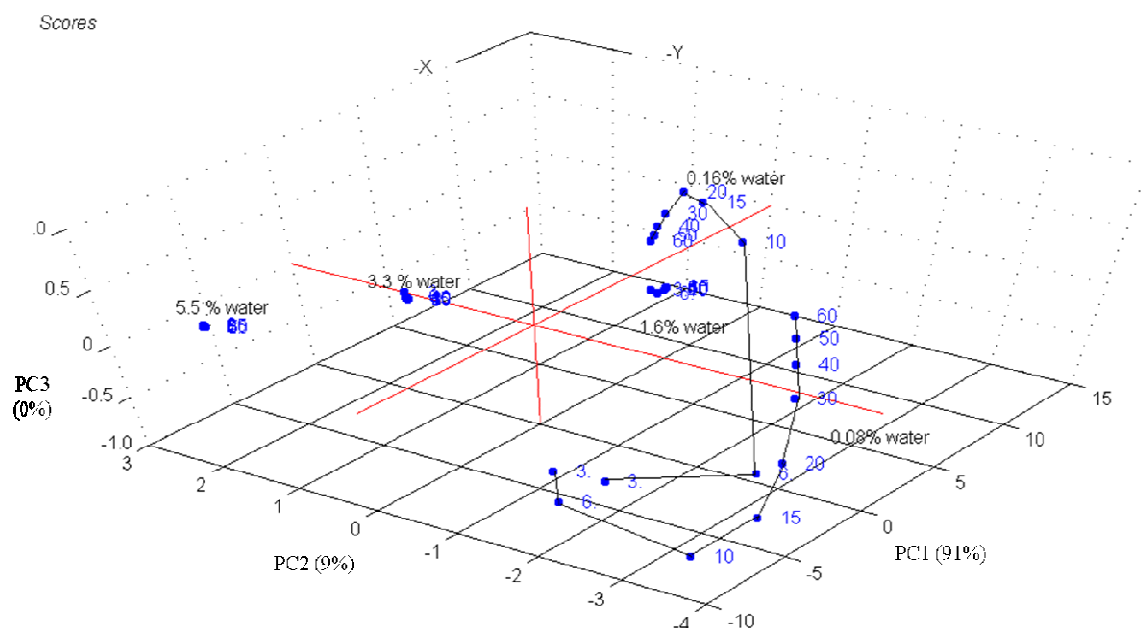
Scores



**Figure 2-24 :** Représentation 3D de l'ACP des trois premières composantes (les plus représentatives) pour les essais batchs 1 à 6 (les nombres sans unité représentent les durées de réaction en min)

Seulement trois composantes principales (PC) suffisent pour prédire la variance totale : 95% pour PC1, 4% pour PC2 et 1% pour PC3. L'observation de groupes montre que la température a un effet significatif sur les données spectrales selon l'évolution de la composition du milieu réactionnel au cours de la réaction. De plus, à l'intérieur de chacun de ces groupes, on peut remarquer une évolution continue des points correspondants à chaque analyse du milieu réactionnel et donc à une durée de réaction différente : ceci confirme que la spectroscopie proche infrarouge permet de différencier les milieux réactionnels pour le suivi d'une cinétique de réaction malgré l'interférence de la température.

Une ACP a aussi été réalisée en prenant en compte les essais batchs 5, 7, 8, 9 et 10 (voir [Tableau 2-9](#)). Plusieurs solutions éthanoliques avec différents teneurs en eau ont été testées pour réaliser la transestérification de l'huile de tournesol à température fixe cette fois-ci (70°C), avec un rapport molaire EtOH:huile de 6:1 et en présence d'1% d'EtONa par rapport à la masse d'huile. Cette ACP ([Figure 2-25](#)) a, quant à elle, été réalisée sur 45 échantillons (9 durées de réaction différentes pour chaque expérience).



**Figure 2-25 :** Représentation 3D de l'ACP des trois premières composantes (les plus représentatives) pour les essais batchs 5, 7, 8, 9 et 10

La Figure 2-25 représente les points expérimentaux grâce à seulement trois composantes principales : 91% pour PC1, 8,7% pour PC2 et 0,3% pour PC3. Chaque groupe de points est obtenu avec un éthanol ayant une teneur en eau spécifique. Dans chaque groupe, il est possible de constater que les réactions suivent un ordre continu dépendant de la cinétique de réaction. La représentation en 3D des trois composantes principales (Figure 2-25) nous permet seulement d'observer l'évolution des milieux réactionnels pour les cinétiques obtenues avec de l'éthanol à des teneurs en eau de 0,08 % et 0,16 %. L'analyse visuelle selon un autre angle d'observation de la figure montre que les autres groupes (autres cinétiques) sont semblables. Ceci démontre que la teneur en eau initiale contenue dans l'éthanol a un effet significatif sur la conversion des triglycérides en esters éthyliques dans la zone spectrale choisie.

### II.3.5.2. Régressions PLS

Nous avons vu précédemment que des paramètres tels que la température peuvent engendrer une modification importante de l'allure du spectre proche infrarouge. Des régressions PLS sont donc effectuées pour développer un modèle de prédiction des teneurs en composés oléiques du milieu réactionnel déterminées par CPG-DIF à partir des données spectrales NIR à des températures différentes. Les valeurs des teneurs en esters éthyliques et

en monoglycérides ont été utilisées pour établir ces modèles multivariés. Le but final est de prédire la composition du milieu réactionnel uniquement par spectroscopie NIR en s'affranchissant de l'analyse CPG-DIF qui est longue et coûteuse.

Afin de réduire les erreurs liées à la mesure (bruit aléatoire, déformation de ligne de base,...), des méthodes mathématiques de prétraitement des données ont été appliquées aux spectres. Ces méthodes peuvent être :

- une correction de ligne de base
- un lissage de Savitzky-Golay ou un lissage de Norris...
- une dérivée première ou seconde (ou bien on travaille sur le spectre brut)
- un centrage moyen des données (« Mean Centering ») : le spectre moyen est calculé puis soustrait à chaque spectre d'étalonnage.
- une mise à l'échelle des variables (« Variable Scaling ») : cette correction est calculée en divisant la réponse de chaque point spectral par l'écart type des réponses de tous les spectres traités à ce point.
- une correction de type MSC (« Multiplicative Signal Correction ») ou de type SNV (« Standard Normal Variate ») : cette technique permet de corriger les écarts entre les spectres obtenus avec des trajets optiques différents.
- une sélection des zones spectrales de travail.

Un indice de performance du modèle a été utilisé pour évaluer la performance de la méthode de validation du modèle soit sur la base d'un jeu d'observations qui n'ont pas participé à l'étalonnage, soit à partir d'une procédure de validation croisée (plusieurs étalonnages effectués en écartant à tour de rôle des observations utilisées pour la validation du modèle). Lorsque cet indice de performance est associé au « RMSE », l'erreur quadratique moyenne (« Root Mean Squared Error ») est utilisée. Plus la valeur de RMSE est proche de zéro, plus les différences entre les valeurs de teneurs prédites et réelles (déterminées par CPG-DIF) sont faibles. Ainsi, l'erreur quadratique moyenne d'étalonnage RMSEC (« Root Mean Squared Error on Calibration ») et l'erreur quadratique moyenne de prédiction RMSEP (« Root Mean Squared Error on Prediction ») ont été calculées.

En ce qui concerne les régressions PLS, seules les teneurs en esters éthyliques et en monoglycérides ont été prédites pour les batchs 1 à 6 car ces deux composés sont majoritairement présents dès le début de la réaction. Les teneurs en diglycérides et en triglycérides n'ont pas été déterminées parce qu'elles sont dans l'ensemble trop faibles et

quasiment constantes pour établir un modèle de prédiction valable. Pour les 52 échantillons analysés, 34 ont été utilisés en étalonnage tandis que 18 ont été utilisés pour la validation du modèle de prédiction. La comparaison des résultats obtenus avec différentes méthodes de prétraitement des données est décrite dans le [Tableau 2-10](#). Dix variables latentes pour les esters éthyliques et huit variables latentes pour les monoglycérides ont été requises pour établir le modèle PLS capable de prédire les teneurs en esters éthyliques et en monoglycérides. En effet, l'augmentation du nombre de variables latentes permet au modèle PLS de prendre en compte les variations spectrales dues à la fois aux changements de composition du milieu réactionnel (évolution de la réaction) mais aussi aux modifications de température [170] (spectres effectués ici entre 30°C et 80°C).

**Tableau 2-10** : Résultats de la prédiction des teneurs en esters éthyliques et en monoglycérides (34 échantillons en étalonnage et 18 en validation) pour les expériences en batch (de 1 à 6) en utilisant plusieurs méthodes de prétraitement des données

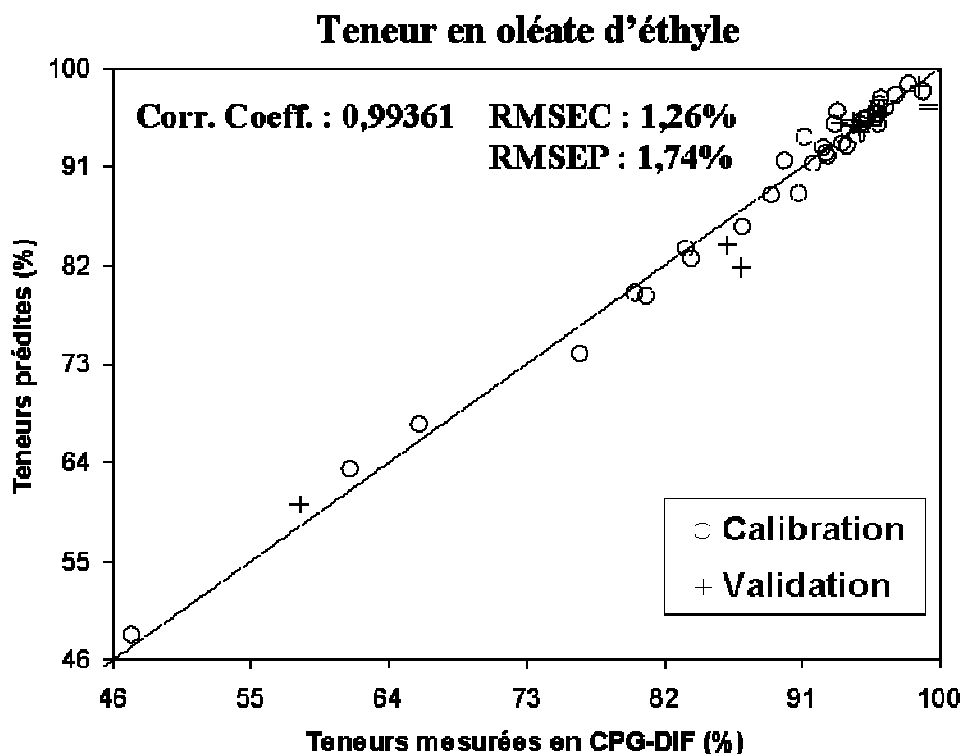
Composés	Paramètre	Correction de ligne de base <sup>a</sup>	<sup>a</sup> + Lissage SG <sup>b</sup>	<sup>b</sup> + Dérivée <sup>c</sup>	<sup>c</sup> + “Mean-centering” + “variance scaling”
<i>Ester éthylique</i>	Variables latentes	10	10	10	10
	RMSEC (%)	2,78	2,89	1,35	1,26
	RMSEP (%)	5,45	5,64	2,13	1,74
<i>Mono glycéride en C<sub>18:1</sub></i>	Variables latentes	8	8	8	8
	RMSEC (%)	1,22	1,23	1,00	0,90
	RMSEP (%)	1,83	1,83	1,79	1,49

<sup>a</sup> Correction en utilisant comme zone spectrale de référence la zone 10000 cm<sup>-1</sup> à 9000 cm<sup>-1</sup>

<sup>b</sup> Lissage de Savitzky-Golay obtenu avec un polynôme de degré 3 avec des fenêtres de 37 points

<sup>c</sup> Première dérivée sur des fenêtres de 37 points

Les résultats de prédiction des teneurs en esters éthyliques lors de la réaction de transestérification sont très proches des résultats obtenus par CPG-DIF comme on peut le voir sur la [Figure 2-26](#) lorsque l'ensemble des prétraitements de données est appliqué.



**Figure 2-26 :** *Corrélation entre les teneurs en esters éthyliques obtenus par CPG et les teneurs obtenus à partir du modèle PLS construits avec les données NIR*

On obtient donc une bonne corrélation entre les données spectrales NIR et les données CPG puisque le coefficient de corrélation est de  $R^2 = 0,99361$  pour une gamme de teneurs en oléate d'éthyle comprises entre 46% et 100% tandis que les erreurs RMSEC et RMSEP sont respectivement de 1,26% et 1,74%. Le modèle PLS établi est donc capable de prédire la composition du milieu réactionnel en ester éthylique lors d'une réaction de transestérification quelle que soit la température appliquée entre 30°C et 80°C.

Par ailleurs, nous avons développé un deuxième modèle PLS, en utilisant des expériences réalisées dans les mêmes conditions (essais batchs 10, 11 et 12 du [Tableau 2-9](#)). Ici, sur les 27 échantillons disponibles (3 expériences avec 9 durées de réaction), 21 ont été utilisés pour l'étalonnage et 6 ont été employés pour la validation. Le nuage de points correspondant aux teneurs en esters éthyliques montre une bonne corrélation pour des valeurs comprises entre 93% et 100% avec un  $R^2$  de 0,98244 ([Figure 2-27.a.](#)) pour le modèle constitué de 4 variables latentes. Dans ce cas, un nombre de variables latentes moins important a été utilisé car la température était constante (70°C) et donc n'interférait pas sur les analyses spectrales. Les erreurs sur l'étalonnage RMSEC et la prédiction RMSEP sont respectivement de 0,378% et 0,433%.

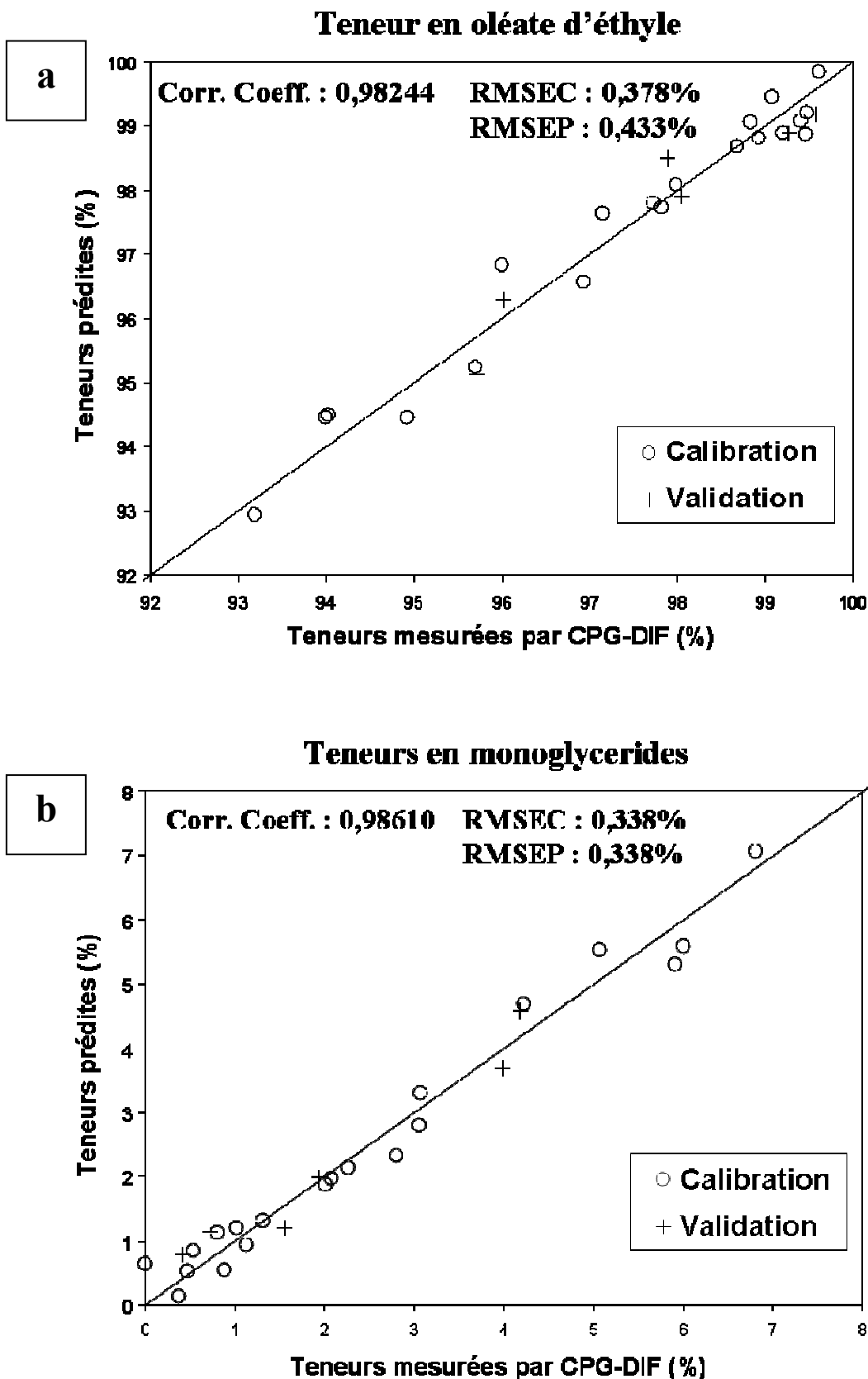


Figure 2-27 : Corrélation entre les teneurs en esters éthyliques (a) et en monoglycérides (b) obtenues par CPG-DIF et les données obtenues par le modèle PLS pour les expériences à 70°C

En ce qui concerne les teneurs en monoglycérides, la [Figure 2-27.b.](#) montre une bonne corrélation pour les teneurs en monoglycérides comprises entre 0% et 7% avec un  $R^2$  de 0,98610 en utilisant quatre variables latentes. Les erreurs RMSEC et les RMSEP sont toutes les deux égales à 0,338%. Par comparaison avec le modèle PLS précédent, la qualité de la prédiction est meilleure pour les échantillons analysés dans les mêmes conditions de température. Cela s'explique surtout par le fait que, d'une part, à cette température constante, l'écart de variation des teneurs est plus faible et que, d'autre part, la température n'interfère pas (ce qui est confirmé par un nombre plus réduit de variables latentes utilisées).

### II.3.6. Bilan

Nous venons d'établir deux modèles PLS de spectroscopie NIR capables de quantifier en ligne les composés majoritaires lors de la réaction de transestérification de l'huile de tournesol hautement oléique et de l'éthanol en présence d'EtONa comme catalyseur. Les résultats obtenus permettent d'affirmer que la spectroscopie NIR est une technique rapide et fiable pour déterminer en ligne la composition du mélange réactionnel lors de la transestérification, technique qui ne nécessite pas d'échantillonnage (non destructive) et de préparations d'échantillons pour l'analyse. Cette méthode a été élaborée à l'échelle du laboratoire mais elle pourrait également être utilisée à l'échelle industrielle, aussi bien dans des systèmes batchs que dans des systèmes continus. Cette étude a donné lieu à une publication intitulée « On-line monitoring of the transesterification reaction between triglycerides and ethanol using near infrared spectroscopy combined with gas chromatography », dans le journal *Bioresource Technology* (**Annexe C**).

## II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, l'étude de l'influence de divers paramètres expérimentaux sur l'avancement de la réaction a permis de mettre en évidence les conditions favorables de transestérification de l'huile de tournesol hautement oléique avec l'éthanol. Elles mettent en œuvre :

- une quantité de catalyseur ( $\text{EtO}^-\text{Na}^+$ ) de 1% par rapport à la masse initiale d'huile de tournesol
- un rapport molaire éthanol/huile de 6,0 pour augmenter la solubilité des glycérides dans l'alcool
- une teneur en eau présente dans le milieu réactionnel la plus faible possible afin d'éviter d'une part, les réactions secondaires de saponification des triglycérides et de salification des acides gras libres, et d'autre part, les problèmes de solubilité des réactifs en présence.
- une température de réaction de 70°C permettant d'accélérer la cinétique de réaction
- une vitesse d'agitation élevée pour améliorer la surface de contact entre les deux phases du milieu réactionnel (TG / éthanol)

Dans ces conditions favorables de réaction, nous avons montré que l'éthanololyse de l'huile de tournesol hautement oléique pouvait être considérée comme une réaction du premier ordre ou du pseudo-second ordre. L'évaluation des constantes cinétiques à différentes températures nous a permis de déterminer une énergie d'activation de la réaction de transestérification.

D'autre part, nous avons étudié la réaction de transestérification avec des ultrasons pour améliorer le mélange et les échanges entre les deux phases réactionnelles. L'ensemble des résultats obtenus en réacteurs batch d'un litre montre que la conversion des triglycérides en esters éthyliques n'est pas totale, en présence d'ultrasons comme sans ultrasons. La dépense énergétique liée aux ultrasons n'apparaît pas nécessaire puisque les rendements et taux de conversion ne sont pas améliorés significativement. Il reste toujours quelques traces de diglycérides et quelques pourcentages de monoglycérides dans le milieu réactionnel même après 8 h de réaction en présence d'ultrasons à 70°C dans les conditions de réaction optimales.

Enfin, il a été possible de corrélérer les données cinétiques obtenues par CPG-DIF avec les données d'absorbances acquises grâce au NIR. Nous avons pu établir des modèles

d'étalonnage qui permettent de montrer que la réaction peut être analysée en ligne de manière rapide et peu onéreuse.

Afin d'améliorer les transferts de matière et de chaleur entre les deux phases et ainsi modifier la cinétique de la réaction de transestérification, nous avons envisagé de développer un procédé continu dans des réacteurs microstructurés. Ces microréacteurs serviraient de plus à acquérir des données (cinétiques et de transfert) à des temps plus faibles que 3 min (premier point expérimental obtenu en réacteur batch). Cette étude sera effectuée au cours du chapitre suivant. Nous travaillerons aussi sur la possibilité de mettre en œuvre la technique d'analyse proche infrarouge pour pouvoir suivre en ligne la réaction de transestérification de l'huile de tournesol avec l'éthanol en microréacteurs.

## **CHAPITRE III**

**Transposition d'un procédé  
batch à un procédé continu  
dans des microréacteurs**



## CHAPITRE III : Transposition d'un procédé batch à un procédé continu dans des microréacteurs

Rappelons que l'un des objectifs essentiels de ce travail de thèse est de développer un modèle complet intégrant les aspects cinétiques et de transferts pour la réaction d'éthanolysse de l'huile végétale. Ce modèle permettra de choisir le mode opératoire (continu, discontinu) et les conditions opératoires en fonction de l'objectif à atteindre. Or, jusqu'à présent, les données cinétiques acquises pour cette réaction en réacteur batch ne sont pas suffisantes. En effet, il est très difficile d'obtenir en batch des échantillons pour les durées de réaction inférieures à 3 min et nous n'avons donc pas d'information quantitative sur les concentrations en produits intermédiaires.

L'utilisation d'un système continu tel que des microréacteurs peut nous permettre d'obtenir plus de données expérimentales dès le début de la réaction. Dans ce troisième chapitre de thèse, nous rechercherons donc à transposer le procédé en utilisant des microréacteurs adaptés pour acquérir toutes les données nécessaires à la conception d'un modèle complet. De plus, cette étude de la réaction de transestérification dans les microréacteurs pourra éventuellement nous permettre de lever des verrous existants dans les procédés actuels tels que le nombre important d'étapes, les réactions secondaires compétitives et le déplacement de l'équilibre de réaction insuffisant, puisqu'il reste notamment une quantité non négligeable de monoglycérides en fin de réaction.

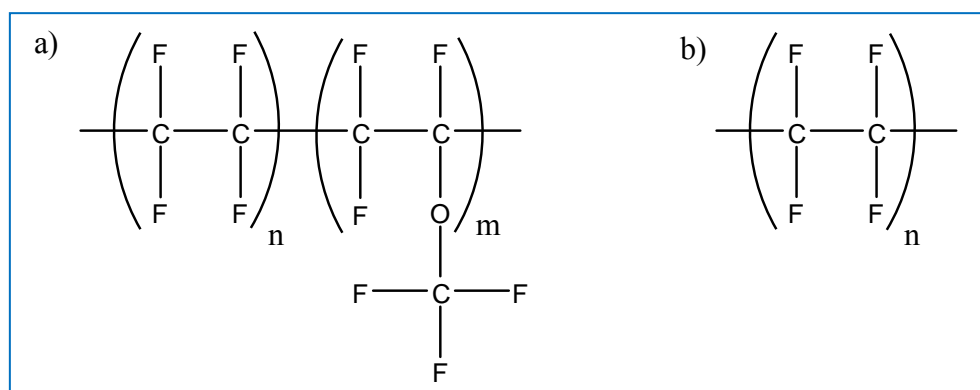
Le confinement et le fonctionnement en continu devraient permettre, d'une part, d'améliorer et de maîtriser les transferts de chaleur et de matière et d'autre part, de transférer les résultats plus facilement à l'échelle industrielle en associant en parallèle des dizaines voire des centaines de microréacteurs (« *numbering up* »). Le développement d'une telle technologie permettrait en effet de réduire les coûts de production des esters éthyliques, l'enjeu étant d'améliorer la rentabilité de la filière biodiesel et de développer de nouveaux bioproduits (biosolvants, biodétergents,...).

Enfin, la technique d'analyse proche infrarouge devra être développée et adaptée en microréacteurs pour pouvoir suivre en ligne l'évolution de la composition du milieu réactionnel.

### III.1. Etude d'un microréacteur de première génération

#### III.1.1. Conception et réalisation

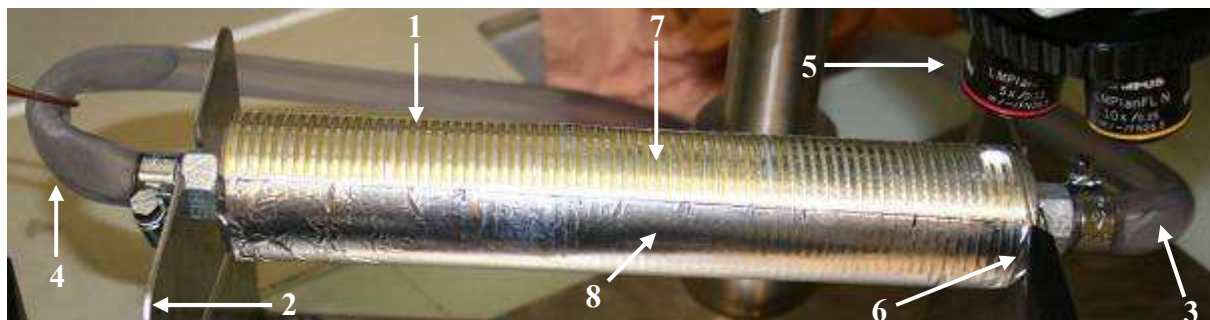
Plusieurs systèmes plus ou moins complexes peuvent être utilisés comme par exemple des microréacteurs en forme de « zig-zag » [128]. Pour nos premières séries d'expériences, nous avons utilisé un système relativement simple constitué d'un tube cylindrique en aluminium, percé dans le sens de la longueur pour faire passer à l'intérieur de celui-ci un fluide caloporteur (de l'eau dans notre cas). Par ailleurs, la surface de l'extérieur de ce tube est gravée avec un filetage dans lequel peuvent s'insérer des canaux microfluidiques, les dimensions du filetage étant de la même taille que les canaux pour que ceux-ci puissent s'encastrent. Les canaux microfluidiques utilisés sont des tubes en PFA (PerFluoroAlkoxy), un type de fluoropolymère qui a des propriétés similaires à celles du PTFE (PolyTétraFluoroEthylène), commercialisé sous le nom de Téflon® (Figure 3-1).



**Figure 3-1 :** Formules développées a) du PFA et b) du PTFE (avec  $n$  et  $m$  des nombres entiers)

Ainsi, en enroulant un tube en PFA (dans lequel passent les réactifs) autour du cylindre (dans lequel passe le fluide régulant la température), il est possible d'avoir un canal isotherme relativement long et de pouvoir accéder à la fois à des temps caractéristiques très courts (de l'ordre de la seconde) et très longs (de l'ordre de l'heure) suivant les débits utilisés et sur un espace très restreint (environ 30 cm) (Figure 3-2). En effet, en se plaçant en un point sur le microréacteur, la composition du fluide (liée à l'avancement de la réaction) est toujours identique car son temps de séjour dans le microréacteur est le même (débit total constant). Des spectres pourront être acquis à n'importe quelle durée de réaction, ce qui permettra, par

exemple, de suivre des cinétiques de réaction très facilement et rapidement. Avec un tel système, il sera par la suite aisé de développer une technique d'analyse en ligne dont le signal pourra être intégré durant n'importe quel temps  $t$ .

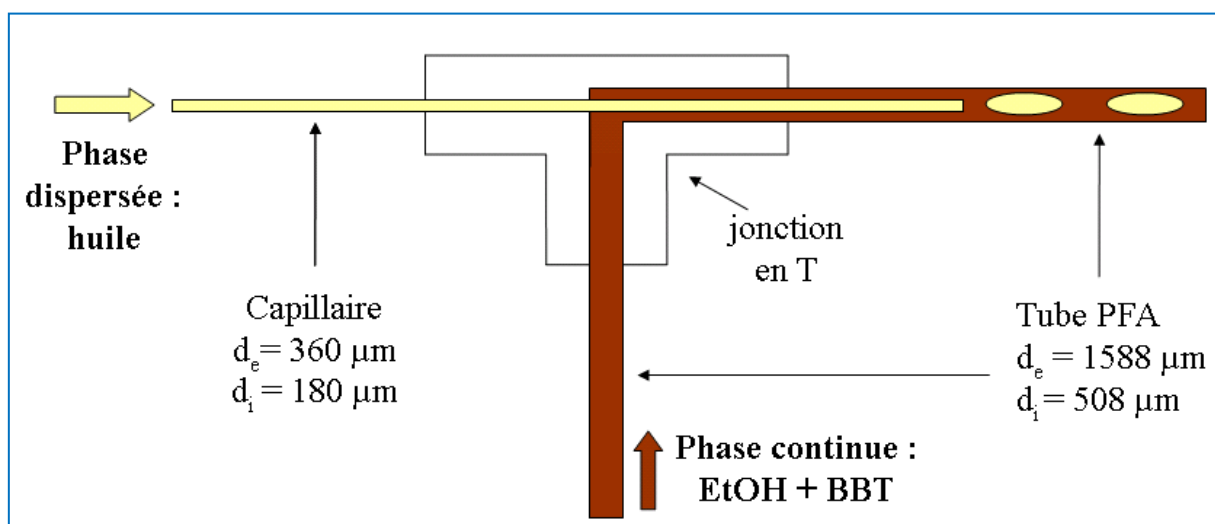


1 : tube cylindrique creux  
2 : support métallique  
3 : entrée d'eau  
4 : sortie d'eau

5 : microscope  
6 : entrée des réactifs  
7 : tube PFA enroulé  
8 : feuille d'aluminium

**Figure 3-2 :** Microréacteur de 1<sup>ère</sup> génération (le tube PFA s'enroule sur 71 spires autour du tube cylindrique pour une longueur totale d'environ de 8,5 m)

Pour nos essais, nous avons ensuite adapté sur le microréacteur un système de génération de gouttes (Figure 3-3) pour avoir une surface de contact la plus élevée possible entre les deux phases [129], c'est-à-dire les deux réactifs utilisés : l'huile de tournesol et l'éthanol.



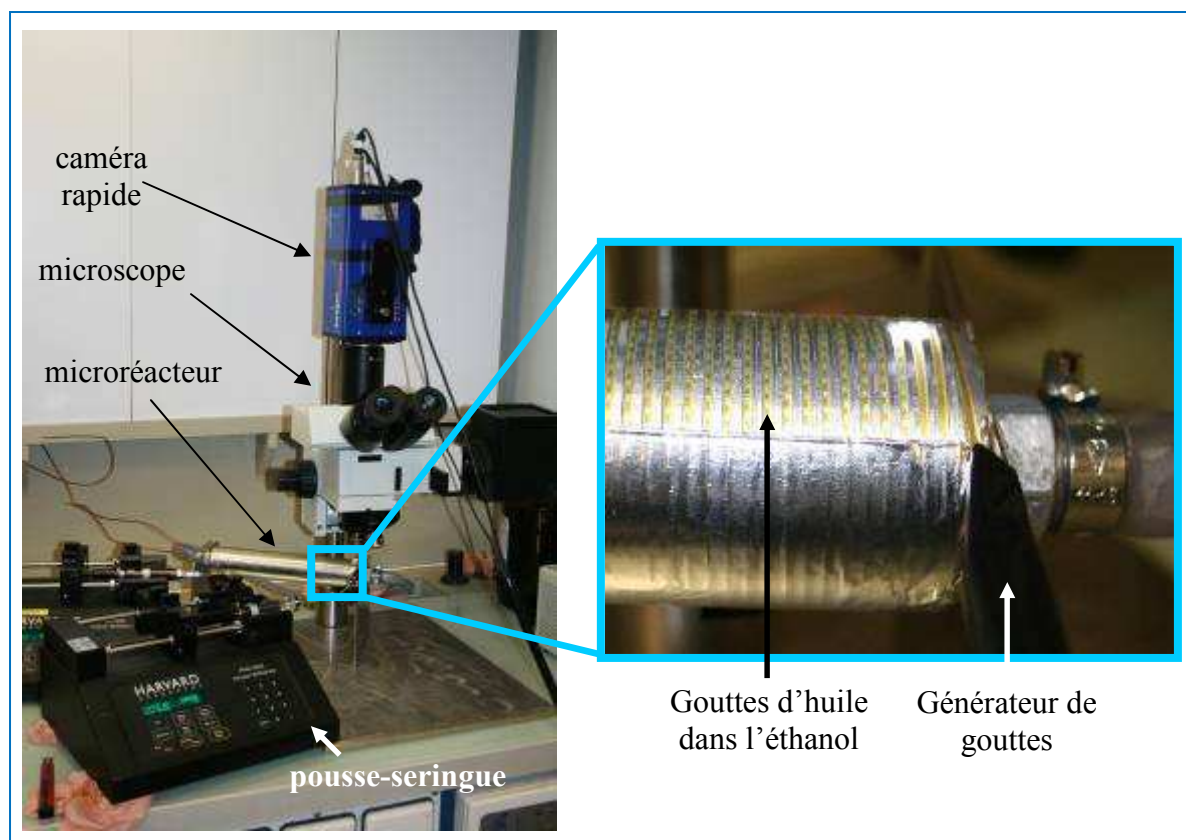
**Figure 3-3 :** Schéma d'une jonction en T avec un tube en PFA (marron) dans laquelle est inséré un tube capillaire en silice (jaune)

### III.1.2. Hydrodynamique des gouttes

Des premières expériences à température ambiante ont été réalisées sur ce microréacteur de première génération pour caractériser l'écoulement du milieu et déterminer les temps de séjour nécessaires à la réaction.

Dans un premier temps, les réactifs ont été mis en contact en l'absence de catalyseur (aucune réaction). Dans la jonction en T représentée sur la [Figure 3-3](#), on a généré des gouttes d'huile dans l'éthanol (plus précisément dans le mélange éthanol/bleu de bromothymol, le BBT étant utilisé pour distinguer les deux phases). L'huile est la phase dispersée tandis que la solution alcoolique est la phase continue. La phase dispersée circule initialement dans un tube capillaire en silice ( $d_e = 360 \mu\text{m}$ ,  $d_i = 180 \mu\text{m}$ ) qui vient s'insérer dans le tube en PFA ( $d_e = 1588 \mu\text{m}$ ,  $d_i = 508 \mu\text{m}$ ) pour former des gouttes directement à la sortie du capillaire ou à quelques centimètres de celui-ci (cela dépend des débits imposés) [171]. En formant des gouttes d'huile dans l'éthanol (ou l'inverse), le rapport surface/volume augmente significativement.

Cette étude de l'hydrodynamique des gouttes (réalisée à température ambiante) nous a permis d'affirmer qu'il est plus aisé de former des gouttes d'huile dans l'éthanol plutôt que des gouttes d'éthanol dans l'huile, ceci étant dû au caractère plutôt lipophile du tube PFA. Etant donné qu'en réacteur batch, le rapport molaire huile/éthanol nous donne un volume d'huile supérieur au volume d'éthanol, il paraissait plus judicieux de générer des gouttes d'éthanol dans l'huile. Or, des gouttes d'huile dans l'éthanol sont plus stables compte tenu de l'état de surface du tube, des tensions interfaciales et des viscosités des deux composés. Cette observation avait déjà été relevée dans des travaux précédemment effectués au laboratoire avec des gouttes d'huile dans l'eau [172] et même dans des travaux de transestérification d'huile de colza avec du méthanol en microréacteurs capillaires [127]. Dans notre cas, le contrôle des interfaces est effectué par une caméra rapide (*caméra PIV* de chez *LaVision*) montée sur un microscope (*microscope BXFM* de chez *Nikon*).



**Figure 3-4 :** Photo du dispositif expérimental avec un agrandissement montrant les gouttes d'huile dans le mélange EtOH-BBT ( $F_{\text{huile}} = 1 \text{ mL.h}^{-1}$  et  $F_{\text{EtOH+BBT}} = 1 \text{ mL.h}^{-1}$ )

Sur la [Figure 3-4](#), on peut voir que le microréacteur de première génération est muni d'un générateur de gouttes, les deux fluides étant injectés à l'aide de pousse-seringues électroniques (*modèle PHD 22/2000 Series* de chez *Harvard Apparatus Inc., USA*) dont les débits sont parfaitement contrôlés si on utilise des seringues de tailles adéquates. Le constructeur donne comme débit minimal un débit de  $0,0001 \mu\text{L.h}^{-1}$  avec une seringue de  $0,5 \mu\text{L}$  tandis qu'il donne un débit maximal de  $220,82 \text{ mL.min}^{-1}$  avec une seringue de  $140 \text{ mL}$ . La taille de la seringue doit donc être adaptée au débit avec lequel on veut travailler. Par exemple, nous avons testé la précision du pousse-seringue avec une seringue de  $10 \text{ mL}$  (*Gas Tight Syringe* de chez *SGE Analytical Science*) en imposant un débit pendant un temps  $t$  et en pesant précisément la quantité de fluide délivrée. L'huile de tournesol hautement oléique dont nous avons déterminé expérimentalement la densité a été utilisée pour ce test. Ainsi, pour un débit d'huile de  $0,4 \text{ mL.h}^{-1}$ , l'écart entre la valeur pesée et la valeur calculée est de  $2,5\%$  alors que pour un débit de  $5 \text{ mL.h}^{-1}$ , l'écart est de seulement  $0,1\%$ .

### III.1.3. Influence de la température sur l'écoulement initial et évolution de l'écoulement au cours de la réaction

Cette fois-ci, l'étude de l'écoulement a été réalisée au cours de la réaction de transestérification. Nous avons décidé de ne pas dépasser la température de 65°C (inférieure à la température mise en œuvre en réacteur batch) en raison de la formation de bulles perturbant les phénomènes hydrodynamiques du système à des températures supérieures. Des observations ont été effectuées sur l'écoulement en fonction de la température, et plus particulièrement sur la formation de gouttes à la sortie du système d'alimentation. Tous les essais ont été menés avec un rapport molaire éthanol/huile fixé à 45,4 et une quantité de catalyseur de 1% par rapport à la masse d'huile. Un rapport molaire éthanol/huile plus élevé que celui déterminé en réacteur batch (6,0) a été utilisé pour que le débit d'éthanol ne soit pas trop faible de sorte que le mélange réactionnel ne soit pas trop visqueux, ce qui pourrait engendrer des problèmes de bouchage des microréacteurs. Les débits des réactifs ont été fixés à :

- $F_{\text{huile}} = 0,4 \text{ mL.h}^{-1}$  pour l'huile
- $F_{\text{mél}} = 1,1 \text{ mL.h}^{-1}$  pour le mélange contenant 1 g de solution d'EtONa à 21% dans EtOH et 49 g d'EtOH
- $F_{\text{tot}} = 1,5 \text{ mL.h}^{-1}$
- $F_{\text{mél}}/F_{\text{huile}} = 45,4 \text{ (mol.mol}^{-1}\text{)}$
- $F_{\text{EtONa}}/F_{\text{huile}} = 1\% \text{ (g.g}^{-1}\text{)}$

En utilisant les dispositifs des [Figure 3-2](#) et [Figure 3-3](#), l'influence de la température sur la forme d'écoulement des fluides a été étudiée qualitativement dans un premier temps. A température ambiante, nous avons constaté que l'écoulement est sous la forme de gouttes d'huile dans la phase éthanol. Lorsque l'on augmente la température (de la température ambiante  $T_{\text{amb}}$  à une température limite  $T_L$ ), des gouttes se forment sur plusieurs spires du tube puis le système réactionnel devient monophasique. A partir de  $T_L$ , l'écoulement se fait directement sous forme de deux jets concentriques stables à la sortie du capillaire avant que le système devienne également monophasique. Nous avons ainsi calculé les nombres adimensionnels du système (Nombre de Reynolds  $Re$  et nombre Capillaire  $Ca$ ) pour les deux phases : la phase dispersée  $d$  (huile) et la phase continue  $c$  (le mélange EtOH/EtONa a été considéré comme de l'éthanol pur pour les calculs, la proportion massique d'EtONa étant très faible, de l'ordre de 0,42%). Les résultats sont rassemblés dans le [Tableau 3-1](#).

**Tableau 3-1** : Nombres adimensionnels ( $Re$  et  $Ca$ ) en fonction des températures étudiées

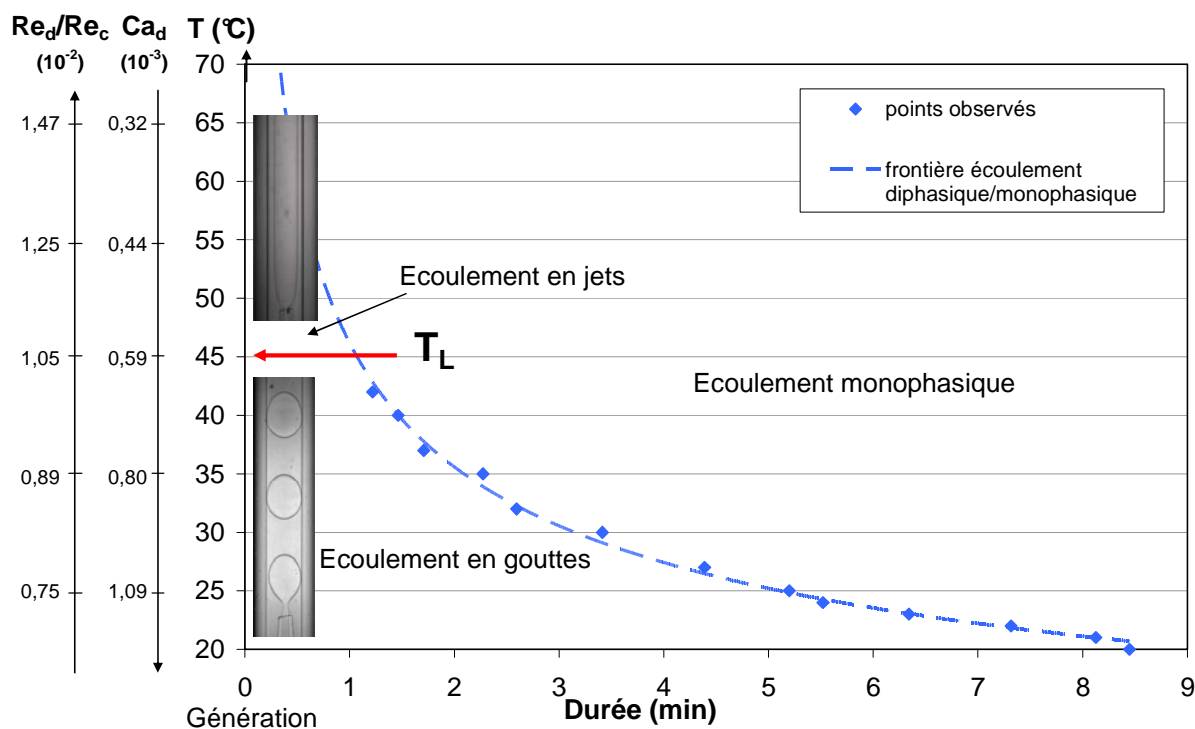
T (°C)	$N_{\text{spires}}^{\alpha}$	L (cm)	t (min)	$Ca_d^{\beta}$	$Ca_c^{\beta}$	$Re_d^{\gamma}$	$Re_c^{\gamma}$	$Re_d/Re_c$
20	8,66	104	8,18	$1,27 \cdot 10^{-3}$	$8,57 \cdot 10^{-5}$	$3,27 \cdot 10^{-3}$	$4,73 \cdot 10^{-1}$	$6,91 \cdot 10^{-3}$
21	8,33	100	7,87	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$8,46 \cdot 10^{-5}$	$3,38 \cdot 10^{-3}$	$4,81 \cdot 10^{-1}$	$7,02 \cdot 10^{-3}$
22	7,50	90	7,09	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$8,34 \cdot 10^{-5}$	$3,49 \cdot 10^{-3}$	$4,89 \cdot 10^{-1}$	$7,14 \cdot 10^{-3}$
23	6,50	78	6,14	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$8,23 \cdot 10^{-5}$	$3,61 \cdot 10^{-3}$	$4,98 \cdot 10^{-1}$	$7,26 \cdot 10^{-3}$
24	5,66	68	5,35	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$8,12 \cdot 10^{-5}$	$3,74 \cdot 10^{-3}$	$5,06 \cdot 10^{-1}$	$7,39 \cdot 10^{-3}$
25	5,33	64	5,04	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$8,01 \cdot 10^{-5}$	$3,87 \cdot 10^{-3}$	$5,15 \cdot 10^{-1}$	$7,51 \cdot 10^{-3}$
27	4,50	54	4,25	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$7,79 \cdot 10^{-5}$	$4,14 \cdot 10^{-3}$	$5,32 \cdot 10^{-1}$	$7,77 \cdot 10^{-3}$
30	3,50	42	3,31	$9,33 \cdot 10^{-4}$	$7,49 \cdot 10^{-5}$	$4,58 \cdot 10^{-3}$	$5,60 \cdot 10^{-1}$	$8,17 \cdot 10^{-3}$
32	2,66	32	2,51	$8,78 \cdot 10^{-4}$	$7,29 \cdot 10^{-5}$	$4,90 \cdot 10^{-3}$	$5,79 \cdot 10^{-1}$	$8,45 \cdot 10^{-3}$
35	2,33	28	2,20	$8,01 \cdot 10^{-4}$	$7,00 \cdot 10^{-5}$	$5,42 \cdot 10^{-3}$	$6,10 \cdot 10^{-1}$	$8,89 \cdot 10^{-3}$
37	1,75	21	1,65	$7,54 \cdot 10^{-4}$	$6,81 \cdot 10^{-5}$	$5,80 \cdot 10^{-3}$	$6,31 \cdot 10^{-1}$	$9,20 \cdot 10^{-3}$
40	1,50	18	1,42	$6,88 \cdot 10^{-4}$	$6,54 \cdot 10^{-5}$	$6,42 \cdot 10^{-3}$	$6,64 \cdot 10^{-1}$	$9,68 \cdot 10^{-3}$
42	1,25	15	1,18	$6,48 \cdot 10^{-4}$	$6,37 \cdot 10^{-5}$	$6,87 \cdot 10^{-3}$	$6,86 \cdot 10^{-1}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$
45	0	0	0	$5,91 \cdot 10^{-4}$	$6,12 \cdot 10^{-5}$	$7,60 \cdot 10^{-3}$	$7,22 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$
55	0	0	0	$4,37 \cdot 10^{-4}$	$5,36 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-2}$	$8,56 \cdot 10^{-1}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$
65	0	0	0	$3,23 \cdot 10^{-4}$	$4,71 \cdot 10^{-5}$	$1,49 \cdot 10^{-2}$	$10,13 \cdot 10^{-1}$	$1,47 \cdot 10^{-2}$

$^{\alpha} N_{\text{spires}}$  = nombre de spires avec des gouttes

$^{\beta} Ca_d = \frac{\eta_d U_d}{\sigma_d}$  et  $Ca_c = \frac{\eta_c U_c}{\sigma_c}$ , nombres capillaires respectifs des phases dispersée et continue

$^{\gamma} Re_d = \frac{\rho_d U_d d}{\eta_d}$  et  $Re_c = \frac{\rho_c U_c d}{\eta_c}$ , nombres de Reynolds respectifs des phases dispersée et continue

Entre 20°C et 45°C, l'écoulement se fait sous forme de gouttes pendant un certain nombre de spires ( $N_{\text{spires}}$  qui équivaut à une certaine longueur L et donc à un certain temps de résidence t puisque les débits sont fixés) puis il devient monophasique. La température limite  $T_L$  est observée à 45°C : à partir de cette température, l'écoulement se fait plutôt sous forme de jets dans les premiers centimètres du tube quelle que soit la température appliquée. Cet écoulement devient également monophasique rapidement mais il est plus difficile de l'observer car l'interface huile/EtOH est moins nette dans ce cas là. Ces phénomènes sont illustrés par le graphe suivant (Figure 3-5).



**Figure 3-5 :** Influence de la température sur la forme de l'écoulement dans le tube PFA (rapport molaire éthanol/huile de 45,4)

Les résultats du [Tableau 3-1](#) et de la [Figure 3-5](#) montrent que le nombre capillaire de la phase dispersée (huile) diminue lorsque la température augmente. En effet, la viscosité diminue, ce qui implique des forces visqueuses plus faibles et la tension superficielle étant quasiment constante, le nombre capillaire diminue. Par exemple, en passant de 25°C à 65°C, la viscosité de l'huile diminue de 74% alors que la tension superficielle ne diminue que de 13,1%. A partir de  $T_L$ , c'est-à-dire à partir d'un nombre capillaire limite ( $(Ca_d)_L = 5,91 \cdot 10^{-4}$ ), l'écoulement change de forme : il passe d'un écoulement en gouttes à un écoulement en jets.

En ce qui concerne le régime de l'écoulement, on constate que celui-ci est largement laminaire puisque les nombres de Reynolds calculés pour chacune des deux phases sont respectivement de l'ordre de  $10^{-3}$  et  $10^{-1}$  pour les phases dispersée et continue quelle que soit la température. En outre, le rapport des nombres de Reynolds des phases dispersée et continue augmente avec la température ([Tableau 3-1](#)).

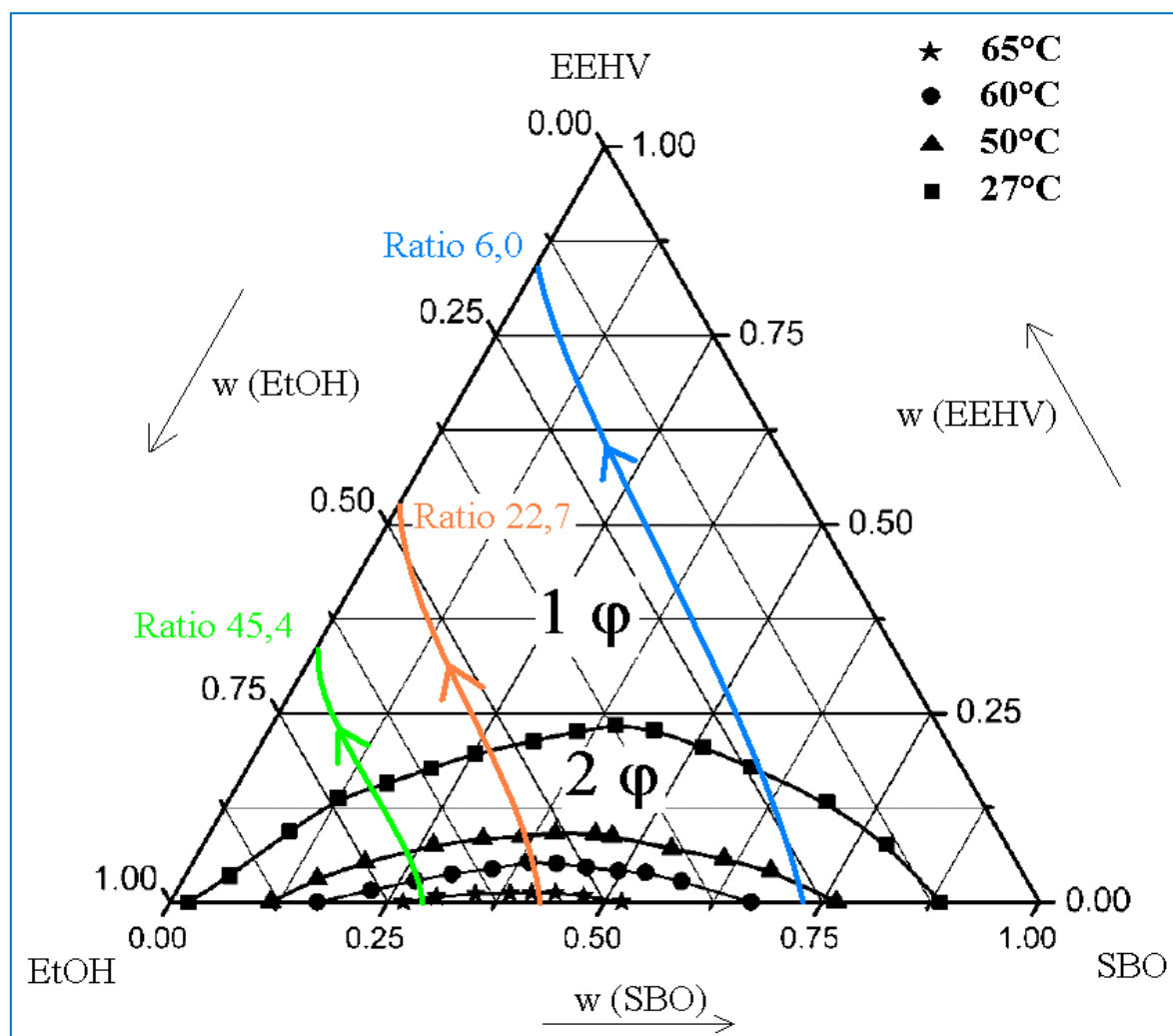
$$\frac{Re_d}{Re_c} = \frac{\frac{\rho_d U_d d}{\eta_c}}{\frac{\rho_c U_c d}{\eta_d}} = \frac{\rho_d U_d \eta_c}{\rho_c U_c \eta_d} = K \times \frac{\eta_c}{\eta_d} \quad \text{Eq. 3-1}$$

En considérant les vitesses et les masses volumiques constantes, le rapport  $Re_d/Re_c$  est proportionnel au rapport des viscosités ([Eq. 3-1](#)). La viscosité de la phase huile étant plus

élevée que celle de la phase éthanol, elle est plus sensible à la température. Ceci explique que le rapport  $Re_d/Re_c$  augmente quand la température augmente. De la même manière, on trouve un rapport limite ( $Re_d/Re_c = 1,05 \cdot 10^{-2}$ ) à partir duquel l'écoulement change de forme.

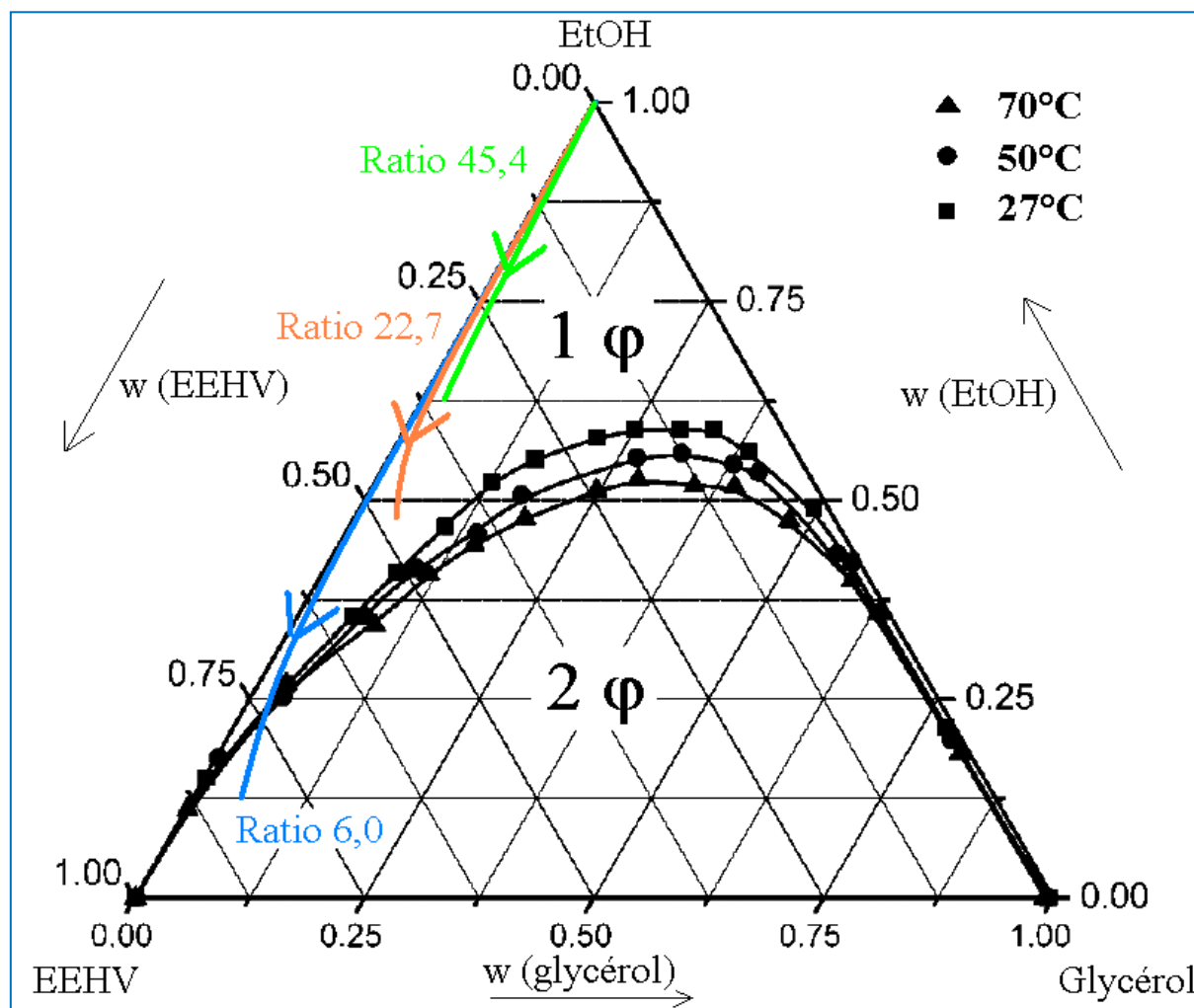
La même étude a été réalisée avec la même quantité de catalyseur (1% par rapport à la masse d'huile) mais pour des ratios molaires éthanol/huile moins élevés (entre 6,0 et 45,4). Les résultats sont semblables : à 65°C, l'écoulement laminaire se fait sous forme de jets quel que soit le ratio utilisé ( $T_L$  variant de seulement quelques degrés d'un ratio à l'autre).

La nature de l'écoulement dépend aussi de la durée de réaction. En effet, quand les réactifs commencent à réagir, la formation d'ester (oléate d'éthyle) conduit à une homogénéisation du milieu réactionnel. Cette observation peut être expliquée par les équilibres de phase. Plusieurs auteurs [25, 26] ont travaillé sur ces diagrammes d'équilibre.



**Figure 3-6 :** Diagramme ternaire du mélange EEHV (Ester Ethylique d'Huile Végétale) + Ethanol + SBO (Huile de Soja) pour différentes températures (27°C, 50°C, 60°C et 65°C) [25]

Bien que dans la littérature, les études aient été réalisées avec de l'huile de soja au lieu de l'huile de tournesol hautement oléique utilisée dans notre cas, on supposera que le comportement est semblable pour ces deux huiles végétales, malgré une composition en acide linoléique ( $C_{18:2}$ ) relativement plus élevée (au détriment de l'acide oléique) pour l'huile de soja que pour l'huile de tournesol hautement oléique (rapport  $\%C_{18:2} / \%C_{18:1}$  de 1,9 [173] pour l'huile de soja et 0,06 pour notre huile de tournesol hautement oléique). Toutes les autres teneurs en acides gras (palmitique, stéarique, arachidique, béhénique) sont très proches par ailleurs [173]. La courbe de changement d'état entre les deux systèmes (diphasique et monophasique) a été déterminée par analyse turbidimétrique en conditions isothermes. Ainsi à  $65^{\circ}\text{C}$ , dès que la fraction massique d'EEHV devient supérieure à 0,02% (Figure 3-6), on passe de deux phases à une seule, ce qui explique que le mélange semble devenir homogène après quelques minutes de réaction. Les évolutions des phases au cours de nos expériences (décrites plus tard dans le paragraphe III.3. de ce chapitre, résultats dans le Tableau 3-4) peuvent être représentées sur ces diagrammes de solubilité (courbes colorées sur les Figure 3-6 et Figure 3-7). Dans la dernière période de réaction, quasiment tous les triglycérides (l'huile) sont consommés et les composés majoritaires sont les deux produits de réaction, EEHV et glycérol, ainsi que l'éthanol en excès. Ces trois composés peuvent aussi donner un diagramme ternaire, représenté sur la Figure 3-7, lorsqu'ils sont mélangés.



**Figure 3-7 :** Diagramme ternaire du mélange EEHV (Ester Ethylique d'Huile Végétale) + Ethanol + Glycérol pour différentes températures (27°C, 50°C et 70°C) [25]







Au début de la réaction, le seul composé présent de ce ternaire est l'éthanol, c'est pourquoi les évolutions de phases de nos essais expérimentaux (avec différents rapports molaires éthanol/huile) commencent au sommet EtOH du triangle représentant le système. Dès que la totalité des triglycérides est consommée, il se forme ensuite essentiellement de l'EEHV et du glycérol. Le système est alors monophasique jusqu'à ce que les concentrations en EEHV et en glycérol soient suffisamment élevées dans l'éthanol pour obtenir un système diphasique (comme au début de la réaction).

L'étude de ces diagrammes ternaires (à des températures comprises entre 27°C et 70°C) confirme bien l'évolution de la frontière écoulement diphasique/monophasique présentée sur la Figure 3-5. En effet, l'écoulement monophasique apparaît d'autant plus rapidement que la température augmente, les zones monophasiques des diagrammes ternaires étant plus importantes à des températures élevées.

## III.1.4. Influence de la quantité de catalyseur

Nous avons fait varier la quantité de catalyseur en utilisant des rapports molaires éthanol/huile différents (Tableau 3-2). Pour cela, les deux réactifs ont été injectés dans le tube et les produits de réaction ont été collectés en sortie. Nous avons constaté des problèmes récurrents d'obstruction du tube intervenant pour des rapports molaires éthanol/huile trop faibles ou des quantités de catalyseur trop importantes.

**Tableau 3-2 : Expériences préliminaires dans un tube en PFA de 8,5 m enroulé sur le cylindre en aluminium**

Vial	0	1	2	3	4	5
$F_{\text{huile}} \text{ (mL.h}^{-1}\text{)}$	0,5	1,0	1,2	1,5	2,9	4,9
$F_{\text{EtOH/EtONa}} \text{ (mL.h}^{-1}\text{)}^a$	4,0	4,0	1,9	1,0	1,0	1,0
$F_{\text{EtOH}}/F_{\text{huile}} \text{ (mol/mol)}$	130,6	65,3	25,9	10,9	5,6	3,3
% EtONa ( $\text{g}_{\text{EtONa}}/\text{g}_{\text{huile}}$ )	21,7	10,8	4,3	1,8	0,9	0,6
$U_{\text{tot}} \text{ (mm.s}^{-1}\text{)}$	6,4	7,1	4,4	3,5	5,5	8,4
$t_{\text{résidence}} \text{ (min)}$	22,4	20,1	32,5	40,3	25,8	17,1
photo						

<sup>a</sup> le mélange EtOH/EtONa est composé de 5 g de solution d'EtONa à 21% dans EtOH et de 29 g d'EtOH ( $w_{\text{EtOH}} = 0,969$  et  $w_{\text{EtONa}} = 0,031$ )

Ainsi, on remarque que pour des quantités de catalyseur élevées (supérieures à 4%), il se forme une sorte de gel, voire un solide (ce qui peut engendrer un bouchage du microréacteur). Ceci peut s'expliquer par le fait que des savons se forment à partir des acides gras libres présents dans le milieu (réaction de salification en milieu basique) et à partir des triglycérides ou esters en raison de l'eau contenue dans l'éthanol (réaction de saponification). Ces savons peuvent se réorganiser en structure micellaire et former ainsi une émulsion capable de piéger les molécules organiques grasses du milieu. Ils sont la cause de l'augmentation de la viscosité du milieu [24, 91]. Les expériences suivantes seront donc effectuées avec 1% de catalyseur (EtONa) par rapport à la masse d'huile pour éviter ces problèmes d'augmentation de viscosité et d'obstruction des tubes.

## **III.2. Démarche expérimentale utilisée pour l'étude de la réaction en microréacteurs et pour le développement d'une méthode d'analyse en ligne**

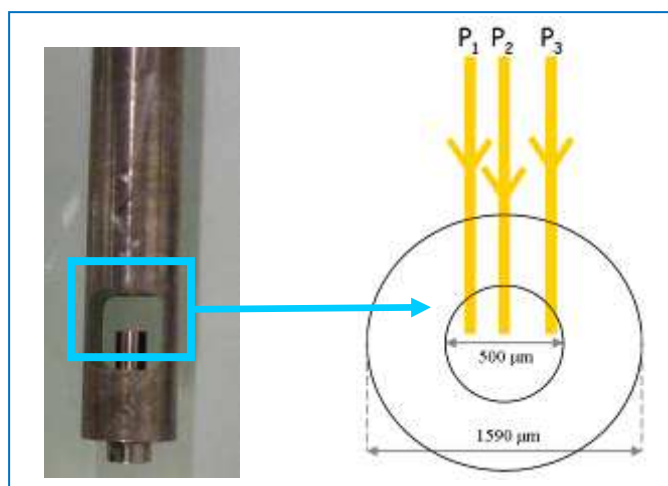
L'étude de l'évolution de la composition du milieu réactionnel au cours de l'éthanolise de l'huile de tournesol en microréacteurs a été réalisée en parallèle avec l'acquisition de spectres NIR. Le système d'analyse en ligne par proche infrarouge doit être adapté en microréacteurs car les modèles qui ont été validés en réacteur batch ne sont plus valables en microréacteurs. En effet, le passage du faisceau lumineux au travers du tube PFA lors de l'analyse aura sûrement une influence sur les spectres proche infrarouge.

### *III.2.1. Faisabilité de la mesure NIR en tube*

Dans cette partie, nous avons utilisé les tubes en PFA comme microréacteurs dans lesquels nous avons mené la réaction de transestérification pour évaluer la faisabilité du suivi de la réaction par spectroscopie NIR.

Comme dans l'étude de la réaction en batch, nous avons utilisé la sonde fonctionnant par transfléctance, en faisant passer le tube dans la fenêtre du faisceau et en le fixant grâce à la vis réglable. Nous n'avons pas utilisé la sonde SabIR destinée à l'analyse de surface ou de poudre car trop difficile à mettre en œuvre sur une surface courbe (faisceau optique multipoints dont le diamètre est trop important). De plus, nous n'avons pas testé de cellule en Z pour la mesure car elle n'aurait pas été adaptée au microréacteur de première génération utilisé.

Nous avons vu précédemment que plusieurs paramètres peuvent influencer la mesure du spectre NIR : la longueur d'onde  $\lambda$ , la température T, les concentrations des espèces dans le milieu  $C_i$ , mais également la position du tube par rapport au faisceau. En effet, il est difficile de placer précisément le tube au centre de la fenêtre et donc exactement sous le faisceau lumineux, comme on peut le voir sur la [Figure 3-8](#).



**Figure 3-8 :** Schéma du trajet optique du faisceau lumineux à l'intérieur du tube PFA

Suivant la position  $P_i$  du tube, on voit bien que les trajets optiques peuvent être différents :  $P_2$  est la position idéale du tube car le faisceau arrive orthogonalement à la surface du tube alors qu'en position  $P_1$  et encore plus en position  $P_3$ , il arrive de biais, ce qui entraîne la perte d'une partie du faisceau et un trajet optique dans le milieu réactionnel moins long. Les spectres obtenus dans les trois positions seraient par conséquent différents. Nous avons donc réalisé plusieurs tests préliminaires en faisant varier la position du tube et pour chaque position, nous avons effectué la mesure cinq fois pour déterminer la répétabilité. Ce test a été réalisé pour un tube en PFA complètement vide (c'est-à-dire avec de l'air), un tube rempli d'huile, un autre rempli du mélange EtOH/EtONa et enfin un tube rempli d'esters éthyliques. Tous les spectres présentés ci-après ont été ramenés sur la même ligne de base grâce à un traitement à l'aide du logiciel OMNIC (« *Automatic Baseline Correct* »).

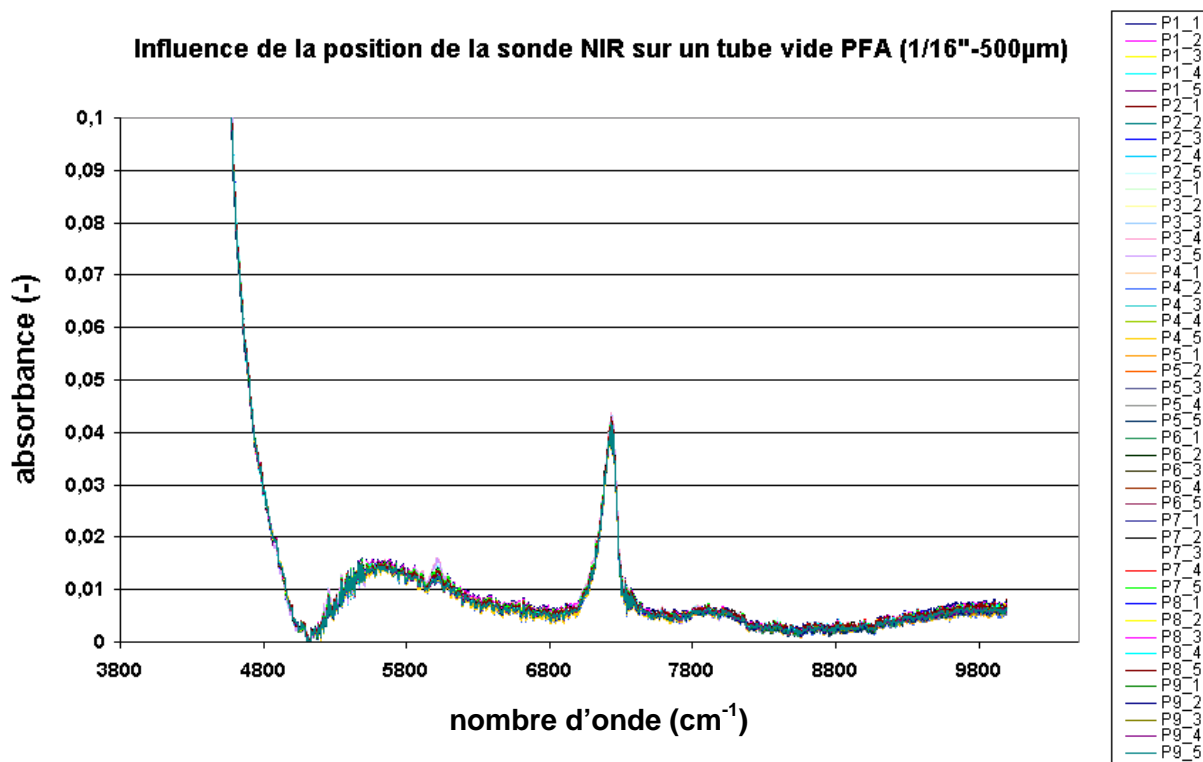


Figure 3-9 : Spectres NIR du tube vide pour 9 positions différentes (Chaque mesure est répétée 5 fois)

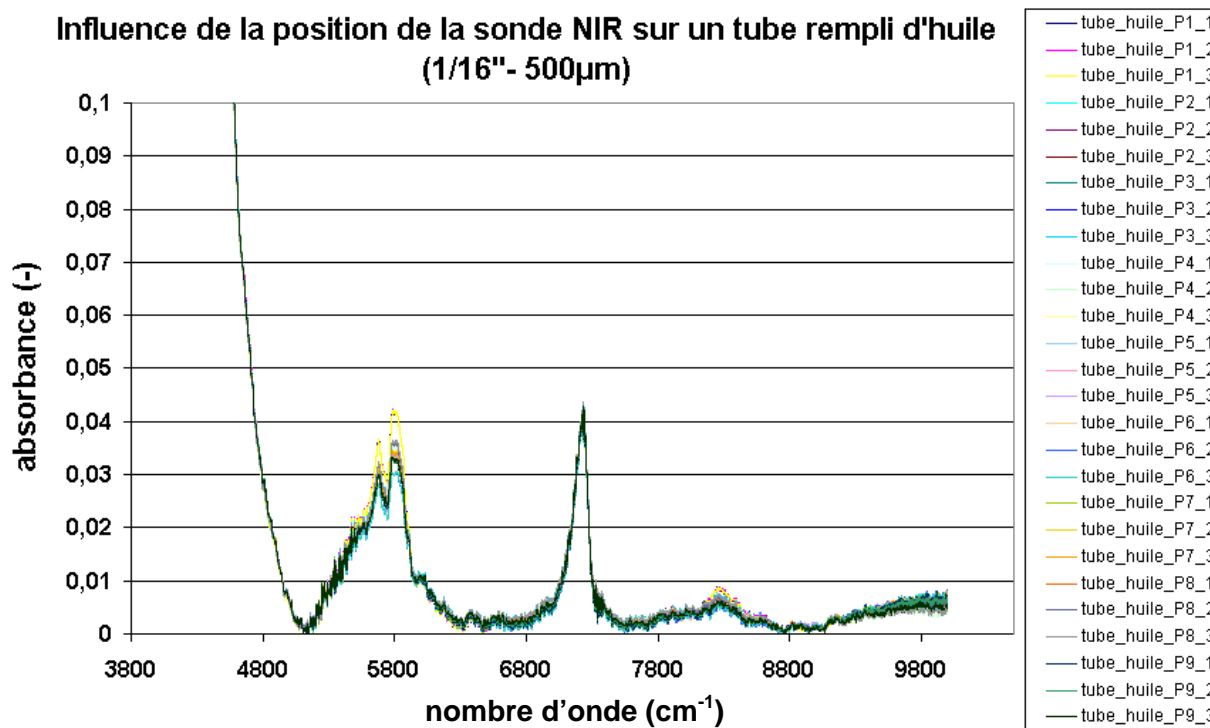


Figure 3-10 : Spectres NIR du tube rempli d'huile pour 9 positions différentes (Chaque mesure est répétée 3 fois)

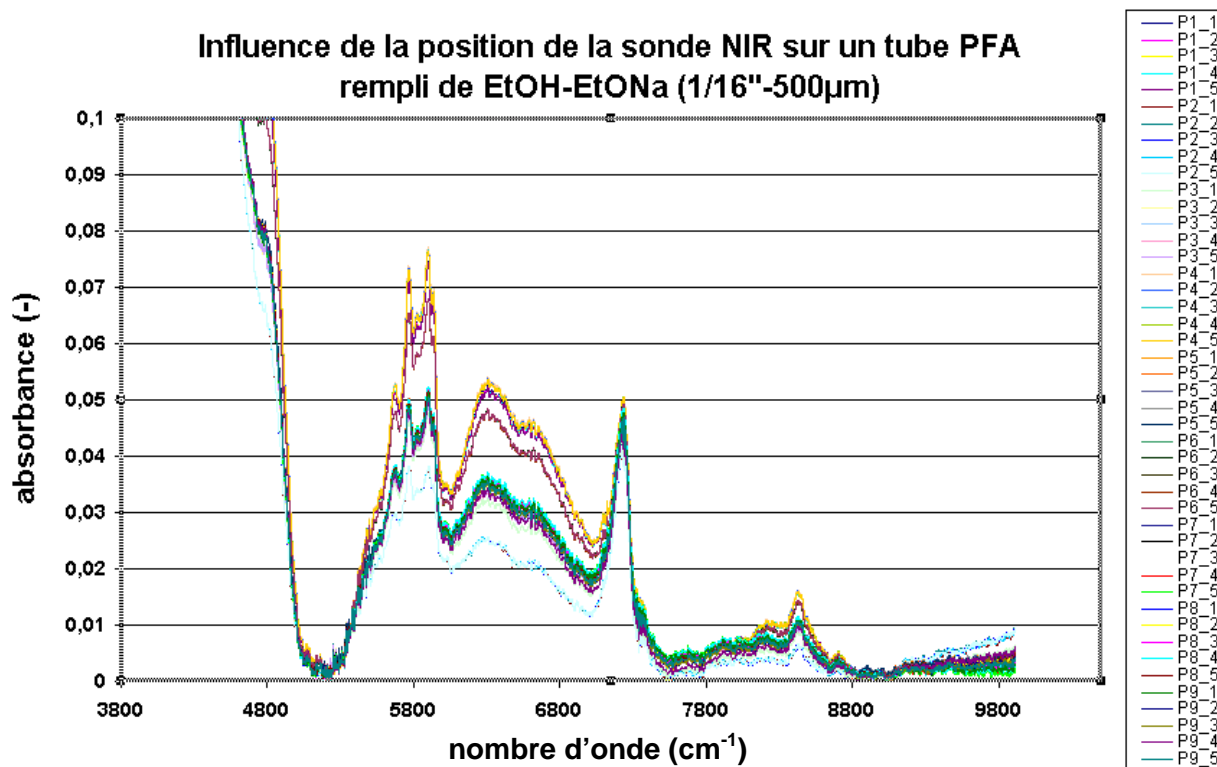


Figure 3-11 : Spectres NIR du tube rempli du mélange EtOH/EtONa pour 9 positions différentes (Chaque mesure est répétée 5 fois)

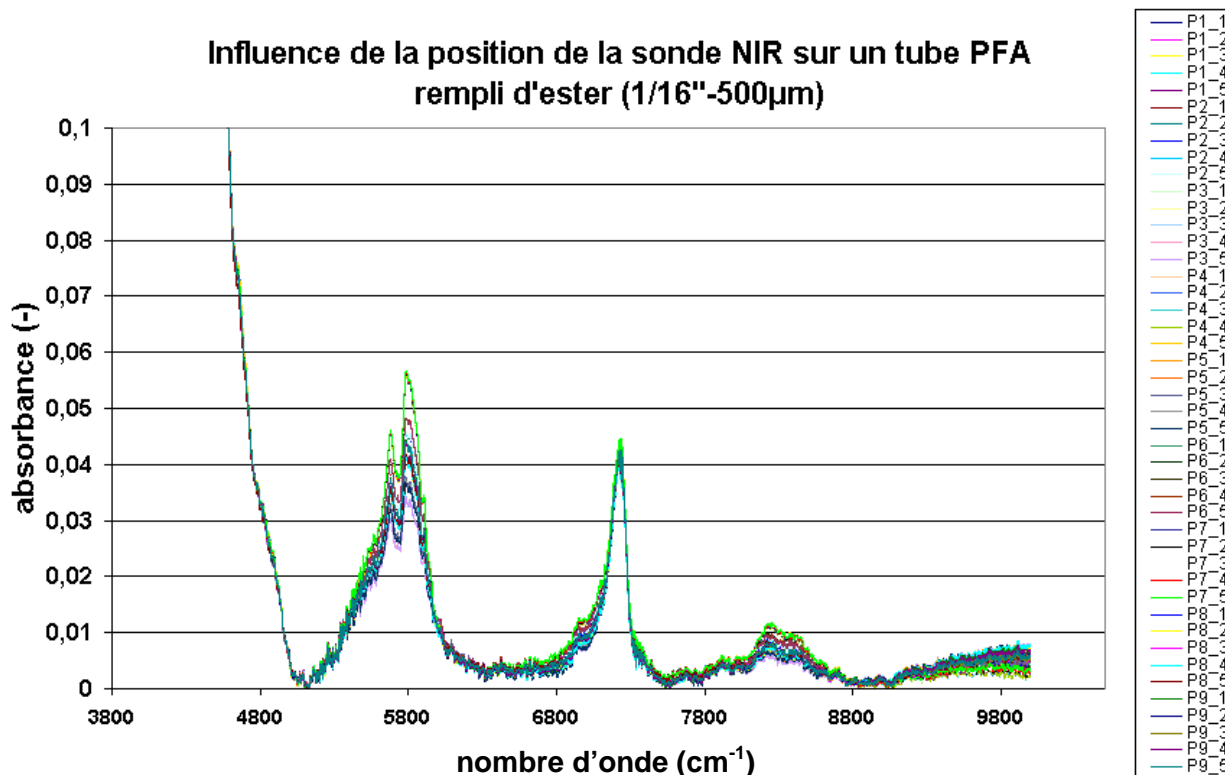
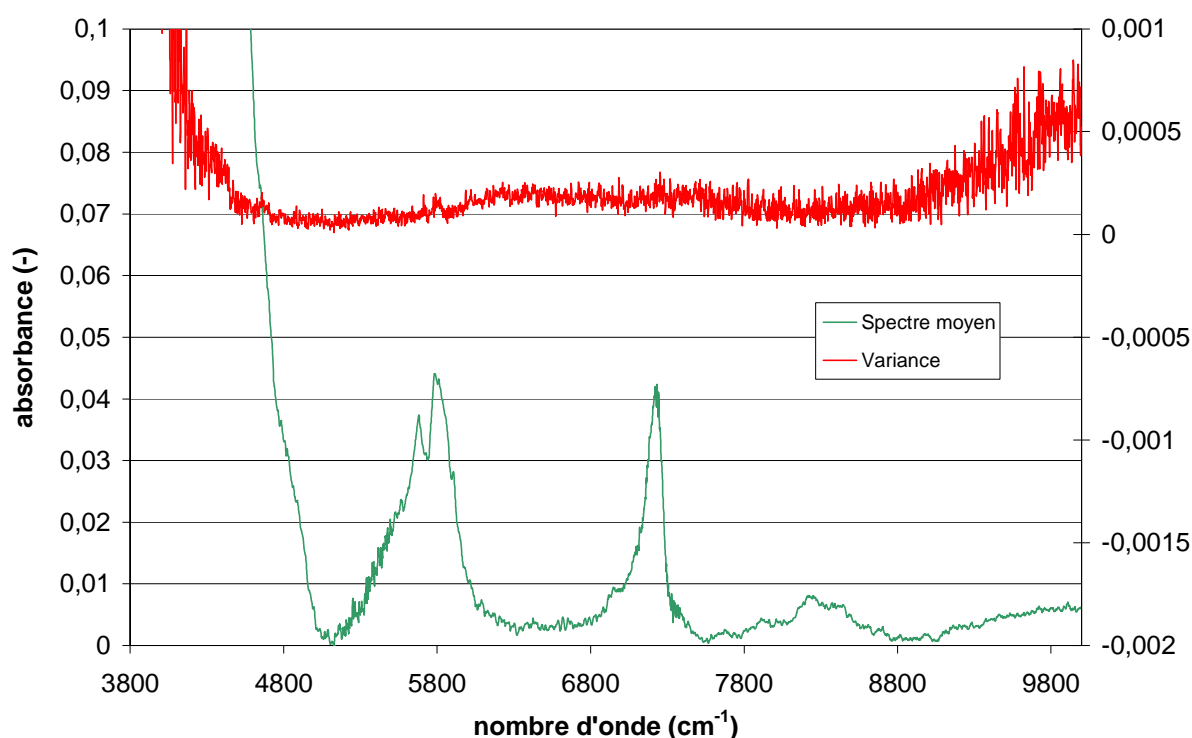


Figure 3-12 : Spectres NIR du tube rempli d'ester éthylique pour 9 positions différentes (Chaque mesure est répétée 5 fois)

On constate sur l'ensemble de ces spectres que le tube est caractérisé par un pic entre  $7300\text{ cm}^{-1}$  et  $7200\text{ cm}^{-1}$  (Figure 3-9). D'après les autres spectres (Figure 3-10, Figure 3-11, Figure 3-12), on observe que la position du tube a une influence sur le spectre, c'est-à-dire sur l'intensité des pics caractéristiques de chaque espèce, cet effet étant particulièrement marqué pour le mélange EtOH/EtONa. Par contre, nous pouvons affirmer que la mesure est répétable car pour chaque position testée, les cinq spectres réalisés se superposent très nettement, la variance du spectre moyen étant très faible. La Figure 3-13 représente un exemple de spectre moyen (moyenne de 5 spectres à une position donnée pour un tube rempli d'ester éthylique) avec la variance associée à chaque nombre d'onde. La variance est comprise entre 0 et  $5.10^{-4}$ , ce qui correspond à environ 1% de l'absorbance du spectre moyen, valeur tout à fait acceptable. Les résultats sont similaires quelle que soit la position du tube choisie et quelle que soit la nature du composé à l'intérieur du tube.

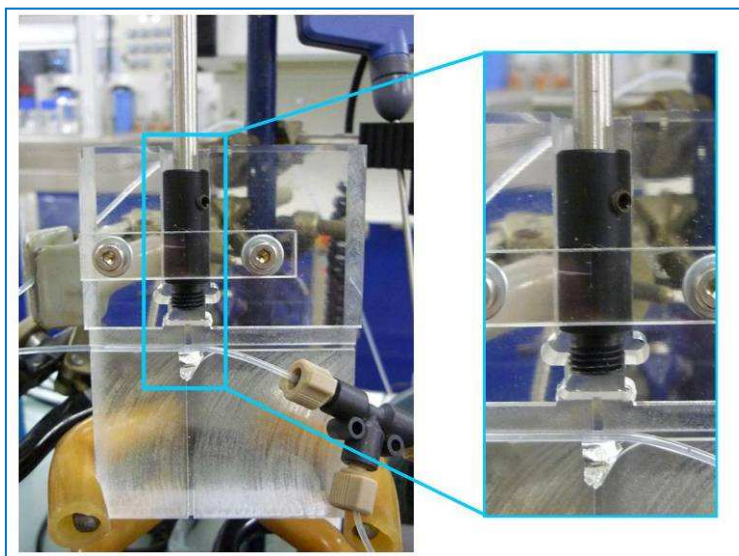


**Figure 3-13** : Spectre NIR moyen (axe des ordonnées de gauche) du tube rempli d'ester à une position donnée ainsi que la variance (axe des ordonnées de droite) associée à chaque nombre d'onde du spectre (moyenne sur 5 spectres)

Ainsi, pour les analyses suivantes et les différents traitements de données que nous allons présenter, nous avons soustrait le spectre du tube vide (spectre moyen de tous les spectres réalisés pour la Figure 3-9, soit 45 spectres qui correspondent à 9 positions répétées chacune 5 fois) aux spectres d'analyse des milieux réactionnels. La position du tube aura donc

une influence sur les expériences. Ce paramètre devra être pris en compte et des méthodes de prétraitements de données seront réalisées pour essayer de réduire ces effets et par la suite améliorer la qualité du modèle.

Notons que la même étude a été effectuée avec une sonde fonctionnant en réflexion (Figure 3-14). Les résultats obtenus montrent également les mêmes phénomènes liés à la position du tube par rapport à la sonde.



**Figure 3-14 :** Photos du dispositif en plexiglas fabriqué pour la sonde fonctionnant en réflexion

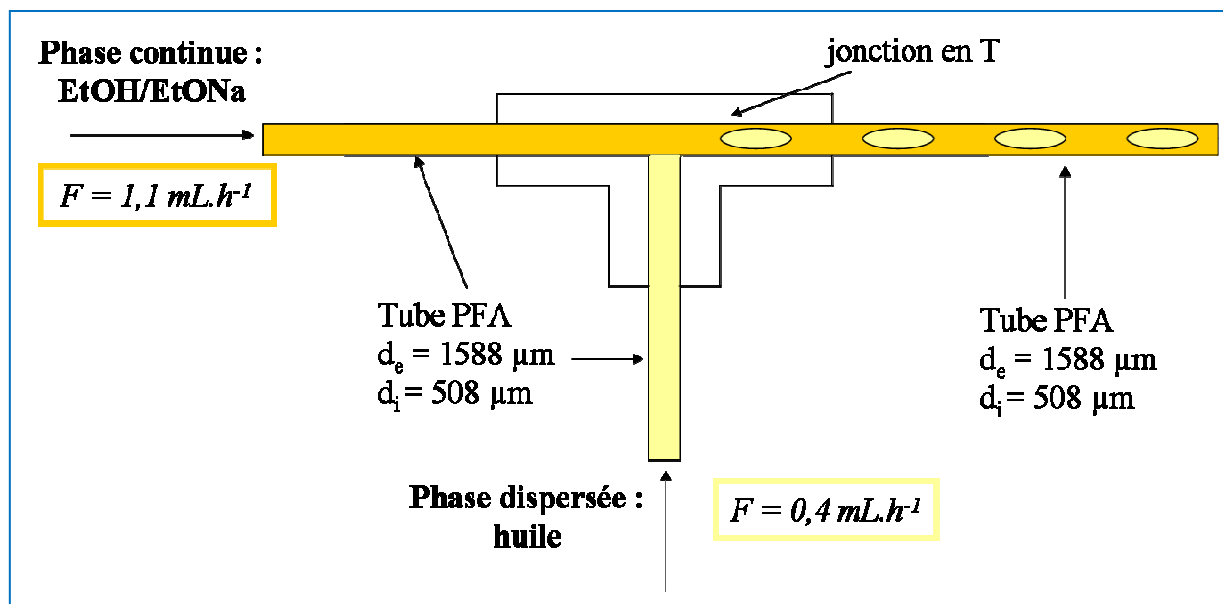
Il est important de noter que les spectres sont plus bruités en utilisant la sonde par réflexion. En effet, il est plus difficile de garder toujours la même position du tube qu'avec la sonde fonctionnant en transmittance, bien que nous ayons confectionné un système en plexiglas pour essayer d'aligner parfaitement le faisceau avec le centre du tube.

### III.2.2. Protocole expérimental

Nous avons réalisé une étude cinétique en microréacteurs de la réaction de transestérification de l'huile de tournesol hautement oléique avec l'éthanol, catalysée par l'éthylate de sodium EtONa. Le matériel utilisé ainsi que les conditions opératoires mises en œuvre sont différentes de celles appliquées en réacteur batch.

La réaction a été conduite dans un système assez simple qui est constitué du tube PFA précédemment décrit. Les fluides ont été injectés via des seringues et pousse-seringues sur lesquelles nous pouvons régler très précisément les débits souhaités. Plusieurs jeux de débits

et configurations ont été testés. Il est plus aisé de faire des gouttes d'huile dans le mélange EtOH/EtONa que l'inverse : on dit que le mélange EtOH/EtONa forme la phase continue alors que l'huile forme la phase dispersée. Ces deux fluides se mélangent au niveau d'une jonction en T (Figure 3-15) puis circulent dans un tube ayant une longueur modulable.



**Figure 3-15 :** Schéma de la formation des gouttes d'huile dans le mélange EtOH/EtONa dans la jonction en T (les débits sont donnés pour un rapport molaire éthanol/huile de 45,4)

Les conditions opératoires dans lesquelles s'est déroulée la réaction de transestérification sont les suivantes :

- une température de 65°C légèrement inférieure à la température de réaction optimale qui est de 70°C (pour ralentir modérément la cinétique de la réaction et pour éviter la vaporisation de l'éthanol).
- une quantité de catalyseur EtONa de 1% en masse par rapport à l'huile obtenue en mélangeant de l'éthanol et une solution commerciale d'EtONa à 21% massique dans l'éthanol.
- des rapports de débits molaires  $F_{\text{EtOH}}/F_{\text{huile}}$  compris entre 6,0 et 45,4 (les rapports utilisés sont généralement plus élevés qu'en réacteur batch afin d'éviter des problèmes de colmatage du tube, observés lors de nos essais préliminaires).

L'ensemble des conditions mises en œuvre pour cette série d'expériences est présenté dans le [Tableau 3-3](#) ci-dessous.

**Tableau 3-3 : Débits utilisés pour les expériences conduites en microréacteurs**

<b>Expérience</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
$F_{\text{huile}} (mL.h^{-1})$	1,090	0,967	0,755	0,630	0,400
$F_{\text{EtOH/EtONa}} (mL.h^{-1})$	0,410	0,533	0,745	0,870	1,100
$F_{\text{tot}} (mL.h^{-1})$	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500
$U_{\text{tot}} (mm.s^{-1})$	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12
$F_{\text{EtOH}}/F_{\text{huile}} (mol.mol^{-1})$	6,0	9,0	16,2	22,7	45,4
$F_{\text{EtOH}}/F_{\text{huile}} (L.L^{-1})$	0,38	0,55	0,99	1,38	2,75
$100 * F_{\text{EtONa}}/F_{\text{huile}} (g.g^{-1})$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
$F_{\text{HCl à 3,7\%}} (\mu L.h^{-1})$	122,35	108,16	83,99	70,62	44,64
$\tau_{2m} (min)$	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7
$Re_{\text{huile}}$	0,041	0,036	0,028	0,024	0,015
$Re_{\text{EtOH/EtONa}}$	0,369	0,491	0,687	0,802	1,013
$Ca_{\text{huile}}$	$8,81.10^{-4}$	$7,82.10^{-4}$	$6,10.10^{-4}$	$5,09.10^{-4}$	$3,23.10^{-4}$
$Ca_{\text{EtOH/EtONa}}$	$1,71.10^{-5}$	$2,28.10^{-5}$	$3,19.10^{-5}$	$3,72.10^{-5}$	$4,71.10^{-5}$

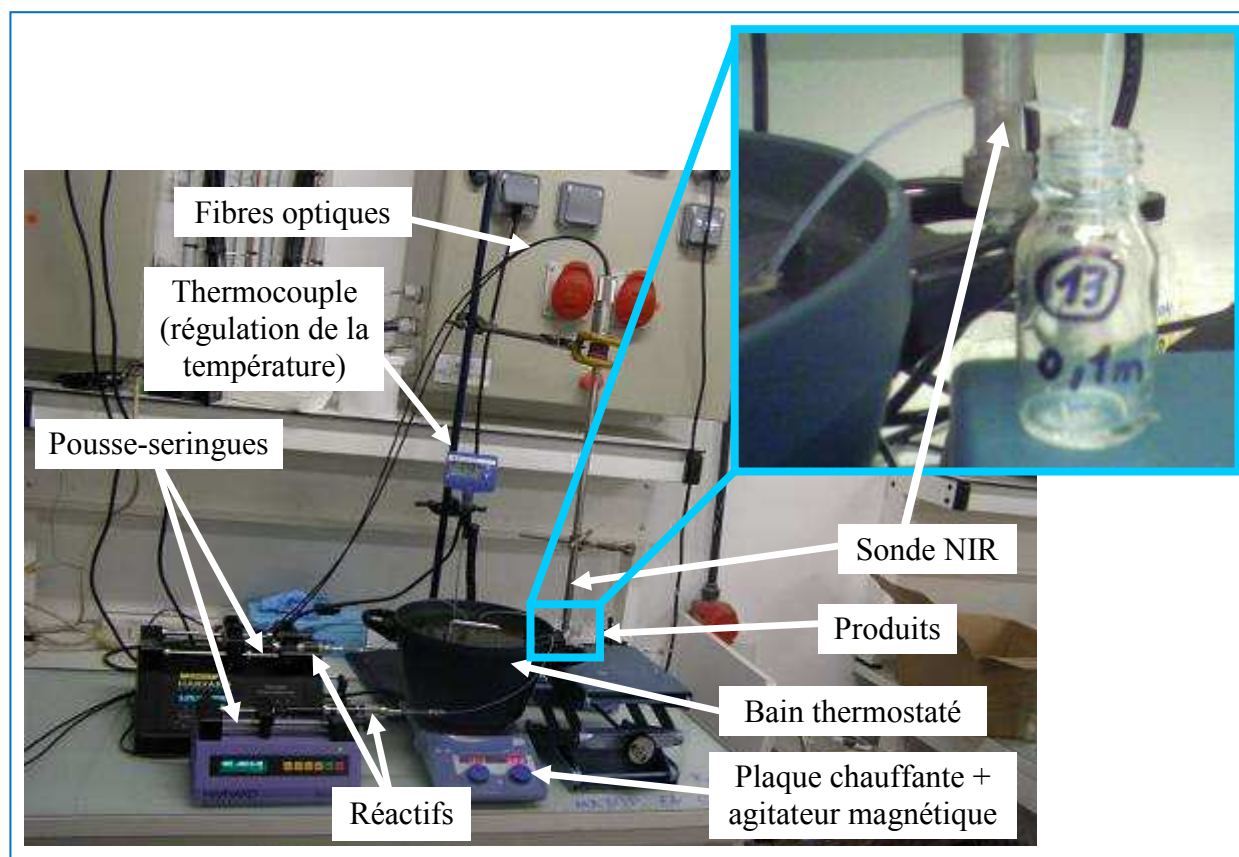
Ainsi, pour des débits fixés, en se plaçant en un point X sur le tube, le fluide qui circule à cet endroit X possède toujours le même temps de séjour, c'est-à-dire le même avancement de réaction donc la même composition chimique. Il est donc possible de pointer un capteur optique et d'intégrer le signal aussi longtemps que nécessaire.

Nous avons choisi d'utiliser un tube d'une longueur de 8 m pour atteindre un temps de séjour légèrement supérieur à 1 h pour les débits présentés dans le [Tableau 3-3](#). Les premières expériences ont montré que la réaction n'évolue plus après 15 min. Par conséquent, nous avons conservé les mêmes débits et travaillé avec un tube de 2 m, ce qui correspond à une durée de réaction d'environ 16 min. Pour chacun des essais, nous avons procédé de la manière suivante :

- le tube de 2 m enroulé a été plongé dans un bain thermostaté ([Figure 3-16](#)) afin de fixer la température de réaction.
- le premier prélèvement du milieu réactionnel a été réalisé à l'extrémité du tube (à 2 m correspondant précisément à une durée de réaction de 15 min 40 s) en même temps que l'enregistrement de 5 spectres NIR
- simultanément à ce prélèvement dans un vial pendant 15 min, a été ajoutée une solution d'HCl (débit précisément contrôlé) dans le même vial pour stopper la réaction (neutralisation du catalyseur)

- le tube a ensuite été coupé à une autre longueur (inférieure à 2 m), correspondant à une nouvelle durée de réaction afin d'étudier la composition du milieu réactionnel à cette durée (par exemple, 1,75 m qui correspond à une durée de réaction de 13 min 45 s)
- on procède de la même façon pour réaliser tous les points de la cinétique de réaction jusqu'à 10 cm (47 s de réaction).

Notons que les spectres NIR ont été d'une part collectés en utilisant la sonde fonctionnant en réflexion pour les expériences dont le rapport molaire éthanol/huile varie de 6,0 à 45,4. Un modèle de prédiction par une méthode PLS a alors été établi. D'autre part, des données NIR ont été enregistrées avec la sonde fonctionnant en transfectance pour des essais réalisés avec un même rapport molaire éthanol/huile de 45,4. Les cinq expériences effectuées pour montrer la reproductibilité de l'expérience nous ont également permis d'établir un autre modèle de prédiction par la méthode PLS. Les solutions récupérées dans les vials ont également été analysées par CPG-DIF selon la méthode décrite dans le chapitre II. L'analyse par régression PLS nous a permis de corrélérer les concentrations des différents réactifs déterminées par CPG-DIF avec les spectres NIR acquis au même moment.



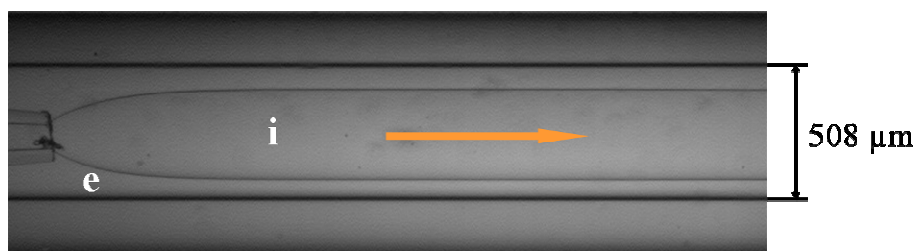
**Figure 3-16 :** Montage expérimental de la réaction de transestérification en microréacteurs

Au cours des expériences réalisées, des gouttes sont observées au début de la réaction (durant quelques minutes) puis le mélange réactionnel semble devenir homogène. En fin de réaction, le mélange semble toujours homogène dans le tube (visuellement) mais devient diphasique après décantation dans le vial de prélèvement. L'hypothèse de la formation d'une émulsion obtenue grâce aux savons pouvant jouer le rôle de tensioactifs, laisse envisager la possibilité de mettre en œuvre par la suite une étape de séparation à l'intérieur des microréacteurs.

### III.3. Etude des cinétiques de réaction en microréacteurs

Pour mener la réaction de transestérification en continu à micro-échelle, certains paramètres expérimentaux ont été soigneusement choisis. Par exemple, des rapports molaires éthanol/huile supérieurs à ceux utilisés en batch sont préférables en microréacteurs pour éviter la formation de bouchons causée par les savons issus des réactions secondaires de salification et saponification. En effet, avec notre montage expérimental, si le rapport molaire éthanol/huile est trop faible (cas d'un rapport molaire éthanol/huile = 3), on observe un arrêt complet de l'écoulement des réactifs. Toutefois, cet arrêt peut être surmonté en utilisant des pompes supportant une perte de charge supérieure. L'utilisation de rapports plus élevés engendre une augmentation de la quantité d'éthanol qui permet de diluer les savons.

Par ailleurs, la température de travail a été fixée au maximum à 65°C pour prévenir de l'apparition de bulles d'éthanol dans le tube observée à 70°C, pouvant perturber les phénomènes hydrodynamiques du système. A cette température, l'écoulement se fait sous la forme de jets stables : l'huile forme le fluide interne alors que le mélange EtOH/EtONa constitue le fluide externe (Figure 3-17).



**Figure 3-17** : Image de l'écoulement en jet stable avec (i) le fluide interne (l'huile) et (e) le fluide externe (mélange EtOH/EtONa) dans un tube PFA

Les avantages du travail à micro-échelle sont nombreux :

- le rapport surface/volume très élevé et le confinement, impliquant une augmentation du transfert de matière et de chaleur.
- le contrôle du temps de mélange initial qui ne dépend pas du système d'alimentation
- la possibilité de faire des mesures au tout début de la cinétique, ce dernier point démontrant particulièrement l'intérêt de développer une méthode d'analyse en ligne.

Les résultats concernant l'analyse des teneurs en composés oléiques (oléate d'éthyle, acide oléique, monoglycéride, diglycéride et triglycéride) dans le milieu réactionnel au cours du temps, pour les expériences réalisées en microréacteurs avec des ratios molaires éthanol/huile compris entre 6,0 et 45,4 sont rassemblés dans le [Tableau 3-4](#) ci-dessous. Les bilans matières BM ont été calculés par rapport à la chaîne oléique à chaque temps t :

$$BM_{C_{18:1}}^t = n_{EE}^t + n_{C_{18:1}}^t + n_{MG}^t + 2 \times n_{DG}^t + 3 \times n_{TG}^t \quad \text{Eq. 3-2}$$

Avec  $n_i^t$  le nombre de moles du constituant i au temps t (i = EE, C<sub>18:1</sub>, MG, DG, TG)

**Tableau 3-4 :** Teneurs relatives des différents composés du milieu réactionnel obtenues par CPG-DIF pour les différentes expériences réalisées en microréacteurs ( $T = 65^{\circ}\text{C}$ , % d'EtONa = 1%, teneur en eau de l'éthanol = 0,08%<sup>a</sup>)

durée de réaction (min)	RATIO MOLAIRE ETHANOL/HUILE																								
	6,0					9,0					16,2					22,7					45,4				
	TG	DG	MG	AO	EE	TG	DG	MG	AO	EE	TG	DG	MG	AO	EE	TG	DG	MG	AO	EE	TG	DG	MG	AO	EE
0,79	63,47	11,69	3,42	2,86	18,56	71,22	10,47	2,28	2,00	14,02	85,28	4,70	0,71	1,22	8,09	88,39	4,25	0,84	0,81	5,70	87,10	4,32	1,25	0,80	6,53
1,57	35,16	12,57	6,72	3,32	42,23	41,00	10,55	6,18	2,49	39,78	17,50	9,92	9,75	2,20	60,64	44,68	7,23	3,78	2,02	42,28	62,32	7,22	3,56	0,99	25,90
2,36	19,37	9,02	8,04	3,53	60,03	28,55	7,40	6,13	2,44	55,48	2,54	3,07	8,12	2,59	83,67	8,79	4,46	7,54	2,08	77,13	10,08	5,97	7,31	1,60	75,04
3,14	11,64	9,07	8,96	3,80	66,53	17,46	6,03	6,89	2,72	66,90	1,66	2,33	7,51	2,83	85,68	5,04	1,28	4,71	1,93	87,04	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3,93	6,45	7,73	9,37	3,78	72,68	5,98	4,42	8,06	2,79	78,76	0,49	0,99	5,82	2,96	89,74	1,24	0,71	3,60	2,21	92,25	0,00	0,00	2,26	1,43	96,32
4,71	3,89	6,60	9,56	3,98	75,97	1,89	2,44	6,90	3,14	85,62	0,25	0,60	4,61	3,19	91,36	1,02	0,56	3,29	2,30	92,83	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
5,50	3,56	6,35	9,57	3,95	76,58	1,11	1,44	6,82	2,92	87,72	1,77	1,66	6,47	2,84	87,27	0,36	0,42	3,29	2,13	93,80	0,00	0,00	1,73	1,59	96,69
6,68	2,35	5,12	8,89	3,91	79,73	0,53	1,01	5,81	2,98	89,68	0,00	0,32	3,97	3,05	92,66	1,94	0,35	3,27	2,35	92,08	0,00	0,00	1,67	1,57	96,76
7,85	1,71	4,45	8,45	3,97	81,42	0,00	0,95	5,43	3,12	90,50	0,00	0,16	3,80	3,26	92,79	0,42	0,45	3,14	2,50	93,49	0,00	0,00	1,78	1,82	96,41
9,82	1,21	3,70	7,95	4,06	83,08	0,00	0,53	4,57	3,26	91,64	0,00	0,22	3,50	3,26	93,02	0,37	0,37	3,21	2,60	93,45	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
11,78	1,59	3,79	7,93	4,05	82,64	0,00	0,53	4,52	3,14	91,82	0,49	0,33	3,60	3,41	92,18	0,00	0,00	3,09	2,50	94,42	0,00	0,00	1,74	2,06	96,20
13,74	0,96	2,70	6,92	4,33	85,09	0,00	0,53	4,18	3,30	91,99	0,00	0,28	3,42	3,47	92,84	0,46	0,30	3,14	2,62	93,49	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
15,71	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,00	0,22	4,02	3,43	92,34	2,18	0,35	3,71	3,58	90,18	0,73	0,37	3,20	2,75	92,95	0,00	0,00	1,77	2,28	95,96
BM <sub>moyen</sub> <sup>b</sup> (mol)	8,56.10 <sup>-4</sup>					7,11.10 <sup>-4</sup>					5,69.10 <sup>-4</sup>					5,12.10 <sup>-4</sup>					3,12.10 <sup>-4</sup>				
Ecart type (mol)	7,28.10 <sup>-5</sup>					1,85.10 <sup>-5</sup>					2,66.10 <sup>-5</sup>					3,63.10 <sup>-5</sup>					3,02.10 <sup>-5</sup>				
Ecart type relatif (%)	8,50					2,60					4,67					7,08					9,69				

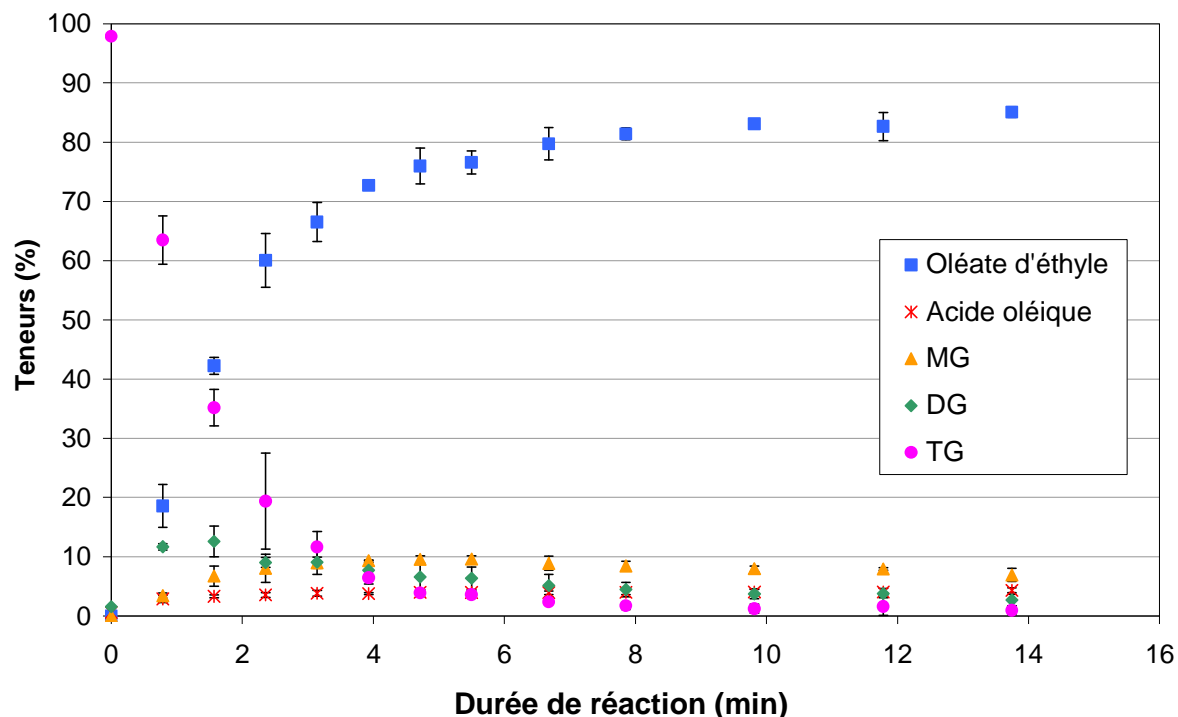
N.D. : non disponible

<sup>a</sup> Pour cette série d'expériences, des précautions ont été prises pour travailler avec de l'éthanol contenant très peu d'eau (0,08%)

<sup>b</sup> BM<sub>moyen</sub> est la moyenne des BM calculés pour toutes les durées de réaction

Le nombre moyen de moles du motif oléique ( $BM_{\text{moyen}}$ ), calculés pour chaque ratio molaire éthanol/huile, sont différents les uns des autres. En effet, pour cette série d'expériences, nous avons choisi de travailler avec un même débit total (même vitesse globale d'écoulement). En augmentant le ratio molaire éthanol/huile, la quantité initiale d'huile et donc de chaînes oléiques diminue, ce qui engendre une diminution de la valeur du bilan matière. Les écarts types relatifs de ces bilans sont assez élevés puisque leurs valeurs relatives sont comprises entre 2,60% et 9,69% suivant les ratios molaires. Ces différences importantes peuvent être expliquées par la méthode de prélèvement de l'échantillon : de l'éthanol peut s'évaporer durant la collecte en raison de sa température d'ébullition de 78°C qui est relativement proche de la température de travail (65°C). Le calcul des concentrations de chacun des composés oléiques est alors erroné mais cela n'a pas d'impact sur les teneurs relatives calculées dans le [Tableau 3-4](#) ci-dessus.

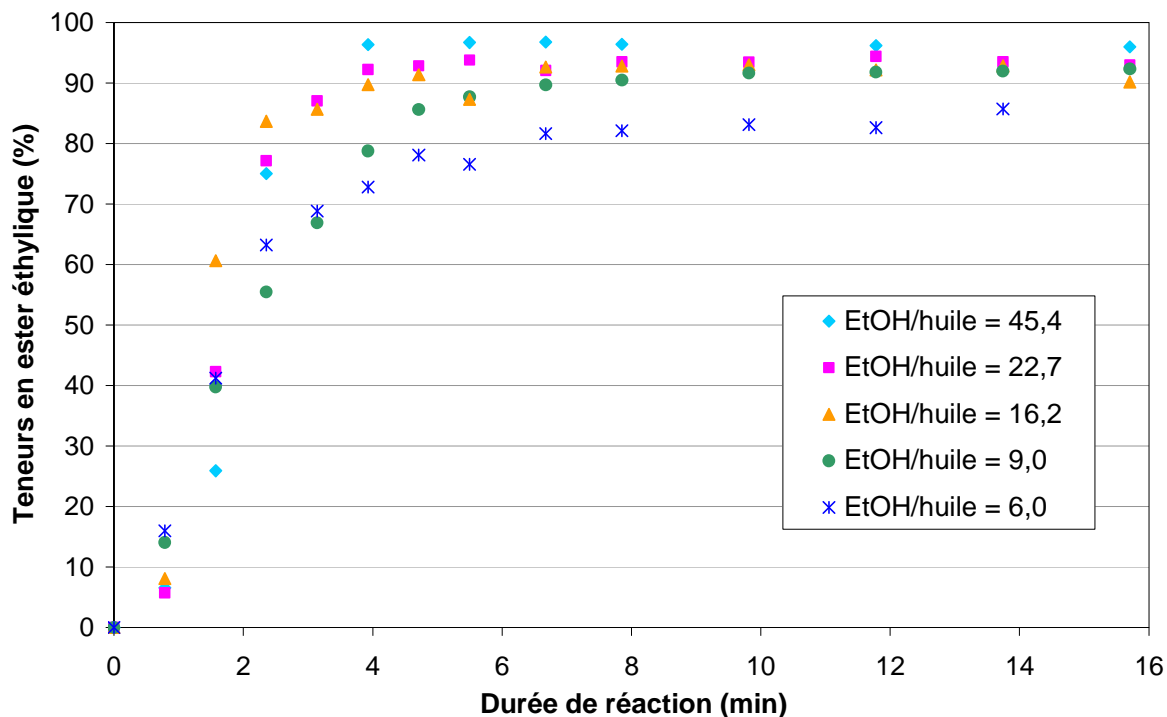
Ainsi, nous pouvons représenter l'évolution des différents composés oléiques en fonction du temps. Pour cela, nous avons pris en compte les teneurs (% molaire) et non les concentrations molaires pour les raisons évoquées précédemment. Sur la [Figure 3-18](#) est représentée l'évolution de la composition relative du milieu réactionnel des espèces oléiques pour le ratio molaire éthanol/huile de 6,0. La reproductibilité (traduite par les écarts types sur la courbe suivante) a été évaluée sur 4 répétitions de la même expérience avec exactement les mêmes conditions opératoires. Pour ne pas trop encombrer les graphiques, les écarts types sur les valeurs des teneurs ne seront pas représentés dans la suite de ce travail.



**Figure 3-18 :** Composition du mélange réactionnel lors de la réaction de transestérification en microréacteurs pour un ratio molaire éthanol/huile de 6,0 à 65°C

Initialement (au temps 0 s), le mélange contient 97,88% de triglycérides, 1,56% de diglycérides et 0,56% d'acide gras libres (acide oléique AO). La teneur en AO augmente légèrement au début de la réaction puis reste quasiment constante tout au long de la réaction, ce qui peut s'expliquer par la réaction de saponification des triglycérides ou esters avec la catalyseur basique en présence d'eau. Les savons formés sont ensuite transformés en acides gras par ajout d'HCl. La teneur en TG décroît rapidement, ce qui implique la formation d'esters éthyliques et de diglycérides suivant la 1<sup>ère</sup> étape de la réaction de transestérification. La teneur en DG atteint un maximum (après 1 min 30 s) avant de diminuer. Ceci correspond à la formation de monoglycérides et d'EE (2<sup>ème</sup> étape de la réaction). Enfin, la teneur en MG diminue puisque ces derniers réagissent aussi avec l'éthanol pour former des EE et du glycérol lors de la 3<sup>ème</sup> et dernière étape de la réaction (ce dernier n'est pas représenté ici car il n'a pas été dosé par CPG-DIF). Ces évolutions représentent donc tout à fait convenablement le schéma réactionnel de la réaction de transestérification.

Les données du [Tableau 3-4](#) ont été utilisées pour réaliser la [Figure 3-19](#) qui montre l'évolution des teneurs en ester éthylique pour les différentes expériences menées pour des ratios molaires éthanol/huile compris entre 6,0 et 45,4.



**Figure 3-19 :** Teneur en oléate d'éthyle dans le mélange réactionnel à 65°C en fonction du temps pour différents ratios molaires éthanol/huile en microréacteurs

D'après la [Figure 3-19](#), nous constatons que les ratios molaires les plus élevés (de 16,2 à 45,4) accélèrent la cinétique de début de réaction. Ce phénomène peut s'expliquer par le confinement en microréacteurs : un ratio molaire éthanol/huile plus élevé engendre une augmentation du rapport surface/volume. En effet, en se basant sur un écoulement sous forme de jets stables (comme on peut le voir sur la [Figure 3-17](#)), on peut alors définir le rapport surface/volume par :

$$a = \frac{S}{V} = \frac{2 \times \pi \times r_{\text{huile}} \times L}{\pi \times r_{\text{huile}}^2 \times L} = \frac{2}{r_{\text{huile}}} \quad \text{Eq. 3-3}$$

Avec  $a$  l'aire interfaciale ( $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ )

$r_{\text{huile}}$  le rayon de la phase huile dans le tube (m)

$L$  la longueur (m)

Ainsi, en augmentant le ratio molaire éthanol/huile,  $r_{\text{huile}}$  diminue et  $S/V$  augmente. De plus, un gradient radial de concentration d'huile dans la phase réactive d'éthanol apparaît pour des ratios molaires élevés. Si la phase éthanol est plus abondante, la concentration de l'huile dans cette phase est, en premier lieu, plus faible, engendrant un transfert d'une quantité

d'huile plus importante. Ces deux phénomènes induisent de meilleurs flux de matière et de chaleur, et par conséquent une meilleure réactivité.

Ces hypothèses peuvent être complétées par l'analyse des diagrammes ternaires (Figure 3-6 et Figure 3-7). Comme cela a été mentionné précédemment (paragraphe III.1.3.), les "chemins expérimentaux" ont été tracés sur les diagrammes de phase pour seulement 3 des 5 ratios pour ne pas trop encombrer la figure. Nous avons choisi les ratios 6, 22,7 et 45,4 car ils sont les plus significativement différents. La Figure 3-6 montre que quel que soit le ratio utilisé, le système devient rapidement monophasique après formation d'EEHV. Par contre, la Figure 3-7 montre que pour un ratio de 6, le système est diphasique en fin de réaction à 65°C alors que pour les ratios les plus élevés, le système reste monophasique, ce qui explique la meilleure réactivité étant donné qu'une seule phase est présente, le transfert pouvant être considéré comme infini.

Par ailleurs, les évolutions des intermédiaires réactionnels (tels que DG et MG) sont différentes suivant le ratio molaire utilisé (respectivement Figure 3-20 et Figure 3-21).

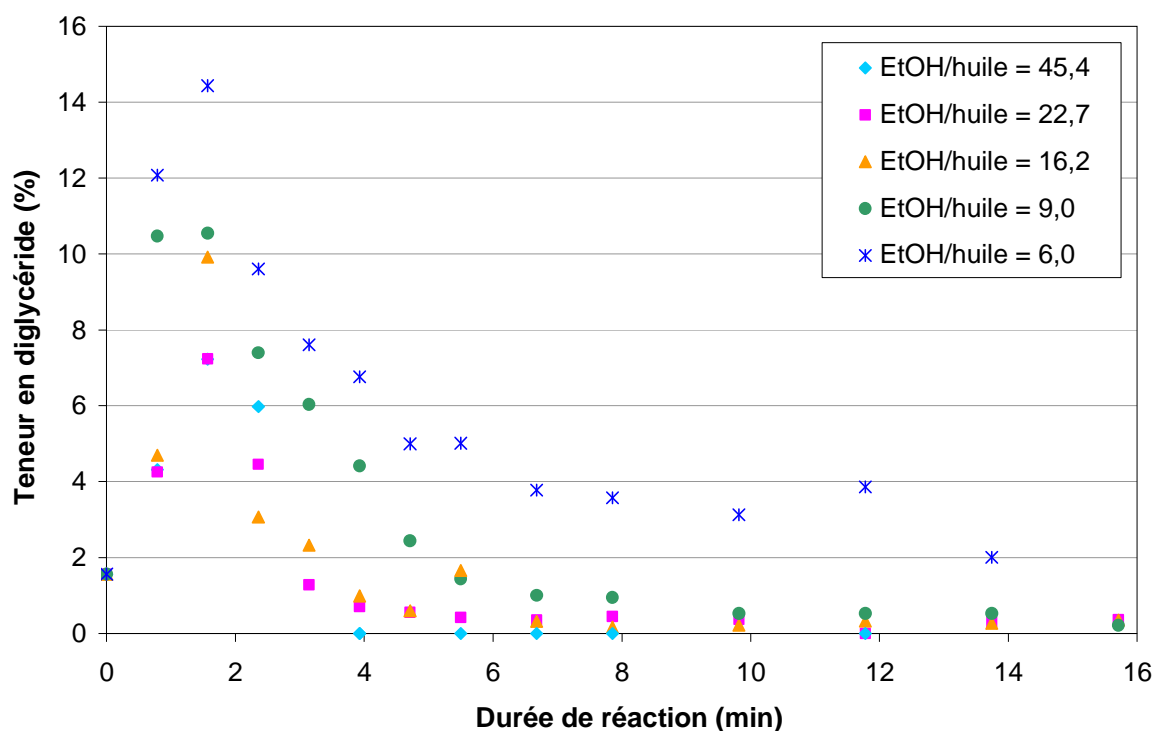
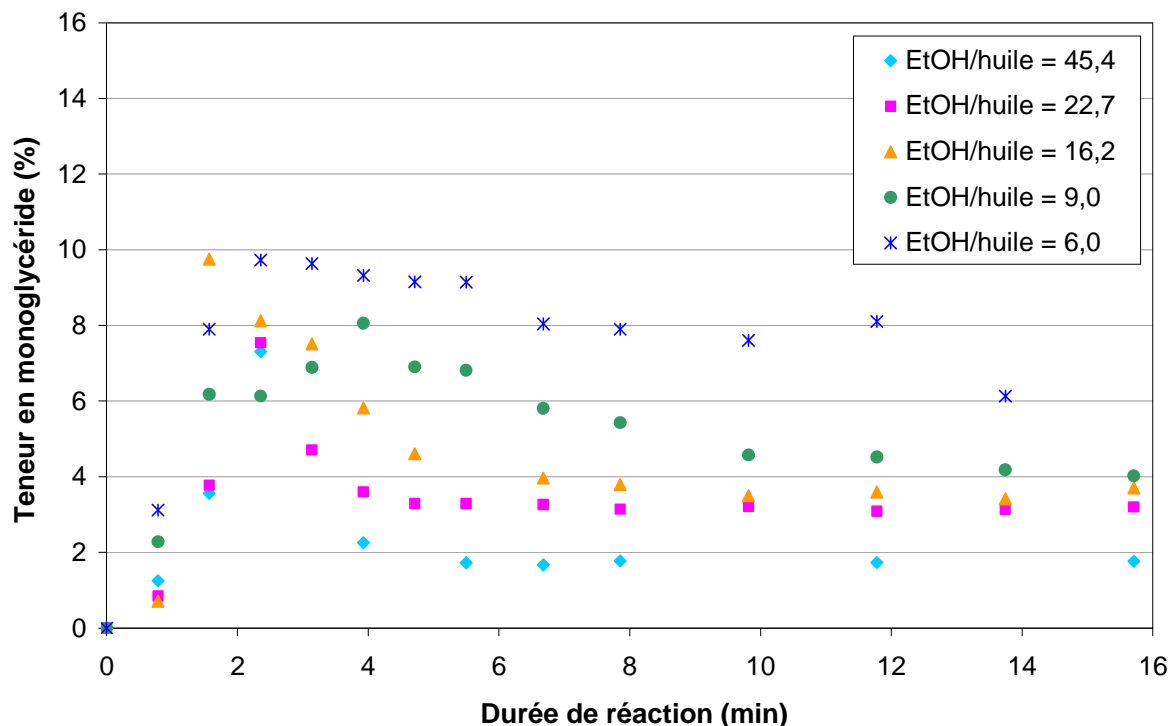
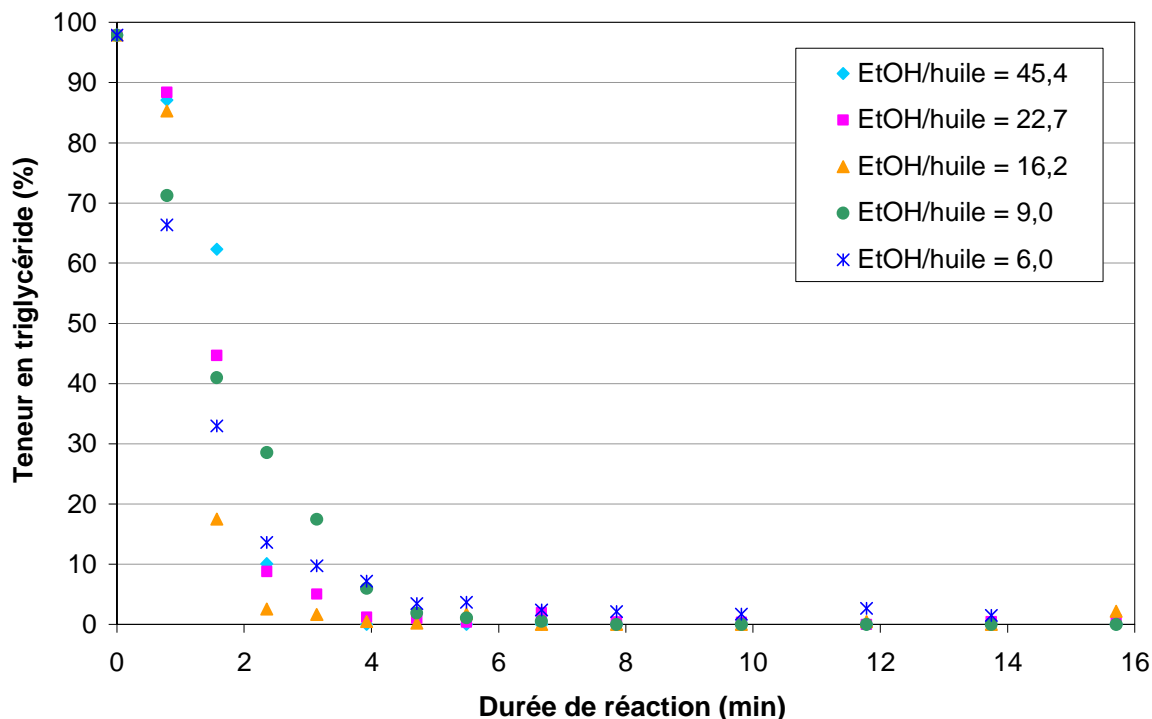


Figure 3-20 : Teneur en diglycérade oléique dans le mélange réactionnel à 65°C en fonction du temps pour différents ratios molaires éthanol/huile en microréacteurs



**Figure 3-21 :** Teneur en monoglycéride oléique dans le mélange réactionnel à 65°C en fonction du temps pour différents ratios molaires éthanol/huile en microréacteurs

Par exemple, avec le ratio molaire 45,4, la teneur en diglycéride atteint 7,2% après 2 min de réaction pour décroître jusqu'à moins de 0,1% après 15 min de réaction ; en revanche, pour le ratio de 6, elle atteint 14,4% après 2 min et diminue jusqu'à 2,0% après 15 min de réaction. En ce qui concerne la teneur en monoglycéride, elle est aussi maximale après 2 min mais la teneur finale dépend fortement du ratio molaire utilisé : elle diminue jusqu'à seulement 6,2% pour le ratio 6,0 alors qu'elle peut chuter jusqu'à 1,8% pour le ratio 45,4. Par conséquent, la conversion des intermédiaires réactionnels (DG et MG) est plus rapide pour des ratios molaires éthanol/huile élevés, ce qui est conforme à la formation plus rapide de l'ester éthylique (oléate d'éthyle) mais aussi à la conversion plus rapide des triglycérides initialement présents dans le mélange réactionnel (Figure 3-22). En effet, les teneurs en TG diminuent rapidement pour tous les ratios molaires étudiés. On peut néanmoins noter une décroissance un peu moins rapide pour les ratios de 6 et de 9, ce qui est notamment en accord avec les résultats de la Figure 3-19.



**Figure 3-22 :** Teneur en triglycéride dans le mélange réactionnel à 65°C en fonction du temps pour différents ratios molaires éthanol/huile en microréacteurs

En comparant les données cinétiques obtenues en réacteur batch et en microréacteurs, nous constatons que pour un même ratio molaire éthanol/huile, les vitesses de la réaction de transestérification de l'huile de tournesol avec l'éthanol sont semblables. Néanmoins, pour des ratios molaires plus élevés en microréacteurs, la cinétique est accélérée en début de réaction. Toutefois, la différence notable entre les cinétiques obtenues dans les deux types de réacteurs utilisés repose sur l'acquisition de données pour des durées de réaction entre 0 s et 3 min en microréacteurs, alors que cela était impossible à réaliser en réacteur batch.

### III.4. Développement de modèles d'analyse NIR en ligne par régressions des moindres carrés (PLS)

#### III.4.1. Modèle PLS pour des ratios molaires de 6,0 à 45,4

Pour ces régressions PLS, seules les teneurs en oléate d'éthyle ont été déterminées car c'est le seul composé du milieu réactionnel dont la teneur couvre toute la gamme des teneurs entre 0% et 100%, avec une bonne diversité de valeurs. Nous avons choisi de ne pas

développer de modèles de prédiction pour les autres composés tels que les MG, DG, TG ou acide oléique car leur gamme de teneurs est faible et peu dispersée. Par exemple, pour les TG, bien que la gamme de teneurs soit comprise entre 0% et 100%, une majorité des points correspond à une teneur proche de zéro, ce qui est limitant pour l'établissement d'un modèle de prédiction robuste.

Plusieurs méthodes de prétraitement des données NIR ont été appliquées avant d'effectuer les régressions PLS : nous avons fait une correction de ligne de base, un lissage de Savitzky-Golay, la première dérivée du spectre, un centrage moyen des données et une mise à l'échelle des variables. Les résultats des différentes PLS effectuées sont rassemblés dans le [Tableau 3-5](#).

**Tableau 3-5 :** Résultats de la prédiction des teneurs en esters éthyliques pour les deux séries d'expériences en microréacteurs en utilisant plusieurs méthodes de prétraitement des données

TRAITEMENT DES DONNEES	Paramètre	Correction de ligne de base <sup>a</sup>	<sup>a</sup> + Lissage SG <sup>b</sup>	<sup>b</sup> + Dérivée <sup>c</sup>	<sup>c</sup> + "Mean-centering" + "variance scaling" <sup>d</sup>
Sonde par réflexion (44 échantillons pour l'étalonnage et 25 pour la prédiction)	Variables latentes	5	6	5	5
	R <sup>2</sup>	0,94335	0,90729	0,92148	0,98471
	RMSEC (%)	7,81	9,93	9,18	4,08
	RMSEP (%)	19,20	8,58	8,23	4,10
Sonde par transfectance (40 échantillons pour l'étalonnage et 21 pour la prédiction)	Variables latentes	7	9	9	9
	R <sup>2</sup>	0,95992	0,928	0,94082	0,98289
	RMSEC (%)	3,56	4,74	4,3	2,34
	RMSEP (%)	7,04	5,52	5,27	3,52

<sup>a</sup> Correction en utilisant comme zone spectrale de référence la zone 10000 cm<sup>-1</sup> à 9000 cm<sup>-1</sup>.

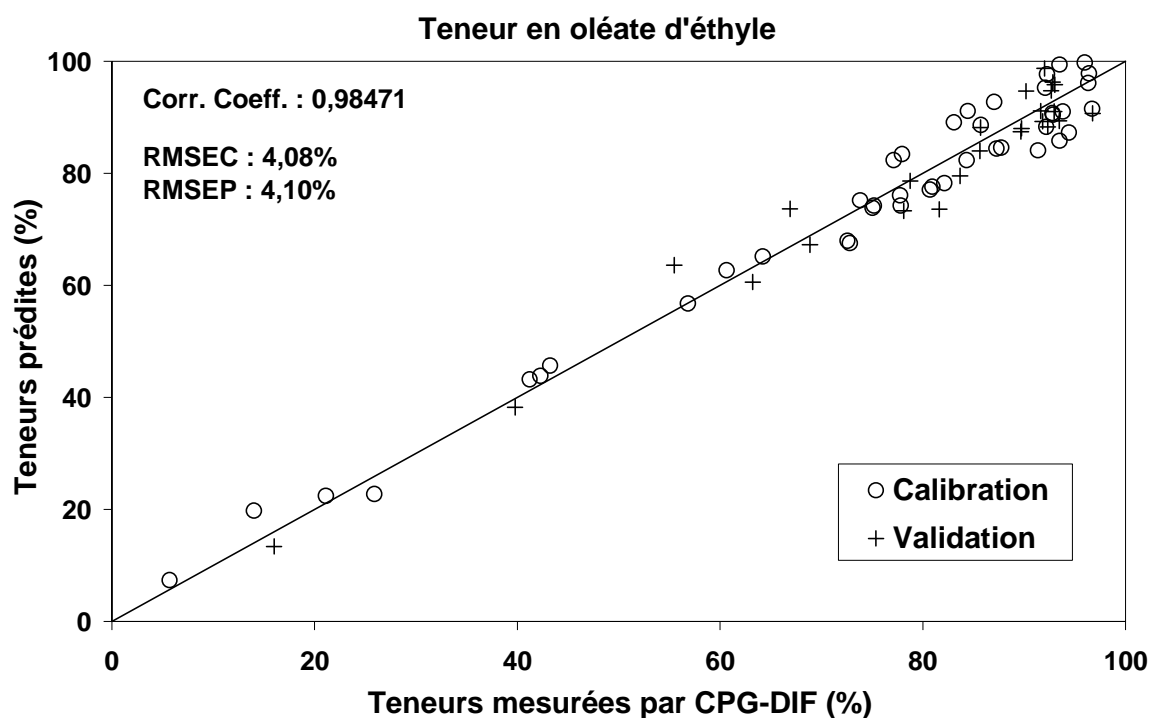
<sup>b</sup> Lissage de Savitzky-Golay obtenu avec un polynôme de degré 3 avec des fenêtres de 45 points et 41 points pour les spectres obtenus respectivement avec la sonde par réflexion et par transfectance.

<sup>c</sup> Première dérivée sur les mêmes fenêtres de points.

<sup>d</sup> La correction "Mean centering" calcule le spectre moyen et le soustrait à chaque spectre d'étalonnage. Par contre, la correction "variance scaling" est calculée en divisant la réponse de chaque point spectral par l'écart type des réponses de tous les spectres traités à ce point.

Nous pouvons observer que le nombre de prétraitements des spectres NIR appliqués avant la régression, influe sur les erreurs de calibration RMSEC et de prédiction RMSEP. La configuration correspondant au nombre de prétraitements des données maximal permet

d'obtenir le modèle le plus robuste. Cinq variables ont été utilisées pour construire ce modèle PLS capable de prédire la teneur en oléate d'éthyle d'un mélange réactionnel donné, obtenu pour différents ratios molaires éthanol/huile. La Figure 3-23 indique que les teneurs prédites ne montrent pas de différence significative avec les résultats obtenus en chromatographie. En effet, pour les résultats obtenus avec la cinquième et dernière configuration de prétraitements des spectres NIR, on obtient un bon coefficient de corrélation de  $R^2 = 0,98471$  et des valeurs de RMSEC et RMSEP assez faibles de l'ordre de respectivement 4,08% et 4,10%.

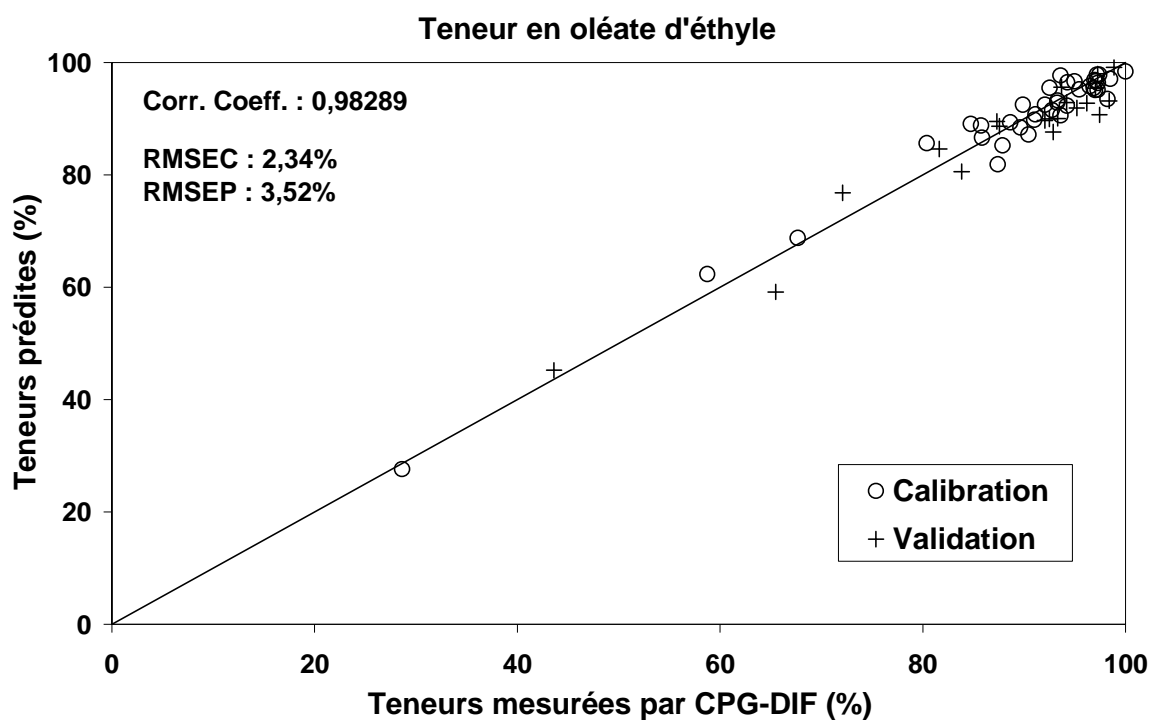


**Figure 3-23 :** Représentation des teneurs en esters éthyliques obtenues en CPG et des teneurs estimées par le modèle PLS pour les expériences à 65°C avec des ratios molaires de 6,0 à 45,4 (données acquises avec la sonde en réflexion : 44 échantillons pour l'étalonnage et 25 pour la prédiction)

#### III.4.2. Modèle PLS pour un ratio molaire de 45,4

D'autre part, un autre modèle de prédiction a été développé sur la base des expériences réalisées avec le même ratio éthanol/huile de 45,4. Dans ce cas, la configuration correspondant au nombre de méthodes de prétraitements des spectres appliquées le plus important permet de réduire les erreurs de calibration et de prédiction. La courbe d'étalonnage pour la teneur en oléate d'éthyle (Figure 3-24) est une droite avec un coefficient de corrélation

satisfaisant ( $R^2 = 0,98289$ ), en utilisant 9 variables latentes pour construire ce modèle. Le nombre de variables latentes est plus élevé ici que celui du modèle précédent car le nombre d'échantillons pour l'étalonnage et pour la validation est plus faible, notamment les échantillons ayant une teneur en oléate d'éthyle faible. Les erreurs d'étalonnage RMSEC et de prédiction RMSEP sont respectivement de 2,34% et 3,52%.



**Figure 3-24 :** Représentation des teneurs en esters éthyliques obtenues en CPG et des teneurs estimées par le modèle PLS pour les expériences à 65°C avec le même ratio molaire de 45,4 (données acquises avec la sonde en transfectance : 40 échantillons pour l'étalonnage et 21 pour la prédiction)

Si on compare ces résultats à ceux obtenus dans le Chapitre II pour les expériences réalisées en réacteur batch, on peut se rendre compte que les deux erreurs RMSEC et RMSEP sont plus élevées. Ceci peut s'expliquer par le fait que les spectres NIR obtenus en microréacteurs (que ce soit avec la sonde en réflexion ou avec la sonde en transfectance) sont acquis en passant à travers le tube PFA, ce qui augmente le bruit par rapport à une acquisition de spectres via la sonde en transfectance directement plongée dans un réacteur batch. En effet, le faisceau optique est bruité lorsqu'il traverse le tube à cause de la dispersion des rayons. De plus, le bruit est variable suivant la position du tube sous le faisceau lumineux (Figure 3-8), ce qui induit un trajet optique différent.

Les résultats en microréacteurs sont néanmoins toujours satisfaisants car les erreurs sur l'étalonnage et sur la prédiction sont inférieures à 5%. Les erreurs RMSEC et RMSEP sont plus faibles pour les données représentées sur la [Figure 3-24](#) car les échantillons utilisés provenaient tous d'expériences réalisées avec le même rapport molaire éthanol/huile ; ceci signifie que la gamme des teneurs en oléate d'éthyle obtenues pour les expériences avec le même rapport était plus limitée que la gamme des teneurs obtenues pour différents rapports molaires. Les meilleurs résultats peuvent aussi s'expliquer par des spectres moins bruités avec la sonde fonctionnant en transfectance. En conséquence, il est préférable d'utiliser cette sonde, plus appropriée pour suivre en ligne la réaction de transestérification, que ce soit en réacteurs batch ou en microréacteurs.

### III.5. Conclusion

La réaction de transestérification de l'huile de tournesol hautement oléique avec de l'éthanol et catalysée par EtONa, a été transposée avec succès du batch au continu en utilisant les microréacteurs. Après avoir fabriqué un microréacteur de première génération et observé l'hydrodynamique des gouttes d'huile générées dans l'éthanol, nous avons étudié la cinétique de la réaction dans un tube PFA pour différents rapports molaires éthanol/huile. Globalement, l'écoulement dans ces microréacteurs est laminaire (nombres de Reynolds toujours compris entre  $10^{-3}$  et 1) pour les débits utilisés, et ce quelle que soit la température. De plus, l'écoulement des réactifs peut se faire sous la forme de gouttes d'huile dans l'éthanol en début de réaction (pour une température inférieure à 45°C) mais, à notre température de travail (65°C), l'écoulement se fait initialement sous la forme de jets stables avant que le système devienne monophasique.

D'autre part, nous avons montré que ces microréacteurs sont parfaitement appropriés pour l'acquisition de données cinétiques à de faibles temps de réaction (quelques dizaines de secondes) alors que la première durée de réaction exploitable en réacteur batch est de l'ordre de 3 min. Les conditions sont néanmoins différentes de celles utilisées en batch : la température est légèrement moins élevée en microréacteurs (65°C) qu'en réacteur batch (70°C) pour éviter que des bulles d'éthanol perturbent l'écoulement. De plus, nous avons utilisé des rapports molaires éthanol/huile plus élevés en microréacteurs : la teneur en ester

éthylrique augmente avec ce rapport en raison de l'augmentation du rapport surface/volume, engendrant de meilleurs transferts de matière et de chaleur.

Par ailleurs, les teneurs des produits de la réaction déterminées par CPG-DIF ont été corrélées aux données spectrales NIR. Deux modèles PLS capables de déterminer en ligne la teneur du composé principal, l'oléate d'éthyle, lors de la réaction de transestérification ont été développés. Les résultats ont montré que la spectroscopie NIR est une méthode rapide, sûre, efficace et non-intrusive pour déterminer en ligne la composition du milieu réactionnel lors de la transestérification. Cette analyse quantitative a aussi l'avantage de s'affranchir de la collecte et de la préparation d'échantillons. Cette technique innovante est donc idéale pour acquérir des données sur la réaction de transestérification, notamment à de très faibles temps caractéristiques.

Ainsi, grâce notamment à ces données acquises à de très faibles temps caractéristiques, nous allons pouvoir construire un modèle mathématique capable de retranscrire le comportement du milieu réactionnel (l'évolution des différentes espèces au cours du temps) pour les différents rapports molaires éthanol/huile utilisés.



# **CHAPITRE IV**

## **Modélisation des phénomènes de transfert et de la cinétique réactionnelle**



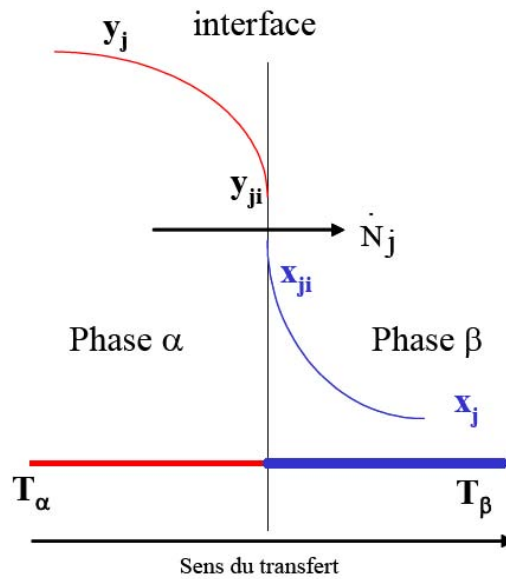
## CHAPITRE IV : Modélisation des phénomènes de transfert et de la cinétique réactionnelle

Dans le chapitre précédent, nous avons pu obtenir des données pour des durées de réaction relativement faibles, notamment entre 0 et 3 min. Sur cette base, nous allons pouvoir construire un modèle capable de représenter correctement nos expériences menées pour des ratios molaires éthanol/huile très différents à 65°C.

### IV.1. Construction du modèle

#### IV.1.1. Phénomènes mis en jeu

La réaction de transestérification est particulière puisqu'elle se déroule en milieu diphasique. Rappelons qu'au début de la réaction, les deux phases en présence (huile et éthanol) s'écoulent sous forme de jets en microréacteurs. Ensuite, le système devient monophasique et évolue en fin de réaction en fonction de l'avancement, de la température et du rapport molaire éthanol/huile utilisé, vers la formation de deux nouvelles phases : une phase ester et une phase glycérol, l'éthanol en excès étant soluble dans chacune de ces deux phases. Toutefois, les deux phases glycérol/ester ne sont pas discernables et restent à l'état de dispersion micrométrique (dans l'écoulement laminaire, les gouttelettes de glycérol ne se rencontrent pas ; il faut attendre la sortie du réacteur pour que les phases décantent). Les phénomènes mis en jeu sont alors les transferts de matière et de chaleur ainsi que les réactions. L'état physique de la matière échangée entre les phases influence l'effet thermique : celui-ci peut être plus ou moins important suivant la nature des phases en présence. Dans notre cas de transfert entre phases liquide-liquide, le constituant échangé passe d'un état condensé à un autre état condensé. L'effet thermique résultant de ce transfert est alors faible [174], le système sera considéré isotherme (cette hypothèse a été validée en **Annexe D**). Ceci est illustré sur la [Figure 4-1](#) sur laquelle sont représentés les profils de température ainsi que ceux des fractions molaires du constituant  $j$  ( $y_j$ ,  $x_j$ ) dans les deux phases en contact, en fonction du sens du transfert de ce constituant  $j$ , celui-ci étant supposé se faire de la phase  $\alpha$  vers la phase  $\beta$  [174].



**Figure 4-1 :** Profils de température et de composition : échangeur de matière à fonctionnement isotherme (à l'interface, les phases sont en équilibre;  $y_{ji}$  en équilibre avec  $x_{ji}$ )

Ce transfert de matière d'un constituant  $j$  d'une phase  $\alpha$  vers une phase  $\beta$  sera défini dans nos équations par :

$$\frac{d[j]_{\alpha}}{dt} = -k_L a_{(j)} ([j]_{\alpha} - [j]_{\beta}) \quad \text{Eq. 4-1}$$

$$\text{Et } \frac{d[j]_{\beta}}{dt} = +k_L a_{(j)} ([j]_{\alpha} - [j]_{\beta}) \quad \text{Eq. 4-2}$$

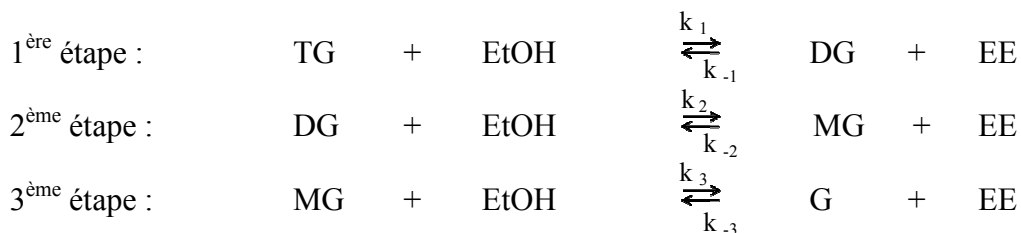
Avec  $[j]$  la concentration du constituant  $j$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

$k_L$  coefficient de transfert de matière local du constituant  $j$  ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$a_{(j)}$  aire interfaciale ( $\text{m}^2.\text{m}^{-3}$ )

$k_L a_{(j)}$  coefficient volumique de transfert de matière du constituant  $j$  ( $\text{s}^{-1}$ )

Par ailleurs, les réactions sont également contrôlées par de nombreuses lois cinétiques. Nous avons seulement considéré les trois principales étapes successives de la réaction de transestérification sans tenir compte des réactions secondaires.



La production de l'ester peut être limitée par le transfert de matière ou par la cinétique réactionnelle. Sur la [Figure 3-19](#), on peut constater que toutes les courbes représentant chacune un ratio molaire éthanol/huile présentent un point d'inflexion entre 1 et 2 min. On suppose donc que la réaction est limitée par le transfert au début de la réaction et qu'elle est ensuite contrôlée par la cinétique (après quelques minutes de réaction).

#### IV.1.2. Hypothèses du modèle

Pour construire le modèle capable de retranscrire les phénomènes cités auparavant, plusieurs hypothèses ont été formulées et elles sont décrites ci-dessous. Ces hypothèses seront discutées à priori ou à posteriori.

##### Hypothèses :

- ➔ **ordre 1 par rapport à toutes les espèces :** nous avons vu dans le chapitre II que les résultats obtenus pour un ordre 1 et pour un ordre 2 ne sont pas significativement différents. Nous avons donc choisi un ordre 1 par rapport à toutes les espèces.
- ➔ **milieu diphasique :** nous sommes bien en présence de deux phases (écoulement en jets), une phase huile (*oil* représentée par l'indice  $o$ ) et une phase éthanol (représenté par l'indice  $e$ ). Nous supposons le transfert de l'huile (TG) ainsi que des intermédiaires réactionnels (DG et MG) de la phase huile vers la phase éthanol [175].
- ➔ **réaction en phase éthanol :** le catalyseur EtONa étant dans la phase éthanol, on peut alors supposer que la réaction a lieu dans cette phase après le transfert des espèces de la phase huile vers la phase éthanol. La cinétique réactionnelle est accélérée pour des quantités de catalyseur élevées, ce qui entraîne une conversion plus rapide des triglycérides et ainsi une augmentation de leur vitesse de transfert [176].
- ➔ **ordre 1 pour le catalyseur :** le catalyseur est soluble dans la phase éthanol. Au fur et à mesure de la réaction, l'éthanol disparaît puisqu'il est consommé (réactif). Le catalyseur étant régénéré lors de la réaction, sa quantité est constante, ce qui implique qu'il se concentre dans l'éthanol. Nous avons choisi de le faire intervenir dans les équations cinétiques en lui attribuant un ordre 1.

- **réactions équilibrées** : les réactions n'étant pas totales, des TG, DG et MG sont présents à l'équilibre. Par contre la quantité de TG tendant vers 0 à l'équilibre, la constante de vitesse réversible de la première réaction  $k_{-1}$  sera très faible par rapport aux autres constantes de vitesse.
- **réactions secondaires à partir d'acide oléique AO libre** : pour simplifier le modèle, nous avons considéré que la réaction de salification est très rapide par rapport aux autres. Nous avons aussi négligé la réaction de saponification des triglycérides et esters en présence d'eau.
- **réconciliation des bilans matière BM** : pour aider la convergence de l'optimisation utilisée pour l'identification de paramètres, nous avons réconcilié les données expérimentales sur la base du BM. Ainsi, comme les bilans matière pour chaque ratio molaire peuvent être éloignés les uns des autres (voir [Tableau 3-4](#)), nous avons choisi de prendre un BM global égal pour chaque durée de réaction. Pour cela, deux processus sont nécessaires :
- pour les durées de réaction dont les BM sont identiques à 3% près, nous avons calculé la moyenne de ces BM qui nous donne un  $BM_{moyen}$ .
  - pour les autres durées de réaction avec des BM plus éloignés de ce  $BM_{moyen}$ , nous avons multiplié toutes les quantités de tous les composés par le même coefficient K pour avoir de nouvelles données réconciliées :

$$(n_j^t)_{reconcilié} = K \times (n_j^t)_{brut} \quad avec \quad K = \frac{BM_{moyen}}{BM^t} \quad \text{Eq. 4-3}$$

Cette méthode a certes une influence sur les concentrations mais les teneurs des différents composés restent les mêmes car elles ont toutes été multipliées par le même coefficient K. De plus, les bilans matière bouclent désormais.

- **pas de temps  $dt = 1$  s** : nous avons sélectionné un pas de temps de 1 s. Une analyse de sensibilité du modèle a été effectuée pour une expérience (rapport molaire éthanol/huile de 9,0 en tube 1/16"). Les résultats sont présentés dans le paragraphe IV.2.2.
- **discrétisation du modèle** : la dérivée première de la concentration du constituant j peut s'écrire sous la forme :

$$\left. \frac{d[j]}{dt} \right|_t = \frac{[j]_{t+dt} - [j]_t}{dt} \quad \text{Eq. 4-4}$$

Ainsi, à partir des valeurs initiales de concentrations, il est possible de calculer les concentrations au temps  $t = 1$  s. Par récurrence, en connaissant les concentrations au temps  $t$ , les concentrations au temps  $t + dt$  peuvent être déterminées en utilisant la formule suivante :

$$[j]_{t+dt} = [j]_t + dt \times \left[ \left. \frac{d[j]}{dt} \right|_t \right] \quad \text{Eq. 4-5}$$

Grâce à toutes ces hypothèses, nous avons pu écrire les équations du modèle faisant intervenir les phénomènes de transfert de matière mais aussi la cinétique réactionnelle d'ordre 1 par rapport à tous les composés.

$$\begin{aligned} \frac{d[TG]_E}{dt} &= -k_1 [TG]_E [EtOH][Cata] + k_{-1} [DG]_E [EE][Cata] \\ &+ k_L a_{(TG)} ([TG]_O - [TG]_E) \end{aligned} \quad \text{Eq. 4-6}$$

$$\frac{d[TG]_O}{dt} = -k_L a_{(TG)} ([TG]_O - [TG]_E) \quad \text{Eq. 4-7}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[DG]_E}{dt} &= k_1 [TG]_E [EtOH][Cata] - k_{-1} [DG]_E [EE][Cata] - k_2 [DG]_E [EtOH][Cata] \\ &+ k_{-2} [MG]_E [EE][Cata] + k_L a_{(DG)} ([DG]_O - [DG]_E) \end{aligned} \quad \text{Eq. 4-8}$$

$$\frac{d[DG]_O}{dt} = -k_L a_{(DG)} ([DG]_O - [DG]_E) \quad \text{Eq. 4-9}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[MG]_E}{dt} &= k_2 [DG]_E [EtOH][Cata] - k_{-2} [MG]_E [EE][Cata] \\ &- k_3 [MG]_E [EtOH][Cata] + k_{-3} [G][EE][Cata] + k_L a_{(MG)} ([MG]_O - [MG]_E) \end{aligned} \quad \text{Eq. 4-10}$$

$$\frac{d[MG]_O}{dt} = -k_L a_{(MG)} ([MG]_O - [MG]_E) \quad \text{Eq. 4-11}$$

$$\frac{d[G]}{dt} = k_3[MG]_E[EtOH][Cata] - k_{-3}[G][EE][Cata] \quad \text{Eq. 4-12}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[EtOH]}{dt} = & -k_1[TG]_E[EtOH][Cata] + k_{-1}[DG]_E[EE][Cata] - k_2[DG]_E[EtOH][Cata] \\ & + k_{-2}[MG]_E[EE][Cata] - k_3[MG]_E[EtOH][Cata] + k_{-3}[G][EE][Cata] \end{aligned} \quad \text{Eq. 4-13}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[EE]}{dt} = & k_1[TG]_E[EtOH][Cata] - k_{-1}[DG]_E[EE][Cata] + k_2[DG]_E[EtOH][Cata] \\ & - k_{-2}[MG]_E[EE][Cata] - k_3[MG]_E[EtOH][Cata] - k_{-3}[G][EE][Cata] \end{aligned} \quad \text{Eq. 4-14}$$

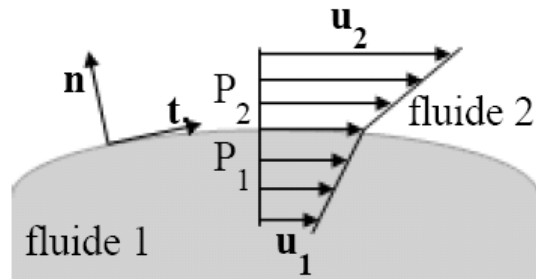
#### IV.1.3. Identification de paramètres

Le modèle nécessite une initialisation des valeurs de tous les paramètres variables tels que les coefficients de transfert de matière  $k_{L,a(i)}$  et les constantes cinétiques  $k_i$  et  $k_{-i}$ . Pour déterminer les coefficients de transfert  $k_L$ , il est nécessaire de connaître l'aire interfaciale  $a$ . Pour cela, étant donné la forme de l'écoulement des deux fluides (Figure 3-17) avec l'huile comme fluide interne (i) et le mélange EtOH/EtONa comme fluide externe (e), on a :

$$a = \frac{S}{V} = \frac{2}{r_i} \quad \text{Eq. 4-15}$$

Ce  $r_i$  pourrait être mesuré expérimentalement en prenant une photo du système mais l'huile étant très visqueuse, l'interface huile/éthanol est trop proche du rayon total pour pouvoir le mesurer directement. Ainsi, nous l'avons calculé en déterminant le profil de vitesse à l'intérieur du tube. Pour cela, on considère un écoulement parallèle des deux fluides. Ces deux fluides vérifient l'équation de Stokes :

$$\eta \Delta u = \nabla P \quad \text{Eq. 4-16}$$



**Figure 4-2 :** Illustration de l'interface liquide-liquide avec les notations utilisées dans le texte pour les relations de continuité.

A l'interface liquide-liquide, schématisée sur la [Figure 4-2](#), le tenseur des contraintes tangentielles ainsi que la vitesse sont continus [177, 178]. En utilisant les notations de la [Figure 4-2](#), ces relations se traduisent par :

$$u_1 = u_2 \quad \text{Eq. 4-17}$$

$$\eta_1 \frac{\partial u_1}{\partial n} = \eta_2 \frac{\partial u_2}{\partial n} + \eta_s \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} \quad \text{Eq. 4-18}$$

Avec  $\vec{n}$  le vecteur unitaire normal à la surface

$\vec{t}$  le vecteur unitaire tangent à la surface

$u_1, u_2$  les vitesses respectives des fluides 1 et 2 ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$\eta_1, \eta_2$  les viscosités respectives des fluides 1 et 2 ( $\text{Pa.s}$ )

$\eta_s$  la viscosité de surface ( $\text{Pa.s.m}$ )

Pour des interfaces courbes et du fait de la tension de surface, il convient de prendre en compte un terme supplémentaire dans la continuité des forces normales au travers de l'interface en utilisant la loi de Laplace :

$$P_1 - P_2 = \Gamma C \quad \text{Eq. 4-19}$$

Avec  $P_1, P_2$  les pressions des fluides 1 et 2 ( $\text{Pa} = \text{N.m}^{-2}$ )

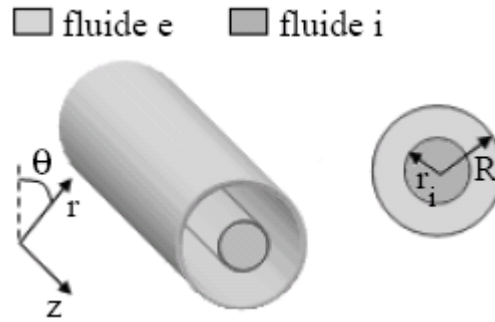
$C$  la courbure de l'interface ( $\text{m}^{-1}$ )

$\Gamma$  la tension de surface ( $\text{N.m}^{-1}$ )

Une conséquence de la loi de Laplace est que dans le cas d'écoulement stationnaire de courbure constante dans le sens de l'écoulement, les gradients de pression dans les deux fluides sont égaux :

$$\partial_z P_1 = \partial_z P_2 \quad \text{Eq. 4-20}$$

Avec  $z$  la direction de l'écoulement.



**Figure 4-3 :** Schéma d'un écoulement centré dans un canal cylindrique

Dans le cas d'un écoulement parallèle de fluides immiscibles dans un canal cylindrique avec un jet centré comme dans la Figure 4-3, il est possible de fournir une solution analytique du champ de vitesse à partir de l'Eq. 4-16, des différentes relations à l'interface liquide-liquide (Eq. 4-17 et Eq. 4-18) et en admettant une condition de non glissement sur les parois. Pour un jet stationnaire centré dans le canal de rayon interne  $r_i$ , la courbure est constante dans le sens de l'écoulement et les gradients de pression sont identiques et valent  $\partial_z P$  (en  $\text{Pa}\cdot\text{m}^{-1}$ ) dans les deux fluides (Eq. 4-20).

Le profil de vitesse d'un écoulement stationnaire et incompressible d'un fluide newtonien s'écrit alors :

$$u_i(r) = \frac{1}{4\eta_i}(r^2 - r_i^2)\partial_z P + \frac{1}{4\eta_e}(r_i^2 - R^2)\partial_z P \quad \text{pour } 0 < r < r_i \quad \text{Eq. 4-21}$$

$$u_e(r) = \frac{1}{4\eta_e}(r^2 - R^2)\partial_z P \quad \text{pour } r_i < r < R \quad \text{Eq. 4-22}$$

Avec  $R$  le rayon du canal microfluidique ( $254 \mu\text{m}$ )

$\eta_i, \eta_e$  les viscosités respectives des fluides interne et externe ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )

Les débits volumiques  $Q_i$  et  $Q_e$  des deux fluides peuvent être déterminés par l'intégration du champ de vitesse sur la section du canal.

$$Q_i = -\frac{\pi r_i^2}{4} \left( \frac{r_i^2}{2\eta_i} + \frac{R^2 - r_i^2}{\eta_i} \right) \partial_z P \quad \text{pour } 0 < r < r_i \quad \text{Eq. 4-23}$$

$$Q_e = -\frac{\pi}{8\eta_e} (R^2 - r_i^2)^2 \partial_z P \quad \text{pour } r_i < r < R \quad \text{Eq. 4-24}$$

Puisque les débits utilisés et le rayon  $R$  du canal sont exactement connus, il est aisé de résoudre ces deux équations (Eq. 4-23 et Eq. 4-24) à deux inconnues pour déterminer  $\partial_z P$  et  $r_i$  à condition de connaître les viscosités des composés à la température de travail ( $65^\circ\text{C}$ ). En

réalité, nous connaissons les viscosités de nos composés à 25°C et 70°C (voir [Tableau 2-4](#) du chapitre II) qui ont été mesurées expérimentalement. Nous avons alors utilisé un modèle exponentiel simple [179] pour déterminer la viscosité à la température de travail de 65°C :

$$\eta(T) = \eta_0 \exp(-\alpha T) \quad \text{Eq. 4-25}$$

Avec  $\eta, \eta_0$  les viscosités (Pa.s)

$T$  la température (K)

$\alpha$  une constante (K<sup>-1</sup>)

Les résultats sont rassemblés dans le [Tableau 4-1](#) ci-dessous.

**Tableau 4-1 : Détermination de la viscosité des réactifs (huile et éthanol) à la température de travail (65°C)**

Viscosités (Pa.s)	25°C	65°C	70°C	$\eta_0$ (Pa.s)	$\alpha$ (K <sup>-1</sup> )
huile	0,0658200	<b>0,0170278</b>	0,0143800	1559,5209	0,0338
EtOH <sup>a</sup>	0,0011740	<b>0,0005862</b>	0,0005478	0,1828	0,0169

<sup>a</sup> on a considéré que  $\eta_e = \eta_{\text{EtOH/EtONa}} \approx \eta_{\text{EtOH}}$  car  $V_{\text{EtOH}} \gg V_{\text{EtONa}}$

Par conséquent, pour chaque jeu de débits utilisés (pour chaque ratio molaire éthanol/huile utilisé), nous avons pu résoudre les équations [Eq. 4-22](#) et [Eq. 4-23](#) et ainsi déterminer notamment  $r_i$  en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{Q_i}{Q_e} = \frac{-\frac{\pi r_i^2}{4} \left( \frac{r_i^2}{2\eta_i} + \frac{R^2 - r_i^2}{\eta_i} \right) \partial_z P}{-\frac{\pi}{8\eta_e} (R^2 - r_i^2)^2 \partial_z P} = 2r_i^2 \frac{\eta_e}{\eta_i} \frac{\left( R^2 - \frac{r_i^2}{2} \right)}{(R^2 - r_i^2)^2} \quad \text{Eq. 4-26}$$

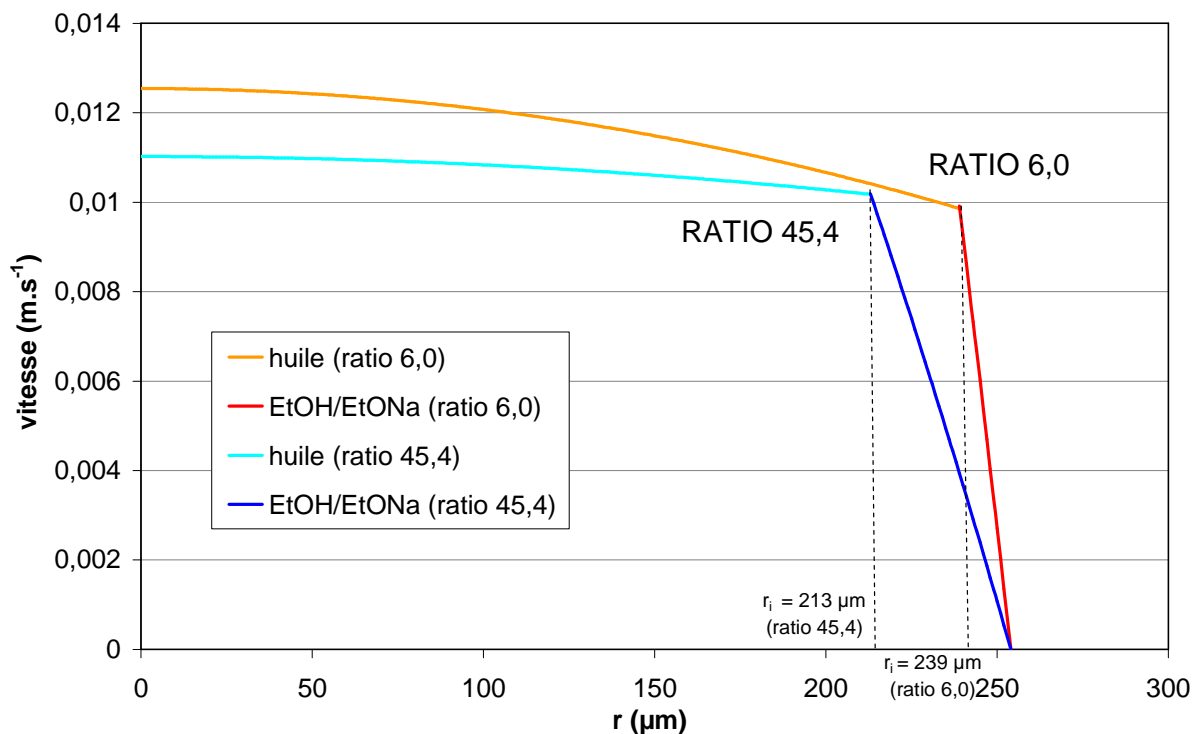
Les résultats sont donnés pour une température de 65°C mais aussi de 25°C et de 70°C pour montrer l'influence de la température sur l'écoulement ([Tableau 4-2](#)).

**Tableau 4-2 : Résultats des calculs de  $\partial_z P$  et  $r_i$  pour différentes températures**

R A T I O	$Q_i$ (mL.h <sup>-1</sup> )	$Q_e$ (mL.h <sup>-1</sup> )	$Q_{tot}$ (mL.h <sup>-1</sup> )	$r_i$ (μm)			$\partial_z P$ (Pa.m <sup>-1</sup> )			$a$ (m <sup>2</sup> .m <sup>-3</sup> )		
				25°C	65°C	70°C	25°C	65°C	70°C	25°C	65°C	70°C
				6,0	1,090	0,410	1,500	243,4	<b>239,1</b>	238,4	-12274	<b>-3196</b>
9,0	0,967	0,533	1,500	241,1	<b>235,9</b>	235,1	-10923	<b>-2852</b>	-2413	8294	<b>8479</b>	8508
16,2	0,755	0,745	1,500	236,7	<b>229,6</b>	228,6	-8594	<b>-2260</b>	-1914	8449	<b>8710</b>	8751
22,7	0,630	0,870	1,500	233,5	<b>225,1</b>	223,8	-7221	<b>-1911</b>	-1621	8566	<b>8886</b>	8936
45,4	0,400	1,100	1,500	224,9	<b>213,1</b>	211,3	-4694	<b>-1269</b>	-1080	8894	<b>9387</b>	9465

Les résultats du calcul de  $r_i$  montrent que plus le ratio éthanol/huile est élevé, plus  $r_i$  est faible. Ceci est logique puisque le  $r_i$ , représentant le rayon de l'huile, est d'autant plus faible que le volume d'huile est moins élevé lorsque le rapport molaire éthanol/huile augmente. En ce qui concerne le gradient de pression, celui-ci est négatif puisque qu'il est considéré dans le sens de l'écoulement : l'écoulement se fait bien d'un point A au point B avec A, le point où la pression est la plus élevée. La phase huile étant beaucoup plus visqueuse que la phase éthanol, il est normal que ce gradient de pression soit plus élevé (en valeur absolue) quand la proportion d'huile est plus importante (ratios faibles).

Les profils de vitesse à 65°C pour la phase interne (huile) et la phase externe (EtOH/EtONa) ont été tracés sur la moitié du canal cylindrique (l'autre partie étant symétrique), c'est-à-dire pour  $r$  variant entre 0 et  $R = 254 \mu\text{m}$  (Figure 4-4).



**Figure 4-4 :** Profils de vitesses de l'huile et du mélange EtOH/EtONa à l'intérieur du canal à 65°C pour deux ratios molaires éthanol/huile différents (6,0 et 45,4)

Grâce aux calculs de  $r_i$ , il a été possible d'évaluer l'aire interfaciale pour chaque ratio molaire éthanol/huile utilisé. Il convient de constater que cette aire interfaciale varie nettement d'un ratio molaire à l'autre. Par exemple, on constate que pour une température de 65°C, cette aire passe de 8365 m<sup>2</sup>.m<sup>-3</sup> pour un ratio 6,0 à 9387 m<sup>2</sup>.m<sup>-3</sup> pour un ratio de 45,4, ce qui représente un écart de 10,9%.

## IV.2. Identification de paramètres pour chaque rapport molaire éthanol/huile utilisé

Après avoir émis les hypothèses sur certaines données (paragraphe précédent) et calculé les paramètres nécessaires à la confection du modèle, nous avons pu effectuer une identification de paramètres sur toutes les constantes cinétiques et sur toutes les constantes de transfert de matière. Pour cela, nous nous sommes basés sur la minimisation d'un critère. Ce critère est la somme des écarts relatifs entre les points expérimentaux et les points du modèle pour chaque constituant du mélange réactionnel (TG, DG, MG et EE). De la même manière on peut définir un critère basé sur la somme des écarts absolus.

$$\text{Critère Ecarts Relatifs} = \sum_j \sum_i \left( \frac{C_j(i)_{\text{mod}} - C_j(i)_{\text{exp}}}{C_j(i)_{\text{exp}}} \right)^2 \quad \text{Eq. 4-27}$$

$$\text{Critère Ecarts Absolus} = \sum_j \sum_i (C_j(i)_{\text{mod}} - C_j(i)_{\text{exp}})^2 \quad \text{Eq. 4-28}$$

Avec  $C_j(i)_{\text{mod}}$  la concentration calculée par le modèle du constituant  $j$  à un temps  $i$

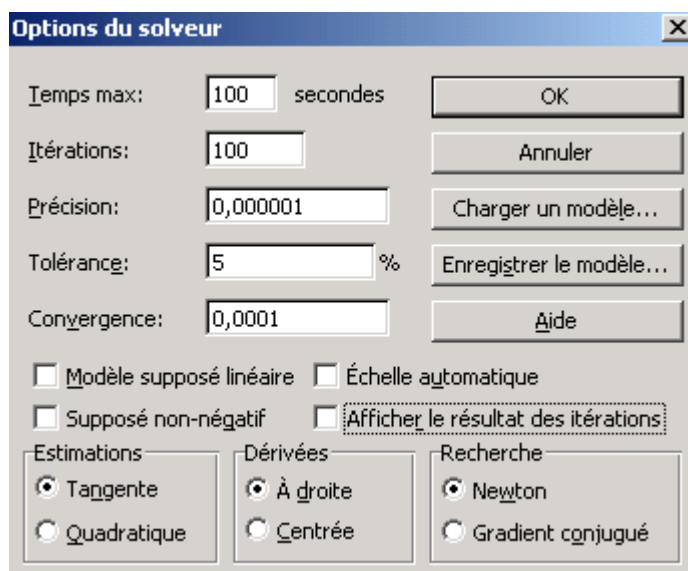
$C_j(i)_{\text{exp}}$  la concentration expérimentale (données CPG) du constituant  $j$  à un temps  $i$

$j = \text{TG, DG, MG, EE}$

$i = 47 \text{ s, } 94 \text{ s, } 141 \text{ s, } 189 \text{ s, } 236 \text{ s, } 283 \text{ s, } 330 \text{ s, } 401 \text{ s, } 471 \text{ s, } 589 \text{ s, } 707 \text{ s, } 825 \text{ s, } 942 \text{ s}$

Nous avons choisi de travailler avec un critère sur des sommes d'écarts relatifs et non sur des sommes d'écarts absolus car les concentrations des composés tels que TG, DG et MG sont très différentes et notamment très inférieures à celle de l'ester éthylique. De faibles différences de concentrations entre les valeurs expérimentales et les valeurs modélisées de TG, DG et MG engendreraient des écarts très importants par comparaison à des erreurs sur l'ester éthylique. Ainsi, en travaillant avec un critère sur les écarts relatifs, les erreurs sur tous les composés sont pondérées et sont donc plus représentatives du système.

Les options du logiciel (Microsoft Office Excel 2003) et surtout du solveur utilisé sont regroupées sur la [Figure 4-5](#) :



**Figure 4-5 :** Récapitulatif des différents paramètres choisis pour le solveur d'Excel

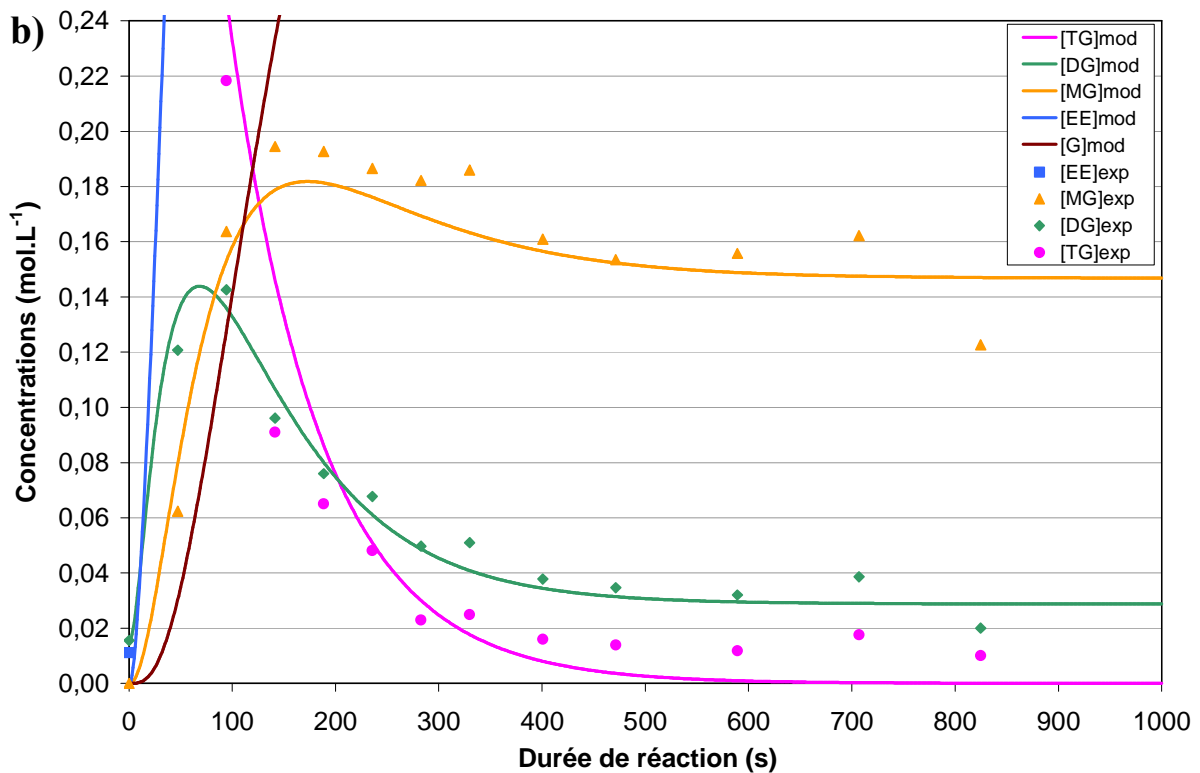
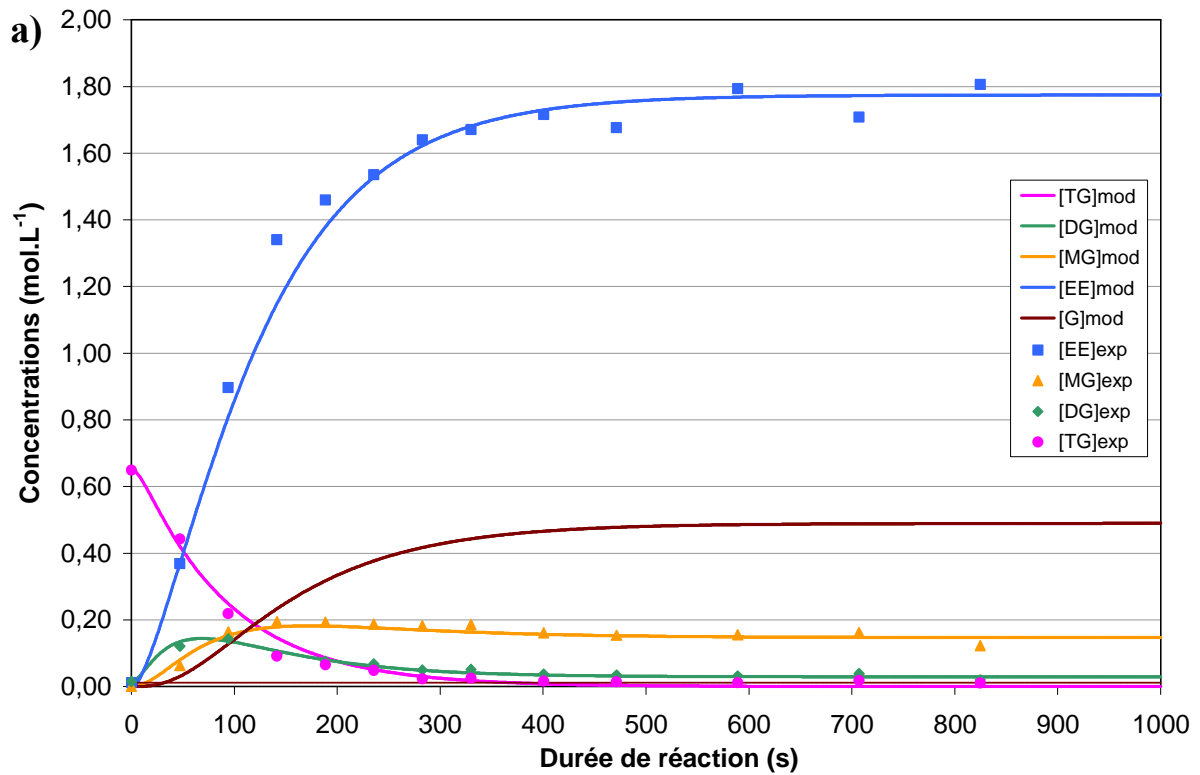
Le solveur utilise la méthode de Newton : il réalise plusieurs itérations jusqu'à ce que la différence de la valeur du critère entre deux itérations soit inférieure à la valeur de la convergence ( $10^{-4}$  dans notre cas). Ces choix n'ont pas été optimisés mais comme ils nous ont donné des résultats satisfaisants, nous avons décidé de les fixer pour toutes les utilisations du solveur.

#### IV.2.1. Identification paramétrique pour le ratio molaire éthanol/huile de 6,0

Nous avons d'abord minimisé le critère sur les écarts relatifs pour chaque ratio molaire les uns séparés des autres en considérant les constantes cinétiques et les constantes de transfert comme paramètres variables. Les courbes correspondantes sont représentées sur la [Figure 4-6](#). Il est à noter que le modèle permet de tracer l'évolution de la concentration de glycérol au cours du temps, outre la concentration des autres espèces. Les résultats de l'identification paramétrique pour le ratio molaire de 6,0 sont rassemblés dans le [Tableau 4-3](#) :

**Tableau 4-3** : Résultats de l'optimisation menée sur les 9 paramètres en minimisant le critère des écarts relatifs pour le ratio molaire éthanol/huile de 6,0

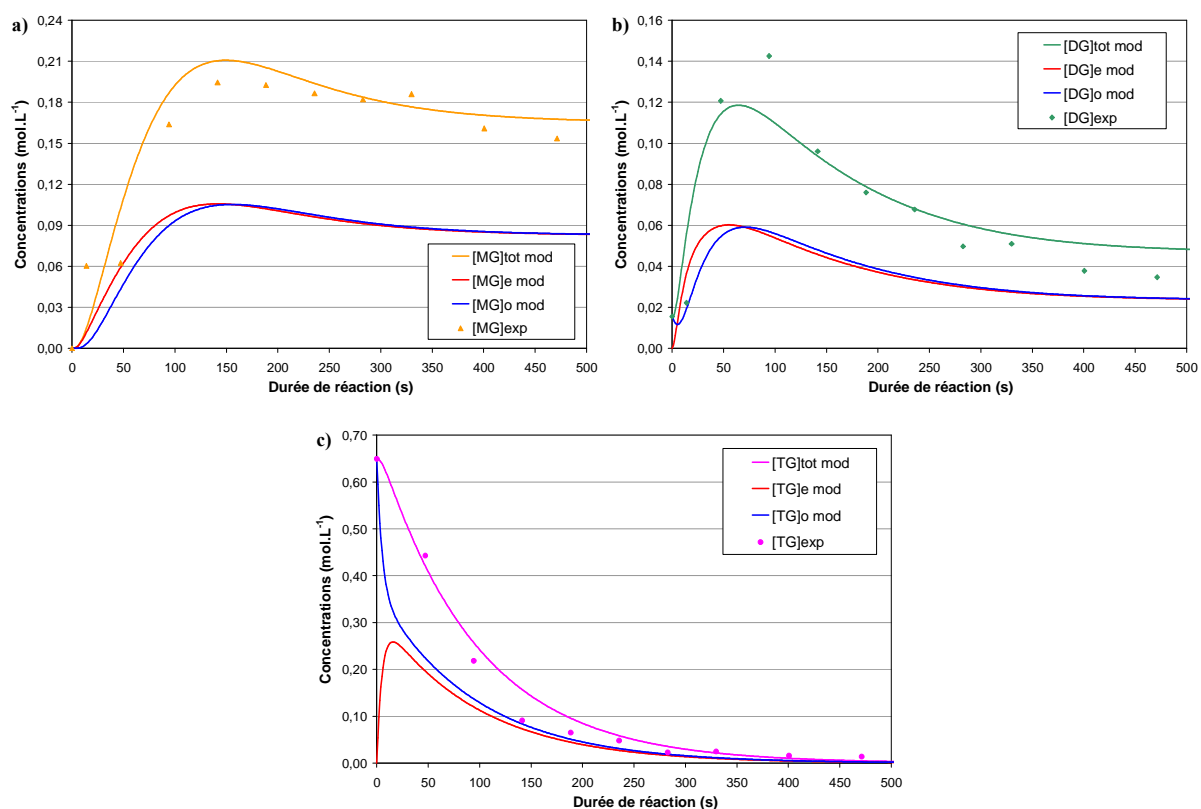
<b>RATIO 6,0</b>	<b>Paramètres</b>	<b>Valeurs</b>
<i>cinétique</i>	$k_1$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$2,454 \cdot 10^{-1}$
	$k_{-1}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$8,649 \cdot 10^{-11}$
	$k_2$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,222 \cdot 10^{-1}$
	$k_{-2}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$3,745 \cdot 10^{-2}$
	$k_3$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$5,367 \cdot 10^{-2}$
	$k_{-3}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,259 \cdot 10^{-2}$
<i>transfert</i>	$k_{L(\text{TG})}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,502 \cdot 10^{-6}$
	$k_{L(\text{DG})}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,763 \cdot 10^{-5}$
	$k_{L(\text{MG})}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,537 \cdot 10^{-6}$
<i>écarts relatifs</i>	$\Sigma_{(\text{EE})}$	0,039
	$\Sigma_{(\text{MG})}$	0,161
	$\Sigma_{(\text{DG})}$	0,358
	$\Sigma_{(\text{TG})}$	4,288
	$\Sigma \Sigma_{(j)}$	4,486



**Figure 4-6 :** Evolution des concentrations des différents composés oléiques au cours du temps pour un ratio de 6,0 (lignes continues pour le modèle et points singuliers pour les points expérimentaux). La courbe b) est un agrandissement de la courbe a) pour les faibles concentrations

Ces résultats sont satisfaisants visuellement et numériquement puisque le modèle représente bien l'évolution de toutes les espèces et la somme totale des écarts relatifs pour tous les constituants à tous les temps de réaction est faible (4,486).

Par ailleurs, les concentrations en MG, DG et TG du modèle sont calculées en sommant les concentrations de ces espèces dans chacune des deux phases. Nous pouvons donc représenter l'évolution des concentrations de ces différentes espèces dans les phases huile (o) et éthanol (e) au cours du temps (Figure 4-7). Les points expérimentaux de ces constituants correspondant directement à la somme de leur concentration dans les deux phases, le prélèvement du milieu réactionnel ayant été analysé dans son intégralité.



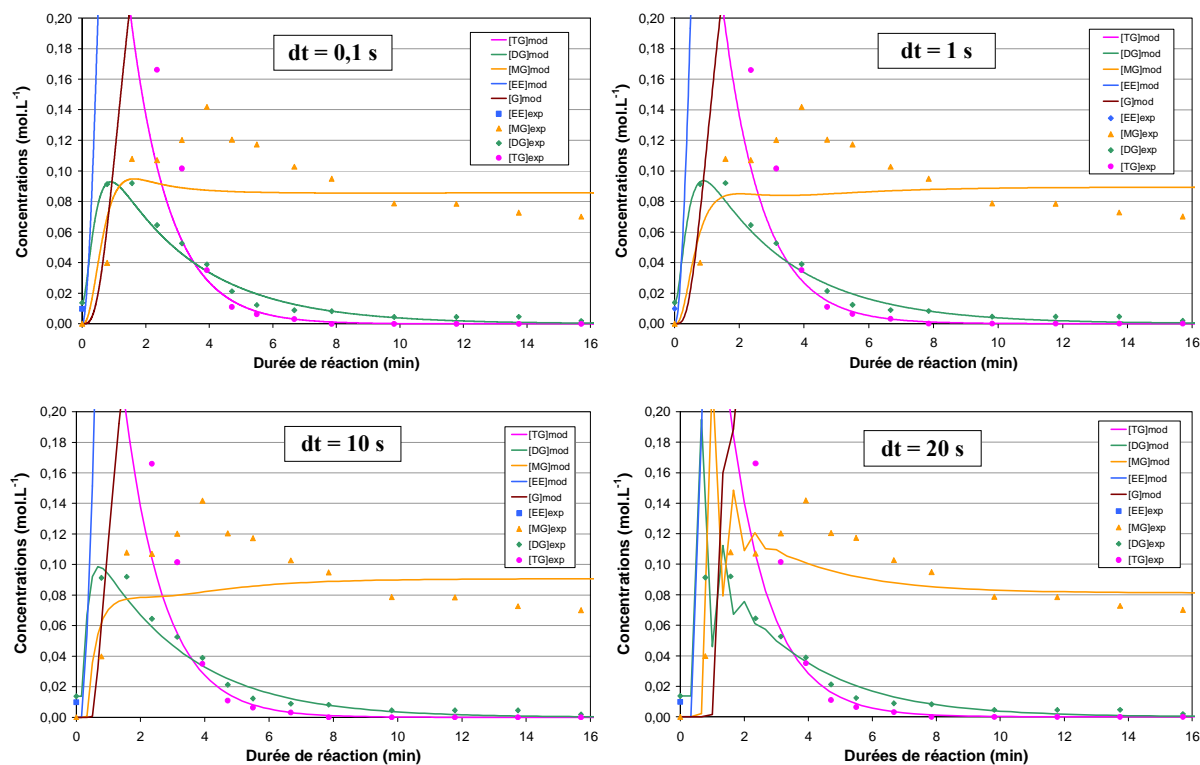
**Figure 4-7 :** Evolution des concentrations de (a) MG, (b) DG et (c) TG dans les phases huile (o) et éthanol (e) au cours du temps pour un ratio molaire de 6,0

## IV.2.2. Identification paramétrique pour le ratio molaire éthanol/huile de 9,0

Pour ce ratio molaire éthanol/huile de 9,0, une étude de sensibilité du modèle a été effectuée. Différents pas de temps  $dt$  ont été testés et nous avons effectué les identifications de paramètres correspondantes. Les résultats sont rassemblés dans le [Tableau 4-4](#) pour quatre pas de temps compris entre 0,1 s et 20 s. L'évolution des concentrations des différentes espèces oléiques est illustrée sur la [Figure 4-8](#).

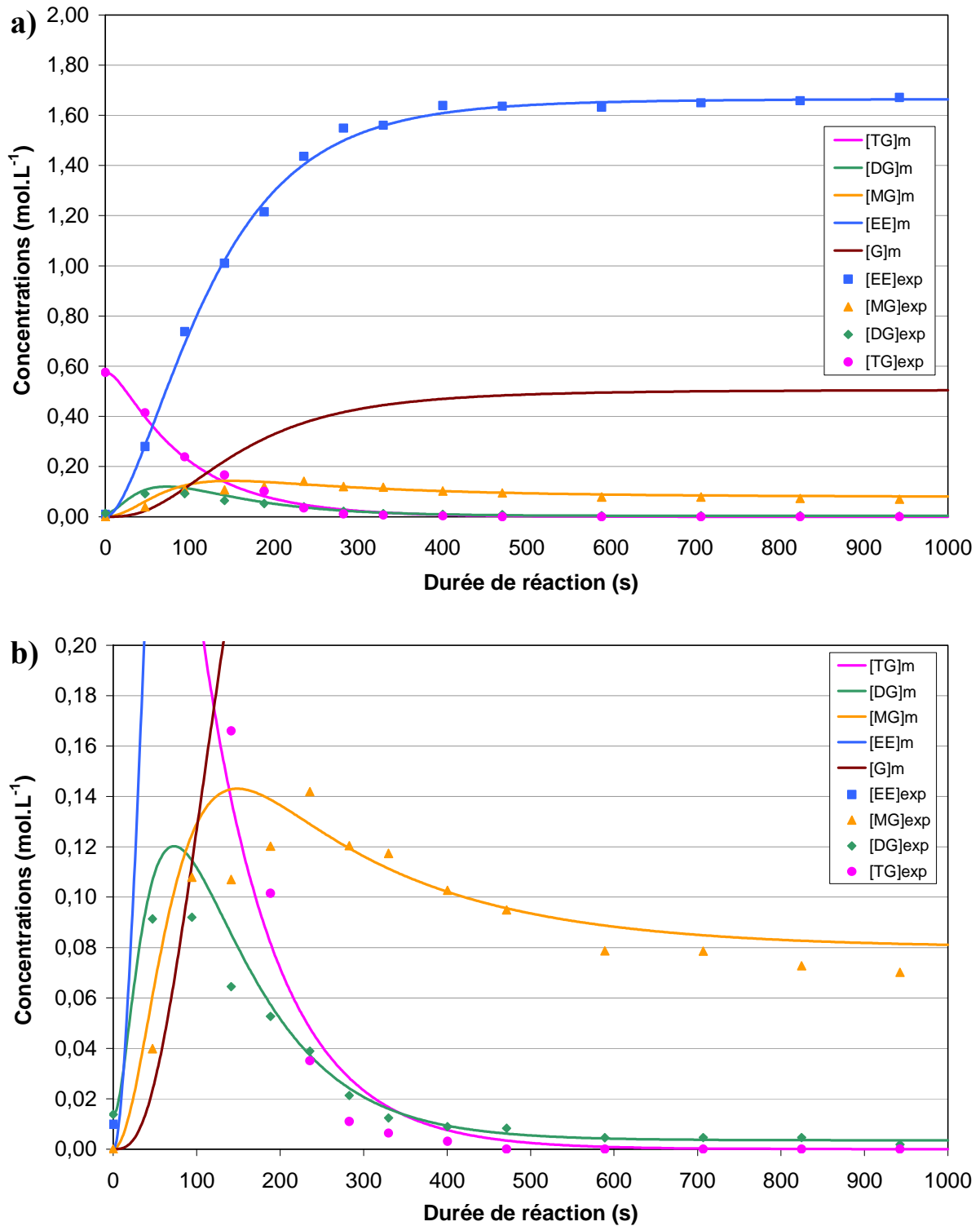
**Tableau 4-4** : Résultats de l'optimisation menée sur les 9 paramètres en minimisant le critère des écarts relatifs pour le ratio molaire éthanol/huile de 9,0 pour différents pas de temps

Paramètres	dt = 0,1 s	dt = 1 s	dt = 10 s	dt = 20 s
$k_1$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$9,423 \cdot 10^{-2}$	$9,355 \cdot 10^{-2}$	$9,374 \cdot 10^{-2}$	$8,090 \cdot 10^{-2}$
$k_{-1}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$8,649 \cdot 10^{-11}$	$8,649 \cdot 10^{-11}$	$8,649 \cdot 10^{-11}$	$8,649 \cdot 10^{-11}$
$k_2$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,238 \cdot 10^{-1}$	$1,237 \cdot 10^{-1}$	$1,252 \cdot 10^{-1}$	$1,165 \cdot 10^{-1}$
$k_{-2}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$2,896 \cdot 10^{-10}$	$1,274 \cdot 10^{-10}$	0,000	0,000
$k_3$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$9,871 \cdot 10^{-2}$	$1,531 \cdot 10^{-1}$	$1,712 \cdot 10^{-1}$	$6,858 \cdot 10^{-2}$
$k_{-3}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$2,177 \cdot 10^{-2}$	$3,556 \cdot 10^{-2}$	$4,053 \cdot 10^{-2}$	$1,414 \cdot 10^{-2}$
$k_{L(TG)}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$2,575 \cdot 10^{-6}$	$2,585 \cdot 10^{-6}$	$2,277 \cdot 10^{-6}$	$2,247 \cdot 10^{-6}$
$k_{L(DG)}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$7,915 \cdot 10^{-7}$	$7,915 \cdot 10^{-7}$	$7,915 \cdot 10^{-7}$	$7,915 \cdot 10^{-7}$
$k_{L(MG)}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$8,949 \cdot 10^{-7}$	$2,675 \cdot 10^{-6}$	$2,443 \cdot 10^{-6}$	$8,949 \cdot 10^{-7}$
$\Sigma_{(EE)}$	0,338	0,381	0,430	0,217
$\Sigma_{(MG)}$	1,089	0,945	1,210	1,307
$\Sigma_{(DG)}$	2,106	2,101	2,171	3,819
$\Sigma_{(TG)}$	0,661	0,636	0,702	0,921
$\Sigma \Sigma_{(j)}$	4,193	4,063	4,512	6,047



**Figure 4-8 :** Influence du pas de temps sur les évolutions des concentrations des différentes espèces oléiques au cours du temps pour un ratio de 9,0 (lignes continues pour le modèle et points singuliers pour les points expérimentaux)

On constate que si le pas de temps est élevé ( $dt = 20$  s), les courbes modélisées sont assez bruitées (Figure 4-8) et ne correspondent pas à la réalité expérimentale. Par ailleurs, numériquement, la somme globale des écarts relatifs est la plus faible pour le pas de temps de 1 s (4,063). Ce pas de temps a donc été utilisé pour tous les modèles. Par contre, le pas de temps de 1 s (ainsi que ceux de 0,1 s ou 10 s) ne permet pas de modéliser correctement l'évolution de la concentration en monoglycérides au cours de la réaction. Dans ce cas, la résolution mathématique n'a pas été parfaite : visuellement, le modèle mathématique a tenté de minimiser les écarts sur les triglycérides. Bien que la somme totale des écarts relatifs sur tous les composés était assez faible (4,063), nous avons décidé de jouer manuellement sur les paramètres pour obtenir un modèle qui représente bien visuellement les points expérimentaux (Figure 4-9). Les résultats obtenus sont satisfaisants même si la somme globale des écarts relatifs est de 8,904 (Tableau 4-5) pour un pas de temps de 1 s.



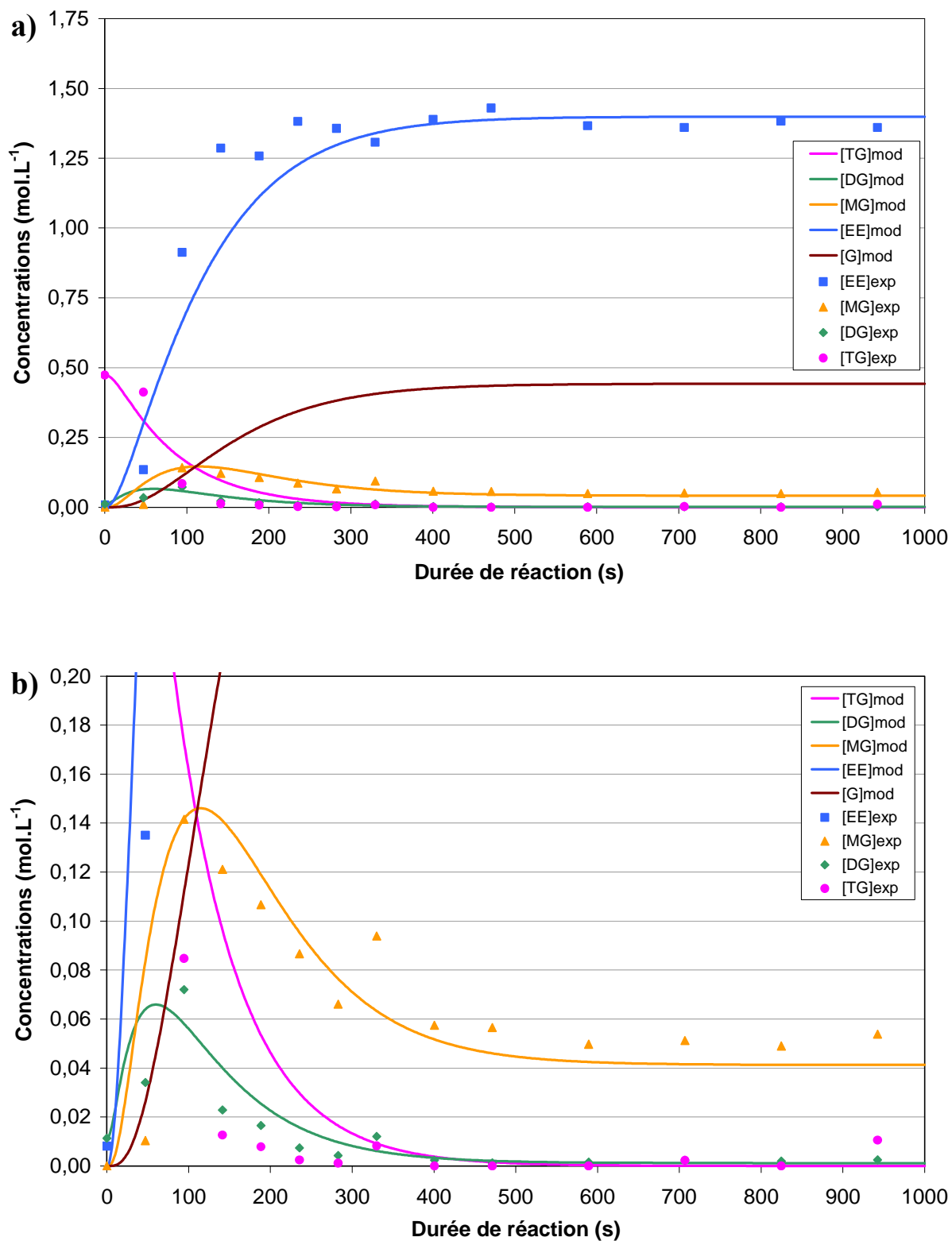
**Figure 4-9 :** Evolution des concentrations des différents composés oléiques au cours du temps pour un ratio de 9,0 (lignes continues pour le modèle et points singuliers pour les points expérimentaux). La courbe b) est un agrandissement de la courbe a) pour les faibles concentrations

**Tableau 4-5** : Résultats de l'optimisation manuelle menée sur les 9 paramètres en minimisant le critère pour le ratio molaire éthanol/huile de 9,0

RATIO 9,0	Paramètres	Valeurs
<i>cinétique</i>	$k_1$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,000 \cdot 10^{-1}$
	$k_{-1}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$8,649 \cdot 10^{-11}$
	$k_2$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,087 \cdot 10^{-1}$
	$k_{-2}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,225 \cdot 10^{-2}$
	$k_3$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$4,500 \cdot 10^{-2}$
	$k_{-3}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$9,205 \cdot 10^{-3}$
<i>transfert</i>	$k_{L(\text{TG})}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,822 \cdot 10^{-6}$
	$k_{L(\text{DG})}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,920 \cdot 10^{-5}$
	$k_{L(\text{MG})}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$6,331 \cdot 10^{-7}$
<i>écarts relatifs</i>	$\Sigma_{(\text{EE})}$	0,008
	$\Sigma_{(\text{MG})}$	0,509
	$\Sigma_{(\text{DG})}$	1,171
	$\Sigma_{(\text{TG})}$	7,216
	$\Sigma \Sigma_{(j)}$	8,904

#### IV.2.3. Identification paramétrique pour le ratio molaire éthanol/huile de 16,2

Pour le ratio molaire de 16,2, nous avons également décidé de jouer manuellement sur les paramètres de la réaction pour que le modèle représente davantage les points expérimentaux (Figure 4-10). Ici, la somme totale des écarts relatifs est très élevée (431,293) (Tableau 4-6) mais elle s'explique essentiellement par les écarts obtenus sur les TG. Les valeurs de concentrations des TG étant proches de zéro, les erreurs relatives peuvent rapidement devenir importantes. Les autres composés oléiques (EE, MG, DG) sont néanmoins correctement représentés.



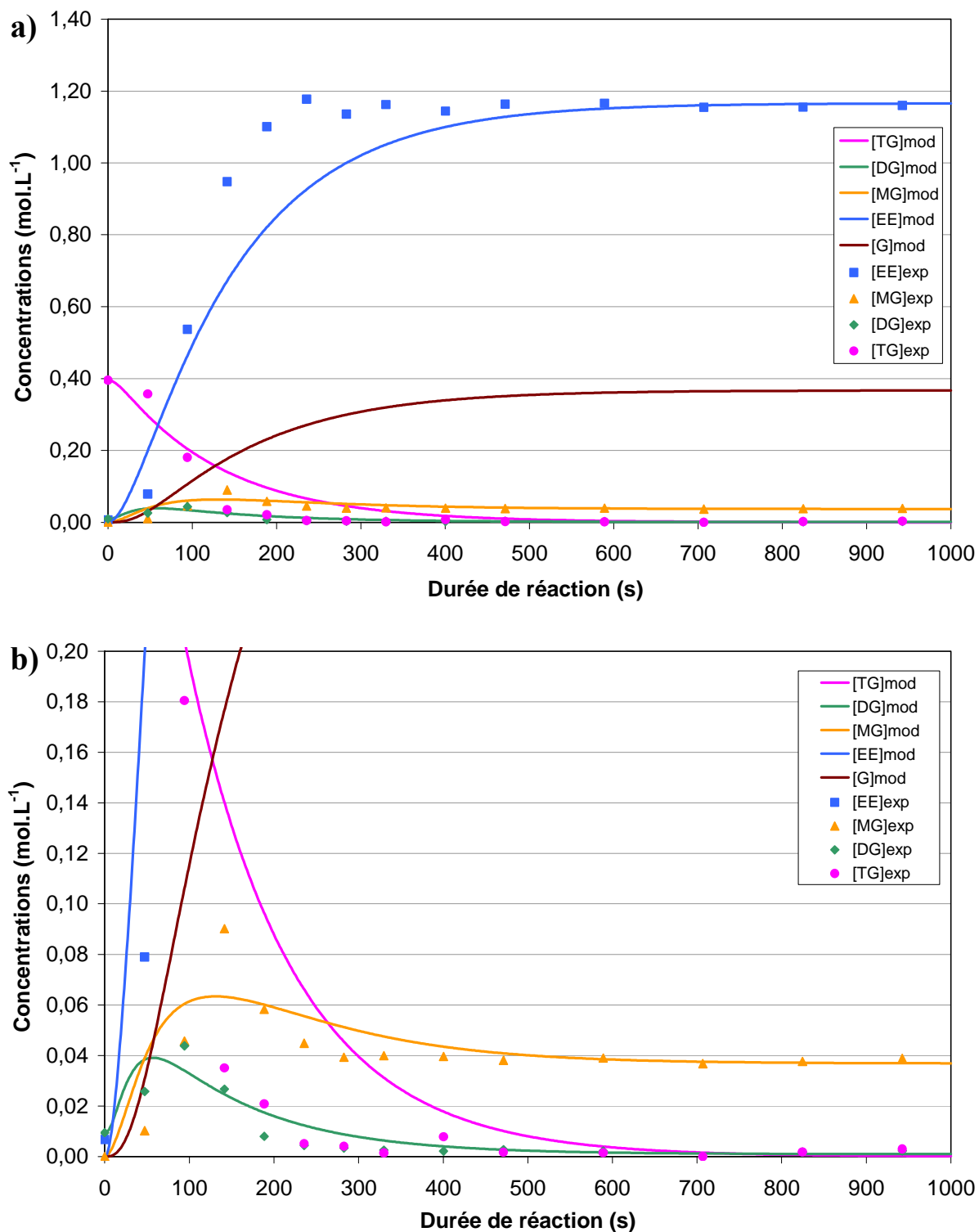
**Figure 4-10 :** Evolution des concentrations des différents composés oléiques au cours du temps pour un ratio de 16,2 (lignes continues pour le modèle et points singuliers pour les points expérimentaux). La courbe b) est un agrandissement de la courbe a) pour les faibles concentrations

**Tableau 4-6** : Résultats de l'optimisation menée sur les 9 paramètres en minimisant le critère pour le ratio molaire éthanol/huile de 16,2

RATIO 16,2	Paramètres	Valeurs
<i>cinétique</i>	$k_1$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,000 \cdot 10^{-1}$
	$k_{-1}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$8,649 \cdot 10^{-11}$
	$k_2$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,703 \cdot 10^{-1}$
	$k_{-2}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$2,450 \cdot 10^{-2}$
	$k_3$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$5,367 \cdot 10^{-2}$
	$k_{-3}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,259 \cdot 10^{-2}$
<i>transfert</i>	$k_{L(\text{TG})}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$2,000 \cdot 10^{-6}$
	$k_{L(\text{DG})}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$4,687 \cdot 10^{-6}$
	$k_{L(\text{MG})}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,748 \cdot 10^{-5}$
<i>écarts relatifs</i>	$\Sigma_{(\text{EE})}$	1,641
	$\Sigma_{(\text{MG})}$	50,202
	$\Sigma_{(\text{DG})}$	6,168
	$\Sigma_{(\text{TG})}$	373,282
	$\Sigma \Sigma_{(j)}$	431,293

## IV.2.4. Identification paramétrique pour le ratio molaire éthanol/huile de 22,7

De même que pour les deux ratios molaires précédents, pour ce ratio de 22,7, nous avons choisi les paramètres expérimentaux (Tableau 4-7) pour représenter au mieux le système réactionnel (Figure 4-11). Cependant, comme pour le ratio molaire de 16,2, l'écart relatif est très élevé pour les TG.



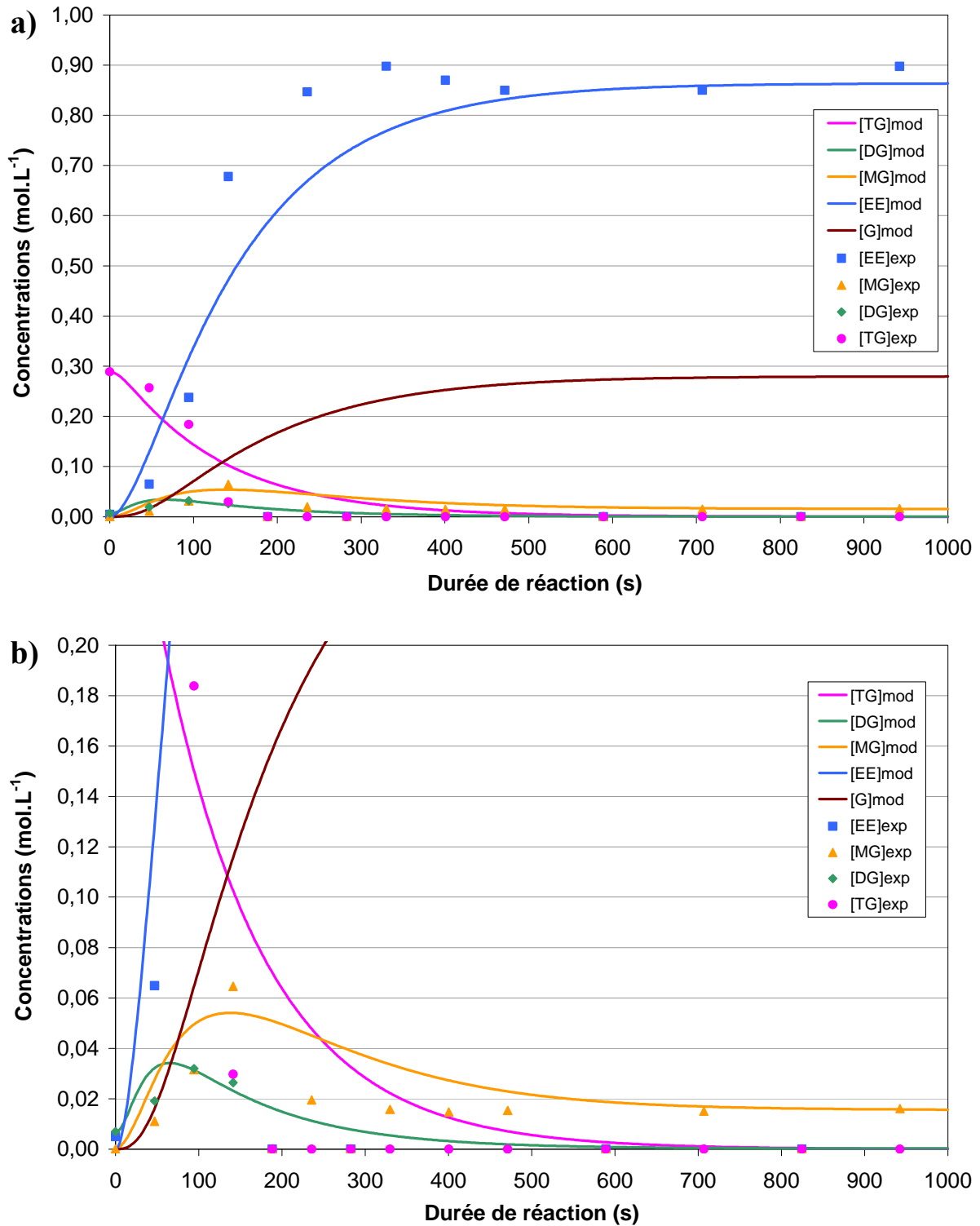
**Figure 4-11 :** Evolution des concentrations des différents composés oléiques au cours du temps pour un ratio de 22,7 (lignes continues pour le modèle et points singuliers pour les points expérimentaux). La courbe b) est un agrandissement de la courbe a) pour les faibles concentrations

**Tableau 4-7** : Résultats de l'optimisation menée sur les 9 paramètres en minimisant le critère pour le ratio molaire éthanol/huile de 22,7

<b>RATIO 22,7</b>	<b>Paramètres</b>	<b>Valeurs</b>
<i>cinétique</i>	$k_1$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,454 \cdot 10^{-1}$
	$k_{-1}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$8,649 \cdot 10^{-11}$
	$k_2$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$2,000 \cdot 10^{-1}$
	$k_{-2}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$3,745 \cdot 10^{-2}$
	$k_3$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$8,000 \cdot 10^{-2}$
	$k_{-3}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$3,000 \cdot 10^{-2}$
<i>transfert</i>	$k_{L(\text{TG})}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,002 \cdot 10^{-6}$
	$k_{L(\text{DG})}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,763 \cdot 10^{-5}$
	$k_{L(\text{MG})}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,537 \cdot 10^{-6}$
<i>écarts relatifs</i>	$\Sigma_{(\text{EE})}$	2,504
	$\Sigma_{(\text{MG})}$	8,208
	$\Sigma_{(\text{DG})}$	11,130
	$\Sigma_{(\text{TG})}$	714,682
	$\Sigma \Sigma_{(j)}$	736,525

## IV.2.5. Identification paramétrique pour le ratio molaire éthanol/huile de 45,4

Pour le ratio molaire de 45,4, nous avons gardé les mêmes paramètres que pour le ratio molaire de 22,7 car les points du modèle et les points expérimentaux suivent bien les mêmes évolutions au cours du temps (Figure 4-12) et la somme des critères relatifs est de seulement 14,356 (Tableau 4-8).



**Figure 4-12 :** Evolution des concentrations des différents composés oléiques au cours du temps pour un ratio de 45,4 (lignes continues pour le modèle et points singuliers pour les points expérimentaux). La courbe b) est un agrandissement de la courbe a) pour les faibles concentrations

**Tableau 4-8** : Résultats de l'optimisation menée sur les 9 paramètres en minimisant le critère pour le ratio molaire éthanol/huile de 45,4

<b>RATIO 45,4</b>	<b>Paramètres</b>	<b>Valeurs</b>
<i>cinétique</i>	$k_1$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,454 \cdot 10^{-1}$
	$k_{-1}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$8,649 \cdot 10^{-11}$
	$k_2$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$2,000 \cdot 10^{-1}$
	$k_{-2}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$3,745 \cdot 10^{-2}$
	$k_3$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$8,000 \cdot 10^{-2}$
	$k_{-3}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$3,000 \cdot 10^{-2}$
<i>transfert</i>	$k_{L(\text{TG})}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,002 \cdot 10^{-6}$
	$k_{L(\text{DG})}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,763 \cdot 10^{-5}$
	$k_{L(\text{MG})}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,537 \cdot 10^{-6}$
<i>écarts relatifs</i>	$\Sigma_{(\text{EE})}$	1,240
	$\Sigma_{(\text{MG})}$	6,518
	$\Sigma_{(\text{DG})}$	0,482
	$\Sigma_{(\text{TG})}$	6,113
	$\Sigma \Sigma_{(j)}$	14,356

### IV.3. Identification globale de paramètres

Après avoir déterminé les paramètres cinétiques et de transfert pour chaque ratio molaire éthanol/huile, nous avons cherché à déterminer des paramètres communs capables de représenter correctement tous les ratios molaires utilisés. Pour cela, le système a tout d'abord été optimisé en utilisant comme initialisation les valeurs trouvées pour chaque ratio molaire. Le critère à minimiser est ici la somme des sommes des écarts relatifs de chaque constituant pour tous les ratios molaires utilisés ( $\Sigma \Sigma \Sigma_{(\text{ratios})}$ ). Chaque paramètre de cinétique et de transfert a également été moyenné sur toutes les identifications paramétriques menées dans le paragraphe précédent et ces valeurs ont été utilisées pour l'initialisation. Enfin, nous avons déterminé un jeu de paramètres capables de bien représenter les évolutions des composés de chaque ratio molaire utilisé.

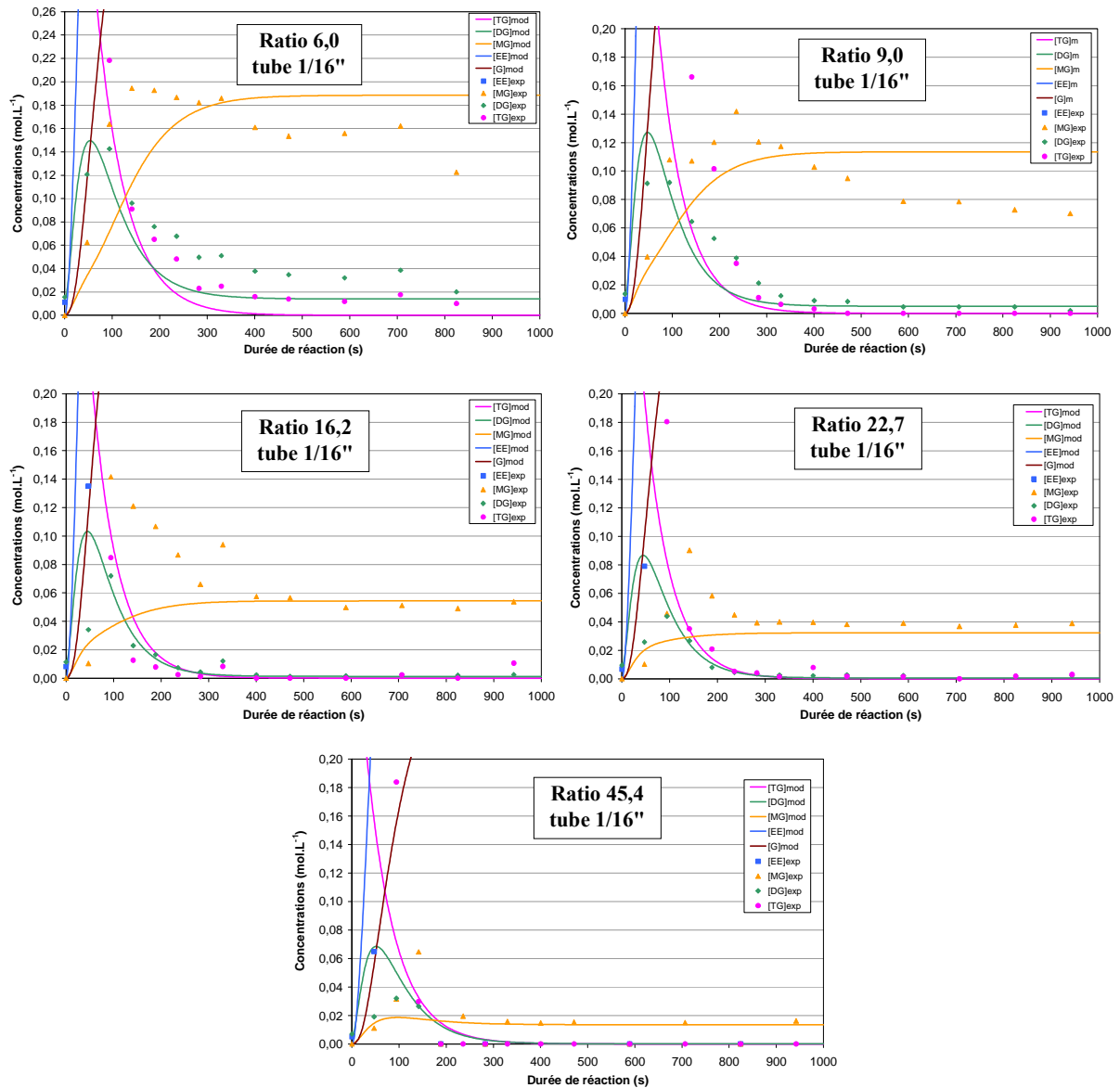
## IV.3.1. Influence de l'initialisation sur la valeur finale du critère

Si on initialise les paramètres avec les différents jeux de paramètres cinétiques et de transfert établis pour chaque ratio molaire, les résultats peuvent être différents les uns des autres. Nous avons rassemblé les résultats montrant l'influence de l'initialisation dans le [Tableau 4-9](#).

**Tableau 4-9 :** Influence de l'initialisation paramétrique sur les résultats de l'optimisation globale

Paramètres	Initialisation avec les paramètres du ratio molaire				
	6,0	9,0	16,2	22,7	45,4
$k_1 (mol^2.L^2.s^{-1})$	$1,043.10^{-1}$	$1,115.10^{-1}$	$1,057.10^{-1}$	$1,096.10^{-1}$	$1,096.10^{-1}$
$k_{-1} (mol^2.L^2.s^{-1})$	$8,649.10^{-11}$	$8,649.10^{-11}$	$3,798.10^{-12}$	$8,649.10^{-11}$	$8,649.10^{-11}$
$k_2 (mol^2.L^2.s^{-1})$	$1,534.10^{-1}$	$1,591.10^{-1}$	$1,579.10^{-1}$	$2,031.10^{-1}$	$2,031.10^{-1}$
$k_{-2} (mol^2.L^2.s^{-1})$	$2,534.10^{-10}$	$1,843.10^{-2}$	$1,854.10^{-2}$	$1,148.10^0$	$1,148.10^0$
$k_3 (mol^2.L^2.s^{-1})$	$6,845.10^{-1}$	$6,642.10^{-1}$	$4,788.10^{-1}$	$2,877.10^{-1}$	$2,877.10^{-1}$
$k_{-3} (mol^2.L^2.s^{-1})$	$2,166.10^{-1}$	$2,174.10^{-1}$	$1,543.10^{-1}$	0,000	0,000
$k_{L(TG)} (m.s^{-1})$	$3,826.10^{-6}$	$3,546.10^{-6}$	$3,789.10^{-6}$	$3,622.10^{-6}$	$3,622.10^{-6}$
$k_{L(DG)} (m.s^{-1})$	$1,000.10^{-4}$	$1,000.10^{-4}$	$1,000.10^{-4}$	$3,526.10^{-5}$	$3,526.10^{-5}$
$k_{L(MG)} (m.s^{-1})$	$5,228.10^{-6}$	$4,422.10^{-6}$	$2,024.10^{-6}$	$5,294.10^{-7}$	$5,294.10^{-7}$
$\Sigma\Sigma_{(ratio\ 6,0)}$	15,686	11,245	11,155	20,364	20,364
$\Sigma\Sigma_{(ratio\ 9,0)}$	12,766	9,067	9,007	17,047	17,047
$\Sigma\Sigma_{(ratio\ 16,2)}$	38,912	33,725	33,668	48,288	48,288
$\Sigma\Sigma_{(ratio\ 22,7)}$	37,268	34,802	35,231	46,766	46,766
$\Sigma\Sigma_{(ratio\ 45,4)}$	19,221	19,201	18,922	22,635	22,635
$\Sigma\Sigma\Sigma_{(ratios)}$	123,853	108,040	107,984	155,101	155,101

La valeur finale du critère ( $\Sigma\Sigma\Sigma_{(ratios)}$ ) varie entre 107,984 et 155,101 suivant l'initialisation du jeu de paramètres, ce qui est acceptable mathématiquement. Par contre, visuellement, bien que les courbes du modèle correspondent bien aux points expérimentaux pour l'ester éthylique quel que soit le ratio, les autres composés sont en général moins bien représentés. Par exemple, ceci est illustré sur la [Figure 4-13](#) pour laquelle l'initialisation a été faite avec les paramètres du ratio 16,2.

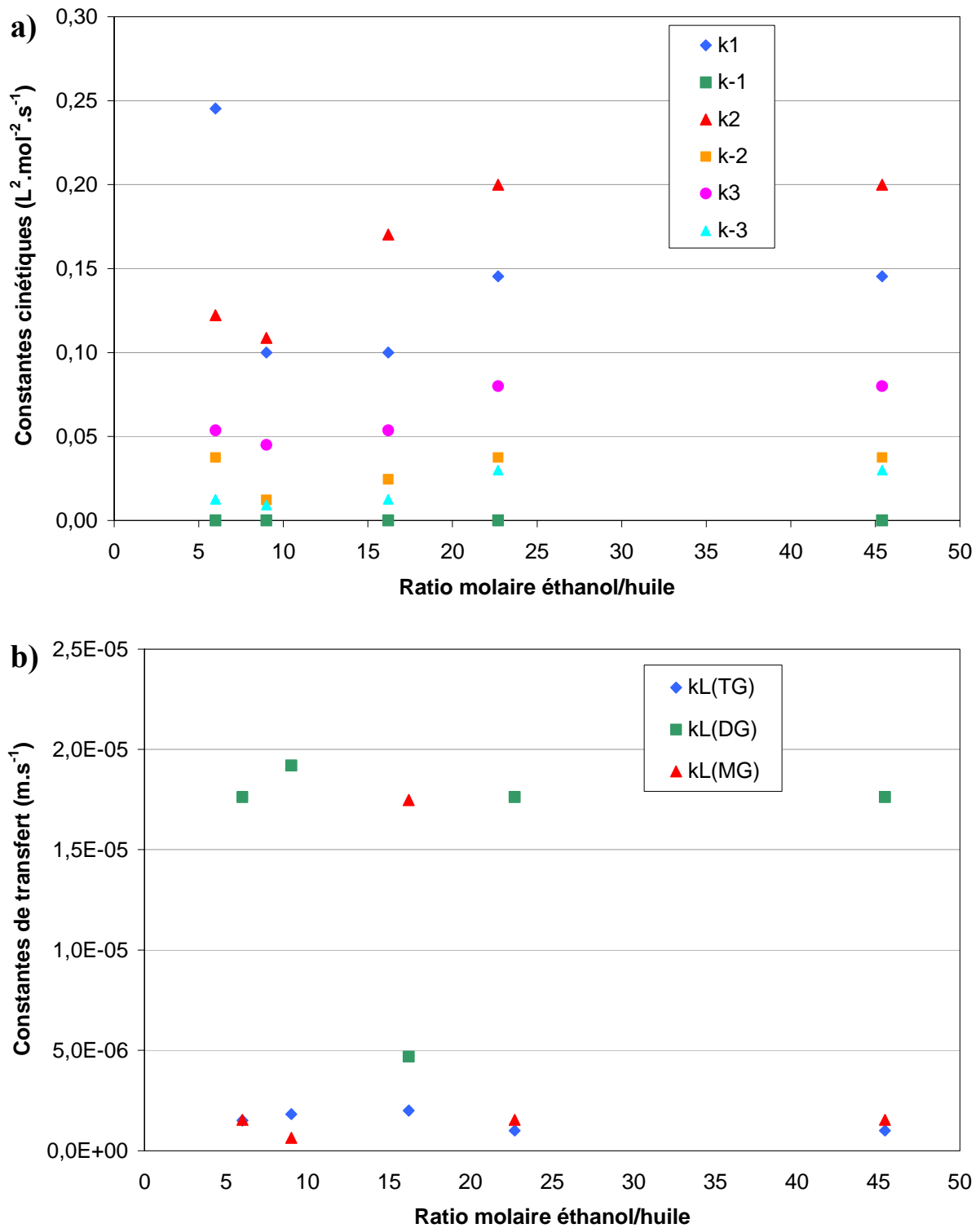


**Figure 4-13 :** Identification paramétrique globale en initialisant avec les paramètres du ratio 16,2 (valable pour tous les ratios molaires)

Par conséquent, dans la partie suivante, nous avons joué manuellement sur le jeu de paramètres afin d'obtenir une meilleure représentation des points expérimentaux.

#### IV.3.2. Initialisation en moyennant les paramètres trouvés séparément pour chaque ratio molaire éthanol/huile

Nous avons tout d'abord tracé les évolutions des paramètres cinétiques et des paramètres de transfert (Figure 4-14) en fonction du ratio molaire éthanol/huile utilisé.



**Figure 4-14 :** Evolution des différents paramètres cinétiques (a) et de transfert (b) en fonction du ratio molaire utilisé (identification paramétrique réalisée pour chaque ratio séparément)

Concernant les paramètres cinétiques, ils sont tous à peu près constants, excepté le  $k_1$  du ratio molaire 6,0 qui est deux fois plus élevé que les  $k_1$  des autres ratios molaires. Nous n'en tiendrons donc pas compte pour calculer la constante moyenne  $k_1$ . De même, pour les

constantes de transfert, on se rend compte que  $k_{L(DG)}$  et  $k_{L(MG)}$  pour le ratio molaire éthanol/huile de 16,2 sont différents des autres  $k_L$  pour les autres ratios. Ces valeurs ne seront, par conséquent, pas utilisées pour le calcul des  $k_L$  moyens.

**Tableau 4-10** : Calcul des paramètres moyens à partir des identifications paramétriques seules et identification globale sur tous les ratios molaires

Paramètres	Calcul des moyennes (initialisation)	Identification globale
$k_1$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,227 \cdot 10^{-1}$	$1,034 \cdot 10^{-1}$
$k_{-1}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$8,649 \cdot 10^{-11}$	$8,817 \cdot 10^{-11}$
$k_2$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,602 \cdot 10^{-1}$	$1,590 \cdot 10^{-1}$
$k_{-2}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$2,982 \cdot 10^{-2}$	$1,858 \cdot 10^{-2}$
$k_3$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$6,247 \cdot 10^{-2}$	$5,423 \cdot 10^{-1}$
$k_{-3}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,888 \cdot 10^{-2}$	$1,770 \cdot 10^{-1}$
$k_{L(TG)}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,466 \cdot 10^{-6}$	$3,902 \cdot 10^{-6}$
$k_{L(DG)}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,802 \cdot 10^{-5}$	$1,238 \cdot 10^{-5}$
$k_{L(MG)}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,311 \cdot 10^{-6}$	$2,697 \cdot 10^{-6}$
$\Sigma\Sigma_{(\text{ratio } 6,0)}$	8,109	11,080
$\Sigma\Sigma_{(\text{ratio } 9,0)}$	31,471	9,089
$\Sigma\Sigma_{(\text{ratio } 16,2)}$	1001,887	33,076
$\Sigma\Sigma_{(\text{ratio } 22,7)}$	163,948	35,541
$\Sigma\Sigma_{(\text{ratio } 45,4)}$	18,302	18,732
$\Sigma\Sigma\Sigma_{(\text{ratios})}$	1223,717	107,518

Le jeu de paramètres trouvé ici par identification globale représente la solution numérique du problème la plus appropriée avec un critère de 107,518 (Tableau 4-10), mais ces paramètres ne permettent pas de représenter correctement les évolutions de tous les composés, notamment celle des monoglycérides.

#### IV.3.3. Détermination manuelle du jeu de paramètres global

Bien que la somme totale des écarts relatifs soit de 1223,717 pour les paramètres cinétiques et de transfert qui ont servi à l'initialisation précédente, c'est-à-dire les paramètres moyens calculés par rapport aux identifications de paramètres faites séparément pour chaque ratio, ils permettent de mieux représenter l'évolution des différentes espèces du milieu réactionnel par rapport aux paramètres trouvés avec l'identification globale. Nous nous

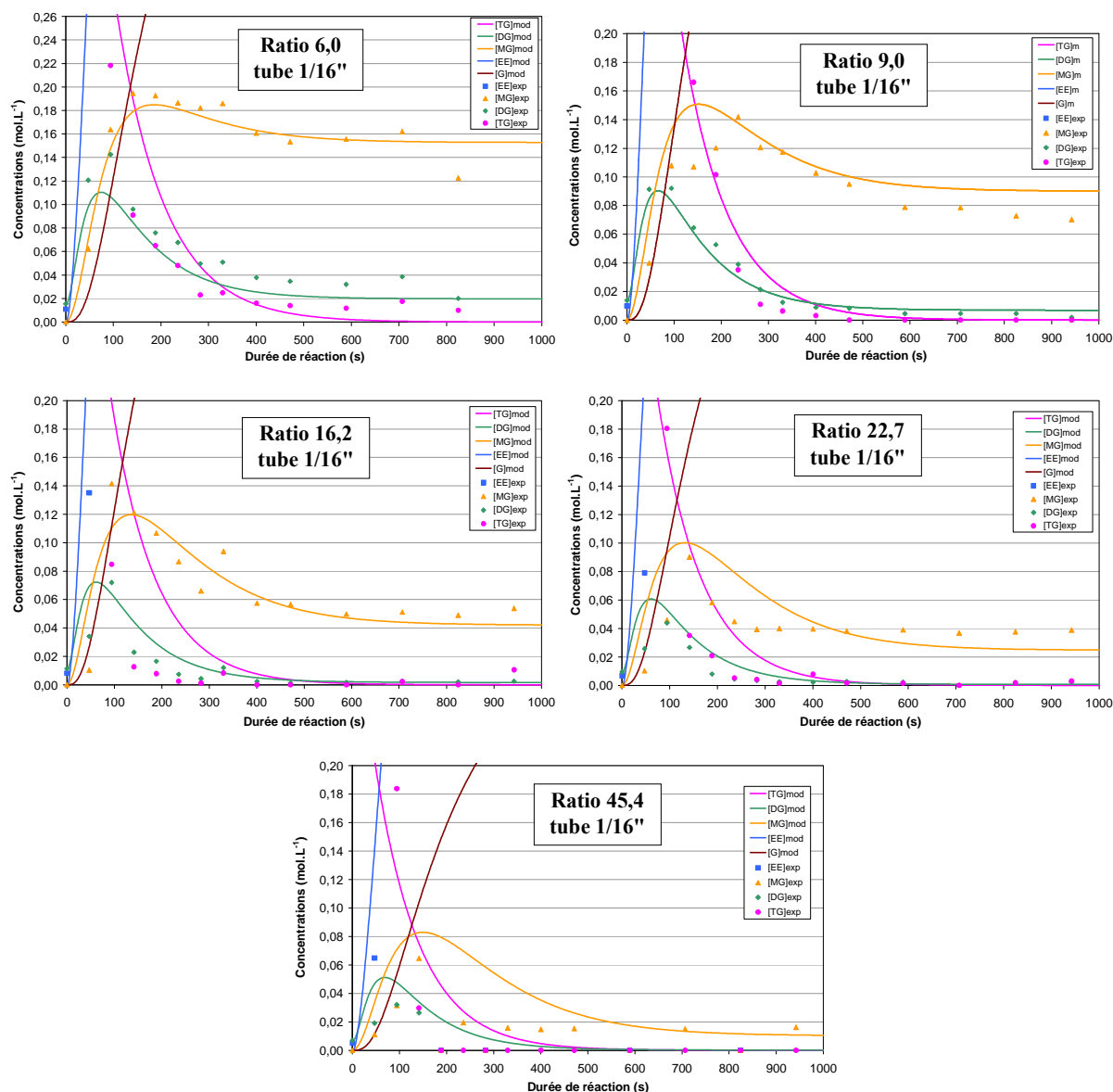
sommes alors proposé de jouer manuellement sur ces paramètres pour encore améliorer la représentation. Ceci nous a donc permis de trouver un seul jeu de paramètres global qui permet de bien représenter l'évolution des différents composés pour chaque ratio molaire éthanol/huile utilisé. Les résultats sont regroupés dans le [Tableau 4-11](#).

**Tableau 4-11** : Détermination manuelle du jeu de paramètres global capable de représenter les différents composés pour chaque ratio molaire utilisé

Paramètres	Détermination manuelle
$k_1$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,200 \cdot 10^{-1}$
$k_{-1}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$8,649 \cdot 10^{-11}$
$k_2$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,500 \cdot 10^{-1}$
$k_{-2}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$3,000 \cdot 10^{-2}$
$k_3$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$5,000 \cdot 10^{-2}$
$k_{-3}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,200 \cdot 10^{-2}$
$k_{L(TG)}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,500 \cdot 10^{-6}$
$k_{L(DG)}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,700 \cdot 10^{-5}$
$k_{L(MG)}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,500 \cdot 10^{-6}$
$\Sigma\Sigma$ (ratio 6,0)	7,482
$\Sigma\Sigma$ (ratio 9,0)	26,580
$\Sigma\Sigma$ (ratio 16,2)	944,755
$\Sigma\Sigma$ (ratio 22,7)	160,959
$\Sigma\Sigma$ (ratio 45,4)	25,631
$\Sigma\Sigma\Sigma$ (ratios)	1165,406

Même si la somme totale des écarts relatifs est beaucoup plus grande que la valeur précédente, on constate qu'elle est surtout due à la valeur élevée de la somme des écarts relatifs pour le ratio molaire de 16,2 qui représente 81% de la somme totale. Cette somme importante s'explique essentiellement par les écarts relatifs obtenus sur le TG (906,823 sur les 944,755 du [Tableau 4-11](#) soit 96% de la somme des écarts relatifs pour le ratio 16,2) en raison de la rapide progression des concentrations de TG vers des valeurs voisines de zéro.

Ainsi, les graphes correspondant à ce jeu de paramètres, satisfaisant pour l'ensemble des ratios molaires utilisés, sont reportés sur la [Figure 4-15](#).



**Figure 4-15 :** Courbes représentant l'évolution des différentes espèces au cours du temps après avoir déterminé manuellement un même jeu de paramètres (valable pour tous les ratios molaires)

Pour tous les ratios molaires utilisés, on constate que les réactions sont limitées par la cinétique. Ainsi, nous avons décidé de réaliser une réaction où le transfert serait limitant pour valider le modèle qui vient d'être présenté.

## IV.4. Réaction en transfert limitant dans des milliréacteurs

### IV.4.1. Matériels et méthodes

Pour réaliser une réaction en transfert limitant, il faut augmenter l'échelle à laquelle on travaille. Nous avons donc mis en œuvre la réaction de transestérification de l'huile avec l'éthanol dans des milliréacteurs à la place des microréacteurs. Les tubes PFA de 1/16" (508  $\mu\text{m}$  de diamètre interne) ont été remplacés par d'autres tubes en PFA dont les dimensions sont plus grandes : ce sont des tubes 1/8" de diamètre externe 3,175 mm et de diamètre interne 2,362 mm. Pour cette expérience, certaines conditions ont été fixées, notamment celle de travailler à la même vitesse moyenne totale des fluides que dans les tubes 1/16", c'est-à-dire à 2,12  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . La section du tube étant plus grande, cela implique donc de travailler à des débits plus élevés, en utilisant du matériel approprié. Des seringues Harvard en acier inoxydable de 100 mL ont été préférées aux seringues en verre de 10 mL pour avoir une plus grande autonomie. En effet, ce changement de volume permet d'injecter les réactifs suffisamment longtemps pour pouvoir effectuer plusieurs prélèvements une fois que le régime permanent est atteint. Nous avons également choisi de travailler au ratio molaire de 9,0 avec 1% de catalyseur (par rapport à la masse d'huile) et à une température de 65°C. Les conditions expérimentales utilisées dans cette partie sont regroupées dans le [Tableau 4-12](#).

**Tableau 4-12** : Conditions expérimentales mises en œuvre pour l'expérience en tube 1/8" et comparaison avec celles utilisées en tube 1/16"

Conditions expérimentales	1/8"	1/16"
$F_{\text{huile}} (\text{mL}\cdot\text{h}^{-1})$	21,540	0,967
$F_{\text{EtOH/EtONa}} (\text{mL}\cdot\text{h}^{-1})^a$	11,940	0,533
$F_{\text{tot}} (\text{mL}\cdot\text{h}^{-1})$	33,480	1,500
$U_{\text{tot}} (\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	2,12	2,12
$F_{\text{EtOH}}/F_{\text{huile}} (\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})$	9,0	9,0
$F_{\text{EtOH}}/F_{\text{huile}} (\text{L}\cdot\text{L}^{-1})$	0,55	0,55
$100\cdot F_{\text{EtONa}}/F_{\text{huile}} (\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	1,00	1,00
$F_{\text{HCl à 3,7\%}} (\mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1})$	2422,49	108,16
$\tau_{2m} (\text{min})$	15,7	15,7
$a (\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3})^{b,c}$	1823,84	8478,95
$Re_{\text{huile}}^c$	0,173	0,036
$Re_{\text{EtOH/EtONa}}^c$	2,366	0,491
$Ca_{\text{huile}}^c$	$8,05\cdot 10^{-4}$	$7,82\cdot 10^{-4}$
$Ca_{\text{EtOH/EtONa}}^c$	$2,36\cdot 10^{-5}$	$2,28\cdot 10^{-5}$

<sup>a</sup> le mélange EtOH/EtONa est composé de 10 g de solution d'EtONa à 21% dans EtOH et de 90 g d'EtOH ( $w_{\text{EtOH}} = 0,979$  et  $w_{\text{EtONa}} = 0,021$ )

<sup>b</sup> pour  $r_i = 1096,6 \mu\text{m}$

<sup>c</sup> valeurs à 65°C

Concernant les paramètres hydrodynamiques, les nombres capillaires sont légèrement différents entre les deux expériences (3%) car les vitesses ne sont pas exactement égales en raison des approximations faites sur les calculs de débits. L'augmentation des nombres de Reynolds en passant d'un tube 1/16" à un tube 1/8" est quant à elle due à l'augmentation du diamètre des tubes, le diamètre intervenant directement dans le calcul. La grande différence vient de l'aire interfaciale qui est 4,6 fois plus petite en tube 1/8" qu'en tube 1/16". L'écoulement laminaire se faisant sous forme de jets dans les tubes 1/8", il a été démontré (Eq. 4-15) que l'aire interfaciale est directement proportionnelle à l'inverse du rayon du fluide interne  $r_i$  (l'huile). Comme  $r_i$  augmente, il est normal que l'aire interfaciale diminue.

Par ailleurs, comme on s'est placé à la même vitesse moyenne totale des fluides à l'intérieur des tubes, les longueurs correspondant aux durées de réaction dans le tube PFA 1/16" ou dans le tube 1/8" sont identiques. Dans les tubes 1/16", nous avons effectué des prélèvements d'échantillon durant 15 min, ce qui représentait un volume collecté d'environ 0,375 mL, étant donné que le débit total était de 1,5 mL.h<sup>-1</sup>. Ici, nous n'avons pas pu réaliser des prélèvements durant ces 15 min car l'autonomie de la seringue ne le permettait pas. Ainsi, nous avons réalisé des essais préliminaires avec des temps de collecte de 40 s (pour prélever une quantité semblable à celle en tube 1/16", soit environ 0,372 mL). Cependant, il s'est avéré que ce temps était trop court pour avoir des prélèvements homogènes aux débits utilisés. En effet, les concentrations des produits de réaction suivaient des évolutions discontinues. Nous avons donc décidé de prélever les échantillons durant 200 s (le volume collecté étant de 1,86 mL), ce qui a amélioré significativement les évolutions des concentrations des différentes espèces du milieu réactionnel au cours du temps.

#### IV.4.2. Identification de paramètres pour l'expérience en tube 1/8" seule

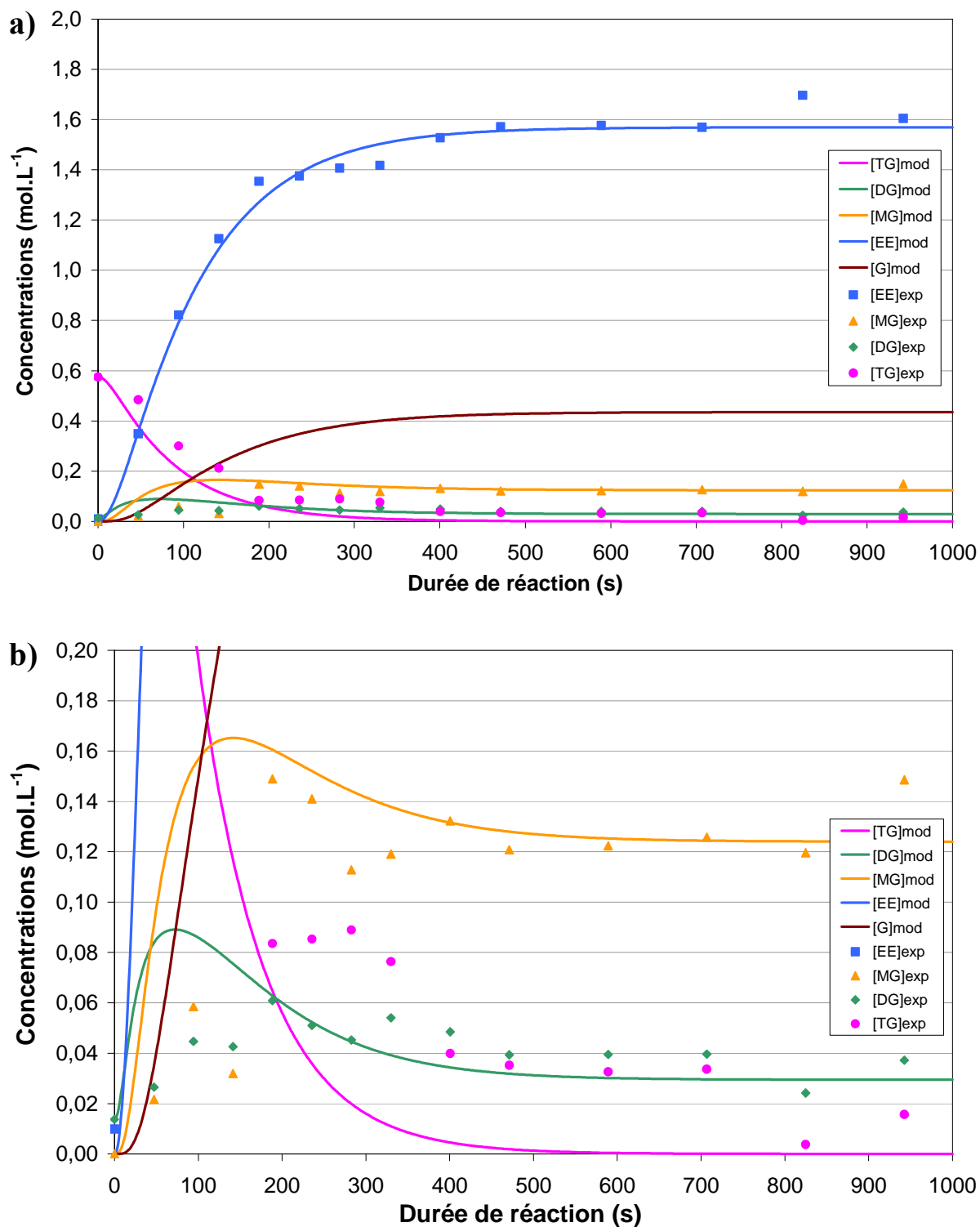
Une identification de paramètres, tout d'abord numérique puis manuelle, a été réalisée pour la seule expérience menée en tube 1/8" (même raisonnement que dans le paragraphe IV.2.). En effet, le modèle précédemment établi en tube 1/16" n'est pas assuré de bien représenter la réaction réalisée en tube 1/8". Les résultats sont reportés dans le [Tableau 4-13](#).

**Tableau 4-13** : Résultats de l'identification de paramètres pour l'expérience menée en tube de 1/8" : identification numérique et manuelle

RATIO 9,0	Paramètres	Identification numérique <sup>a</sup>	Identification manuelle
<i>cinétique</i>	$k_1$ (mol <sup>-2</sup> .L <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$2,138.10^{-1}$	$1,000.10^{-1}$
	$k_{-1}$ (mol <sup>-2</sup> .L <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$8,649.10^{-11}$	$8,649.10^{-11}$
	$k_2$ (mol <sup>-2</sup> .L <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$2,485.10^{-1}$	$1,500.10^{-1}$
	$k_{-2}$ (mol <sup>-2</sup> .L <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$1,483.10^{-1}$	$1,000.10^{-1}$
	$k_3$ (mol <sup>-2</sup> .L <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$3,015.10^{-1}$	$5,000.10^{-2}$
	$k_{-3}$ (mol <sup>-2</sup> .L <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$1,955.10^{-1}$	$2,000.10^{-2}$
<i>transfert</i>	$k_{L(TG)}$ (m.s <sup>-1</sup> )	$3,961.10^{-6}$	$1,000.10^{-5}$
	$k_{L(DG)}$ (m.s <sup>-1</sup> )	$6,228.10^{-6}$	$1,000.10^{-5}$
	$k_{L(MG)}$ (m.s <sup>-1</sup> )	$9,424.10^{-7}$	$1,000.10^{-5}$
<i>écarts relatifs</i>	$\Sigma_{(EE)}$	0,134	0,019
	$\Sigma_{(MG)}$	1,142	30,349
	$\Sigma_{(DG)}$	1,167	6,591
	$\Sigma_{(TG)}$	3,593	7,697
	$\Sigma\Sigma_{(j)}$	6,036	44,655

<sup>a</sup> Ce résultat a été obtenu en initialisant les valeurs avec celles trouvées pour l'identification de paramètres pour le ratio 9,0 en tube de 1/16" (d'autres initialisations ont été testées mais les résultats restent similaires)

La somme des écarts relatifs est certes plus élevée pour l'optimisation manuelle (44,655) que pour l'optimisation numérique (6,036) mais les évolutions des concentrations des différents composés oléiques au cours du temps sont mieux représentées comme on peut le voir sur la [Figure 4-16](#).



**Figure 4-16 :** Evolution des concentrations des différents composés oléiques au cours du temps pour un ratio de 9,0 en tube 1/8" (lignes continues pour le modèle et points singuliers pour les points expérimentaux). La courbe b) est un agrandissement de la courbe a) pour les faibles concentrations

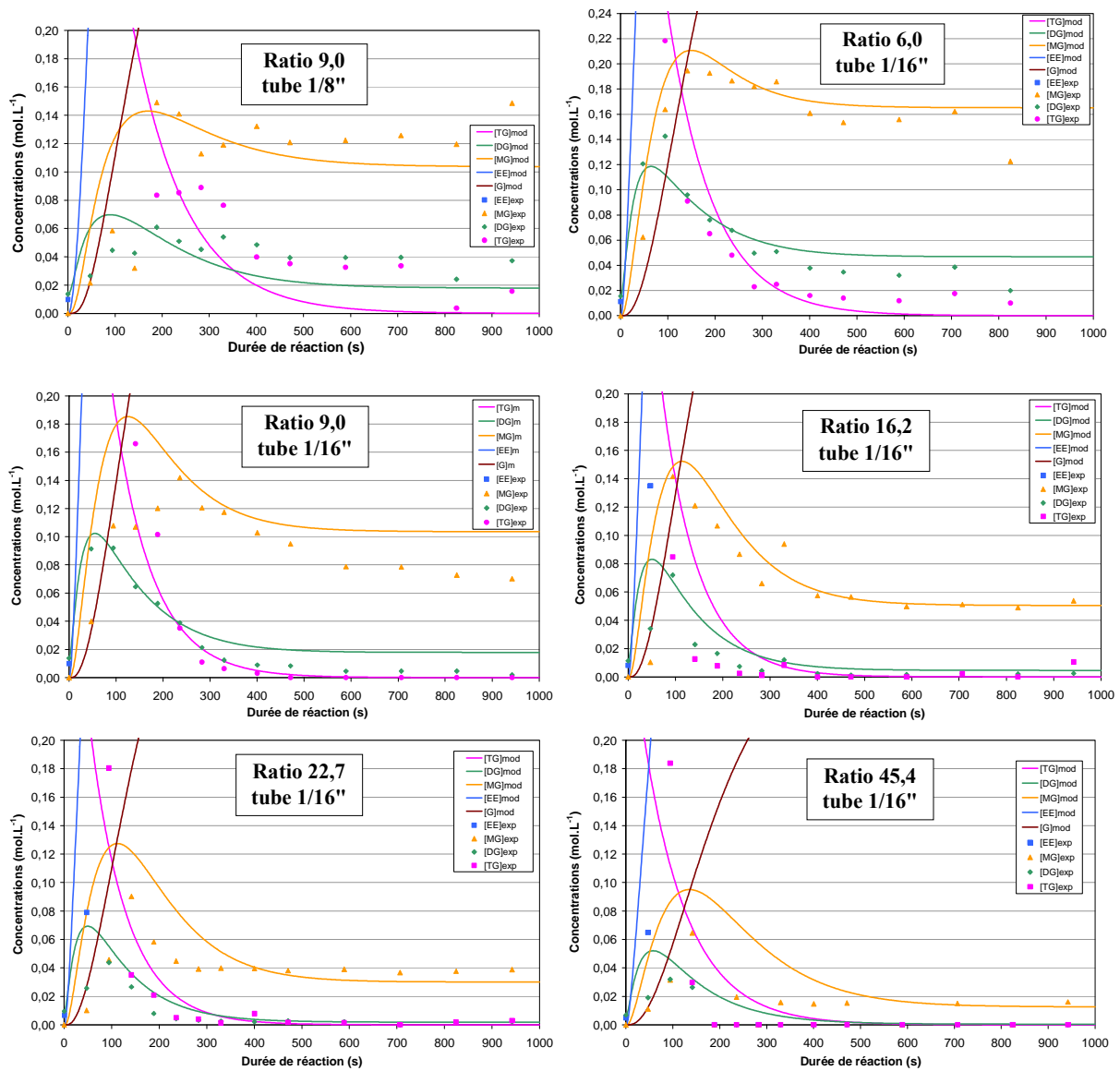
#### IV.4.3. Identification de paramètres globale pour l'ensemble des expériences en tube 1/16" et l'expérience en tube 1/8"

L'objectif de cette étude est de trouver un jeu de paramètres cinétiques et de transfert, capable de représenter à la fois les expériences réalisées en cinétique limitante (expériences en tubes 1/16") et les expériences menées en transfert limitant (expériences en tube 1/8").

Dans le cadre d'une identification de paramètres globale en faisant varier l'initialisation, les résultats sont satisfaisants numériquement mais pas visuellement surtout pour les composés présents en faibles quantités dans le mélange réactionnel. En effet, le pic de monoglycérides en début de réaction n'est pas représenté : la concentration en monoglycérides augmente progressivement jusqu'à atteindre un palier (correspondant à l'équilibre de la troisième et dernière étape de la réaction de transestérification), ce qui ne correspond pas à la réalité expérimentale (Figure 4-17). Les paramètres ont donc été ajustés manuellement pour bien représenter l'évolution de la concentration de tous les composés au cours du temps. Les résultats sont rassemblés ci-dessous (Tableau 4-14) :

**Tableau 4-14 : Détermination manuelle du jeu de paramètres global capable de représenter les différents composés pour toutes les expériences (tubes 1/16" + tube 1/8")**

Paramètres	Détermination manuelle
$k_1$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$5,000 \cdot 10^{-2}$
$k_{-1}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,000 \cdot 10^{-10}$
$k_2$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,500 \cdot 10^{-1}$
$k_{-2}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$7,000 \cdot 10^{-2}$
$k_3$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$5,000 \cdot 10^{-2}$
$k_{-3}$ ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,500 \cdot 10^{-2}$
$k_{L(TG)}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,000 \cdot 10^{-5}$
$k_{L(DG)}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,000 \cdot 10^{-5}$
$k_{L(MG)}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,000 \cdot 10^{-5}$
$\Sigma\Sigma_{(\text{ratio } 6,0)}$ (1/16")	7,512
$\Sigma\Sigma_{(\text{ratio } 9,0)}$ (1/16")	107,866
$\Sigma\Sigma_{(\text{ratio } 16,2)}$ (1/16")	348,148
$\Sigma\Sigma_{(\text{ratio } 22,7)}$ (1/16")	100,112
$\Sigma\Sigma_{(\text{ratio } 45,4)}$ (1/16")	34,196
$\Sigma\Sigma_{(\text{ratio } 9,0)}$ (1/8")	24,927
$\Sigma\Sigma\Sigma_{(\text{ratios})}$	622,760



**Figure 4-17 :** Courbes représentant l'évolution des différentes espèces au cours du temps en ayant déterminé manuellement un même jeu de paramètres (valable pour toutes les expériences à des ratios molaires différents et menées dans des tubes différents)

Ce dernier modèle établi permet de montrer les tendances générales de l'évolution des concentrations des différentes espèces oléiques présentes dans le milieu réactionnel au cours du temps. Ces tendances modélisées représentent bien les points expérimentaux obtenus par CPG-DIF à quelques incertitudes près. Ces incertitudes proviennent à la fois des incertitudes sur les mesures CPG-DIF (donc sur les bilans matière) et des hypothèses que nous avons émises pour construire ce modèle. En effet, l'hypothèse concernant l'absence de réactions secondaires) amène certainement un biais qui est, malgré tout, corrigé par la création du pseudo-constituant (somme des quantités d'oléate d'éthyle et d'acide oléique). De plus, bien que le mélange soit diphasique seulement au début de la réaction, nous avons gardé le terme

de transfert dans toutes les équations tout au long de la réaction. Le phénomène de mélange est substitué par un phénomène de diffusion quand le milieu devient monophasique. Comme le même modèle a été gardé tout au long de la réaction, cela signifie que la diffusion est approximée par du transfert de matière. Malgré ces quelques incertitudes, ce modèle est satisfaisant car il est capable de prédire des concentrations de composés oléiques dans diverses conditions expérimentales (plusieurs ratios molaires éthanol/huile et plusieurs types de réacteurs).

Le jeu de paramètres obtenus pour la réaction de transestérification de l'huile de tournesol hautement oléique catalysée avec l'éthylate de sodium peut être comparé à des jeux de paramètres calculés pour diverses réactions de transestérification d'huiles avec un alcool en catalyse basique. Le [Tableau 4-15](#) résume les coefficients de transfert obtenus pour différentes conditions expérimentales en réacteurs batchs avec un ratio molaire alcool/huile de 6 tandis que le [Tableau 4-16](#) contient, quant à lui, différents jeu de constantes cinétiques déterminées dans des conditions expérimentales particulières avec le même ratio molaire [175].

**Tableau 4-15 :** Coefficients de transfert obtenus pour différentes conditions expérimentales

Paramètres	Stamenković <i>et al.</i> (2008) [180]	Frasconi <i>et al.</i> (2009) [181]	Klofutar <i>et al.</i> (2010) [182]	Notre travail
<i>huile</i>	tournesol	tournesol	tournesol	tournesol
<i>alcool</i>	méthanol	méthanol	méthanol	éthanol
<i>catalyseur</i>	KOH	KOH	KOH	EtONa
<i>% mass. catalyseur</i>	1%	0,8%	1%	1%
<i>température</i>	30°C	60°C	50°C	65°C
<i>agitation</i>	200 tr.min <sup>-1</sup>	200 tr.min <sup>-1</sup>	500 tr.min <sup>-1</sup>	-
<i>k<sub>L</sub> (m.s<sup>-1</sup>)</i>	7,80.10 <sup>-5</sup>	1,40.10 <sup>-4</sup>	1,46-1,93.10 <sup>-7</sup>	1,00.10 <sup>-5</sup>

La constante de transfert que nous avons établie lors de la détermination du jeu de paramètres valable pour la réaction de transestérification pour n'importe quel rapport molaire éthanol/huile est de 1,0.10<sup>-5</sup> m.s<sup>-1</sup>, valeur qui est du même ordre de grandeur que les constantes de transfert calculées dans divers travaux de la littérature malgré des procédés différents (température, nature du catalyseur, type de réacteur).

**Tableau 4-16 :** Comparaison des jeux de constantes de vitesse obtenues dans la littérature avec celui obtenu dans ce paragraphe

Paramètres	Noureddini <i>et al.</i> (1997) [33]	Vicente <i>et al.</i> (2005) [183]	Bambase <i>et al.</i> (2007) [184]	Klofutar <i>et al.</i> (2010) [182]	Notre travail
huile	soja	tournesol	tournesol	tournesol	tournesol
alcool	méthanol	méthanol	méthanol	méthanol	éthanol
catalyseur	NaOH	KOH	NaOH	KOH	EtONa
masse catalyseur	0,2%	1%	1%	1%	1%
température	50°C	65°C	60°C	50°C	65°C
agitation	300 tr.min <sup>-1</sup>	600 tr.min <sup>-1</sup>	400 tr.min <sup>-1</sup>	500 tr.min <sup>-1</sup>	-
$k_1$ (mol <sup>-2</sup> .L <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	8,33.10 <sup>-4</sup>	5,10.10 <sup>-2</sup>	3,86.10 <sup>-3</sup>	1,29.10 <sup>-3</sup>	5,000.10 <sup>-2</sup>
$k_{-1}$ (mol <sup>-2</sup> .L <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	1,83.10 <sup>-3</sup>	3,98.10 <sup>-1</sup>	2,77.10 <sup>-4</sup>	4,42.10 <sup>-4</sup>	1,000.10 <sup>-10</sup>
$k_2$ (mol <sup>-2</sup> .L <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	3,58.10 <sup>-3</sup>	5,42.10 <sup>-1</sup>	7,48.10 <sup>-3</sup>	2,80.10 <sup>-3</sup>	1,500.10 <sup>-1</sup>
$k_{-2}$ (mol <sup>-2</sup> .L <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	2,05.10 <sup>-2</sup>	9,58.10 <sup>-1</sup>	1,78.10 <sup>-3</sup>	1,12.10 <sup>-3</sup>	7,000.10 <sup>-2</sup>
$k_3$ (mol <sup>-2</sup> .L <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	4,03.10 <sup>-3</sup>	9,00.10 <sup>-3</sup>	1,46.10 <sup>-2</sup>	1,62.10 <sup>-3</sup>	5,000.10 <sup>-2</sup>
$k_{-3}$ (mol <sup>-2</sup> .L <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	1,17.10 <sup>-4</sup>	1,50.10 <sup>-5</sup>	1,05.10 <sup>-3</sup>	1,47.10 <sup>-4</sup>	1,500.10 <sup>-2</sup>

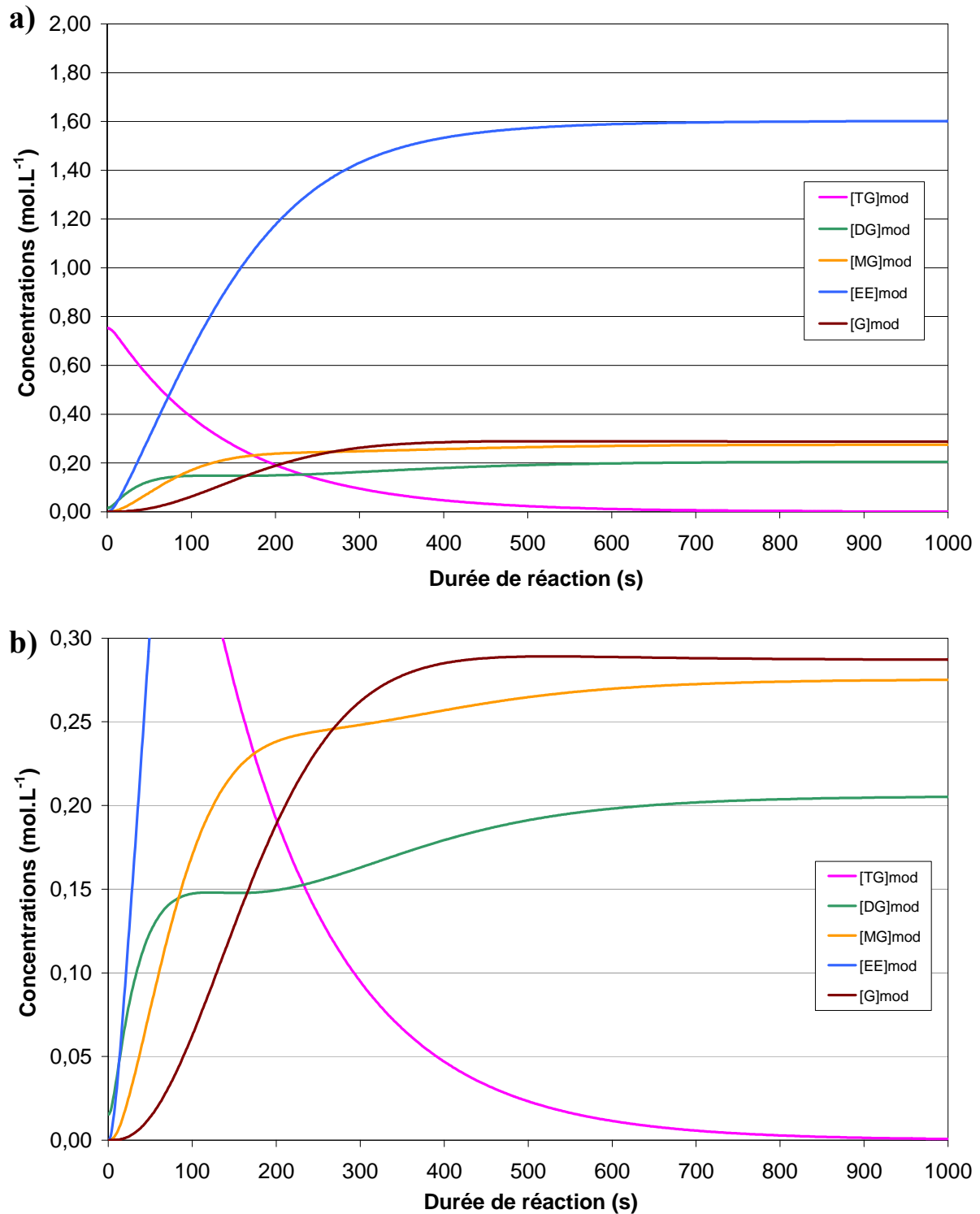
Il est difficile de comparer les constantes de vitesse d'un travail à un autre car toutes les expériences n'ont pas été réalisées dans les mêmes conditions. De plus, les constantes cinétiques obtenues en réacteur batch caractérisent souvent des cinétiques apparentes (incluant le transfert et la réaction). Néanmoins, les constantes que nous avons déterminées peuvent se rapprocher notamment des travaux de Vicente *et al.* Par contre, la constante  $k_{-1}$  que nous avons trouvée est différente de celle établie dans les autres travaux de la littérature. Notre constante  $k_{-1}$  est très proche de zéro, ce qui peut être justifié par la très faible quantité (voire l'absence) de triglycérides en fin de réaction.

Ce travail nous a donc conduit à obtenir un jeu de paramètres capable de représenter l'évolution des différentes espèces oléiques lors d'une réaction de transestérification menée dans des réacteurs micro ou milli-structurés et ceci, pour n'importe quel ratio molaire éthanol/huile. Le simulateur dont nous disposons est donc un outil robuste qui permet de modéliser des réactions de transestérification dans un temps très rapide. Intéressons nous dès à présent à appliquer ce modèle à différents exemples.

## IV.5. Simulations d'autres conditions de réaction

### IV.5.1. Modélisation de la réaction pour d'autres ratios molaires

Avant de lancer la simulation, certains paramètres de la réaction et de l'écoulement doivent être fixés ou calculés. Par exemple, étudions une réaction de transestérification avec un rapport molaire éthanol/huile de 3,0 (en proportion stœchiométrique) à 65°C dans un tube 1/16". Les conditions alors utilisées pour la simulation sont présentées dans le [Tableau 4-17](#).



**Figure 4-18 :** Simulation de la réaction de transestérification pour un ratio molaire éthanol/huile de 3,0 conduite dans un tube 1/16" à 65°C

**Tableau 4-17** : Paramètres utilisés pour la simulation en tube 1/16“ pour un ratio molaire éthanol/huile de 3,0 à 65°C

RATIO 3,0	Valeurs
$F_{huile} (mL.h^{-1})$	1,258
$F_{EtOH/EtONa} (mL.h^{-1})^a$	0,242
$F_{tot} (mL.h^{-1})$	1,5
$U_{tot} (mm.s^{-1})$	2,12
$F_{EtOH}/F_{huile} (mol.mol^{-1})$	3,0
$F_{EtOH}/F_{huile} (L.L^{-1})$	0,192
$100 * F_{EtONa}/F_{huile} (g.g^{-1})$	1,00
$F_{HCl \text{ à } 3,7\%} (\mu L.h^{-1})$	140,78
$\tau_{2m} (min)$	15,7
$a (m^2.m^{-3})^{b,c}$	8215,46
$Re_{huile}^c$	$4,70.10^{-2}$
$Re_{EtOH/EtONa}^c$	$2,23.10^{-1}$
$Ca_{huile}^c$	$1,02.10^{-3}$
$Ca_{EtOH/EtONa}^c$	$1,04.10^{-5}$

<sup>a</sup> le mélange EtOH/EtONa est composé de 3,44 g de solution d'EtONa à 21% dans ETOH et de 8,56 g d'EtOH ( $w_{EtOH} = 0,940$  et  $w_{EtONa} = 0,060$ )

<sup>b</sup> pour  $r_1 = 243,4 \mu m$

<sup>c</sup> valeurs à 65°C

La Figure 4-18 représente la simulation obtenue pour un ratio molaire éthanol/huile de 3,0. On remarque que l'équilibre est quasiment atteint au bout de 700 s de réaction, la réaction évoluant très peu par la suite. Les produits de réaction, l'oléate d'éthyle et le glycérol, accèdent à des concentrations à l'équilibre (à 1000 s) de  $1,601 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $0,287 \text{ mol.L}^{-1}$  respectivement. La concentration en triglycérides est quasiment nulle étant donné la très faible valeur de  $k_{-1}$  déterminée (première étape de la réaction quasi-totale) :  $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les deux autres étapes de la réaction étant équilibrées, les concentrations de diglycérides et monoglycérides à 1000 s ne sont pas négligeables et sont respectivement de  $0,205 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $0,275 \text{ mol.L}^{-1}$ . D'après la Figure 4-18.a., on vérifie bien que la réaction n'est pas favorable dans les conditions de ratio molaire éthanol/huile de 3,0. En effet, la concentration en oléate d'éthyle à l'équilibre est assez éloignée du triple de la concentration de TG utilisée au début de la réaction ( $0,753 \text{ mol.L}^{-1}$ ) qui serait obtenu si la stœchiométrie de la réaction était respectée. Le rendement de réaction obtenu par la simulation au bout de 16 min serait donc d'environ 70,9%, ce qui est tout à fait cohérent avec le rendement que nous avons trouvé en réacteur batch pour ce même ratio (à 70°C) : un rendement en oléate d'éthyle de 67,0% au bout de 20 min de réaction.

## IV.5.2. Modélisation de la réaction conduite dans un tube de diamètre différent

Il a été établi que le modèle est valable pour des tubes ayant des diamètres internes de 508  $\mu\text{m}$  et 2,362 mm. On peut imaginer travailler avec des tubes ayant un diamètre interne intermédiaire de 1 mm par exemple. Les paramètres (débits, aire interfaciale) pour un ratio molaire éthanol/huile désiré, un ratio molaire de 9,0 par exemple, doivent être à nouveau calculés. Les conditions utilisées pour la simulation de la réaction sont présentées dans le [Tableau 4-18](#).

**Tableau 4-18** : Paramètres utilisés pour la simulation en tube de diamètre interne 1 mm pour un ratio molaire éthanol/huile de 9,0 à 65°C

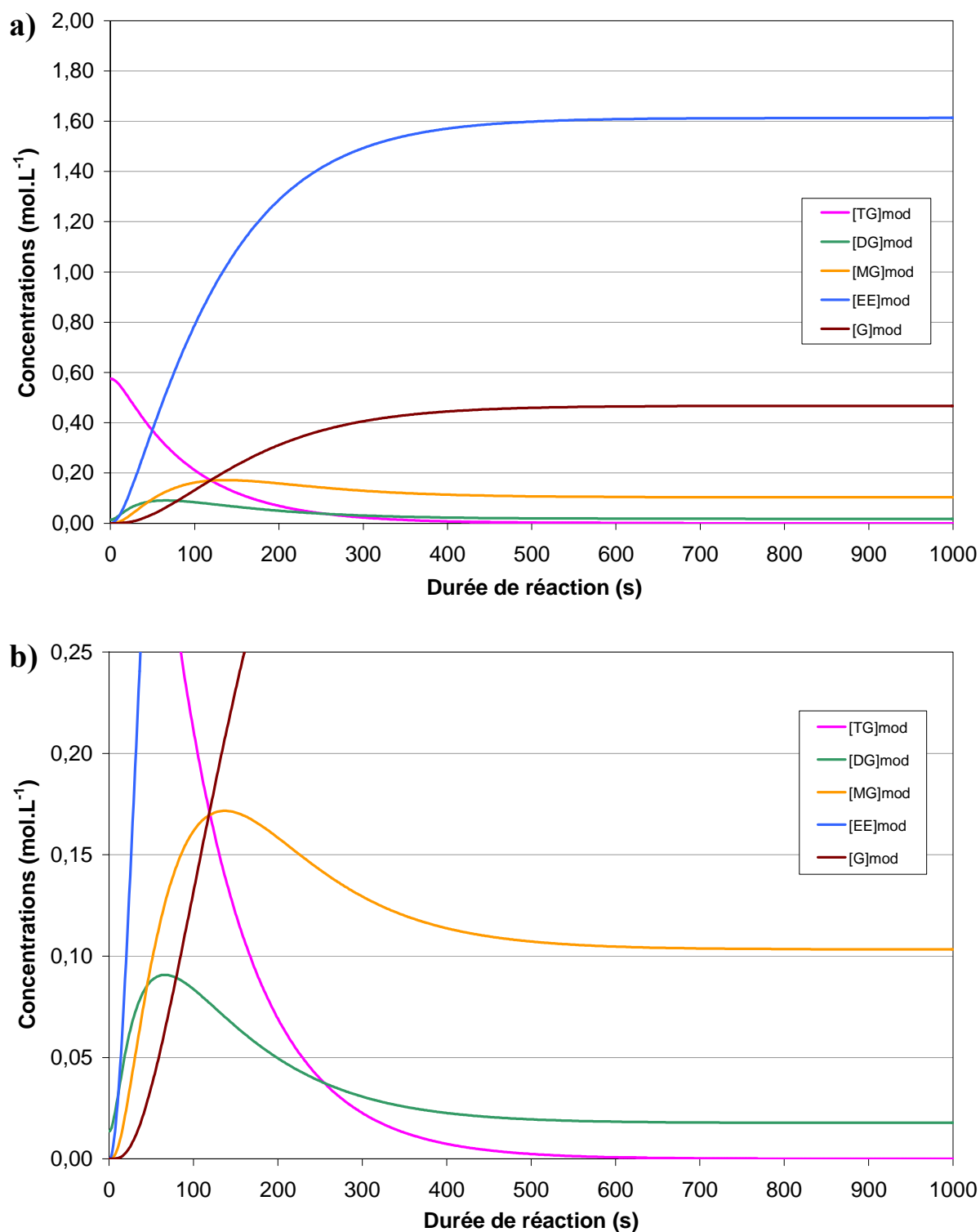
RATIO 9,0	Valeurs
$F_{\text{huile}} \text{ (mL.h}^{-1}\text{)}$	3,863
$F_{\text{EtOH/EtONa}} \text{ (mL.h}^{-1}\text{)}^a$	2,140
$F_{\text{tot}} \text{ (mL.h}^{-1}\text{)}$	6,003
$U_{\text{tot}} \text{ (mm.s}^{-1}\text{)}$	2,12
$F_{\text{EtOH}}/F_{\text{huile}} \text{ (mol.mol}^{-1}\text{)}$	9,0
$F_{\text{EtOH}}/F_{\text{huile}} \text{ (L.L}^{-1}\text{)}$	0,554
$100 * F_{\text{EtONa}}/F_{\text{huile}} \text{ (g.g}^{-1}\text{)}$	1,00
$F_{\text{HCl à 3,7\%}} \text{ (}\mu\text{L.h}^{-1}\text{)}$	434,27
$\tau_{2m} \text{ (min)}$	15,7
$a \text{ (m}^2 \cdot \text{m}^{-3}\text{)}^{b,c}$	4308,16
$Re_{\text{huile}}^c$	$7,33 \cdot 10^{-2}$
$Re_{\text{EtOH/EtONa}}^c$	1,002
$Ca_{\text{huile}}^c$	$8,06 \cdot 10^{-4}$
$Ca_{\text{EtOH/EtONa}}^c$	$2,36 \cdot 10^{-5}$

<sup>a</sup> le mélange EtOH/EtONa est composé de 2 g de solution d'EtONa à 21% dans EtOH et de 18 g d'EtOH ( $w_{\text{EtOH}} = 0,979$  et  $w_{\text{EtONa}} = 0,021$ )

<sup>b</sup> pour  $r_i = 464,2 \mu\text{m}$

<sup>c</sup> valeurs à 65°C

D'après la [Figure 4-19](#), il est possible de calculer le rendement de la réaction de transestérification à l'équilibre. Ce dernier s'élève à 93,5%, valeur strictement identique à celle trouvée dans le paragraphe IV.4.3. pour le même ratio molaire éthanol/huile en tube 1/16" ou en tube 1/8". Ce résultat identique s'explique par le jeu de paramètres cinétiques et de transfert qui est parfaitement le même pour toutes les réactions.



**Figure 4-19 :** Simulation de la réaction de transestérification pour un ratio molaire éthanol/huile de 9,0 conduite dans un tube de 1 mm de diamètre interne à 65°C

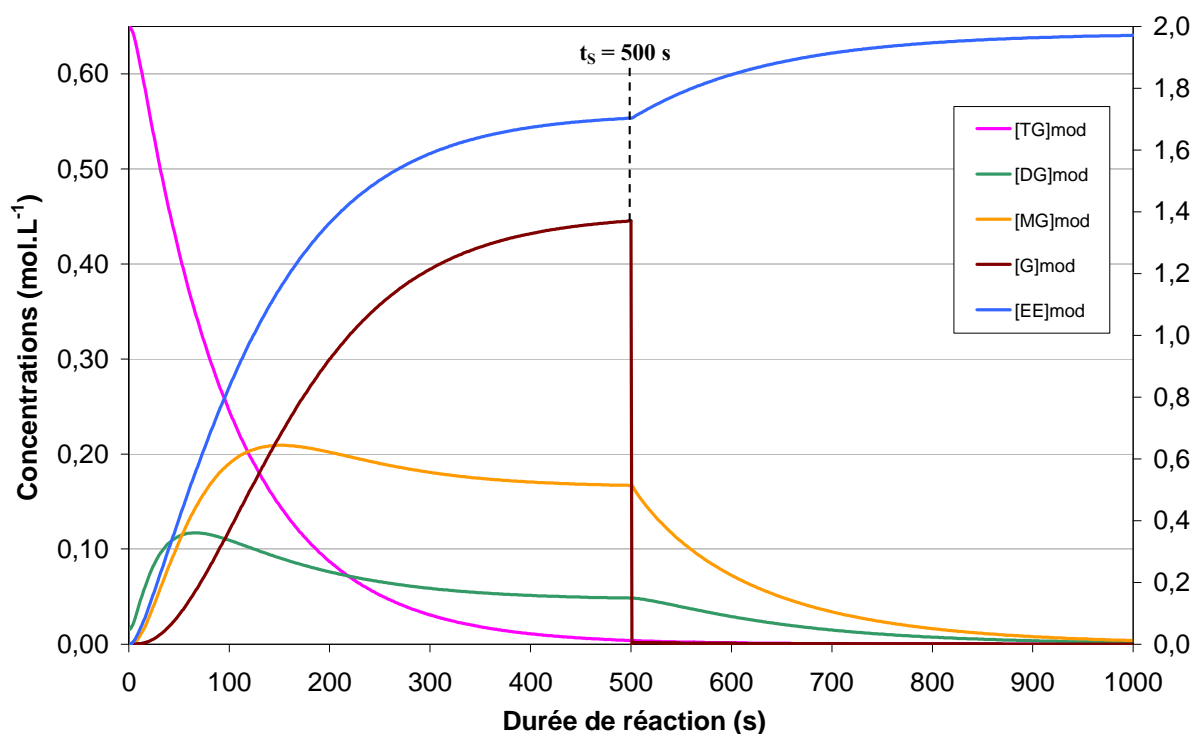
Des quantités non négligeables de diglycérides et surtout de monoglycérides sont encore présentes en fin de réaction (à l'équilibre). Pour rendre le procédé plus performant, l'équilibre de la réaction doit être déplacé en soutirant un des produits de réaction au fur et à mesure de sa formation.

## IV.5.3. Modélisation de la séparation du glycérol durant la réaction

Le modèle peut permettre aussi de travailler sur la séparation du glycérol, coproduit de la réaction, afin de déplacer les équilibres de réaction pour consommer la totalité des triglycérides, diglycérides et monoglycérides de sorte que la conversion en esters éthyliques soit maximale. Pour cela, nous avons choisi de simuler un soutirage de glycérol avec un flux molaire constant ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ) à partir d'un certain temps  $t_s$ , lors d'une réaction de transestérification menée à  $65^\circ\text{C}$  dans un tube 1/16" avec un rapport molaire éthanol/huile de 6,0. La même étude aurait pu être réalisée avec n'importe quel autre ratio molaire, dans un microréacteur ayant un diamètre quelconque.

Trois cas de simulation ont été traités dans cette partie :

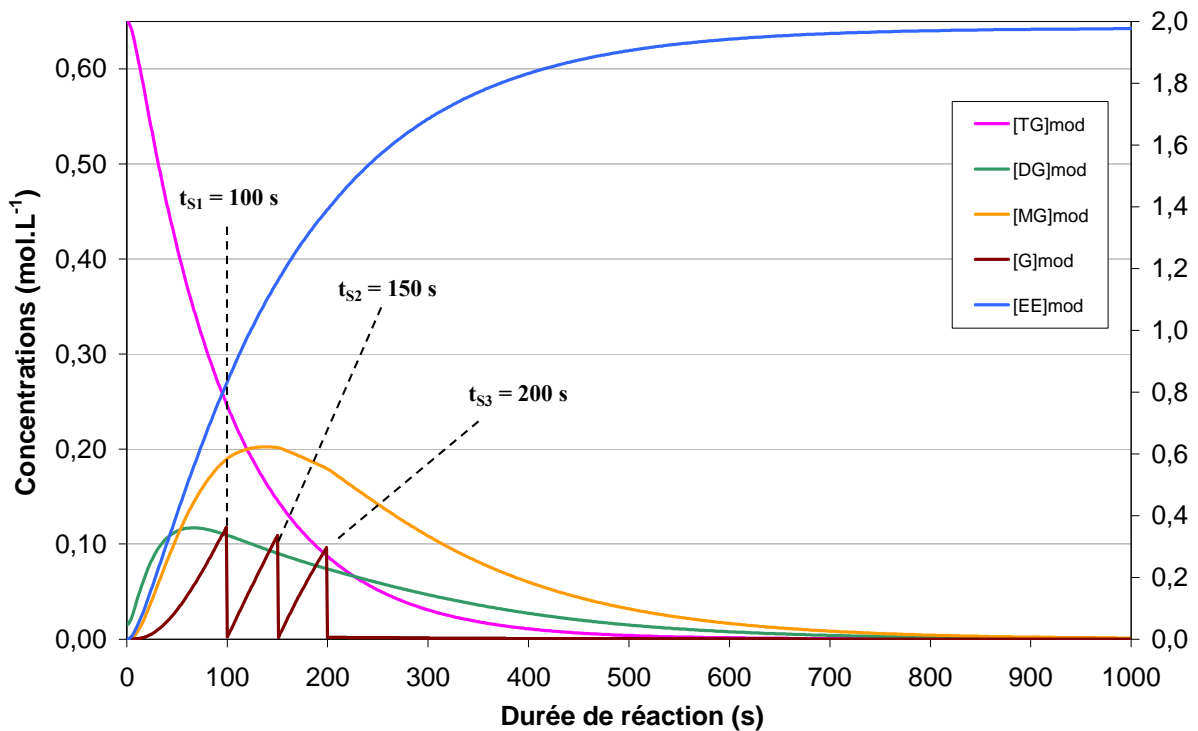
- Premièrement, nous avons simulé un soutirage total, comme cela peut être effectué à l'échelle industrielle en batch : à partir du temps  $t_s$ , on impose un soutirage du glycérol à un flux molaire suffisant pour éliminer la totalité du glycérol présent dans le milieu réactionnel. Pour  $t > t_s$ , le glycérol est soutiré au fur et à mesure de sa formation. La Figure 4-20 illustre un soutirage de glycérol ( $F_{\text{soutirage}(\text{glycérol})}$ ) de  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$  à partir d'une durée de réaction  $t_s$  de 500 s.



**Figure 4-20 :** Simulation d'un soutirage unique et total du glycérol lors de la réaction de transestérification pour un ratio molaire éthanol/huile de 6,0 dans un tube 1/16"

Pour avoir une meilleure visibilité sur l'influence de l'élimination du glycérol du milieu réactionnel sur les concentrations, le graphique possède une double échelle de concentrations. Seule la concentration en oléate d'éthyle est représentée sur l'échelle de droite, toutes les autres concentrations se rapportent à l'échelle de gauche. On constate que dès que le glycérol est soutiré, les concentrations en diglycérides et monoglycérides diminuent tandis que la concentration en esters éthyliques augmente. Ceci est dû au déplacement de l'équilibre réactionnel vers la consommation des intermédiaires réactionnels et cela conduit donc à une quantité d'ester éthylique maximale.

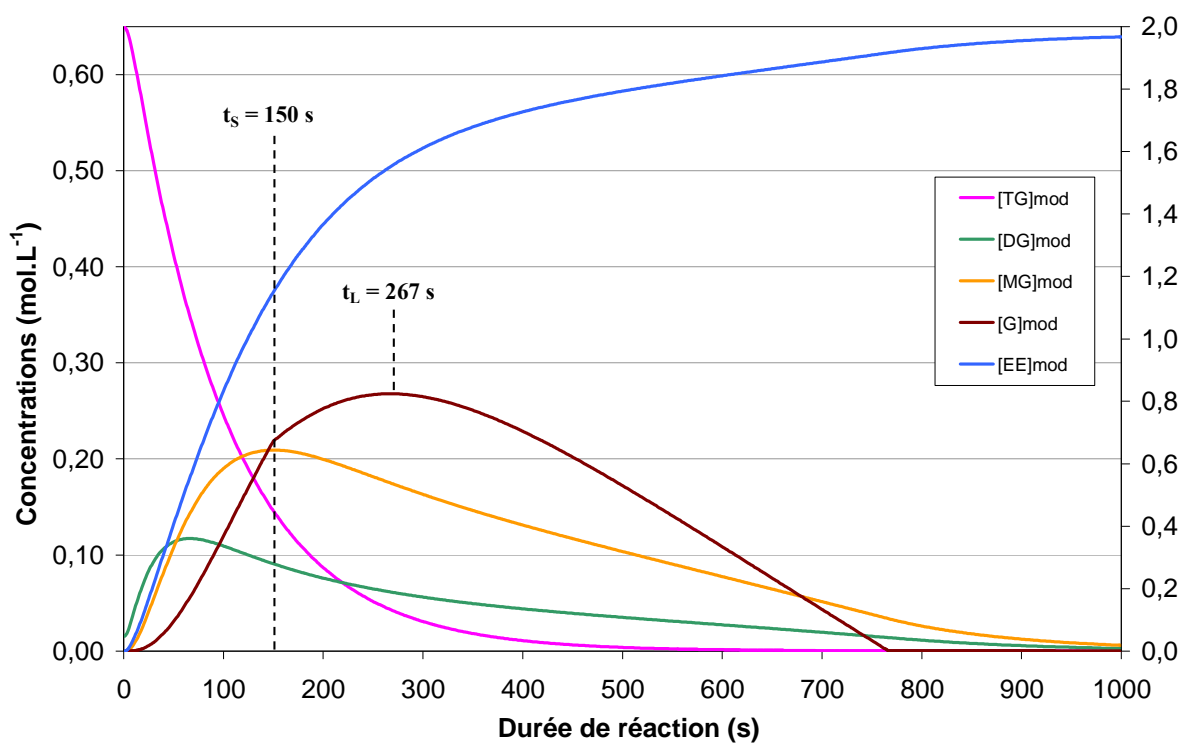
- Deuxièmement, nous avons simulé plusieurs soutirages ponctuels puis un soutirage total du glycérol. Par exemple, au temps  $t_{s1}$ , on impose un soutirage du glycérol à un flux molaire suffisant pour éliminer tout le glycérol présent dans le milieu réactionnel. On laisse ensuite la réaction se dérouler jusqu'à un deuxième temps de soutirage  $t_{s2}$  auquel on impose à nouveau un soutirage de la totalité du glycérol via un flux molaire suffisant. Et enfin, pour  $t > t_{s3}$ , le glycérol est soutiré au fur et à mesure de sa formation. La Figure 4-21 illustre plusieurs soutirages ponctuels de glycérol ( $F_{\text{soutirage}(\text{glycérol})}$ ) de  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$  à différentes durées de réaction ( $t_{s1} = 100 \text{ s}$ ,  $t_{s2} = 150 \text{ s}$  et  $t_{s3} = 200 \text{ s}$ ).



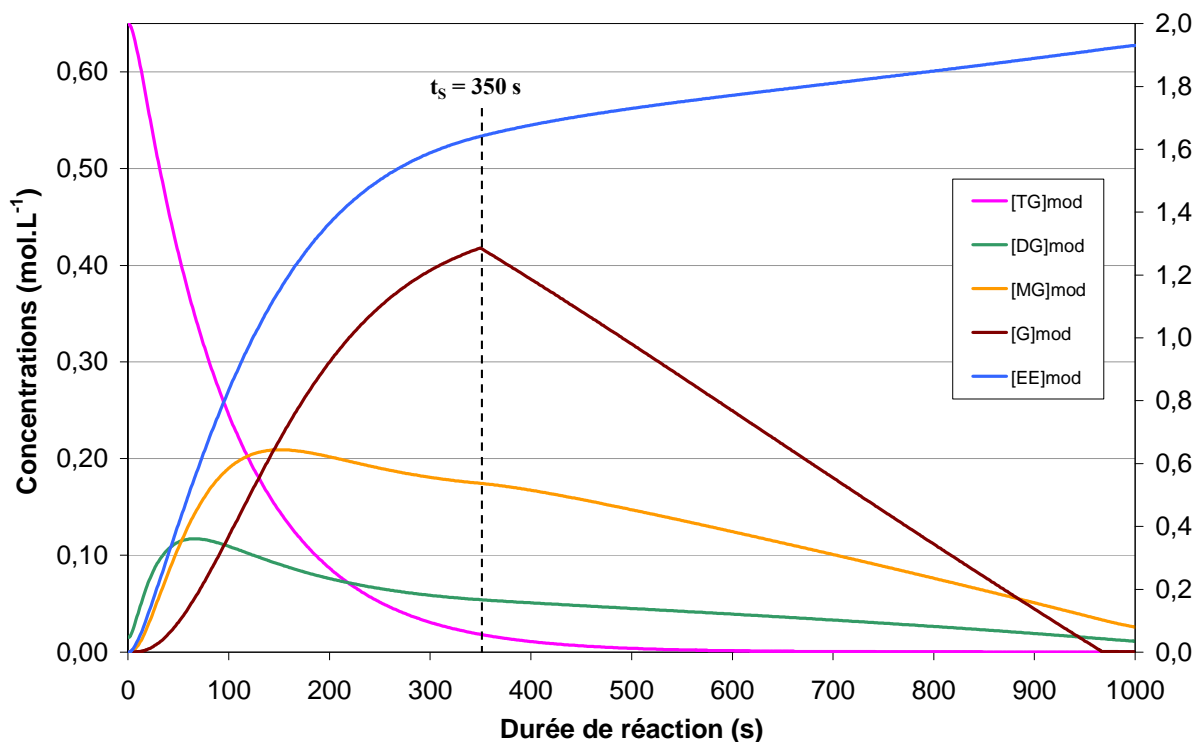
**Figure 4-21** : Simulation de plusieurs soutirages totaux du glycérol lors de la réaction de transestérification pour un ratio molaire éthanol/huile de 6,0 dans un tube 1/16“

Dans ce cas, on constate que pour un temps donné (inférieur à 1000 s), la concentration en oléate d'éthyle est plus élevée que dans le cas où un seul soutirage du glycérol a été effectué. Cette observation est normale puisque plusieurs soutirages ont été effectués à des temps inférieurs (100 s, 150s et 200 s) au temps du soutirage unique (500 s). La cinétique est donc accélérée mais la réaction atteint un rendement maximum de 100% dans les deux cas présentés.

- Troisièmement, le soutirage du glycérol a été simulé à partir d'un certain temps  $t_S$  avec un flux constant. Si on procède au soutirage du glycérol à partir d'un  $t_S$  en utilisant un flux de soutirage supérieur à la vitesse de formation du glycérol, alors la concentration de ce dernier va décroître au cours du temps à partir de  $t_S$  jusqu'à une valeur nulle. Par contre, si on procède au soutirage du glycérol en utilisant un flux de soutirage inférieur à la vitesse de formation de glycérol, alors la concentration de glycérol continue d'augmenter jusqu'à un temps limite  $t_L$  à partir duquel le soutirage devient plus important que la formation de glycérol. Dans ce cas, on observe une rupture de pente de la courbe représentant la concentration en glycérol à partir de  $t = t_S$  ainsi qu'une diminution de la concentration en glycérol à partir de  $t = t_L$ . Ces deux cas de figure ont été illustrés sur les [Figure 4-22](#) (pour le cas où à  $t = t_S$ , on a  $F_{\text{soutirage(glycérol)}} < F_{\text{formation(glycérol)}}$ ) et [Figure 4-23](#) (pour le cas où à  $t = t_S$ , on a  $F_{\text{soutirage(glycérol)}} > F_{\text{formation(glycérol)}}$ ).



**Figure 4-22 :** Simulation du soutirage du glycérol avec un flux constant de  $0,001 \text{ mol.s}^{-1}$  à partir de  $t_S = 150$  s lors de la réaction de transestérification pour un ratio molaire éthanol/huile de 6,0 dans un tube 1/16“



**Figure 4-23 :** Simulation du soutirage du glycérol avec un flux constant de  $0,001 \text{ mol.s}^{-1}$  à partir de  $t_s = 350$  s lors de la réaction de transestérification

Dans ce cas, le soutirage du glycérol a pour but de déplacer l'équilibre pour former un maximum d'esters éthyliques. Suivant si l'objectif à atteindre est une quantité soutirée ou une durée de soutirage minimale, une optimisation des paramètres (flux et temps de soutirage) devra être effectuée. Bien évidemment, le simulateur est utilisable pour d'autres objectifs. Par exemple, si on veut récupérer un des composés intermédiaires (MG ou DG), il va nous permettre de connaître les durées de réaction pour lesquelles leurs concentrations respectives sont maximales.

Des essais préliminaires ont été conduits en milliréacteurs pour séparer les esters éthyliques du glycérol. Nous avons utilisé pour cela des membranes polymères qui ont été insérées à l'intérieur de milliréacteurs : les caractéristiques physico-chimiques des membranes permettent de séparer sélectivement un composé du milieu réactionnel. Cette étude est en cours et les résultats jusqu'à présent obtenus sont présentés en **Annexe E**.

## V.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons construit un modèle capable de représenter à la fois les phénomènes de transfert et les cinétiques réactionnelles à une température donnée de 65°C. Dans un réacteur de diamètre interne 508  $\mu\text{m}$ , nous avons d'abord identifié les paramètres cinétiques et de transfert de la réaction pour chaque ratio molaire éthanol/huile étudié, le réacteur étant microstructuré (tube de 1/16"). Dans ces conditions, le jeu de paramètres obtenu a permis de représenter convenablement tous les ratios molaires étudiés. La cinétique de réaction étant limitante dans ces microréacteurs, les expériences réalisées ne permettent pas d'identifier de manière convenable les termes de transfert. Nous avons donc mené une réaction de transestérification dans un milliréacteur constitué d'un tube de 1/8" (diamètre intérieur de 2,362 mm) pour se placer dans les conditions d'une réaction en transfert limitant. Le jeu de paramètres précédemment trouvé a été légèrement adapté pour inclure ces nouvelles données expérimentales. Le modèle est donc capable de représenter l'évolution des concentrations des différentes espèces présentes lors de la transestérification de l'huile de tournesol hautement oléique avec l'éthanol quel que soit le ratio molaire éthanol/huile utilisé et quelle que soit la dimension du réacteur.

Par la suite, ce modèle nous a permis de simuler d'autres conditions de réaction. Nous avons ainsi modélisé la réaction de transestérification d'une part en utilisant un ratio molaire éthanol/huile de 3,0. Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus en réacteur batch dans le chapitre II. D'autre part, en considérant un autre tube (1 mm de diamètre interne) comme réacteur d'éthanololyse, la réaction a également pu être simulée sans problème avec le même jeu de paramètres cinétiques et de transfert. Les résultats montrent que les rendements sont les mêmes en fin de réaction que ceux obtenus en tube de 1/16" ou en tube de 1/8", le jeu de paramètres cinétiques et de transfert étant le même que celui utilisé pour les autres réacteurs. Enfin, la séparation des produits de la réaction et, en particulier, celle du glycérol a été étudiée avec différents scénarios possibles pour modifier le déplacement des équilibres de réaction. Différents flux de soutirage du glycérol ont été testés à des durées de réaction variables. L'optimisation de ces paramètres peut être réalisée en fonction de l'objectif visé. Des études expérimentales sont actuellement en cours pour étudier la séparation du glycérol du milieu réactionnel à l'aide de membranes polymères.

# **CONCLUSION GENERALE**



## CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes fixé plusieurs objectifs : (i) comprendre les phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de la réaction de transestérification de l'huile de tournesol hautement oléique avec l'éthanol, (ii) transposer la réaction du batch au continu en utilisant des microréacteurs, outils relativement peu exploités dans le domaine de la lipochimie, (iii) acquérir des données sur cette transestérification éthanolique pour pouvoir modéliser le système, (iv) adapter un système original d'analyse en ligne du réacteur batch au réacteur continu.

L'état de l'art sur la transestérification de triglycérides avec un alcool et les différents procédés existants par lesquels cette réaction peut être conduite montrent que la production d'esters via cette réaction est une opération complexe en raison de ses caractéristiques intrinsèques : milieu diphasique, plusieurs réactions consécutives équilibrées avec plusieurs intermédiaires réactionnels, réactions compétitives (formation de savons)... La maîtrise des paramètres réactionnels qui peuvent influencer cette réaction de transestérification est donc essentielle. Industriellement, la réaction est conduite dans des réacteurs batchs conventionnels ou semi-batchs (addition en continu d'un des réactifs). Cependant, les procédés discontinus tendent à être suppléés, voire substitués, par des procédés continus en utilisant des réacteurs tubulaires à flux oscillant par exemple. Un autre type de réacteurs continus se développe depuis une vingtaine d'années : les microréacteurs dont l'un des avantages réside dans l'intensification des phénomènes de transferts de matière et de chaleur. Leurs capacités sont mises au service de la réaction pour pouvoir atteindre des conditions opératoires inaccessibles par les appareils conventionnels. Ainsi, il devient possible de travailler dans des conditions optimales de consommation d'énergie, de consommation de matière et de sécurité. A ce titre, les microréacteurs sont donc des outils privilégiés pour répondre aux nouvelles stratégies de développement de procédés durables.

Dans ce travail de thèse, nous avons décidé de développer un procédé continu de transestérification des triglycérides avec l'éthanol, plus performant que les procédés batchs conventionnels. En effet, à l'heure actuelle, les procédés de production d'esters éthyliques d'huile végétale (EEHV) ne sont pas suffisamment rentables économiquement pour utiliser ces molécules 100% d'origine végétale comme biocarburant ou biosolvant. Nous avons ainsi

cherché à lever les verrous identifiés dans les procédés batchs, à savoir le nombre important d'étapes et le déplacement de l'équilibre de réaction insuffisant. Pour atteindre ces objectifs, nous avons mis en œuvre des microréacteurs adaptés, qui permettent d'une part de fonctionner en continu et, d'autre part, d'améliorer et de maîtriser les transferts de chaleur et de matière et enfin, de transférer les résultats plus facilement à l'échelle industrielle.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la réaction de transestérification éthanolique de l'huile de tournesol hautement oléique en réacteur batch à l'échelle du laboratoire, pour d'une part, acquérir des données thermodynamiques et cinétiques, et d'autre part, pour comprendre les phénomènes chimiques et physico-chimiques mis en jeu au cours du temps en fonction des conditions expérimentales. Cette étude nous a permis de dégager un jeu de paramètres expérimentaux favorables à la réaction :

- un rapport molaire éthanol/huile de 6,0
- une quantité de catalyseur (EtONa) de 1% par rapport à la masse d'huile initiale
- une agitation mécanique de  $750 \text{ tr.min}^{-1}$
- une température de  $70^\circ\text{C}$
- une pression atmosphérique
- une teneur en eau dans l'éthanol la plus faible possible (0,08%)

Dans ces conditions, nous avons montré que la réaction peut être considérée du premier ordre ou du pseudo-second ordre. Après avoir déterminé les constantes cinétiques, l'énergie d'activation de la réaction a été évaluée à  $51,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . En outre, l'emploi d'ultrasons, pour favoriser le mélange et les transferts de matière entre les deux phases, n'apparaît pas nécessaire puisque les rendements et taux de conversion ne sont pas améliorés significativement. En effet, même après 1 h de réaction dans les conditions optimales (à l'équilibre), en présence ou non d'ultrasons, il reste encore dans le milieu réactionnel des intermédiaires tels que les diglycérides (traces) et surtout les monoglycérides (quelques pourcents). Par ailleurs, nous avons développé une technique innovante d'analyse en ligne à l'aide d'un spectromètre NIR équipé d'une sonde fonctionnant par transfectance. La chromatographie en phase gazeuse (CPG-DIF) a servi de méthode de référence. Des modèles d'étalonnage et de prédiction ont alors été établis pour quantifier les composés oléiques majoritaires (oléate d'éthyle et monoglycéride) dans le milieu réactionnel au cours de la

réaction de transestérification. Cette méthode permet de suivre en ligne, de manière rapide et peu onéreuse l'avancement de la réaction.

Dans un deuxième temps, pour améliorer les transferts de matière et de chaleur entre les deux phases et ainsi modifier la cinétique de réaction, nous avons décidé de passer d'un procédé batch à un procédé continu dans des réacteurs tubulaires microstructurés. Les microréacteurs ont notamment servi à acquérir des données (cinétiques et de transfert) à des temps caractéristiques faibles, ce qui présente un avantage considérable par rapport au réacteur batch avec lequel il était très difficile de prélever des échantillons pour des durées de réaction inférieures à 3 min. Après avoir conçu un microréacteur, l'étude de l'hydrodynamique de l'écoulement (globalement laminaire) ainsi que de la réaction à l'intérieur de tubes PFA de 1/16" (diamètre interne de 508  $\mu\text{m}$ ) a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Compte tenu des viscosités, des tensions de surface et des propriétés des réactifs vis-à-vis des parois du tube, la génération de gouttes d'huile dans l'éthanol est plus aisée que l'inverse.
- L'écoulement initial se fait sous forme de gouttes jusqu'à une température limite (environ 45°C) puis prend la forme de jets, ce qui est notamment le cas à la température de travail (65°C). Le mélange réactionnel devient monophasique quand la quantité d'esters éthyliques est suffisante (après quelques secondes voire quelques minutes).
- La température de travail est de 65°C car des bulles d'éthanol peuvent apparaître à 70°C, perturbant les phénomènes physico-chimiques.
- Plus le ratio molaire éthanol/huile est élevé, plus la teneur en esters éthyliques en fin de réaction est importante. Un ratio molaire de 45,4 conduit au meilleur rendement mais l'utilisation importante d'éthanol conduit à une réflexion quant à son recyclage.
- La cinétique réactionnelle est équivalente en microréacteurs et en batch bien que la surface d'échange soit améliorée en microréacteurs.

Par ailleurs, la méthode d'analyse en ligne par spectroscopie NIR a été transposée avec succès en microréacteur. Deux modèles PLS, corrélant les données spectrales NIR à celles obtenues par CPG-DIF, ont permis de déterminer en ligne la teneur en composé principal, l'oléate d'éthyle, dans le milieu réactionnel lors de la transestérification. Les résultats ont

montré que la spectroscopie NIR est une méthode rapide, sûre, efficace et non-intrusive pour déterminer en ligne la composition du milieu réactionnel. Cette analyse quantitative a aussi l'avantage de s'affranchir de la collecte et de la préparation d'échantillons. Cette technique innovante est donc idéale pour trouver les paramètres optimaux d'une réaction et pour acquérir des données, notamment à de très faibles temps caractéristiques.

Enfin, grâce notamment à ces données acquises à de très faibles temps caractéristiques, un modèle mathématique a été construit afin de retranscrire l'évolution des différentes espèces du milieu réactionnel (triglycérides, diglycérides, monoglycérides et esters éthyliques) au cours du temps pour les différents ratios molaires éthanol/huile utilisés. Nous avons montré que le modèle est capable de représenter ces évolutions pour des réactions en cinétique limitante ou en transfert limitant (en fonction du diamètre du tube utilisé).

Ce modèle nous a également permis de simuler d'autres conditions de réaction. Nous avons ainsi modélisé la réaction de transestérification de l'huile de tournesol hautement oléique avec l'éthanol pour différentes conditions de réaction :

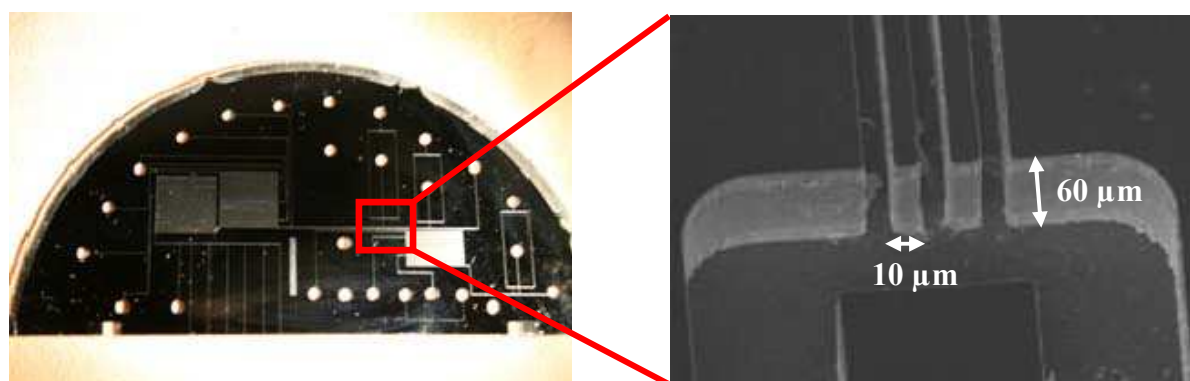
- Un nouveau ratio molaire éthanol/huile de 3,0 en tube PFA de 1/16" : les résultats obtenus pour la simulation sont similaires à ceux obtenus expérimentalement en réacteur batch.
- Une nouvelle dimension du réacteur : tube PFA de 1 mm de diamètre interne (avec un ratio molaire éthanol/huile de 9,0) : les résultats ont montré que les rendements sont les mêmes en fin de réaction que ceux obtenus en tube de 1/16" ou en tube de 1/8", le jeu de paramètres cinétiques et de transfert étant le même que celui utilisé pour les autres réacteurs.
- Différents scénarios possibles pour modifier le déplacement des équilibres de réaction en soutirant le glycérol ont été envisagés : nous avons pu jouer sur le(s) temps de soutirage et sur la valeur du (des) flux de soutirage du glycérol. L'optimisation de ces paramètres pourra être réalisée en fonction de l'objectif visé.

Même si nous assistons depuis une dizaine d'années à de multiples développements en microfluidique, il convient néanmoins de prendre des précautions quant à "l'intégration totale" des microréacteurs dans les procédés. Il faut se poser des questions par rapport à leur efficacité et leur valeur ajoutée : la microfluidique n'est pas une fin en soi et doit rester un outil pour répondre à des questions scientifiques ou des problématiques de mises en place

industrielles de procédés. Dans l'exemple de ce travail, la miniaturisation constitue une innovation intéressante pour acquérir des données, notamment à des temps caractéristiques faibles.

A l'issue de ce travail, de nombreuses perspectives sont envisageables tant d'un point de vue technologique que chimique :

- D'autres catalyseurs tels que des oxydes métalliques, par exemple, pourraient être greffés sur différents types de parois de microréacteurs. Des améliorations au point de vue de la séparation seraient attendues : les étapes de purification du milieu réactionnel seraient simplifiées.
- En ce qui concerne la séparation des produits de réaction, les esters éthyliques et le glycérol, une première voie a été envisagée avec l'insertion de membranes polymères à l'intérieur des tubes PFA utilisés. Il existe également des systèmes de filtres qui peuvent être incorporés à des microréacteurs de type silicium-verre (Figure G-1). Les filtres peuvent permettre l'aspiration d'une phase sans entraîner l'autre phase s'écoulant dans le canal ; les techniques actuelles autorisent des gravures sur de grands ratios profondeur/largeur (dans ce cas, des canaux de 10  $\mu\text{m}$  de largeur sont gravés sur une profondeur équivalente au canal principal de 60  $\mu\text{m}$ ).



**Figure G-1** : Exemple de microréacteur en silicium verre et image au microscope à balayage électronique (zoom x500) d'un système de filtre

- Par ailleurs, le travail en microréacteurs peut également contribuer à développer de nouvelles voies de synthèse. La méthodologie mise en œuvre dans le cadre de ces travaux de thèse peut tout à fait être menée pour d'autres réactions chimiques dans des domaines variés y compris celui de la lipochimie. L'utilisation de l'outil microréacteurs sera particulièrement intéressante dans le cas de diverses réactions où la cinétique est

rapide (afin d'acquérir des données à des temps caractéristiques faibles) ; dans le cas de systèmes où l'exothermicité a besoin d'être contrôlée afin d'éviter un emballement thermique ; ou encore dans le cas où la sélectivité de la réaction peut être contrôlée grâce au mode opératoire continu.

\* \*  
\*

L'originalité de ce sujet de thèse s'est située :

- dans la mise en œuvre d'un réacteur microstructuré dans le domaine de la lipochimie.
- dans la compréhension et la modélisation de l'organisation du milieu réactionnel dans les microstructures.
- dans la mise au point d'une méthode d'analyse capable d'être intégrée à un microréacteur pour le suivi en ligne de la réaction de transestérification des triglycérides.

\* \*  
\*

# **ANNEXES**



## ANNEXE A :

### Détermination du profil d'acides gras dans l'huile

La Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) équipée d'un Détecteur à Ionisation de Flamme (DIF) est la méthode la plus adaptée pour déterminer le profil d'acides gras d'une huile végétale.

#### A.1. Préparation des échantillons

Les triglycérides, composés de trois chaînes d'acides gras, ainsi que les acides gras libres (acides carboxyliques) sont trop polaires pour être analysés directement en chromatographie en phase gazeuse. Lors des analyses, les triglycérides et acides gras libres sont convertis sous leurs formes méthylées. Le TMSH (Tri Méthyl Sulfonium Hydroxyde) est utilisé comme agent de méthylation. Environ 20 mg de cette huile sont solubilisés dans 1 ml de TBME (Tert Butyl Methyl Ether). Dans un insert, on introduit ensuite 100  $\mu\text{L}$  de la solution puis 50  $\mu\text{L}$  de TMSH à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  dans du méthanol. Il est nécessaire de respecter ces conditions (solutions diluées et quantité de TMSH) pour avoir une méthylation totale. La solution est agitée doucement puis 1  $\mu\text{L}$  est prélevé puis injecté en CPG-DIF.

#### A.2. Conditions d'analyse

Les conditions avec lesquelles les analyses ont été réalisées sont rassemblées dans le [Tableau A-1](#) suivant :

**Tableau A-1 : Matériel et méthodes utilisés pour les analyses en CPG-DIF**

<b>Appareil</b>	Varian
<b>Colonne</b>	CP – Select CB for FAME fused silica WCOT Longueur : 50 m Diamètre interne : 0,25 mm Epaisseur de film : 0,25 µm
<b>Programmation de température</b>	185°C pendant 40 min, gradient de 15°C/min jusqu'à 250°C, 250°C pendant 10,68 min (durée d'analyse totale : 55 min)
<b>Injection</b>	Split (1:100), 1 µL, 250°C
<b>Détecteur</b>	DIF, 250°C
<b>Gaz porteur</b>	Hélium (1,2 mL/min)

### A.3. Résultats

Pour connaître le profil d'acides gras de l'huile de tournesol hautement oléique, cinq échantillons ont été analysés pour déterminer la répétabilité de la mesure en CPG-DIF. La moyenne et l'écart type pour chaque acide gras ont pu être calculés (Tableau A-2).

**Tableau A-2 : Profils d'acides gras obtenus pour l'huile de tournesol hautement oléique**

Acides gras	Structure C <sub>n:m</sub>	% massique					Moyenne (%)	Ecart type (%)
		1	2	3	4	5		
<i>Acide palmitique</i>	C <sub>16:0</sub>	3,48	3,47	3,47	3,48	3,47	3,47	0,005
<i>Acide stéarique</i>	C <sub>18:0</sub>	3,03	3,01	3,01	3,01	3,00	3,01	0,010
<i>Acide oléique</i>	C <sub>18:1</sub>	87,59	87,57	87,51	87,46	87,60	87,55	0,053
<i>Acide linoléique</i>	C <sub>18:2</sub>	4,83	4,87	4,86	4,85	4,84	4,85	0,014
<i>Acide arachidique</i>	C <sub>20:0</sub>	0,27	0,26	0,27	0,27	0,28	0,27	0,006
<i>Acide béhénique</i>	C <sub>22:0</sub>	0,80	0,82	0,88	0,93	0,81	0,85	0,050

## ANNEXE B :

# Réaction de transestérification de l'huile de tournesol hautement oléique avec l'éthanol en réacteur calorimétrique

La réaction d'éthanololyse de l'huile de tournesol a été menée dans un réacteur batch conventionnel d'un litre, muni d'une sonde ultrasonore ou non. Elle a également été réalisée dans un autre type de réacteur batch : un réacteur calorimétrique de type « RC1 » de chez *Mettler Toledo*.

### B.1. Description de l'appareil

Le RC1 est un réacteur calorimétrique souvent utilisé pour conduire des procédés de type discontinu ou semi-continu dans d'excellentes conditions de maîtrise des températures. Il permet d'acquérir différents types de données thermocinétiques sur la réaction chimique étudiée :

- l'enthalpie de réaction
- les flux de chaleur (profils et flux maximum)
- les coefficients globaux de transfert de chaleur
- la chaleur massique de la réaction
- les capacités calorifiques des produits purs ou du mélange réactionnel

Cet appareil est constitué d'un réacteur à double enveloppe de 1 L, d'une agitation mécanique à ancre, d'un équipement de régulation de température, ainsi que d'un système d'ajout par pompe doseuse couplée avec une balance. Il permet d'enregistrer un grand nombre de paramètres opératoires tels que la vitesse d'agitation, le débit de coulée, ainsi que les températures du milieu réactionnel, du fluide caloporteur de la double enveloppe et celles des réactifs ajoutés. Ce réacteur, piloté par ordinateur, permet de contrôler de manière très précise ces paramètres. Il peut fonctionner à des températures de réaction comprises entre  $-50^{\circ}\text{C}$  et  $230^{\circ}\text{C}$  et à de faibles pressions car la cuve est en verre ([Figure B-1](#)).



**Figure B-1 :** *Photo du montage expérimental faisant intervenir le réacteur RC1*

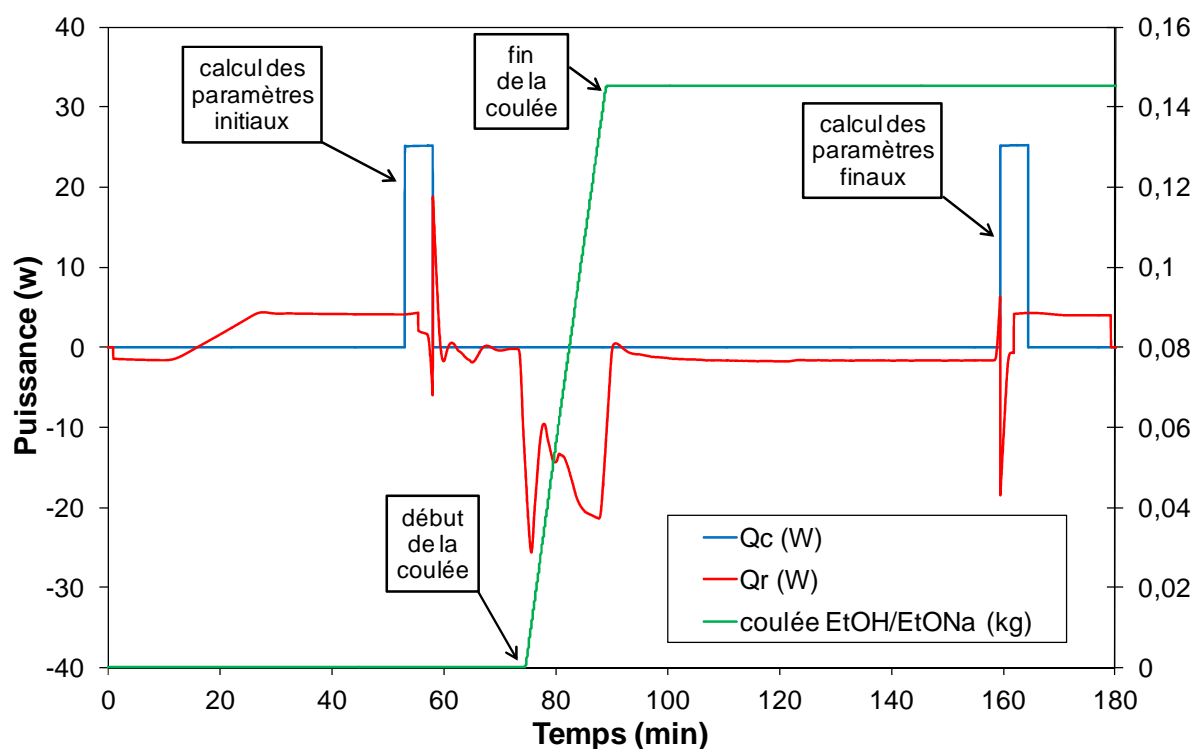
## B.2. Expériences réalisées en RC1

Le réacteur RC1 est doté d'un logiciel d'exploitation. Il permet à partir des données expérimentales (chaleur spécifique à pression constante  $C_p$ , conductances globales de transfert thermique  $U.A$ ) de déterminer le profil de puissance globale dégagée par le milieu réactionnel. Pour ces essais, nous avons fixé les conditions expérimentales suivantes :

- une pression atmosphérique
- une température de réaction de  $65^{\circ}\text{C}$  ou de  $30^{\circ}\text{C}$
- une masse d'huile de 450 g
- un rapport molaire éthanol/huile de 6
- une quantité de 1% de EtONa par rapport à la masse d'huile
- une coulée du mélange EtOH/EtONa de  $10 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ , soit une durée totale de coulée d'environ 14 min 30 s
- une teneur en eau de l'alcool de 0,16%
- une vitesse d'agitation mécanique de  $200 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$
- et une durée de réaction de 1 h

### B.3. Résultats

Le logiciel d'exploitation permet d'acquérir en ligne des données telles que les chaleurs dégagées par le milieu réactionnel et le fluide caloporteur de la double enveloppe (Figure B-2) en fonction du temps, ainsi que les températures du réacteur et du fluide dans la double enveloppe (Figure B-3).

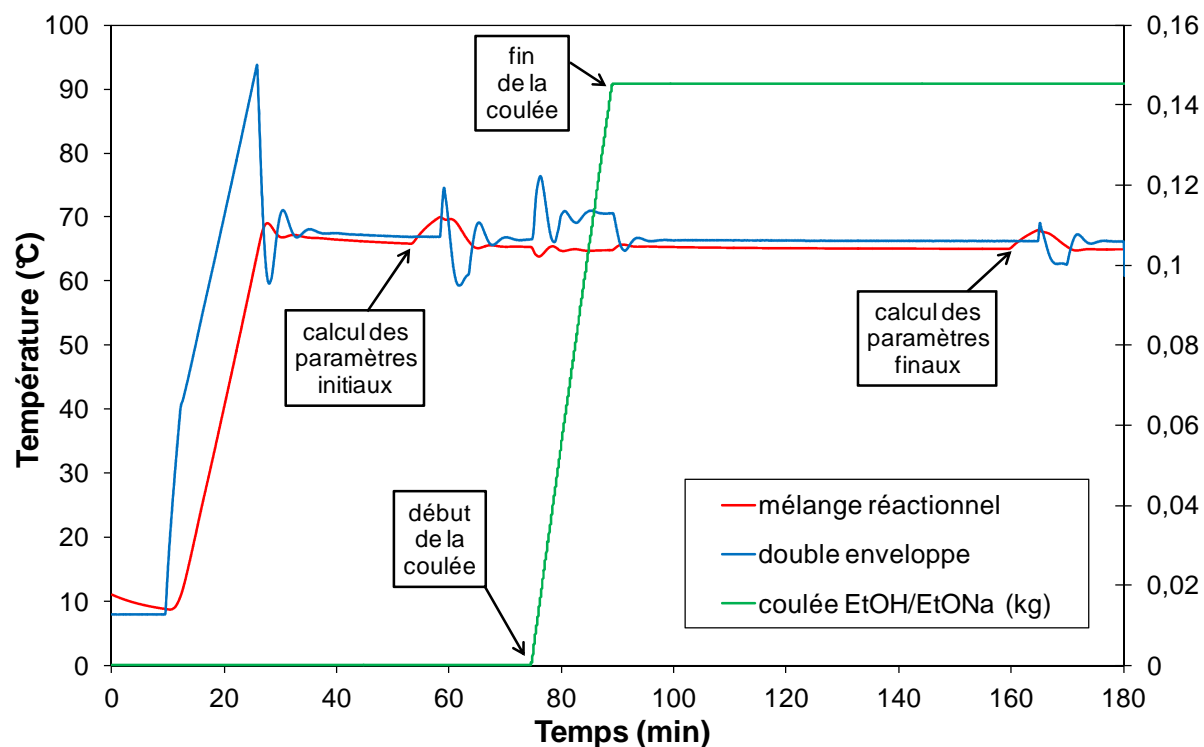


**Figure B-2 :** Evolution de la quantité de chaleur échangée par le milieu réactionnel ( $Q_r$ ) et la quantité de chaleur fournie par une sonde de calibration plongée dans le réacteur ( $Q_c$ ) durant les différentes étapes du procédé à 65°C (en utilisant une coulée de  $10 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ )

Pour calculer les différents paramètres, le logiciel enregistre les données du système obtenues après des impulsions de chaleur fournies au milieu à l'aide d'une sonde munie d'une résistance chauffante et plongée dans le réacteur (impulsions représentées par le « créneau » bleu sur la Figure B-2).

Par ailleurs, dès que la coulée commence (à  $t = 73,6$  min), la réaction de transestérification a lieu.  $Q_r$  diminue au début de la coulée car le mélange EtOH/EtONa est ajouté à température ambiante alors que l'huile de tournesol est préalablement chauffée à la température de travail (65°C). Par contre, bien que la coulée continue,  $Q_r$  augmente ensuite rapidement : ceci s'explique par un dégagement de chaleur de la réaction, ce qui est caractéristique d'une réaction exothermique. L'évolution de  $Q_r$  (et de  $T_r$ ) subit ensuite des

fluctuations (causées par les effets opposés de l'ajout du mélange EtOH/EtONa à température ambiante et du dégagement de chaleur dû à la réaction) avant de retrouver une valeur constante à partir du temps  $t = 100$  min environ.



**Figure B-3 :** Evolution de la température à l'intérieur du milieu réactionnel ( $T_r$ ) et dans la double enveloppe ( $T_e$ ) durant les différentes étapes du procédé à  $65^\circ\text{C}$  (coulée de  $10 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ )

La température a été réglée à  $65^\circ\text{C}$  à l'intérieur du réacteur à l'aide du fluide caloporteur situé dans la double enveloppe du réacteur. Une régulation Proportionnelle – Intégrale (PI) a été mise en place pour cette expérience avec les paramètres suivants :  $P = 5,0$  et  $I = 0,01$ .

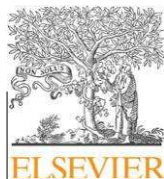
Les paramètres qui ont été déterminés dans ces cas sont les coefficients de transfert de chaleur ( $U$ ) initial et final, les capacités calorifiques de l'huile de tournesol hautement oléique ( $C_{p_r}$  initial) et du mélange réactionnel en fin de réaction ( $C_{p_r}$  final), l'enthalpie ainsi que l'enthalpie molaire de réaction et enfin, le  $\Delta T_{\text{adiabatique}}$  de la réaction. Les résultats sont rassemblés dans le [Tableau B-1](#).

**Tableau B-1** : Résultats de quelques paramètres obtenus pour une réaction à  $T = 65^{\circ}\text{C}$ 

Paramètres	Valeurs
$U_{initial} (W.m^{-2}.K^{-1})$	118,94
$U_{final} (W.m^{-2}.K^{-1})$	124,84
$Cpr_{initial} (kJ.kg^{-1}.K^{-1})$	2,07
$Cpr_{final} (kJ.kg^{-1}.K^{-1})$	2,49
$\Delta H_r (kJ)$	-15,17
$\Delta H_r' (kJ/mol_{huile})$	-29,76
$\Delta T_{adiabatique} (K)$	-16,3

Ces résultats montrent notamment que la réaction de transestérification de l'huile de tournesol avec l'éthanol est exothermique puisque son enthalpie molaire de réaction est négative ( $\Delta H_r' = -29,76 \text{ kJ/mol}_{huile}$ ). Cet essai nous donne ainsi un ordre de grandeur de l'enthalpie de réaction. De plus, on constate que l'enthalpie molaire de cette réaction n'est pas très élevée (en valeur absolue) comme c'est le cas, par exemple, pour des réactions de nitration des aromatiques qui sont très exothermiques ( $\Delta H_r = -125 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [185]). La réaction de transestérification de l'huile de tournesol avec l'éthanol catalysée avec EtONa est donc une réaction modérément exothermique. Pour déterminer plus précisément l'enthalpie de la réaction, il faudrait reproduire l'expérience et travailler à des températures différentes.





Contents lists available at ScienceDirect

## ANNEXE C : Bioresource Technology

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/biortech](http://www.elsevier.com/locate/biortech)

# On-line monitoring of the transesterification reaction between triglycerides and ethanol using near infrared spectroscopy combined with gas chromatography

Romain Richard<sup>a,b,c</sup>, Ying Li<sup>a,b</sup>, Brigitte Dubreuil<sup>a,b</sup>, Sophie Thiebaud-Roux<sup>a,b,†</sup>, Laurent Prat<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Université de Toulouse, INPT, LCA (Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle), ENSIACET, 4 allée Emile Monso, F-31030 Toulouse, France

<sup>b</sup> INRA, LCA (Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle), F-31030 Toulouse, France

<sup>c</sup> Université de Toulouse, INPT, CNRS, Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503, 4, allée Emile Monso, BP 44362, 31030 Toulouse cedex 4, France

### article info

#### Article history:

Received 10 February 2011

Received in revised form 31 March 2011

Accepted 31 March 2011

Available online 5 April 2011

#### Keywords:

Biodiesel

Transesterification

NIR spectroscopy

Gas chromatography

Ethanol

### abstract

Many analytical procedures have been developed to determine the composition of reaction mixtures during transesterification of vegetable oils with alcohols. However, despite their accuracy, these methods are time consuming and cannot be easily used for on-line monitoring. In this work, a fast analytical method was developed to on-line monitor the transesterification reaction of high oleic sunflower oil with ethanol using Near InfraRed spectroscopy and a multivariate approach. The reactions were monitored through sequential scans of the reaction medium with a probe in a one-liter batch reactor without collecting and preparing samples. To calibrate the NIR analytical method, gas chromatography-flame ionization detection was used as a reference method. The method was validated by studying the kinetics of the EtONa-catalyzed transesterification reaction. Activation energy (51.0 kJ/mol) was also determined by considering a pseudo second order kinetics model.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Due to the related increasing price and depletion of fossil fuels and the worldwide environmental concern about green house effect, alternative fuels for diesel engines have been widely studied during the last decades. Biodiesel, as a renewable alternative diesel fuel, can be derived from vegetable oils, animal fats, and waste cooking oils which contain triglycerides (Demirbas and Karslioglu, 2007; Encinar et al., 2007). It has the following advantages: technically feasible, environmentally acceptable, economically competitive and constantly available (Srivastava and Prasad, 2000). The most common method used to produce biodiesel is the transesterification, which refers to a chemical reaction between vegetable oil (triglycerides) and a short chain alcohol with a catalyst to produce fatty acid alkyl esters (biodiesel) and glycerol as a by-product. The overall process is normally a sequence of three consecutive steps, which are reversible reactions. In the first step, from triglycerides (TG), diglycerides (DG) are obtained; monoglycerides (MG) are then produced from diglycerides and in the last step, from monoglycerides, glycerol (GL) is obtained. In all these reactions, esters are produced. Many works have used methanol (Darnoko and Cheryan, 2000; Fukuda et al., 2001) as alcohol reactant which

<sup>†</sup> Corresponding author. Address: INPT-ENSIACET, Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, 4 allée Emile Monso, BP 44362, 31030 Toulouse cedex 4, France. Tel.: +33 5 34 32 35 04; fax: +33 5 34 32 35 97.

E-mail address: [sophie.thiebaudroux@ensiacet.fr](mailto:sophie.thiebaudroux@ensiacet.fr) (S. Thiebaud-Roux).

0960-8524/\$ - see front matter © 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.biortech.2011.03.111

mainly results from oxidation processes of methane, a natural gas component, hence a non-renewable energy. Ethanol and particularly bioethanol from sugar cane, sugar beet or corn is preferable to methanol due to its superior dissolving power for vegetable oils, low toxicity and its renewable origin.

However, various affecting factors such as vegetable oils fatty acid composition (Pinzi et al., 2011a, b), free fatty acid (FFA) content, moisture in oil or alcohol, type and amount of catalyst, molar ratio of oil to ethanol, type and speed of stirring, pressure and temperature (Freedman et al., 1984; Darnoko and Cheryan, 2000; Meher et al., 2006; Demirbas and Karslioglu, 2007) should be considered in the transesterification process. Among alkali (non-ionic (Gerhard et al., 1978) or ionic (Arzamendi et al., 2007; Sharma and Singh, 2008)), acid (Al-Widyan and Al-Shyoukh, 2002), enzyme (Iso et al., 2001) or heterogeneous (Dossin et al., 2006; Li and Xie, 2006) catalysts used in transesterification of triglycerides, alkali ionic bases such as NaOH or KOH are effective homogeneous catalysts (Ma and Hanna, 1999; Dorado et al., 2004). Alkoxides, which have been rarely studied, are even more efficient.

In previous studies, different analytical procedures (gas chromatography (Mittelbach, 1993; Knothe, 2001), high performance liquid chromatography (Holcapek et al., 1999), Fourier transform infrared spectroscopy (Zagonel et al., 2004; Mahamuni and Adewuyi, 2009) have been developed to off-line monitor the composition of reaction mixtures obtained during or after transesterification of vegetable oils with ethanol containing also FFA, ethyl esters, monoglycerides, diglycerides, triglycerides and glycerol.

Up to now, only a few techniques such as ultrasonication-assisted spray ionization mass spectroscopy (Chen et al., 2010) or mid-infrared spectroscopy (Trevisan et al., 2008) can on-line monitor organic reactions. In each on-line method development, an off-line reference method has to be used for analysis of transesterification reaction.

Near Infrared (NIR) spectroscopy with multivariate analysis is a well-established, fast, reliable, inexpensive and non-destructive analytical technique, and does not require complex pre-treatment (Knothe, 1999; Balabin et al., 2010). In the NIR region from 780 to 2500 nm (12,800–4000  $\text{cm}^{-1}$ ), all components typically absorb at more than one wavelength. This kind of method has already been used to determine off-line the biodiesel quality obtained from transesterification of soybean oil with methanol (Baptista et al., 2008) or to predict methanol and water content in biodiesel (Felizardo et al., 2007). Calibration models for the prediction of methyl ester content in biodiesel were developed in a wide range with prediction errors comparable to the references method ones.

The aim of this work is to develop, validate and optimize a fast, reliable and inexpensive analytical method to monitor the transesterification reaction of high oleic sunflower oil with ethanol homogeneously catalyzed by sodium ethoxide in a one-liter batch reactor by using NIR spectroscopy on-line. This method was associated with off-line Gas Chromatography-Flame Ionisation Detection (GC-FID) as a reference method to determine the composition of the medium during the reaction. This technique could avoid using GC-FID analysis which is precise but shows several drawbacks. Indeed, it cannot be used as an on-line technique because the reaction needs to be quenched (neutralizing catalyst with acid) to follow the reaction kinetics, samples have to be pre-treated (several dilutions, addition of an internal standard...), analysis is long (approximately 1 h per sample) and finally, it generates a disturbance of the medium (a few mL are taken for each analysis, the samples being not surely homogeneous). For this, several significant parameters of the reaction such as water content in ethanol, ethanol to oil molar ratio and temperature will be studied in this work. Hence kinetics parameters, in particular activation energy, will be determined precisely.

## 2. Methods

### 2.1. Material and reagent

High oleic sunflower oil was obtained from ITERG (Pessac, France). Its fatty acid composition is as follows: palmitic acid of 3.5%, stearic acid of 3.0%, oleic acid of 87.6%, linoleic acid of 4.9% and other acids of 1.2% (by weight). Hydrochloric acid (analytically pure, 37% solution in water) and sodium ethoxide EtONa (analytically pure, 21 wt% in ethanol) were purchased from Acros Organics; absolute ethanol (99.95%), grade ethanol (96%) and cyclohexane were supplied by Scharlau. N-methyl-N-trimethylsilyl-heptafuorobutyramide (MSHFBA) and methylimidazole (MI) were purchased respectively from Macherey Nagel and Sigma-Aldrich.

### 2.2. Transesterification reaction

The transesterification reaction was carried out in a one-liter batch reactor with a double-jacket and counter-blades. Water from a temperature-controlled bath flows inside the double-jacket to maintain the targeted reactor temperature. This reactor was equipped with a condenser, a thermocouple, a probe linked to the NIR spectra analytical system with optic fibers and a mechanical stirrer as it has been demonstrated that mechanical stirrers are more efficient than magnetic stirrers (Sharma and Singh, 2008).

Moreover, all the processes were led under atmospheric pressure. Transesterification of high oleic sunflower oil was carried out by using the following procedure: 600 g of high oleic sunflower oil were introduced into the dried reactor and the mechanical stirring was turned on at 750 rpm. The sunflower oil was heated until the desired temperature was reached. At this point, a mixture of ethanol and EtONa (1 wt% compared to oil mass) was added to the oil. EtONa/EtOH addition was considered as time zero of the reaction. All different conditions applied for the batch reaction are listed in Table 1. Different oil to alcohol molar ratios were tested (1:3, 1:6, 1:9). A series of ethanol with different water content were used (5.54, 3.26, 1.59, 0.16 and 0.08 wt%). The moisture analysis was performed by Karl-Fisher titration (Karl-Fisher titrator DL38 from METTLER TOLEDO, Switzerland). Besides, the temperature range was tested from 30 °C to 80 °C (close to boiling point of the alcohol).

Concerning the off-line analysis, 1 mL of sample was collected from reactor at different reaction times (3, 6, 10, 15, 20, 30, 40, 50 and 60 min), immediately quenched by adding a required amount of HCl (3.7%) in order to neutralize the alkali catalyst (96  $\mu\text{L}$  for 1 wt% of catalyst). These samples were analyzed by GC-FID. In the meanwhile, NIR spectroscopy was performed at moments corresponding to the time of sample collection in order to on-line monitor the transesterification reaction. At the end of the conversion of the sunflower oil (1 h), the reaction medium was neutralized by HCl addition, and then was allowed to stand for decantation. For all these experiments, each phase was analyzed separately by GC-FID. The majority of the ester was contained in the upper layer where as glycerol formed the lower layer in a two-phase system. The non-reacted ethanol was distributed between the two phases, monoglycerides and diglycerides remaining in the ester phase.

### 2.3. Gas chromatography analysis

The collected samples were analyzed by gas chromatography using a Perkin Elmer Instrument (Perkin Elmer, USA) coupled to

**Table 1**  
Experimental conditions for each transesterification batch and results obtained by GC-FID (1 wt% of EtONa was used in all experiments).

Batch	Temperature (°C)	Ethanol to oil molar ratio	Water content in ethanol (wt.%)	Reaction time (min)	$Y_{EE}$ (%)	$Y_{VG}$ (%)	$\chi_{TG}$ (%)
1	30	6:1	0.16	60	87.0	8.3	100.0
2	40	6:1	0.16	60	95.5	0.4	99.8
3	50	6:1	0.16	60	96.3	0.4	99.9
4	60	6:1	0.16	60	94.8	2.3	100.0
5	70	6:1	0.16	60	98.2	0.9	99.9
6	80	6:1	0.16	60	96.1	2.0	100.0
7	70	6:1	5.54	60	46.3	8.6	95.1
8	70	6:1	3.26	60	61.7	13.7	99.1
9	70	6:1	1.59	60	80.7	14.6	100.0
10	70	6:1	0.08	3	93.2	6.8	100.0
10	70	6:1	0.08	6	94.9	5.1	100.0
10	70	6:1	0.08	10	96.0	4.0	100.0
10	70	6:1	0.08	15	97.2	2.8	100.0
10	80	6:1	0.08	20	98.0	2.0	100.0
10	70	6:1	0.08	30	98.7	1.3	100.0
10	70	6:1	0.08	40	99.0	1.0	100.0
10	70	6:1	0.08	50	99.2	0.8	100.0
10	70	6:1	0.08	60	99.3	0.7	100.0
11	70	6:1	0.08	60	99.6	0.4	100.0
12	70	6:1	0.08	60	99.5	0.5	100.0
13	70	9:1	0.08	60	94.1	5.5	100.0
14	70	9:1	0.08	60	93.9	5.6	100.0
15	70	9:1	0.08	60	95.3	4.7	100.0
16	70	3:1	0.08	60	75.3	9.5	98.4

a flame ionization detector (FID). Separation was carried out with a silica capillary column (CP-Sil 8 CB lowbleed/MS, 5% phenyl + 95% dimethylpolysiloxane, 15 m, 0.32 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ ) from Varian (USA). The chromatograph was equipped with an automatic injector and the injections (1  $\mu\text{L}$ ) were performed with an “on-column” mode.

The carrier gas was helium (Air Liquide, France) at a pressure of 15 psi at the head of the column. Injector temperature was 55  $^{\circ}\text{C}$  during 0.5 min and ramped to 340  $^{\circ}\text{C}$  at 200  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (held 43 min). Temperature in the oven was held 0.5 min at 55  $^{\circ}\text{C}$ , then ramped to 80  $^{\circ}\text{C}$  at 45  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  and finally increased to 360  $^{\circ}\text{C}$  at 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (held 16 min). The total running time was 45 min. The temperature of the detector (FID) was 360  $^{\circ}\text{C}$ .

All the samples (180  $\mu\text{L}$ ) were previously silylated with 20  $\mu\text{L}$  of a mixture of MSHFBA (1 mL) and MI (50  $\mu\text{L}$ ). This hydroxyl group silylation is intended to increase volatility and stability of the hydroxy compounds injected, and therefore to improve their detection. Cyclohexane was used as solvent to prepare standard solutions and heptadecane was used as the internal standard (1 mg/mL).

This analytical procedure allows to determine the molar concentrations of ethyl ester, oleic acid, monoglycerides, diglycerides and triglycerides in the different phases resulting from the reaction. These gas chromatography data was used to calculate the total ethyl ester (more precisely ethyl oleate) content in oleic chains mixture:

$$\text{Ethyl Ester Content (\%)} = \frac{[EE]_t}{[EE]_t + [C_{18:1}]_t + [MG]_t + 2 \times [DG]_t + 3 \times [TG]_t}$$

where  $[EE]_t$ ,  $[C_{18:1}]_t$ ,  $[MG]_t$ ,  $[DG]_t$ , and  $[TG]_t$  represent respectively the molar concentrations ( $\mu\text{mol}/\text{mL}$ ) of ethyl oleate, oleic acid and oleic monoglycerides, diglycerides and triglycerides at a given time.

Ethyl ester yields ( $Y_{EE}$ ) and triglycerides conversion ( $\chi_{TG}$ ) can also be calculated with the following formula:

$$Y_{EE} = \frac{[EE]_t}{3 \times [TG]_0} \quad \text{and} \quad \chi_{TG} = \frac{[TG]_0 - [TG]_t}{[TG]_0}$$

where  $[TG]_0$  is the triglycerides concentration at initial time.

#### 2.4. NIR spectroscopy analysis

The NIR spectra of the transesterification reaction mixture samples were recorded by averaging 32 scans (approximately 1s/scan) in the wavelength range of 10,000–4000  $\text{cm}^{-1}$  using a NIR spectrometer (Antaris MX FT-NIR Process Analyzer from Thermo Fisher Scientific, USA). This apparatus was equipped with a fiber-optic probe working by transmittance, which means that the beam passes through the solution, reflects on a mirror, before passing again through the solution. The optical beam path was 1.5 mm

and the spectral resolution was 2  $\text{cm}^{-1}$ . The spectrometer was operated by Omnic (Thermo Fisher Scientific, USA) software.

#### 2.5. Statistical analysis

Unscrambler 9.5 (Camo, Process AS, Norway) and TQ Analyst (Thermo Fisher Scientific, USA) software were used to import and analyze the data. Principal Component Analysis (PCA), which is a qualitative method, was performed on NIR data in order to show the influences of water content in ethanol and temperature on NIR spectroscopic data. Each NIR spectrum corresponds to a reaction aliquot which was collected and analyzed by GC-FID. PCA was not led on the total wavelength range of NIR spectra (10,000–4000  $\text{cm}^{-1}$ ) because several regions were not useful for data treatment. Thus, to improve the results of the statistical treatment, two different spectral regions were suggested to work with by Unscrambler software: from 7456 to 6907  $\text{cm}^{-1}$  and from 6102 to 4563  $\text{cm}^{-1}$ .

A series of ethanol with different water content (from 0.08 wt% to 5.54 wt% of water in ethanol) were tested in the transesterification reaction at 70  $^{\circ}\text{C}$ , with ethanol to oil molar ratio of 6:1 and 1 wt% of catalyst (batch 5, 7, 8, 9 and 10 in Table 2). This PCA was performed on a total of 45 samples corresponding to 9 different reaction times for each experiment.

PCA was also used to perform the qualitative analysis of the spectra at different temperatures from 30  $^{\circ}\text{C}$  to 80  $^{\circ}\text{C}$  with the other parameters fixed: ethanol to oil molar ratio of 6:1, 1 wt% of catalyst and a water content in ethanol of 0.16 wt% (batch 1 to 6 in Table 1). 52 samples were used to lead this PCA (9 different reaction times for each experiment but 2 samples have been removed because of a too important noise).

Partial Least Squares (PLS) regression was also used to develop calibration models between spectral and analytical GC data. This method is quantitative unlike PCA. The values of ethyl oleate and monoglycerides contents were used to establish a multivariate model with the NIR spectra. In order to remove small inter-batch differences due to uncontrolled sources of variation, data pre-processing methods were applied to the spectra, such as baseline correction, Savitzky–Golay smoothing, derivative, mean centering, variable scaling, multiplicative signal correction (MSC), standard normal variate (SNV) and also variables selection. Performance index was used to evaluate the performance of the method. It indicates how well the calibrated method can classify the validation standards. As the performance index algorithm is set to “RMSE”, the root mean square error is reported. The closer the RMSE value is to zero, the smaller are the differences between the calculated concentrations values and the actual values. Root Mean Square Error on Calibration (RMSEC) and Root Mean Square Error on Prediction (RMSEP) have been calculated.

**Table 2**

External validation results (random selection of 18 standards) for the prediction of ethyl oleate and oleic monoglycerides contents (batches 1 to 6) using different pre-processing methods.

Compounds	Parameter	Baseline correction <sup>a</sup>	<sup>a</sup> + SG smoothing <sup>b</sup>	<sup>b</sup> + Derivative <sup>c</sup>	<sup>c</sup> + Mean-centering + variance scaling <sup>d</sup>
Ethyl ester	Latent variables	10	10	10	10
	RMSEC	2.78	2.89	1.35	1.26
	RMSEP	5.45	5.64	2.13	1.74
Monoglycerides	Latent variables	8	8	8	8
	RMSEC	1.22	1.23	1.00	0.90
	RMSEP	1.83	1.83	1.79	1.49

<sup>a</sup> Obtained using as reference the region between the wave lengths of 9000–10,000  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>b</sup> Savitzky–Golay smoothing obtained by a 3rd order polynomial using 37 points window.

<sup>c</sup> First derivative obtained by 37 points window.

<sup>d</sup> Mean centering calculates the average spectrum and subtracts it from each calibration spectrum. With variance scaling, the standard deviation of the intensity values of each X-axis location in the calibration spectra is obtained dividing each data point in each calibration spectrum by its estimated standard deviation.

From PLS regression, two calibration models have been developed. The first model is able to predict variations of the ethyl ester and oleic monoglycerides contents in the reaction mixtures with varying temperatures from 30 to 80 °C. We used the same 52 samples (34 for calibration and 18 for validation) as those used for the PCA to establish this model. Besides, another calibration model was developed from the spectra of the set of 27 samples (21 for the calibration and 6 for the external validation) all measured at 70 °C (batches 10, 11 and 12) to predict the contents of the two main chemical components: ethyl ester and oleic monoglycerides.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Validation of NIR spectroscopic analytical method for on-line monitoring of the ethanolysis of high oleic sunflower oil

All NIR spectra have been carried out without quenching the reaction because neither collection nor sample preparation are needed. Fig. 1a shows the 3D-spectral variations observed in the batch reaction (batch 10 of Table 1: 70 °C, ethanol to oil molar ratio 6:1, 1 wt% of catalyst, water content in ethanol 0.08 wt% for all reaction times) as a function of the wavelengths and reaction time. It can be noticed that the total amount of triglycerides and diglycerides have been converted even after 3 min reaction time (only ethyl oleate and monoglycerides are remaining). Under the experimental conditions employed, above 9000  $\text{cm}^{-1}$  absorption signals are practically inexistent, whereas below 4500  $\text{cm}^{-1}$  significant variation of the instrumental noise appears. Significant spectral variations are observed between the wavelengths 6000 and 5200  $\text{cm}^{-1}$  and 5100 and 4500  $\text{cm}^{-1}$  depending on the reaction time. The peaks of ethyl esters are localized in the first region between 6000 and 5200  $\text{cm}^{-1}$ . The formation of ethyl ester could also be distinguished by the evolution of peaks intensities shown in e-supplement Figure (2D-representation of Fig. 1a) at 6998, 5160, and 4582  $\text{cm}^{-1}$ . Each spectrum at different reaction time of this batch reaction as well as the ethanol and oil mixture exhibits different intensities at these wavelengths. Indeed, these peaks intensities are definitely less important for the ethanol and oil mixture than those for the reaction mixtures. Moreover, two shoulders may be distinguished at 5941 and 5901  $\text{cm}^{-1}$  for the reaction mixtures as the focus on e-supplement Figure shows. These both shoulders do not appear for the mixture of oil and ethanol. According to changes in the NIR spectra of the reaction mixture during sunflower oil ethanolysis, a multivariate method was developed to allow the in situ evaluation of ethyl ester and monoglycerides contents. Therefore, the two regions were used for the following data treatment of this work: one region covering wavelengths from 7456 to 6907  $\text{cm}^{-1}$  and another region between 6102 and 4563  $\text{cm}^{-1}$ . It has been checked that the results on performance index were improved while using these two regions rather than the whole wavelength range.

The effect of temperature on NIR spectra of oil and ethanol mixtures is shown in Fig. 1b. Significant and similar spectral variations were observed in the same regions of the variations observed with reaction time. The absorbance of the mixture increases when temperature increases from ambient temperature to 80 °C.

The results of the PCA (Fig. 2a on data from batch 1 to 6 in Table 1) show that three principal components (PC) are sufficient to predict 100% of the total variance: 95% for PC1, 4% for PC2 and 1% for PC3. The presence of clusters demonstrated a significant effect of temperature on the spectral data according to the gradual variation of ethyl ester composition. Moreover, inside those clusters, it can be observed that reaction time has an influence on the reaction media composition as long as the reaction occurs.

The Fig. 2b shows the graph of scores obtained for the Principal Component Analysis (PCA) of the spectral data from the batches 5, 7, 8, 9 and 11 (see Table 1). In each cluster corresponding to a specific water content, the reaction kinetics follow a continuous order although this 3D-graph only allows us to well represent the kinetics for water contents of 0.08 wt% and 0.16 wt%. It demonstrates that initial water content in ethanol has a significant effect on the triglycerides conversion to ethyl ester in the spectral region selected.

Concerning the PLS regressions, only ethyl ester and monoglycerides contents have been predicted because they are the main compounds of the medium as soon as the reaction starts. Diglycerides and triglycerides contents were not determined because their amounts were too low to establish a valuable predicting model. The comparison of the obtained results with different methods led to apply all the pre-processing methods described in 2.5 (Table 2) for prediction of ethyl ester and of monoglycerides contents. Ten latent variables for ethyl ester and eight latent variables for monoglycerides have been used to build the PLS model for predicting both ethyl ester and monoglycerides contents. Indeed, by increasing the number of latent variables, PLS can capture both the variation introduced by temperature differences and compounds percentage into the new score matrix (Hageman et al., 2005). The predicted contents of ethyl ester obtained during transesterification show no significant differences with the chromatographic results as shown in Fig. 3a using the method d of pre-processing (Table 2) because the correlation coefficients ( $R^2$ ) was 0.99361 whereas the RMSEC and RMSEP were respectively 1.26 and 1.74. The model used is then able to predict composition of batches with temperature varying from 30 to 80 °C.

Using experiments in the same conditions (batches 10, 11 and 12), the calibration plot for ethyl ester content (Fig. 3b) shows a good correlation from 93% to 100% with a  $R^2$  of 0.98244 using four latent variables. Less latent variables are used here because temperature was fixed for all samples at 70 °C. The RMSEC and RMSEP were respectively 0.378 and 0.433. Concerning the calibration plot for monoglycerides content, Fig. 3c shows a good correlation for oleic monoglycerides contents between 0% and 7% with a  $R^2$  of 0.98610 using four latent variables. The RMSEC and RMSEP were respectively 0.338 and 0.338. By comparison with the previous PLS model, the quality of prediction is better for the samples analyzed in the same temperature conditions.

#### 3.2. Kinetics of high oleic sunflower oil transesterification to ethyl esters

Before determining the kinetics parameters of this reaction, classical influence of parameters were verified. First of all, a high water content limits the efficiency of transesterification even under optimal conditions (ethanol to oil molar ratio 6:1, 1 wt.% EtONa, 70 °C). So, ethanol containing the less water was used (0.08 wt.%), in accordance with previous studies with methanol (Romano, 1982; Kusdiana and Saka, 2004; Srivastava and Verma, 2008). Otherwise, according to previous works (Noureddini and Zhu, 1997), the use of high ethanol to oil molar ratio results in greater ester formation in a shorter time. Indeed, the maximum ethyl esters content was obtained when the molar ratio was increased to a value of 6:1 (even if the stoichiometric ratio for transesterification requires three moles of alcohol for one mole of triglycerides). Finally, we showed that all reactions at different temperatures (from 30 to 80 °C) were very rapid, the highest reaction rate being at 70–80 °C.

Concerning the kinetic model to describe sunflower oil transesterification, limited studies have been reported. The only one referring to the transesterification with ethanol was studied in the presence of NaOH catalyst (Marjanovic et al., 2010). Generally,

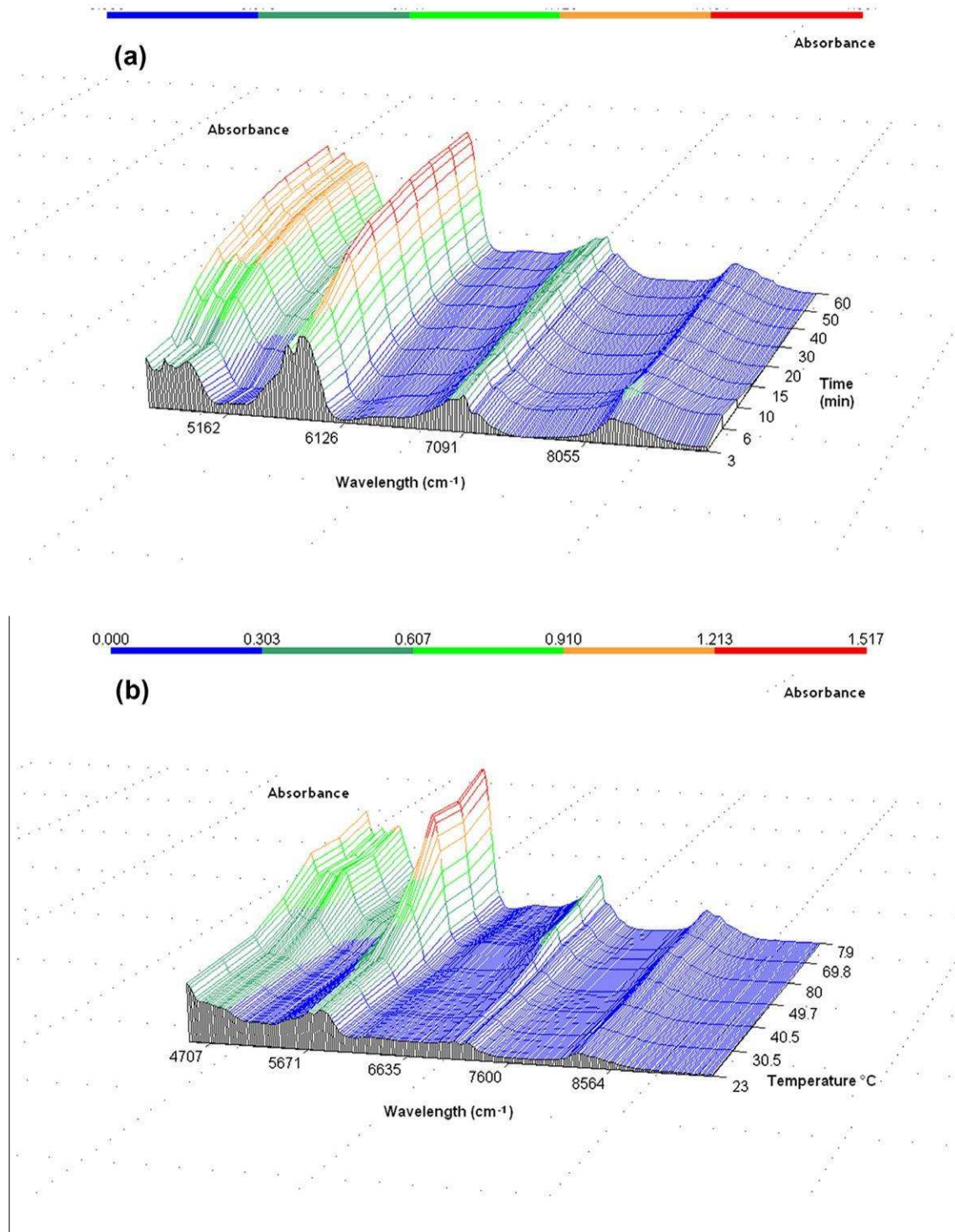


Fig. 1. (a) 3D-plot of FT-NIR spectra of the batch 5 reaction as a function of wavelengths and reaction time. (b) FT-NIR spectra of mixture of ethanol and oil (molar ratio 6:1) at different temperatures.

second order reaction for all three reversible reactions provided a satisfactory mechanism (Noureddini et al., 1998; Darnoko and Cheryan, 2000). The ethanolysis of triglycerides was considered as an irreversible pseudo second-order reaction in the early period of the reaction due to the excess of ethanol, followed by first order or zero order kinetics (Marjanovic et al., 2010). Therefore, two models based on the kinetics of triglycerides transesterification were developed in this work to verify this hypothesis. The irrevers-

ible pseudo second-order reaction rate in the early period of the reaction for triglycerides in Fig. 4a would be written as follows:

$$-r_{TG} = -\frac{d[TG]}{dt} = k_2[TG]^2 \quad (1)$$

where  $k_2$  is the reaction rate constant for the irreversible pseudo second-order reaction.

Integration of equation (1) gives:

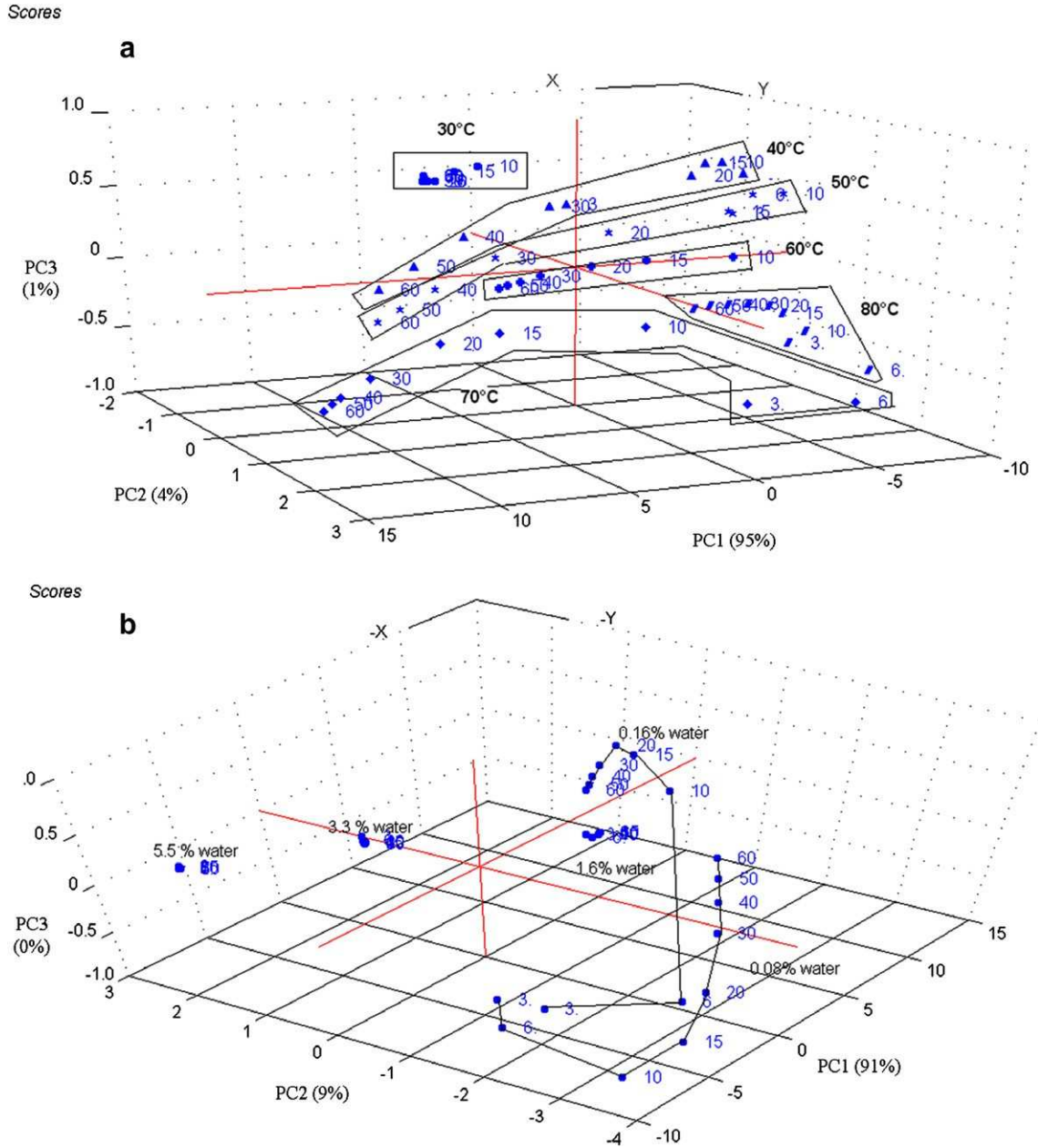


Fig. 2. 3D-scatter plot of the scores for principal component analysis of spectral data (a) influence of temperature (data from batch 1 to 6); (b) influence of water content in ethanol (data from batch 5, 7–10).

$$k_2 t = \frac{1}{[TG]} - \frac{1}{[TG]_0} \quad (2)$$

Equation (1) can also be transformed to equation (4) by substitution of [TG] (3):

$$[TG] = [TG]_0 (1 - \chi_{TG}) \quad (3)$$

$$[TG]_0 \frac{d\chi_{TG}}{dt} = k_2 [TG]_0^2 (1 - \chi_{TG})^2 \quad (4)$$

where  $\chi_{TG}$  is the conversion degree of triglycerides,  $[TG]_0$  is the initial concentration of triglycerides.

Integration of equation (4) gives:

$$\frac{\chi_{TG}}{1 - \chi_{TG}} = [TG]_0 k_2 t \quad (5)$$

Similarly, the same procedure applied to first-order reaction would result in following equations (6)–(8):

$$-r_{TG} = -\frac{d[TG]}{dt} = k_1 [TG] \quad (6)$$

$$\ln[TG] - \ln[TG]_0 = -k_1 t \quad (7)$$

$$-\ln(1 - \chi_{TG}) = k_1 t \quad (8)$$

A plot of equation (5) and (8) will be linear with a slope equal respectively to the reaction rate constant  $[TG]_0 k_2$  (for the second-order reaction) and  $k_1$  (for the first-order reaction). Graphs representing the irreversible pseudo second-order kinetics model (Fig. 4a) and the first-order kinetics model (Fig. 4b) shows that a pseudo second-order reaction model is more compatible with the kinetics of the  $\text{EtO}^-\text{Na}^+$  base-catalyzed sunflower oil ethanolysis

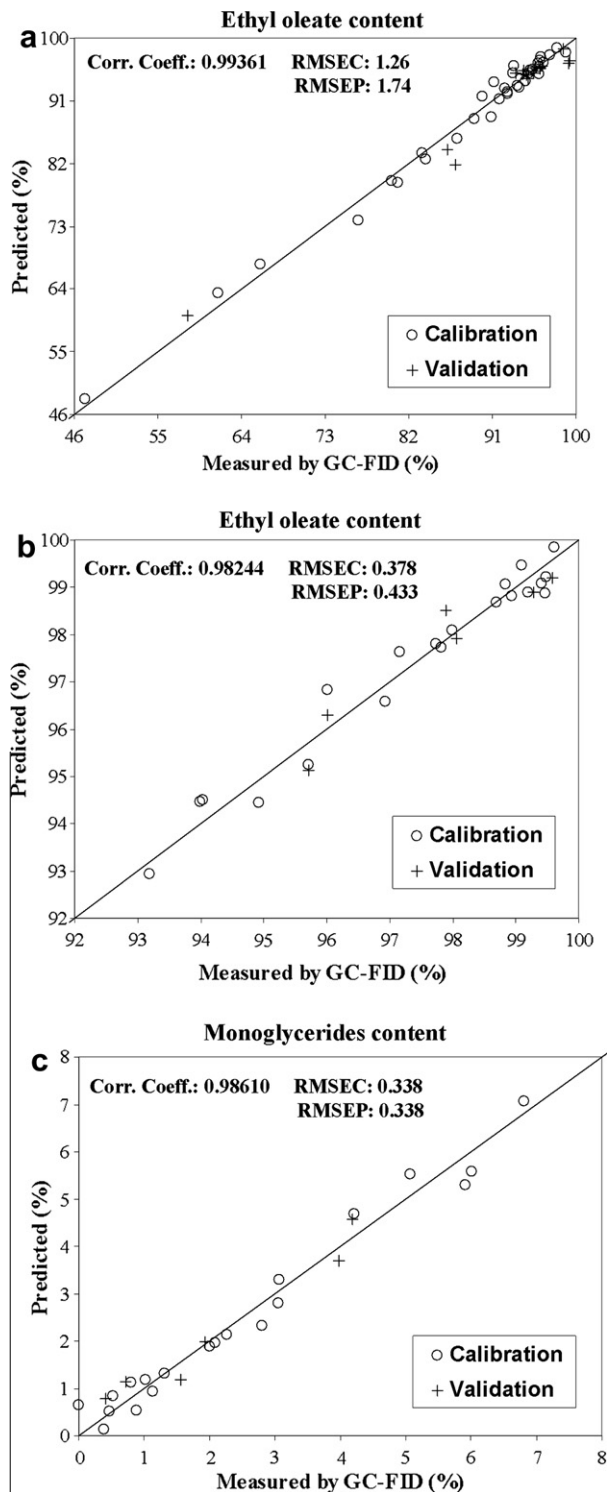


Fig. 3. (a) Correlation between ethyl oleate contents obtained by GC-FID and through the FT-NIR/PLS model for different temperatures. Correlation between ethyl oleate contents (b) and monoglycerides (c) obtained by GC-FID and through the FT-NIR/PLS model for experiments at 70 °C.

in a batch reactor than the first order reaction model. The  $R^2$  values for the second order reaction ranged between 0.8800 and 0.9901 for varying temperature, which are higher than values for the first order reaction (between 0.8975 and 0.9498). However,  $R^2$  value for the second order reaction at 30 °C is lower than that for the first order reaction at the same temperature.

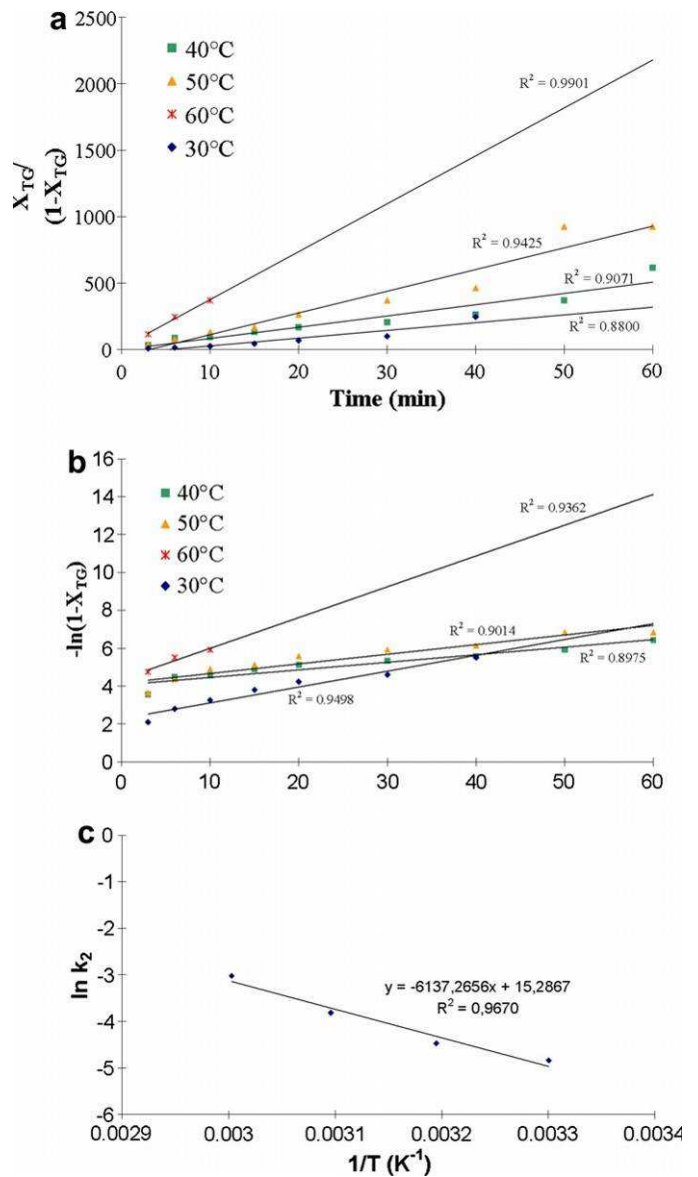


Fig. 4. (a) Reverse pseudo second-order kinetics model:  $X_{TG}/(1 - X_{TG})$  versus time; (b) First-order kinetics model:  $-\ln(1 - X_{TG})$  versus time at different temperatures (30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C); (c) Arrhenius plot of the reaction rate versus temperature for the reverse pseudo second-order reaction ( $P_{am}$ ; ethanol to oil molar ratio 6:1; catalyst amount 1 wt%; water content in ethanol 0.08 wt%).

Based on an irreversible pseudo second-order model in the early period of the reaction, reaction rate constants at different temperatures and the Arrhenius law was used to determine the pre-exponential factor  $A$  and also the activation energy  $E_a$  of the reaction plotting equation (10) obtained from Arrhenius law (9):

$$k_2 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

Equation (9) can also be written as  $\ln k_2$  in function of  $1/T$ :

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad (10)$$

where  $E_a$  is the activation energy,  $R$  is the gas constant ( $\approx 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ), and  $T$  is the absolute temperature (K). The plot is shown in Fig. 4c, and activation energy (51.0 kJ/mol) was calculated. The value of  $E_a$  is in the same order of magnitude as

previous work mentioned for NaOH-catalyzed sunflower oil ethanolysis (Marjanovic et al., 2010).

#### 4. Conclusions

Two calibration models of NIR spectroscopy were developed to on-line evaluate the main components during the high oleic sunflower oil transesterification reaction with ethanol catalyzed by EtONa. Results demonstrate that NIR spectroscopy is a fast and reliable technique to on-line determine the composition of a reaction mixture during transesterification without collecting and preparing samples. This method elaborated at laboratory-scale could also be used at industrial-scale, either in batch systems or continuous systems. Regarding to the kinetics, a pseudo second-order reaction model is the most compatible and activation energy (51.0 kJ/mol) was calculated.

#### Acknowledgements

We gratefully acknowledge the co-financial support from INRA (Institut National de la Recherche Agronomique) and the Région Midi-Pyrénées in France which enabled us to lead this research work in the Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (LCA).

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.biortech.2011.03.111.

#### References

- Al-Widyan, M.I., Al-Shyouchk, A.O., 2002. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. *Bioresour. Technol.* 85, 253–256.
- Arzamendi, G., Campo, I., Arguiñarena, E., Sánchez, M., Montes, M., Gandía, L.M., 2007. Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH. *Chem. Eng. J.* 134, 123–130.
- Balabin, R.M., Safeva, R.Z., Lomakina, E.I., 2010. Gasoline classification using near infrared (NIR) spectroscopy data: Comparison of multivariate techniques. *Anal. Chim. Acta* 671, 27–35.
- Baptista, P., Felizardo, P., Menezes, J.C., Correia, M.J.N., 2008. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the methyl esters content in biodiesel. *Anal. Chim. Acta* 607, 153–159.
- Chen, T.-Y., Chao, C.-S., Mong, K.-K.T., Chen, Y.-C., 2010. Ultrasonication-assisted spray ionization mass spectrometry for on-line monitoring of organic reactions. *Chem. Commun.* 46, 8347–8349.
- Darnoko, D., Cheryan, M., 2000. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77, 1263–1267.
- Demirbas, A., Karşlıoğlu, S., 2007. Biodiesel production facilities from vegetable oils and animal fats. *Energy Sources Part A* 29, 133–141.
- Dorado, M.P., Ballesteros, E., Mittelbach, M., López, F.J., 2004. Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil. *Energy Fuels* 18, 1457–1462.
- Dossin, T.F., Reyniers, M.-F., Berger, R.J., Marin, G.B., 2006. Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. *Appl. Catal., B* 67, 136–148.
- Encinar, J.M., González, J.F., Rodríguez-Reinares, A., 2007. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Process. Technol.* 88, 513–522.
- Felizardo, P., Baptista, P., Menezes, J.C., Correia, M.J.N., 2007. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting methanol and water content in biodiesel. *Anal. Chim. Acta* 595, 107–113.
- Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L., 1984. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable-oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61, 1638–1643.
- Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H., 2001. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Soc. Biotechnol., Jpn.* 92, 405–416.
- Gerhard, H., Wolfgang, S., Helmut, V., 1978. 4-Dialkylaminopyridines as highly active acylation catalysts. [New synthetic method (25)]. *Angew. Chem., Int. Ed.* 17, 569–583.
- Hageman, J.A., Westerhuis, J.A., Smilde, A.K., 2005. Temperature robust multivariate calibration: an overview of methods for dealing with temperature influences on near infrared spectra. *J. Near Infrared Spectrosc.* 13, 53–62.
- Holcapek, M., Jandera, P., Fischer, J., Prokes, B., 1999. Analytical monitoring of the production of biodiesel by high-performance liquid chromatography with various detection methods. *J. Chromatogr. A* 858, 13–31.
- Iso, M., Chen, B., Eguchi, M., Kudo, T., Shrestha, S., 2001. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. *J. Mol. Catal. B Enzym.* 16, 53–58.
- Knothe, G., 1999. Rapid monitoring of transesterification and assessing biodiesel fuel quality by near-infrared spectroscopy using a fiber-optic probe. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76, 795–800.
- Knothe, G., 2001. Analytical methods used in the production and fuel quality assessment of biodiesel. *Trans. ASAE* 44, 193–200.
- Kusdiana, D., Saka, S., 2004. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresour. Technol.* 91, 289–295.
- Li, H., Xie, W., 2006. Transesterification of soybean oil to biodiesel with Zn/I<sub>2</sub> catalyst. *Catal. Lett.* 107, 25–30.
- Ma, F., Hanna, M.A., 1999. Biodiesel production: A review. *Bioresour. Technol.* 70, 1–15.
- Mahamuni, N.N., Adewuyi, Y.G., 2009. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) method to monitor soy biodiesel and soybean oil in transesterification reactions, petrodiesel – biodiesel blends, and blend adulteration with soy oil. *Energy Fuels* 23, 3773–3782.
- Marjanovic, A.V., Stamenkovic, O.S., Todorovic, Z.B., Lazić, M.L., Veljkovic, V.B., 2010. Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. *Fuel* 89, 665–671.
- Meher, L.C., Vidya Sagar, D., Naik, S.N., 2006. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renew. Sust. Energy Rev.* 10, 248–268.
- Mittelbach, M., 1993. Diesel fuel derived from vegetable-oils, V [1] – gas-chromatographic determination of free glycerol in transesterified vegetable-oils. *Chromatographia* 37, 623–626.
- Noureddini, H., Harkey, D., Medikonduru, V., 1998. A continuous process for the conversion of vegetable oils into methyl esters of fatty acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75, 1775–1783.
- Noureddini, H., Zhu, D., 1997. Kinetics of transesterification of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74, 1457–1463.
- Pinzi, S., Gandía, L.M., Arzamendi, G., Ruiz, J.J., Dorado, M.P., 2011a. Influence of vegetable oils fatty acid composition on reaction temperature and glycerides conversion to biodiesel during transesterification. *Bioresour. Technol.* 102, 1044–1050.
- Pinzi, S., Mata-Granados, J.M., Lopez-Gimenez, F.J., Luque de Castro, M.D., Dorado, M.P., 2011b. Influence of vegetable oils fatty-acid composition on biodiesel optimization. *Bioresour. Technol.* 102, 1059–1065.
- Romano, S., 1982. Vegetable oils—a new alternative. In: *Vegetable oil fuels—proceedings of the international conference on plant and vegetable oils as fuels*. ASAE Pub. 82, 101–116.
- Sharma, Y.C., Singh, B., 2008. Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India. *Fuel* 87, 1740–1742.
- Srivastava, A., Prasad, R., 2000. Triglycerides-based diesel fuels. *Renew. Sust. Energy Rev.* 4, 111–133.
- Srivastava, P.K., Verma, M., 2008. Methyl ester of karanja oil as an alternative renewable source energy. *Fuel* 87, 1673–1677.
- Trevisan, M.G., Garcia, C.M., Schuchardt, U., Poppi, R.J., 2008. Evolving factor analysis-based method for correcting monitoring delay in different batch runs for use with PLS: On-line monitoring of a transesterification reaction by ATR-FTIR. *Talanta* 74, 971–976.
- Zagonel, G.F., Peralta-Zamora, P., Ramos, L.P., 2004. Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR. *Talanta* 63, 1021–1025.

## ANNEXE D :

## Calcul des flux de chaleur en microréacteurs

Pour valider l'hypothèse selon laquelle le système est isotherme en microréacteur, nous devons calculer et comparer plusieurs flux de chaleur : le flux évacué par l'appareil (dans l'épaisseur du tube), le flux transféré entre le fluide et la paroi et le flux de chaleur dégagée par la réaction.

## D.1. Flux de chaleur absorbé par l'appareil

Considérons un cylindre creux de conductivité thermique  $\lambda$ , de rayon intérieur  $r_1$ , de rayon extérieur  $r_2$ , de longueur  $L$ , les températures des faces internes et externes étant respectivement  $T_1$  et  $T_2$  (Figure D-1). On suppose que le gradient longitudinal de température est négligeable devant le gradient radial.

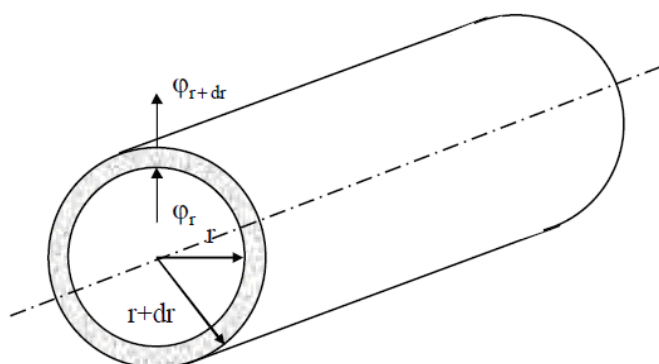


Figure D-1 : Schéma des transferts dans un tube creux

Dans ce type de système, le flux de chaleur est défini par :

$$\varphi_{paroi} = \frac{2\pi\lambda_{tube}L(T_1 - T_2)}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \quad \text{Eq. D-1}$$

Avec  $r_1 = 254 \mu\text{m}$  et  $r_2 = 794 \mu\text{m}$  (tube 1/16")

$\lambda_{tube} = 0,25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (valeur pour un tube PTFE, qui doit être très proche de celle d'un tube PFA)

$L = 2 \text{ m}$

$T_1 = 70^\circ\text{C}$  (augmentation maximale de température de la réaction) et  $T_2 = 65^\circ\text{C}$

D'où, on trouve le flux absorbé par l'appareil par unité de longueur :  $\varphi_{\text{paroi}} / L = 6,9 \text{ W.m}^{-1}$

## D.2. Flux de chaleur transféré à la paroi

Le flux de chaleur transféré à la paroi est défini par la relation :

$$\varphi_{\text{transfert}} = h A (\Delta T)_{ml} \quad \text{Eq. D-2}$$

Avec  $h$  le coefficient de transfert thermique convectif ( $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ )

$A$  la surface de la paroi ( $A = \pi(r_2^2 - r_1^2)$ ) ( $\text{m}^2$ )

$$(\Delta T)_{ml} = \frac{T_1 - T_2}{\ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right)}, \quad T_1 \text{ et } T_2 \text{ en K}$$

Pour calculer le coefficient de transfert thermique  $h$ , il faut préalablement déterminer le nombre de Nusselt  $Nu$  du système défini par :

$$Nu = \frac{h r_1}{\lambda_{\text{huile}}} \quad \text{Eq. D-3}$$

Avec  $\lambda_{\text{huile}}$  la conductivité thermique de l'huile ( $0,145 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

Or, dans le cas d'un tube long en écoulement laminaire, c'est-à-dire, si le rapport  $L/D$  est supérieur à  $0,1 \times \text{Re} \times \text{Pr}$ , le nombre de Nusselt a pour valeur 3,66 (cas où la température de paroi est uniforme. Vérifions ainsi si la condition pour laquelle cette approximation est valable est vérifiée.

$$\frac{L}{D} = \frac{2}{508 \times 10^{-6}} = 3937 \quad \text{Eq. D-4}$$

$$\text{Et } 0,1 \times \text{Re} \times \text{Pr} = 0,1 \left( \frac{\rho U 2 r_1}{\eta} \right)_{\text{huile}} \times \left( \frac{\eta C_p}{\lambda} \right)_{\text{huile}} = 0,1 \times 0,04 \times 243,09 = 0,99 \quad \text{Eq. D-5}$$

On a donc bien  $L/D > 0,1 \times \text{Re} \times \text{Pr}$ . Il est ainsi possible de déterminer le coefficient de transfert thermique convectif avec l'Eq. D-4. On trouve :

$$h = 3602,4 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$$

Nous pouvons donc désormais calculer le flux de chaleur transféré à la paroi avec l'Eq. D-3 :

$$\varphi_{\text{transfert}} = 2,2 \text{ W}$$

### D.3. Flux de chaleur dégagé par la réaction

Pour calculer le flux de chaleur dégagé par la réaction, nous avons supposé que l'enthalpie de réaction est la même que celle que nous avons déterminée en réacteur batch à 65°C (**Annexe B**). De plus, nous faisons l'hypothèse que la conversion des triglycérides est entièrement atteinte au bout des 2 m de tube.

Ce flux de chaleur est défini par rapport à l'huile (car nous avons déterminée l'enthalpie molaire de réaction par rapport à celle-ci) :

$$\varphi_{réaction} = |\Delta H_r'| \times N_{huile} \quad \text{Eq. D-6}$$

Avec  $\Delta H_r' = -29,76 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$N_{huile} = 3,13.10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}$  (débit molaire d'huile calculé pour un débit d'huile de 1,09 mL.h<sup>-1</sup>)

Dans ces conditions, les fluides ont une vitesse de 2,12 mm.s<sup>-1</sup>.

Ainsi, il en résulte le flux de chaleur par unité de longueur dégagé par la réaction :

- Si toute la réaction se fait en 1 seconde :  $\varphi_{réaction} / L = 4,39 \text{ W.m}^{-1}$  localement dégagé
- Si toute la réaction se fait en 2 secondes :  $\varphi_{réaction} / L = 2,20 \text{ W.m}^{-1}$  localement dégagé
- Si toute la réaction se fait en 10 secondes :  $\varphi_{réaction} / L = 0,44 \text{ W.m}^{-1}$  localement dégagé
- Si toute la réaction se fait en 60 secondes :  $\varphi_{réaction} / L = 0,07 \text{ W.m}^{-1}$  localement dégagé

Le temps caractéristique de la réaction dans les conditions utilisées lors de ce travail est proche de 2 minutes. On voit donc que le flux de chaleur qui est absorbée par l'appareil est supérieur au flux de chaleur transféré à la paroi (rapport de 6,3 entre ces deux flux) et également très largement supérieur au flux de chaleur dégagée par la réaction.

L'hypothèse isotherme que nous avons formulée pour notre système est donc vérifiée.



## ANNEXE E :

### Essais préliminaires de séparation dans des milliréacteurs

Dans l'industrie, la séparation des deux produits de la transestérification, les esters éthyliques et le glycérol, n'est pas réalisé de façon continue. Elle se fait généralement par décantation, le glycérol étant plus lourd que l'ester. Le but de cette étude est d'implanter, après un module de réaction, un autre module de séparation visant à produire de manière continue de l'ester.

#### E.1. La microfiltration par membranes

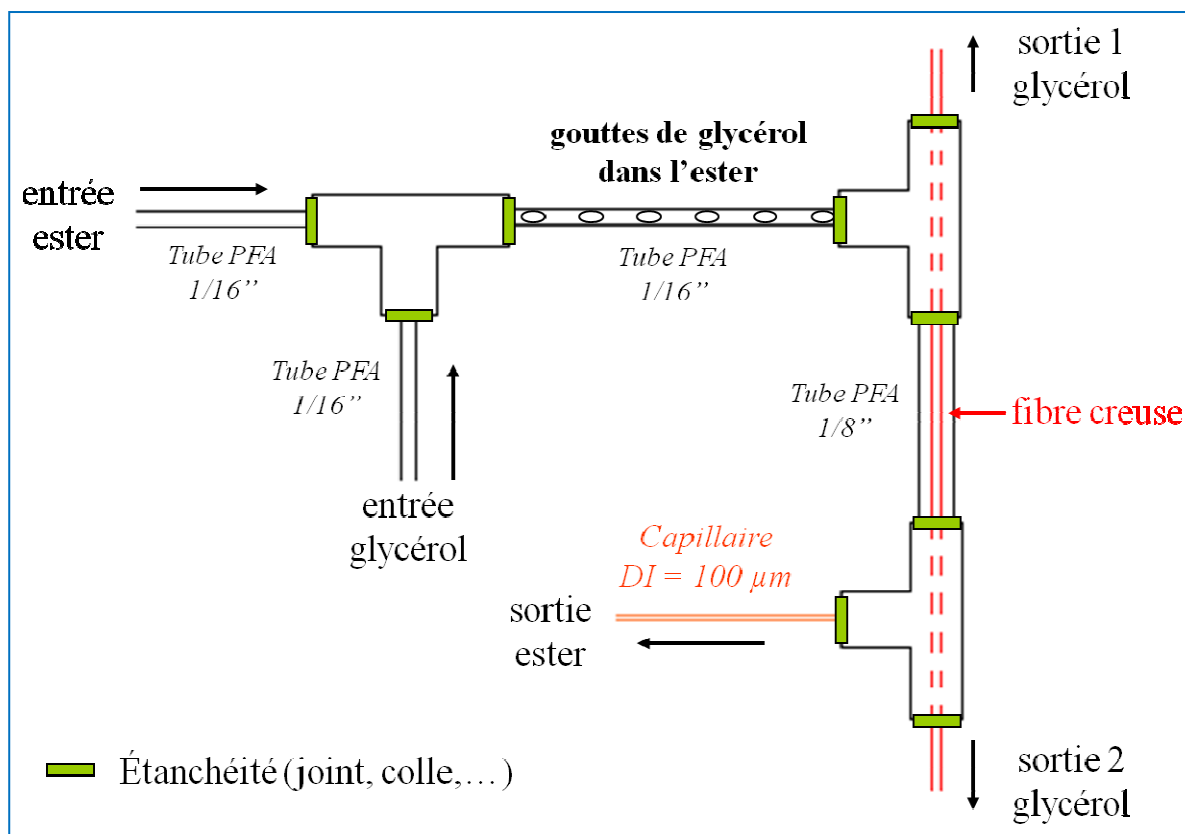
Pour séparer les deux produits de la réaction de transestérification, les esters éthyliques et le glycérol, des essais préliminaires ont été conduits en milliréacteurs. Plusieurs études de la littérature se sont intéressées à la séparation du biodiesel (esters méthyliques d'huile végétale en général) et du glycérol en utilisant différents types de membranes, céramiques ou polymères. Par exemple, Wang *et al.* [186] ont utilisé des membranes céramiques avec différentes tailles de pores (0,6  $\mu\text{m}$ , 0,2  $\mu\text{m}$  et 0,1  $\mu\text{m}$ ) à une pression transmembranaire de 0,15 MPa et une température de 60°C, pour microfiltrer le milieu réactionnel issu d'une transestérification de l'huile de palme. Le flux à travers la membrane est maintenu à 300 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> pour une surface totale de 0,045 m<sup>2</sup> (19 canaux de diamètre 3 mm, ce qui représente un système de diamètre externe de 26 mm et de longueur 250 mm). Gomes *et al.* [187] ont également utilisé des membranes céramiques (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>) avec différentes tailles de pores : 0,8  $\mu\text{m}$ , 0,4  $\mu\text{m}$  et 0,2  $\mu\text{m}$  et une surface totale de 0,005 m<sup>2</sup> (longueur = 250 mm et diamètre interne = 7 mm). Ces travaux ont été menés à 60°C pour des pressions transmembranaires comprises entre 1,0 bar et 3,0 bar. En ce qui concerne la mise en œuvre de membranes polymères pour séparer les esters du glycérol, on peut citer les travaux de Saleh *et al.* [188] utilisant des membranes en polyacrylonitrile (PAN) avec un seuil de coupure de 100 kD, une surface totale de 0,0276 m<sup>2</sup>, une pression transmembranaire de 552 kPa et une température de 25°C.

Dans notre étude, des membranes polymères ont été utilisées en les insérant à l'intérieur de milliréacteurs. Cette étude a été réalisée dans un premier temps sur un mélange modèle de glycérol et d'oléate d'éthyle purs. Les fibres polymères ont été fournies par l'équipe « Procédés Membranaires » du LGC qui travaille sur les procédés d'élaboration de membranes polymères (inversion de phase, modification de surface, greffages, fonctionnalisation, polymérisation directe, systèmes auto-organisés).

## E.2. Les différents systèmes de séparation utilisés

### E.2.1. *Premier système de séparation*

Pour ces premiers essais de séparation d'un mélange ester/glycérol, des gouttes de glycérol dans l'ester ont été générées dans des tubes PFA de 1/16" ( $d_e = 1588 \mu\text{m}$ ,  $d_i = 508 \mu\text{m}$ ) à l'aide d'une jonction en T dans (Figure E-1). Elles ont ensuite été transmises via une autre jonction en T dans un tube PFA de 1/8" ( $d_e = 3,175 \text{ mm}$ ,  $d_i = 2,362 \text{ mm}$ ) dans lequel une fibre creuse a été insérée. La membrane insérée étant hydrophile, on suppose que le glycérol passera préférentiellement à travers la fibre. Ce système conduira alors à deux sorties de glycérol et une sortie d'ester par un capillaire de diamètre interne  $100 \mu\text{m}$ .



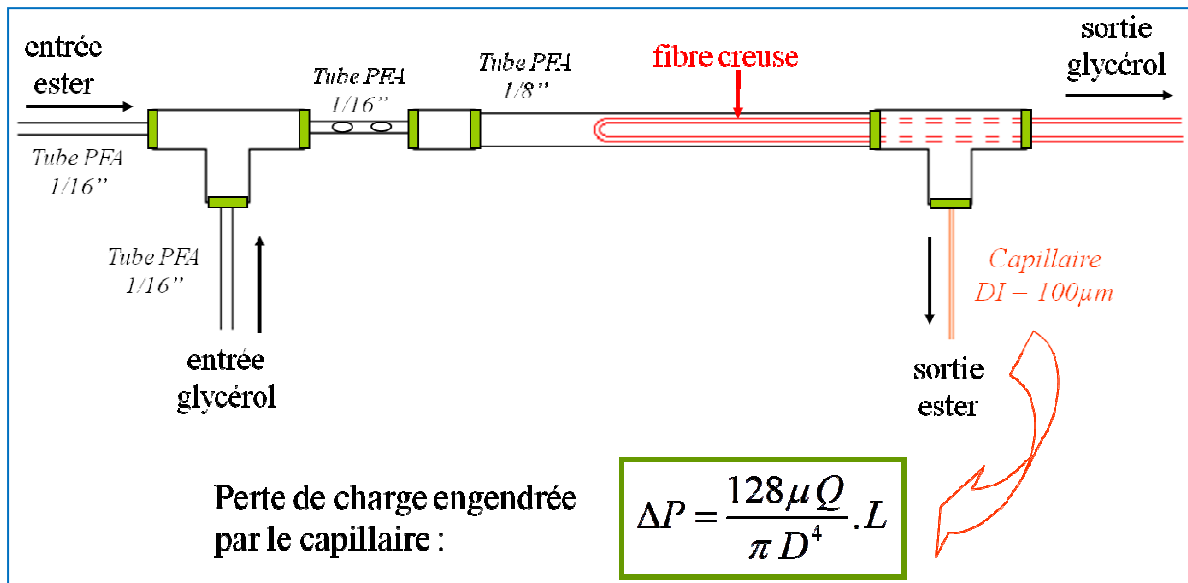
**Figure E-1** : Système de séparation avec deux sorties de glycérol

Bien que les étanchéités aient été assurées à toutes les jonctions tube/T, fibre/T ou capillaire/T, la pression au niveau des deux sorties de glycérol est différente. Le glycérol a donc tendance à s'évacuer du système préférentiellement par la sortie 1 de la [Figure E-1](#) car le capillaire engendre une perte de charge plus importante au niveau de la sortie 2.

Ainsi pour palier à cette différence de pression entre les deux sorties de glycérol, nous avons conçu un nouveau système avec une seule sortie de glycérol.

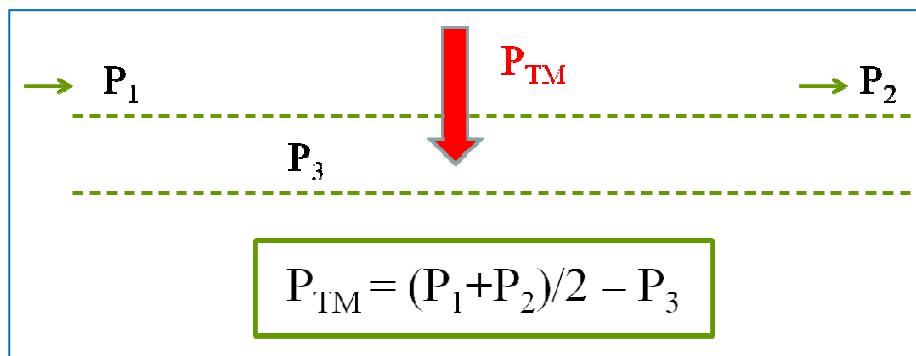
### E.2.2. Deuxième système de séparation

Dans ce système, des gouttes de glycérol dans l'ester ont également été générées au niveau d'une jonction en T en utilisant des tubes de 1/16". Ces gouttes ont été transmises dans un tube 1/8" dans lequel est insérée une fibre creuse en forme de U ([Figure E-2](#)). Ce deuxième système possède donc une seule sortie de glycérol et une sortie d'ester.



**Figure E-2 :** Système de séparation avec une seule sortie glycérol

En jouant sur la longueur du capillaire, la perte de charge à l'intérieur du système est modifiée. Si on augmente la longueur du capillaire, la pression transmembranaire (Figure E-3) augmente, ce qui engendre un meilleur transfert du glycérol de l'extérieur vers l'intérieur de la fibre creuse.



**Figure E-3 :** Schéma et notation pour le calcul de la pression transmembranaire

La perte de charge dans un canal circulaire est donnée par la formule suivante :

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\alpha \rho U^2}{2D} \quad \text{Eq. E-1}$$

Avec :  $\Delta P$  le gradient de pression (Pa)  
 L la longueur du capillaire (m)  
 $\rho$  la masse volumique du liquide ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

- U la vitesse du fluide ( $\text{m.s}^{-1}$ )  
 D le diamètre du capillaire (m)  
 $\alpha$  le coefficient de perte de charge régulière (adimensionnel)

De plus, on a :

$$\alpha = \frac{64}{\text{Re}} \quad \text{Eq. E-2}$$

$$U = \frac{Q}{S} \quad \text{Eq. E-3}$$

- Avec : Q le débit du fluide ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ )  
 S la surface du tube ( $\text{m}^2$ )

Ainsi, en couplant les [Eq. C-1](#), [Eq. C-2](#) et [Eq. C-3](#), on obtient la perte de charge dans le capillaire ([Eq. C-4](#)):

$$\Delta P = \frac{128\eta Q}{\pi D^4} \times L \quad \text{Eq. E-4}$$

Nous avons donc réalisé une série d'expériences avec différents débits et différentes longueurs de capillaire pour faire varier la perte de charge à l'intérieur du système.

### E.3. Résultats des essais préliminaires de séparation

Pour plusieurs jeux de débits et pour deux longueurs de capillaire différentes, nous avons réalisé une analyse qualitative de la composition des deux sorties. Pour cela, les volumes d'ester et de glycérol recueillis dans des vials de prélèvement ont été mesurés approximativement. A partir de ces pourcentages volumiques, il est possible de calculer les débits de chacun des composés au niveau de chaque sortie. Les résultats concernant les compositions volumiques et les pertes de charge ainsi que les différents paramètres utilisés sont rassemblés dans le [Tableau E-1](#).

**Tableau E-1 : Récapitulatif des conditions utilisées pour séparer le glycérol de l'ester dans le 2<sup>ème</sup> système de séparation**

Essai	$Q_{\text{ester}}$ (mL.h <sup>-1</sup> )	$Q_{\text{ester}}$ (mL.h <sup>-1</sup> )	$Q_{\text{ester}} /$ $Q_{\text{glycérol}}$ (mol.mol <sup>-1</sup> )	$L_{\text{cap}}$ (cm)	$\Delta P$ (bar)	Composition à la sortie du capillaire (%vol.)	Composition à la sortie de la fibre (%vol.)
1	5,00	5,00	0,20	20	3,41	100% ester	33% ester 66% glycérol <sup>a</sup>
2	9,00	1,00	1,83	20	6,81	100% ester	80% ester 20% glycérol <sup>b</sup>
3	9,00	1,00	1,83	15	5,11	100% ester	80% ester 20% glycérol <sup>b</sup>
4	9,00	0,61	3,00	15	6,70	100% ester	80% ester 20% glycérol <sup>c</sup>

<sup>a</sup> 66% de glycérol  $\Leftrightarrow Q_{\text{glycérol}} = 5 \text{ mL.h}^{-1}$  donc  $Q_{\text{ester}} = 2,5 \text{ mL.h}^{-1}$  en sortie fibre et  $Q_{\text{ester}} = 2,5 \text{ mL.h}^{-1}$  en sortie capillaire

<sup>b</sup>  $Q_{\text{glycérol}} = 1 \text{ mL.h}^{-1}$  en sortie fibre  $\Leftrightarrow 20\%$ , donc  $Q_{\text{ester}} = 4 \text{ mL.h}^{-1}$  en sortie fibre et  $Q_{\text{ester}} = 5 \text{ mL.h}^{-1}$  en sortie capillaire

<sup>c</sup>  $Q_{\text{glycérol}} = 0,61 \text{ mL.h}^{-1}$  en sortie fibre  $\Leftrightarrow 20\%$ , donc  $Q_{\text{ester}} = 2,44 \text{ mL.h}^{-1}$  en sortie fibre et  $Q_{\text{ester}} = 6,56 \text{ mL.h}^{-1}$  en sortie capillaire

L'essai 4 met en jeu un mélange ester/glycérol le plus représentatif d'un milieu réactionnel à séparer en fin de réaction puisque d'après la stœchiométrie de la réaction, le rapport molaire ester/glycérol est de 3. Pour cet essai, le volume récupéré à la sortie ester (capillaire) est uniquement composé d'ester (100%) alors que celui obtenu à la sortie glycérol (sortie de la fibre creuse) contient un mélange ester/glycérol à 80/20%vol.

Globalement, ce résultat est très satisfaisant puisque nous arrivons à obtenir le produit principal de la réaction pur à la sortie ester. Certes, la séparation n'est pour l'instant pas idéale puisqu'à la sortie glycérol, le prélèvement contient un mélange d'ester et de glycérol. Mais, il est possible d'envisager deux solutions pour améliorer la séparation des deux composés. En effet, un autre module de séparation au niveau de la sortie glycérol peut être ajouté à ce 2<sup>ème</sup> système ou alors, un recyclage du mélange ester/glycérol dans ce même système peut être envisagé en le réinjectant au niveau du tube 1/8“.

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I-1</b> : Schéma synthétique de la règle des 3P (d'après A. Stankiewicz [3]) .....	15
<b>Figure 1-2</b> : Réaction générale de transestérification de triglycérides avec un alcool (R-OH) avec $R_1, R_2$ et $R_3$ des groupements alkyles présents dans les acides gras .....	19
<b>Figure 1-3</b> : Les trois étapes successives et réversibles de la réaction de transestérification	20
<b>Figure 1-4</b> : Equations chimiques de la production de méthanol à partir du gaz de synthèse	21
<b>Figure 1-5</b> : Equations chimiques de production de bioéthanol à partir de sucres ou d'amidon .....	22
<b>Figure 1-6</b> : Le glycérol, molécule plateforme pour la synthèse de nombreux produits [22]	29
<b>Figure 1-7</b> : Réactions de transestérification susceptibles d'avoir lieu en même temps que les trois étapes successives.....	30
<b>Figure 1-8</b> : Réactions de saponification des triglycérides et de salification des acides gras libres en milieu basique .....	31
<b>Figure 1-9</b> : Diagrammes ternaires a) du mélange EEHV + Ethanol + SBO (Huile de Soja) pour différentes températures (27°C, 50°C, 60°C et 65°C) et b) du mélange EEHV + Ethanol + Glycérol pour différentes températures (27°C, 50°C et 70°C) [25] .....	32
<b>Figure 1-10</b> : Mécanisme réactionnel de la transestérification en milieu acide .....	37
<b>Figure 1-11</b> : Mécanisme réactionnel de la transestérification en milieu basique.....	39
<b>Figure 1-12</b> : Schéma de principe d'un procédé batch de transestérification en catalyse basique .....	45
<b>Figure 1-13</b> : Réacteur tubulaire à flux oscillant (OFR) [110] .....	48
<b>Figure 1-14</b> : Comparaison de la conversion des triglycérides dans un PFR et un OFBR....	49
<b>Figure 1-15</b> : Exemple de microréacteur en PDMS [117].....	50
<b>Figure 1-16</b> : Evolution de nombre de publications contenant le terme « microfluidique » au cours des 20 dernières années. ....	50
<b>Figure 1-17</b> : Mélange par advection chaotique dans des gouttes lors de leur passage dans des coudes [117] .....	53
<b>Figure 1-18</b> : Photo de gouttes monodisperses à l'intérieur d'un microcanal rectiligne.....	53
<b>Figure 1-19</b> : Photo de billes de polymères rigoureusement monodisperses .....	54
<b>Figure 1-20</b> : Représentation de la configuration des microréacteurs « zig-zag » [128] .....	56
<b>Figure 1-21</b> : a. Système de mélange dans des gouttes contenant deux réactifs séparés par un autre fluide. b. Représentation du mélange par advection chaotique dans un canal en U [130] .....	57
<b>Figure 1-22</b> : Schéma du montage expérimental de la transestérification par membrane [132] .....	58
<b>Figure 2-1</b> : Schéma de la réaction de silylation d'un groupement hydroxyle.....	68

<b>Figure 2-2 :</b> Photo du montage expérimental en réacteur batch d'un litre .....	70
<b>Figure 2-3:</b> Effet de la quantité de catalyseur sur le rendement de la réaction .....	73
<b>Figure 2-4 :</b> Influence de la teneur en eau de l'éthanol sur la réaction de transestérification à 70°C (après 1 h de réaction).....	75
<b>Figure 2-5 :</b> Influence du rapport molaire éthanol/huile sur la teneur en ester éthylique lors de la réaction de transestérification à 70°C en batch .....	77
<b>Figure 2-6 :</b> Influence de la température sur la teneur en ester éthylique au cours de la réaction de transestérification en batch .....	79
<b>Figure 2-7 :</b> Evolution de la composition du milieu réactionnel en composés oléiques lors de la réaction de transestérification de l'huile de tournesol avec l'éthanol à 70°C.....	80
<b>Figure 2-8 :</b> Détermination de la constante cinétique pour un modèle du pseudo second ordre à différentes températures.....	82
<b>Figure 2-9 :</b> Détermination de la constante cinétique pour un modèle du premier ordre à différentes températures.....	82
<b>Figure 2-10 :</b> Détermination de l'énergie d'activation de la réaction .....	84
<b>Figure 2-11 :</b> a. Effet de la présence d'ultrasons (40 kHz) sur la transestérification de la trioléine avec du propan-1-ol ; .....	86
<b>Figure 2-12 :</b> Photo et schéma du dispositif expérimental avec générateur d'ultrasons .....	88
<b>Figure 2-13 :</b> Effet de la vitesse d'agitation sur la transestérification de l'huile de tournesol avec de l'éthanol ( $T = 70^{\circ}\text{C}$ , condition silencieuse : $P_{US} = 0 \text{ W}$ , $t_{réaction} = 60 \text{ min}$ ).....	89
<b>Figure 2-14 :</b> Effet de la vitesse d'agitation mécanique sur la cinétique de la réaction de transestérification avec l'éthanol avec $P_{US} = 160 \text{ W}$ et $T = 70^{\circ}\text{C}$ (le graphe annexé reprend les données de la Figure 2-13 et les compare aux données à 1 h de réaction) .....	90
<b>Figure 2-15 :</b> Effet de la puissance ultrasonore sur la cinétique de transestérification de l'huile de tournesol avec l'éthanol à $T = 70^{\circ}\text{C}$ et avec $V_{agitation} = 700 \text{ tr.min}^{-1}$ (le graphe annexé est en échelle logarithmique pour les abscisses).....	91
<b>Figure 2-16 :</b> Effet de la température de réaction sur la cinétique de la transestérification de l'huile de tournesol avec de l'éthanol avec $V_{agitation} = 700 \text{ tr.min}^{-1}$ et $P_{US} = 14\text{W}$ .....	92
<b>Figure 2-17 :</b> Les différentes zones du spectre lumineux .....	94
<b>Figure 2-18 :</b> Schéma et photo du spectromètre proche infrarouge .....	97
<b>Figure 2-19 :</b> Photos et schémas des trois sondes : a) sonde SabIR, b) sonde réflexion,.....	98
<b>Figure 2-20 :</b> Spectres NIR de l'huile de tournesol seule à différentes températures .....	100
<b>Figure 2-21 :</b> Représentation 3D des spectres NIR d'un mélange EtOH/huile (rapport molaire de 6,0) à différentes températures .....	101
<b>Figure 2-22 :</b> Représentation 3D des spectres NIR d'une réaction (conditions du batch 10) en fonction de la durée de réaction (entre 3 min et 60 min).....	101
<b>Figure 2-23 :</b> Evolution du spectre NIR au cours de la réaction de transestérification à 70°C (conditions du batch 10) .....	102
<b>Figure 2-24 :</b> Représentation 3D de l'ACP des trois premières composantes (les plus représentatives) pour les essais batchs 1 à 6 (les nombres sans unité représentent les durées de réaction en min) .....	104

<b>Figure 2-25 :</b> Représentation 3D de l'ACP des trois premières composantes (les plus représentatives) pour les essais batchs 5, 7, 8, 9 et 10.....	105
<b>Figure 2-26 :</b> Corrélacion entre les teneurs en esters éthyliques obtenus par CPG et les teneurs obtenus à partir du modèle PLS construits avec les données NIR.....	108
<b>Figure 2-27 :</b> Corrélacion entre les teneurs en esters éthyliques (a) et en monoglycérides (b) obtenues par CPG-DIF et les données obtenues par le modèle PLS pour les expériences à 70°C .....	109
<b>Figure 3-1 :</b> Formules développées a) du PFA et b) du PTFE .....	116
<b>Figure 3-2 :</b> Microréacteur de 1 <sup>ère</sup> génération (le tube PFA s'enroule sur 71 spires autour du tube cylindrique pour une longueur totale d'environ de 8,5 m).....	117
<b>Figure 3-3 :</b> Schéma d'une jonction en T avec un tube en PFA (marron).....	117
<b>Figure 3-4 :</b> Photo du dispositif expérimental avec un agrandissement montrant les gouttes d'huile dans le mélange EtOH-BBT ( $F_{\text{huile}} = 1 \text{ mL.h}^{-1}$ et $F_{\text{EtOH+BBT}} = 1 \text{ mL.h}^{-1}$ ).....	119
<b>Figure 3-5 :</b> Influence de la température sur la forme de l'écoulement dans le tube PFA (rapport molaire éthanol/huile de 45,4) .....	122
<b>Figure 3-6 :</b> Diagramme ternaire du mélange EEHV (Ester Ethylique d'Huile Végétale) + Ethanol + SBO (Huile de Soja) pour différentes températures (27°C, 50°C, 60°C et 65°C) [25] .....	123
<b>Figure 3-7 :</b> Diagramme ternaire du mélange EEHV (Ester Ethylique d'Huile Végétale) + Ethanol + Glycérol pour différentes températures (27°C, 50°C et 70°C) [25] .....	125
<b>Figure 3-8 :</b> Schéma du trajet optique du faisceau lumineux à l'intérieur du tube PFA.....	128
<b>Figure 3-9 :</b> Spectres NIR du tube vide pour 9 positions différentes .....	129
<b>Figure 3-10 :</b> Spectres NIR du tube rempli d'huile pour 9 positions différentes .....	129
<b>Figure 3-11 :</b> Spectres NIR du tube rempli du mélange EtOH/EtONa pour 9 positions différentes (Chaque mesure est répétée 5 fois).....	130
<b>Figure 3-12 :</b> Spectres NIR du tube rempli d'ester éthylique pour 9 positions différentes (Chaque mesure est répétée 5 fois).....	130
<b>Figure 3-13 :</b> Spectre NIR moyen (axe des ordonnées de gauche) du tube rempli d'ester à une position donnée ainsi que la variance (axe des ordonnées de droite) associée à chaque nombre d'onde du spectre (moyenne sur 5 spectres).....	131
<b>Figure 3-14 :</b> Photos du dispositif en plexiglas fabriqué pour la sonde fonctionnant en réflexion .....	132
<b>Figure 3-15 :</b> Schéma de la formation des gouttes d'huile dans le mélange EtOH/EtONa dans la jonction en T (les débits sont donnés pour un rapport molaire éthanol/huile de 45,4) ....	133
<b>Figure 3-16 :</b> Montage expérimental de la réaction de transestérification en microréacteurs .....	135
<b>Figure 3-17 :</b> Image de l'écoulement en jet stable avec (i) le fluide interne (l'huile) et (e) le fluide externe (mélange EtOH/EtONa) dans un tube PFA .....	136
<b>Figure 3-18 :</b> Composition du mélange réactionnel lors de la réaction de transesterification en microréacteurs pour un ratio molaire éthanol/huile de 6,0 à 65°C .....	140

<b>Figure 3-19</b> : Teneur en oléate d'éthyle dans le mélange réactionnel à 65°C en fonction du temps pour différents ratios molaires éthanol/huile en microréacteurs.....	141
<b>Figure 3-20</b> : Teneur en diglycéride oléique dans le mélange réactionnel à 65°C en fonction du temps pour différents ratios molaires éthanol/huile en microréacteurs.....	142
<b>Figure 3-21</b> : Teneur en monoglycéride oléique dans le mélange réactionnel à 65°C en fonction du temps pour différents ratios molaires éthanol/huile en microréacteurs.....	143
<b>Figure 3-22</b> : Teneur en triglycéride dans le mélange réactionnel à 65°C en fonction du temps pour différents ratios molaires éthanol/huile en microréacteurs.....	144
<b>Figure 3-23</b> : Représentation des teneurs en esters éthyliques obtenues en CPG et des teneurs estimées par le modèle PLS pour les expériences à 65°C avec des ratios molaires de 6,0 à 45,4 (données acquises avec la sonde en réflexion : 44 échantillons pour l'étalonnage et 25 pour la prédiction) .....	146
<b>Figure 3-24</b> : Représentation des teneurs en esters éthyliques obtenues en CPG et des teneurs estimées par le modèle PLS pour les expériences à 65°C avec le même ratio molaire de 45,4 (données acquises avec la sonde en transfectance : 40 échantillons pour l'étalonnage et 21 pour la prédiction) .....	147
<b>Figure 4-1</b> : Profils de température et de composition : échangeur de matière à fonctionnement isotherme (à l'interface, les phases sont en équilibre; $y_{ji}$ en équilibre avec $x_{ji}$ ) .....	154
<b>Figure 4-2</b> : Illustration de l'interface liquide-liquide avec les notations utilisées dans le texte pour les relations de continuité.....	159
<b>Figure 4-3</b> : Schéma d'un écoulement centré dans un canal cylindrique.....	160
<b>Figure 4-4</b> : Profils de vitesses de l'huile et du mélange EtOH/EtONa à l'intérieur du canal à 65°C pour deux ratios molaires éthanol/huile différents (6,0 et 45,4) .....	163
<b>Figure 4-5</b> : Récapitulatif des différents paramètres choisis pour le solveur d'Excel.....	164
<b>Figure 4-6</b> : Evolution des concentrations des différents composés oléiques au cours du temps pour un ratio de 6,0 (lignes continues pour le modèle et points singuliers pour les points expérimentaux). La courbe b) est un agrandissement de la courbe a) .....	166
<b>Figure 4-7</b> : Evolution des concentrations de (a) MG, (b) DG et (c) TG dans les phases huile (o) et éthanol (e) au cours du temps pour un ratio molaire de 6,0.....	167
<b>Figure 4-8</b> : Influence du pas de temps sur les évolutions des concentrations des différentes espèces oléiques au cours du temps pour un ratio de 9,0 (lignes continues pour le modèle et points singuliers pour les points expérimentaux) .....	169
<b>Figure 4-9</b> : Evolution des concentrations des différents composés oléiques au cours du temps pour un ratio de 9,0 (lignes continues pour le modèle et points singuliers pour les points expérimentaux). La courbe b) est un agrandissement de la courbe a) .....	170
<b>Figure 4-10</b> : Evolution des concentrations des différents composés oléiques au cours du temps pour un ratio de 16,2 (lignes continues pour le modèle et points singuliers pour les points expérimentaux). La courbe b) est un agrandissement de la courbe a) .....	172

<b>Figure 4-11</b> : Evolution des concentrations des différents composés oléiques au cours du temps pour un ratio de 22,7 (lignes continues pour le modèle et points singuliers pour les points expérimentaux). La courbe b) est un agrandissement de la courbe a) .....	174
<b>Figure 4-12</b> : Evolution des concentrations des différents composés oléiques au cours du temps pour un ratio de 45,4 (lignes continues pour le modèle et points singuliers pour les points expérimentaux). La courbe b) est un agrandissement de la courbe a) .....	176
<b>Figure 4-13</b> : Identification paramétrique globale en initialisant avec les paramètres du ratio 16,2 (valable pour tous les ratios molaires) .....	179
<b>Figure 4-14</b> : Evolution des différents paramètres cinétiques (a) et de transfert (b) en fonction du ratio molaire utilisé (identification paramétrique réalisée pour chaque ratio séparément).....	180
<b>Figure 4-15</b> : Courbes représentant l'évolution des différentes espèces au cours du temps après avoir déterminé manuellement un même jeu de paramètres (valable pour tous les ratios molaires) .....	183
<b>Figure 4-16</b> : Evolution des concentrations des différents composés oléiques au cours du temps pour un ratio de 9,0 en tube 1/8" (lignes continues pour le modèle et points singuliers pour les points expérimentaux). La courbe b) est un agrandissement de la courbe a) .....	187
<b>Figure 4-17</b> : Courbes représentant l'évolution des différentes espèces au cours du temps en ayant déterminé manuellement un même jeu de paramètres (valable pour toutes les expériences à des ratios molaires différents et menées dans des tubes différents) .....	189
<b>Figure 4-18</b> : Simulation de la réaction de transestérification pour un ratio molaire éthanol/huile de 3,0 conduite dans un tube 1/16" à 65°C.....	192
<b>Figure 4-19</b> : Simulation de la réaction de transestérification pour un ratio molaire éthanol/huile de 9,0 conduite dans un tube de 1 mm de diamètre interne à 65°C .....	195
<b>Figure 4-20</b> : Simulation d'un soutirage unique et total du glycérol lors de la réaction de transestérification pour un ratio molaire éthanol/huile de 6,0 dans un tube 1/16" .....	196
<b>Figure 4-21</b> : Simulation de plusieurs soutirages totaux du glycérol lors de la réaction de transestérification pour un ratio molaire éthanol/huile de 6,0 dans un tube 1/16" .....	197
<b>Figure 4-22</b> : Simulation du soutirage du glycérol avec un flux constant de $0,001 \text{ mol.s}^{-1}$ à partir de $t_S = 150 \text{ s}$ lors de la réaction de transestérification pour un ratio molaire éthanol/huile de 6,0 dans un tube 1/16" .....	198
<b>Figure 4-23</b> : Simulation du soutirage du glycérol avec un flux constant de $0,001 \text{ mol.s}^{-1}$ à partir de $t_S = 350 \text{ s}$ lors de la réaction de transestérification .....	199
<b>Figure G-1</b> : Exemple de microréacteur en silicium verre et image au microscope à balayage électronique (zoom x500) d'un système de filtre.....	207
<b>Figure B-1</b> : Photo du montage expérimental faisant intervenir le réacteur RC1.....	214
<b>Figure B-2</b> : Evolution de la quantité de chaleur échangée par le milieu réactionnel ( $Q_r$ ) et la quantité de chaleur fournie par une sonde de calibration plongée dans le réacteur ( $Q_c$ ) durant les différentes étapes du procédé à 65°C (en utilisant une coulée de $10 \text{ g.min}^{-1}$ ).....	215

**Figure B-3** : Evolution de la température à l'intérieur du milieu réactionnel ( $T_r$ ) et dans la double enveloppe ( $T_j$ ) durant les différentes étapes du procédé à 65°C (coulée de 10 g.min<sup>-1</sup>) .....216

**Figure D-1** : Schéma des transferts dans un tube creux.....216

**Figure E-1** : Système de séparation avec deux sorties de glycérol..... 233

**Figure E-2** : Système de séparation avec une seule sortie glycérol..... 234

**Figure E-3** : Schéma et notation pour le calcul de la pression transmembranaire..... 234

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1-1</b> : Evolution de la production de bioéthanol dans l'UE entre 2003 et 2009,.....	22
<b>Tableau 1-2</b> : Propriétés physico-chimiques <sup>d</sup> et caractéristiques des esters d'acides gras...	23
<b>Tableau 1-3</b> : Ecotoxicité de différents esters méthyliques d'huile végétale.....	24
<b>Tableau 1-4</b> : Evolution de la production de biodiesel dans l'UE entre 2003 et 2009,.....	25
<b>Tableau 1-5</b> : Comparaison des paramètres de solubilité de Hansen de l'ester méthylique de soja avec d'autres solvants .....	26
<b>Tableau 1-6</b> : Influence de la nature du catalyseur sur les constantes de vitesse [32] .....	33
<b>Tableau 1-7</b> : Propriétés de quelques fluides propices à l'utilisation dans les conditions supercritiques.....	40
<b>Tableau 1-8</b> : Composition en acides gras des différentes huiles utilisées [104, 105] .....	43
<b>Tableau 2-1</b> : Profil d'acides gras de l'huile de tournesol hautement oléique .....	64
<b>Tableau 2-2</b> : Détermination de l'indice d'acide et de l'acidité de l'huile .....	65
<b>Tableau 2-3</b> : Détermination de la teneur en eau dans l'huile et dans différents alcools.....	66
<b>Tableau 2-4</b> : Données physico-chimiques de l'huile et de l'éthanol absolu .....	67
<b>Tableau 2-5</b> : Influence de la quantité de catalyseur sur les rendements en esters éthyliques, taux de conversion des triglycérides et les teneurs des différents composés.....	73
<b>Tableau 2-6</b> : Influence de l'eau sur la composition du milieu réactionnel en fin de réaction .....	76
<b>Tableau 2-7</b> : Influence du rapport molaire éthanol/huile sur la composition du milieu réactionnel en fin de réaction .....	78
<b>Tableau 2-8</b> : Conditions expérimentales des réactions menées en batch avec ultrasons .....	87
<b>Tableau 2-9</b> : Conditions expérimentales et résultats de la CPG-DIF des expériences réalisées en batch.....	99
<b>Tableau 2-10</b> : Résultats de la prédiction des teneurs en esters éthyliques et en monoglycérides (34 échantillons en étalonnage et 18 en validation) pour les expériences en batch (de 1 à 6) en utilisant plusieurs méthodes de prétraitement des données.....	107
<b>Tableau 3-1</b> : Nombres adimensionnels ( $Re$ et $Ca$ ) en fonction des températures étudiées.	121
<b>Tableau 3-2</b> : Expériences préliminaires dans un tube en PFA de 8,5 m enroulé sur le cylindre en aluminium.....	126
<b>Tableau 3-3</b> : Débits utilisés pour les expériences conduites en microréacteurs.....	134
<b>Tableau 3-4</b> : Teneurs relatives des différents composés du milieu réactionnel obtenues par CPG-DIF pour les différentes expériences réalisées en microréacteurs ( $T = 65^{\circ}C$ , % d'EtONa = 1%, teneur en eau de l'éthanol = 0,08% <sup>a</sup> ) .....	138

<b>Tableau 3-5</b> : Résultats de la prédiction des teneurs en esters éthyliques pour les deux séries d'expériences en microréacteurs en utilisant plusieurs méthodes de prétraitement des données .....	145
<b>Tableau 4-1</b> : Détermination de la viscosité des réactifs (huile et éthanol) .....	161
<b>Tableau 4-2</b> : Résultats des calculs de $\partial_z P$ et $r_i$ pour différentes températures .....	162
<b>Tableau 4-3</b> : Résultats de l'optimisation menée sur les 9 paramètres en minimisant le critère des écarts relatifs pour le ratio molaire éthanol/huile de 6,0.....	165
<b>Tableau 4-4</b> : Résultats de l'optimisation menée sur les 9 paramètres en minimisant le critère des écarts relatifs pour le ratio molaire éthanol/huile de 9,0 pour différents pas de temps .	168
<b>Tableau 4-5</b> : Résultats de l'optimisation manuelle menée sur les 9 paramètres en minimisant le critère pour le ratio molaire éthanol/huile de 9,0 .....	171
<b>Tableau 4-6</b> : Résultats de l'optimisation menée sur les 9 paramètres en minimisant le critère pour le ratio molaire éthanol/huile de 16,2 .....	173
<b>Tableau 4-7</b> : Résultats de l'optimisation menée sur les 9 paramètres en minimisant le critère pour le ratio molaire éthanol/huile de 22,7 .....	175
<b>Tableau 4-8</b> : Résultats de l'optimisation menée sur les 9 paramètres en minimisant le critère pour le ratio molaire éthanol/huile de 45,4 .....	177
<b>Tableau 4-9</b> : Influence de l'initialisation paramétrique sur les résultats .....	178
<b>Tableau 4-10</b> : Calcul des paramètres moyens à partir des identifications paramétriques seules et identification globale sur tous les ratios molaires .....	181
<b>Tableau 4-11</b> : Détermination manuelle du jeu de paramètres global capable de représenter les différents composés pour chaque ratio molaire utilisé .....	182
<b>Tableau 4-12</b> : Conditions expérimentales mises en œuvre pour l'expérience en tube 1/8" et comparaison avec celles utilisées en tube 1/16" .....	184
<b>Tableau 4-13</b> : Résultats de l'identification de paramètres pour l'expérience menée en tube de 1/8" : identification numérique et manuelle .....	186
<b>Tableau 4-14</b> : Détermination manuelle du jeu de paramètres global capable de représenter les différents composés pour toutes les expériences (tubes 1/16" + tube 1/8").....	188
<b>Tableau 4-15</b> : Coefficients de transfert obtenus pour différentes conditions expérimentales .....	190
<b>Tableau 4-16</b> : Comparaison des jeux de constantes de vitesse obtenues dans la littérature avec celui obtenu dans ce paragraphe.....	191
<b>Tableau 4-17</b> : Paramètres utilisés pour la simulation en tube 1/16" pour un ratio molaire éthanol/huile de 3,0 à 65°C .....	193
<b>Tableau 4-18</b> : Paramètres utilisés pour la simulation en tube de diamètre interne 1 mm pour un ratio molaire éthanol/huile de 9,0 à 65°C .....	194
<b>Tableau A-1</b> : Matériel et méthodes utilisés pour les analyses en CPG-DIF .....	212
<b>Tableau A-2</b> : Profils d'acides gras obtenus pour l'huile de tournesol hautement oléique.	212

**Tableau B-1** : Résultats de quelques paramètres obtenus pour une réaction à  $T = 65^{\circ}\text{C}$ ... 217

**Tableau E-1** : Récapitulatif des conditions utilisées pour séparer le glycérol de l'ester dans le 2<sup>ème</sup> système de séparation..... 236



## REFERENCES

- [1] Pôle de compétitivité agricole et agro-industriel en Midi-Pyrénées, *Présentation des agro-chaines*. Available from: <http://agrimipinnovation.com/fr/agro-chaines/presentation-agro-chaines/tournesol.html>.
- [2] Adams W.M., 2006. *The Future of Sustainability: Re-thinking Environment and Development in the Twenty-first Century*. Report of the IUCN Renowned Thinkers Meeting, [http://cmsdata.iucn.org/downloads/iucn\\_future\\_of\\_sustainability.pdf](http://cmsdata.iucn.org/downloads/iucn_future_of_sustainability.pdf). 1-18.
- [3] Stankiewicz A.I. and Moulijn J.A., 2000. *Process intensification: transforming chemical engineering*. Chemical Engineering Progress; 96(1), 22-34.
- [4] Gervajio G.C., 2005. *Fatty Acids and Derivatives from Coconut Oil*. In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Ed. Wiley.
- [5] Liu X.-M., Lu G.Q., Yan Z.-F. and Beltramini J., 2003. *Recent advances in catalysts for methanol synthesis via hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub>*. Industrial & Engineering Chemistry Research; 42(25), 6518-6530.
- [6] ENERS Energy Concept, 2010. *La situation des biocarburants dans l'Union Européenne*. Available from: <http://www.biofuels-platform.ch/infos/eu-situation.php>.
- [7] Doll K.M., Moser B.R. and Erhan S.Z., 2007. *Surface Tension Studies of Alkyl Esters and Epoxidized Alkyl Esters Relevant to Oleochemically Based Fuel Additives* Energy & Fuels; 21(5), 3044-3048.
- [8] Ertunc Tat M., 2003. *Investigation of oxides of nitrogen emissions from biodiesel-fueled engines*. PhD thesis. Iowa State University.
- [9] Knothe G., 2008. *"Designer" Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties*. Energy & Fuels; 22(2), 1358-1364.
- [10] ITERG, *Production d'Esters Ethyliques d'Huiles Végétales - Biocarburants*. Available from: <http://www.iterg.com/Production-d-Esters-Ethyliques-d,2087>.
- [11] Encinar J.M., González J.F. and Rodríguez-Reinares A., 2007. *Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization*. Fuel Processing Technology; 88(5), 513-522.
- [12] Makareviciene V. and Janulis P., 2003. *Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester*. Renewable Energy; 28(15), 2395-2403.
- [13] Agius D., Cecutti C., Roques C. and Gaset A., 1999. *Huile adjuvante : devenir des esters méthyliques dans le sol*. Oléagineux, Corps Gras, Lipides. Dossier : Lipochimie et développement durable; 6(5), 396-400.
- [14] Gateau P., Van Dievoet F., Bouillon V., Vermeersch G., Claude S. and Staat F., 2005. *Environmentally friendly properties of vegetable oil methyl esters*. Oléagineux, Corps Gras, Lipides; 12(4), 308-313.
- [15] French Government, 2010. *Arrêté du 15 juillet 2010 modifiant l'arrêté du 23 décembre 1999 modifié relatif aux caractéristiques du gazole et du gazole grand froid*. Available from: <http://www.legifrance.gouv.fr/>.

- [16] De Caro P. and Thiebaud-Roux S., 2008. *Biosolvants*. Techniques de l'Ingénieur; IN102, 1-9.
- [17] Gateau P., *Note technique sur l'utilisation pratique des esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV) dans le nettoyage des côtes souillées par un déversement accidentel d'hydrocarbures (marée noire)*. PROLEA, l'ONIDOL, <http://www.ademe.fr/htdocs/actualite/dossier/erika2.htm>.
- [18] Dalai A.K., Kulkarni M.G. and Meher L.C., 2006. *Biodiesel Productions from Vegetable Oils Using Heterogeneous Catalysts and Their Applications as Lubricity Additives* in EIC Climate Change Technology, IEEE. Ottawa, Ontario, Canada.
- [19] Drown D.C., Harper K. and Frame E., 2001. *Screening vegetable oil alcohol esters as fuel Lubricity enhancers*. Journal of the American Oil Chemists' Society; 78(6), 579-584.
- [20] Corma A., Iborra S., Miquel S. and Primo J., 1998. *Catalysts for the Production of Fine Chemicals: Production of Food Emulsifiers, Monoglycerides, by Glycerolysis of Fats with Solid Base Catalysts*. Journal of Catalysis; 173(2), 315-321.
- [21] Sagalowicz L., Leser M.E., Watzke H.J. and Michel M., 2006. *Monoglyceride self-assembly structures as delivery vehicles*. Trends in Food Science & Technology; 17(5), 204-214.
- [22] Pagliaro M., Ciriminna R., Kimura H., Rossi M. and Della Pina C., 2007. *From Glycerol to Value-Added Products*. Angewandte Chemie International Edition; 46(24), 4434-4440.
- [23] Noureddini H. and Medikonduru V., 1997. *Glycerolysis of fats and methyl esters*. Journal of the American Oil Chemists' Society; 74(4), 419-425.
- [24] Wright H., Segur J., Clark H., Coburn S., Langdon E. and DuPuis R., 1944. *A report on ester interchange*. Journal of the American Oil Chemists' Society; 21(5), 145-148.
- [25] Liu X.J., Piao X.L., Wang Y.J. and Zhu S.L., 2008. *Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of (Fatty Acid Ethyl Esters + Ethanol + Soybean Oil and Fatty Acid Ethyl Esters + Ethanol + Glycerol)*. Journal of Chemical and Engineering Data; 53(2), 359-362.
- [26] Lanza M., Neto W.B., Batista E., Poppi R.J. and Meirelles A.J.A., 2008. *Liquid-Liquid Equilibrium Data for Reactional Systems of Ethanolysis at 298.3 K*. Journal of Chemical & Engineering Data; 53(1), 5-15.
- [27] Pannetier G. and Souchay P., 1964. *Cinétique Chimique*. Ed. Masson et C<sup>ie</sup>. Paris.
- [28] Butterfield R., 1969. *Kinetic rate constants determined by a digital computer*. Journal of the American Oil Chemists' Society; 46(9), 429-431.
- [29] Dufek E., Butterfield R. and Frankel E., 1972. *Esterification and transesterification of 9(10)-carboxystearic acid and its methyl esters. Kinetic studies*. Journal of the American Oil Chemists' Society; 49(5), 302-306.
- [30] Poré J., Houis J.P. and Rasori I., 1981. *Application de la chromatographie CCM/DIF au contrôle de quelques réactions en lipochimie*. Revue Technique des Industries du Cuir; 73, 164-175.

- [31] Cotes A.C. and Wanzel L.A., 1974. *Kinetics of the transesterification of castor oil*. Latin American Journal of Chemical Engineering and Applied Chemistry; 4, 125-141.
- [32] Freedman B., Butterfield R.O. and Pryde E.H., 1986. *Transesterification Kinetics of Soybean Oil*. Journal of the American Oil Chemists Society; 63(10), 1375-1380.
- [33] Nouredini H. and Zhu D., 1997. *Kinetics of transesterification of soybean oil*. Journal of the American Oil Chemists' Society; 74(11), 1457-1463.
- [34] Darnoko D. and Cheryan M., 2000. *Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor*. Journal of the American Oil Chemists' Society; 77(12), 1263-1267.
- [35] Dorado M.P., Ballesteros E., Mittelbach M. and López F.J., 2004. *Kinetic Parameters Affecting the Alkali-Catalyzed Transesterification Process of Used Olive Oil*. Energy & Fuels; 18(5), 1457-1462.
- [36] Marjanovic A.V., Stamenkovic O.S., Todorovic Z.B., Lazic M.L. and Veljkovic V.B., 2010. *Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis*. Fuel; 89(3), 665-671.
- [37] Iso M., Chen B., Eguchi M., Kudo T. and Shrestha S., 2001. *Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic; 16(1), 53-58.
- [38] Bajaj A., Lohan P., Jha P.N. and Mehrotra R., 2010. *Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: An overview*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic; 62(1), 9-14.
- [39] Vasudevan P.T. and Briggs M., 2008. *Biodiesel production – current state of the art and challenges*. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology; 35(5), 421-430.
- [40] Fukuda H., Kondo A. and Noda H., 2001. *Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils*. Journal of Bioscience and Bioengineering; 92(5), 405-416.
- [41] Alloue W.A.M., Aguedo M., Destain J., Ghalfi H., Blecker C., Wathelet J.-P. and Thonart P., 2008. *Les lipases immobilisées et leurs applications*. Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement; 12(1), 57-68.
- [42] Shimada Y., Watanabe Y., Sugihara A. and Tominaga Y., 2002. *Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic; 17(3-5), 133-142.
- [43] Watanabe Y., Shimada Y., Sugihara A. and Tominaga Y., 2001. *Enzymatic conversion of waste edible oil to biodiesel fuel in a fixed-bed bioreactor*. Journal of the American Oil Chemists' Society; 78(7), 703-707.
- [44] Royon D., Daz M., Ellenrieder G. and Locatelli S., 2007. *Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using t-butanol as a solvent*. Bioresource Technology; 98(3), 648-653.
- [45] Dizge N. and Keskinler B., 2008. *Enzymatic production of biodiesel from canola oil using immobilized lipase*. Biomass and Bioenergy; 32(12), 1274-1278.
- [46] Nouredini H., Gao X. and Philkana R.S., 2005. *Immobilized Pseudomonas cepacia lipase for biodiesel fuel production from soybean oil*. Bioresource Technology; 96(7), 769-777.

- [47] Dossin T.F., Reyniers M.-F., Berger R.J. and Marin G.B., 2006. *Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production*. Applied Catalysis B: Environmental; 67(1-2), 136-148.
- [48] Koh T.S. and Chung K.H., 2008. *Production of biodiesel from waste frying oil by transesterification on zeolite catalysts with different acidity*. Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry; 19(2), 214-221.
- [49] Shu Q., Yang B., Yuan H., Qing S. and Zhu G., 2007. *Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La<sup>3+</sup>*. Catalysis Communications; 8(12), 2159-2165.
- [50] Chai F., Cao F., Zhai F., Chen Y., Wang X. and Su Z., 2007. *Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel using a Heteropolyacid Solid Catalyst*. Advanced Synthesis & Catalysis; 349(7), 1057-1065.
- [51] Xu L., Wang Y., Yang X., Yu X., Guo Y. and Clark J.H., 2008. *Preparation of mesoporous polyoxometalate-tantalum pentoxide composite catalyst and its application for biodiesel production by esterification and transesterification*. Green Chemistry; 10(7), 746-755.
- [52] Cao F., Chen Y., Zhai F., Li J., Wang J., Wang X., Wang S. and Zhu W., 2008. *Biodiesel production from high acid value waste frying oil catalyzed by superacid heteropolyacid*. Biotechnology and Bioengineering; 101(1), 93-100.
- [53] Alsalmé A., Kozhevnikova E.F. and Kozhevnikov I.V., 2008. *Heteropoly acids as catalysts for liquid-phase esterification and transesterification*. Applied Catalysis A: General; 349(1-2), 170-176.
- [54] Furuta S., Matsushashi H. and Arata K., 2004. *Catalytic action of sulfated tin oxide for etherification and esterification in comparison with sulfated zirconia*. Applied Catalysis A: General; 269(1-2), 187-191.
- [55] Furuta S., Matsushashi H. and Arata K., 2004. *Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure*. Catalysis Communications; 5(12), 721-723.
- [56] Refaat A.A., 2011. *Biodiesel production using solid metal oxide catalysts*. International Journal of Environmental Science and Technology; 8(1), 203-221.
- [57] Shibasaki-Kitakawa N., Honda H., Kuribayashi H., Toda T., Fukumura T. and Yonemoto T., 2007. *Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst*. Bioresource Technology; 98(2), 416-421.
- [58] Mbaraka I.K., Radu D.R., Lin V.S.Y. and Shanks B.H., 2003. *Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid*. Journal of Catalysis; 219(2), 329-336.
- [59] Sreeprasanth P.S., Srivastava R., Srinivas D. and Ratnasamy P., 2006. *Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants*. Applied Catalysis A: General; 314(2), 148-159.
- [60] Suppes G.J., Dasari M.A., Doskocil E.J., Mankidy P.J. and Goff M.J., 2004. *Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts*. Applied Catalysis A: General; 257(2), 213-223.

- [61] Cantrell D.G., Gillie L.J., Lee A.F. and Wilson K., 2005. *Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis*. Applied Catalysis A: General; 287(2), 183-190.
- [62] Zeng H.-Y., Feng Z., Deng X. and Li Y.-Q., 2008. *Activation of Mg-Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil*. Fuel; 87(13-14), 3071-3076.
- [63] Sharma Y.C., Singh B. and Upadhyay S.N., 2008. *Advancements in development and characterization of biodiesel: A review*. Fuel; 87(12), 2355-2373.
- [64] Xie W. and Huang X., 2006. *Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil using Heterogeneous KF/ZnO Catalyst*. Catalysis Letters; 107(1), 53-59.
- [65] Liu X., Piao X., Wang Y., Zhu S. and He H., 2008. *Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol*. Fuel; 87(7), 1076-1082.
- [66] Liu X., Piao X., Wang Y. and Zhu S., 2008. *Calcium Ethoxide as a Solid Base Catalyst for the Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel*. Energy & Fuels; 22(2), 1313-1317.
- [67] Bancquart S., Vanhove C., Pouilloux Y. and Barrault J., 2001. *Glycerol transesterification with methyl stearate over solid basic catalysts: I. Relationship between activity and basicity*. Applied Catalysis A: General; 218(1-2), 1-11.
- [68] Xie W. and Li H., 2006. *Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical; 255(1-2), 1-9.
- [69] Ebiura T., Echizen T., Ishikawa A., Murai K. and Baba T., 2005. *Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst*. Applied Catalysis A: General; 283(1-2), 111-116.
- [70] Kim H.-J., Kang B.-S., Kim M.-J., Park Y.M., Kim D.-K., Lee J.-S. and Lee K.-Y., 2004. *Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst*. Catalysis Today; 93-95, 315-320.
- [71] Suppes G., Bockwinkel K., Lucas S., Botts J., Mason M. and Heppert J., 2001. *Calcium carbonate catalyzed alcoholysis of fats and oils*. Journal of the American Oil Chemists' Society; 78(2), 139-146.
- [72] Schuchardt U., Sercheli R. and Vargas R.M., 1998. *Transesterification of vegetable oils: a review*. Journal of the Brazilian Chemical Society; 9, 199-210.
- [73] Albuquerque M.C.G., et al., 2008. *CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions*. Applied Catalysis A: General; 334(1-2), 35-43.
- [74] Li H. and Xie W., 2006. *Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel with Zn/I<sub>2</sub> Catalyst*. Catalysis Letters; 107(1), 25-30.
- [75] Al-Widyan M.I. and Al-Shyoukh A.O., 2002. *Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel*. Bioresource Technology; 85(3), 253-256.

- [76] Guan G., Kusakabe K., Sakurai N. and Moriyama K., 2009. *Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether*. Fuel; 88(1), 81-86.
- [77] Soriano Jr N.U., Venditti R. and Argyropoulos D.S., 2009. *Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification*. Fuel; 88(3), 560-565.
- [78] Abreu F., Lima D., Hamú E., Einloft S., Rubim J. and Suarez P., 2003. *New metal catalysts for soybean oil transesterification*. Journal of the American Oil Chemists' Society; 80(6), 601-604.
- [79] Abreu F.R., Lima D.G., Hamú E.H., Wolf C. and Suarez P.A.Z., 2004. *Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical; 209(1-2), 29-33.
- [80] Meher L.C., Vidya Sagar D. and Naik S.N., 2006. *Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews; 10(3), 248-268.
- [81] Höfle G., Steglich W. and Vorbrüggen H., 1978. *4-Dialkylaminopyridines as Highly Active Acylation Catalysts. [New synthetic method (25)]*. Angewandte Chemie International Edition in English; 17(8), 569-583.
- [82] Tang Z., Wang L. and Yang J., 2008. *Transesterification of rapeseed oil catalyzed by liquid organic amine in supercritical methanol in a continuous tubular-flow reactor*. European Journal of Lipid Science and Technology; 110(8), 747-753.
- [83] Schuchardt U. and Lopes O., 1988. *Tetramethylguanidine catalyzed transesterification of fats and oils: A new method for rapid determination of their composition*. Journal of the American Oil Chemists' Society; 65(12), 1940-1941.
- [84] Sharma Y.C. and Singh B., 2008. *Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India*. Fuel; 87(8-9), 1740-1742.
- [85] Arzamendi G., Campo I., Arguiñarena E., Sánchez M., Montes M. and Gandía L.M., 2007. *Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH*. Chemical Engineering Journal; 134(1-3), 123-130.
- [86] Qian J., Wang F., Liu S. and Yun Z., 2008. *In situ alkaline transesterification of cottonseed oil for production of biodiesel and nontoxic cottonseed meal*. Bioresource Technology; 99(18), 9009-9012.
- [87] Freedman B., Pryde E.H. and Mounts T.L., 1984. *Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable-Oils*. Journal of the American Oil Chemists Society; 61(10), 1638-1643.
- [88] Stamenković O.S., Veličković A.V. and Veljković V.B., 2011. *The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives*. Fuel; 90(11), 3141-3155.
- [89] Vicente G., Martínez M. and Aracil J., 2004. *Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems*. Bioresource Technology; 92(3), 297-305.

- [90] Arzamendi G., Arguiñarena E., Campo I., Zabala S. and Gandía L.M., 2008. *Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil*. *Catalysis Today*; 133-135, 305-313.
- [91] Ma F. and Hanna M.A., 1999. *Biodiesel production: a review*. *Bioresource Technology*; 70(1), 1-15.
- [92] Srivastava A. and Prasad R., 2000. *Triglycerides-based diesel fuels*. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*; 4(2), 111-133.
- [93] Marchetti J.M., Miguel V.U. and Errazu A.F., 2007. *Possible methods for biodiesel production*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 11(6), 1300-1311.
- [94] Jessop P.G. and Leitner W., 1999. *Supercritical Fluids as Media for Chemical Reactions*. In: *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Ed. Wiley-VCH, 1-36.
- [95] Madras G., Kolluru C. and Kumar R., 2004. *Synthesis of biodiesel in supercritical fluids*. *Fuel*; 83(14-15), 2029-2033.
- [96] Biktashev S.A., Usmanov R.A., Gabitov R.R., Gazizov R.A., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Abdulagatov I.M., Yarullin R.S. and Yakushev I.A., 2011. *Transesterification of rapeseed and palm oils in supercritical methanol and ethanol*. *Biomass and Bioenergy*; 35(7), 2999-3011.
- [97] Demirbas A., 2007. *Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide*. *Energy Conversion and Management*; 48(3), 937-941.
- [98] Ilham Z. and Saka S., 2009. *Dimethyl carbonate as potential reactant in non-catalytic biodiesel production by supercritical method*. *Bioresource Technology*; 100(5), 1793-1796.
- [99] Ilham Z. and Saka S., 2010. *Two-step supercritical dimethyl carbonate method for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil*. *Bioresource Technology*; 101(8), 2735-2740.
- [100] Rashid U., Anwar F., Moser B.R. and Ashraf S., 2008. *Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis*. *Biomass and Bioenergy*; 32(12), 1202-1205.
- [101] Ma F., Clements L.D. and Hanna M.A., 1999. *The effect of mixing on transesterification of beef tallow*. *Bioresource Technology*; 69(3), 289-293.
- [102] Encinar J.M., Gonzalez J.F., Rodriguez J.J. and Tejedor A., 2002. *Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with Ethanol*. *Energy & Fuels*; 16(2), 443-450.
- [103] Kreutzer U., 1984. *Manufacture of fatty alcohols based on natural fats and oils*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*; 61(2), 343-348.
- [104] Pinzi S., Mata-Granados J.M., Lopez-Gimenez F.J., Luque de Castro M.D. and Dorado M.P., 2011. *Influence of vegetable oils fatty-acid composition on biodiesel optimization*. *Bioresource Technology*; 102(2), 1059-1065.
- [105] Pinzi S., Gandía L.M., Arzamendi G., Ruiz J.J. and Dorado M.P., 2011. *Influence of vegetable oils fatty acid composition on reaction temperature and glycerides*

- conversion to biodiesel during transesterification*. Bioresource Technology; 102(2), 1044-1050.
- [106] Geris R., Santos N.A.C.d., Amaral B.A., Maia I.d.S., Castro V.D. and Carvalho J.R.M., 2007. *Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica*. Química Nova; 30, 1369-1373.
- [107] Hillion G. and Delfort B. (Institut Français du Pétrole IFP), 2007. *Procédé perfectionné de fabrication d'esters éthyliques à partir de corps gras d'origine naturelle*. WIPO patent. WO/2007/034067 A1.
- [108] Clements L.D. (Renewable Products Development Laboratories, Inc.), 2006. *Process and system for producing biodiesel or fatty acid esters from multiple triglyceride feedstocks*. WIPO patent. WO/2006/107407.
- [109] Di Bonaventura S. (Etruria Indústria de Fibras e Fios Sintéticos Ltda.), 2008. *A process and a reactor for the production of biodiesel*. WIPO Patent. WO/2008/003154.
- [110] Harvey A.P., Mackley M.R. and Seliger T., 2003. *Process intensification of biodiesel production using a continuous oscillatory flow reactor*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology; 78(2-3), 338-341.
- [111] Fabiyi M.E. and Skelton R.L., 2000. *Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO<sub>2</sub>-coated polystyrene beads*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry; 132(1-2), 121-128.
- [112] Azhari, Mohd.Ghazi T.I., Gunam Resul M.F.M., Yunus R. and Shean Yaw T.C., 2008. *Preliminary design of oscillatory flow biodiesel reactor for continuous biodiesel production from jatropha triglycerides*. Journal of Engineering Science and Technology; 3(2), 138-145.
- [113] Manz A., Miyahara Y., Miura J., Watanabe Y., Miyagi H. and Sato K., 1990. *Design of an open-tubular column liquid chromatograph using silicon chip technology*. Sensors and Actuators B: Chemical; 1(1-6), 249-255.
- [114] Manz A., Graber N. and Widmer H.M., 1990. *Miniaturized total chemical analysis systems: A novel concept for chemical sensing*. Sensors and Actuators B: Chemical; 1(1-6), 244-248.
- [115] Duffy D.C., McDonald J.C., Schueller O.J.A. and Whitesides G.M., 1998. *Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane)*. Analytical Chemistry; 70(23), 4974-4984.
- [116] McDonald J.C., Duffy D.C., Anderson J.R., Chiu D.T., Wu H.K., Schueller O.J.A. and Whitesides G.M., 2000. *Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane)*. ELECTROPHORESIS; 21(1), 27-40.
- [117] Sarrazin F., 2006. *Microréacteurs diphasiques pour le développement rapide des procédés*. PhD thesis. Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [118] Colin S., 2004. *Généralités sur les micro-écoulements*. In: Microfluidique, Traité EGEM, Ed. Hermes Science Publications; Paris, 17-42.
- [119] Aubin J. and Xuereb C., 2008. *Microréacteurs pour l'industrie*. Techniques de l'Ingénieur; IN94, 1-12.

- [120] Marcati A., 2009. *Génération de particules de polymères à structure contrôlée par la microfluidique*. PhD thesis. Université de Toulouse.
- [121] Marcati A., Serra C., Bouquey M. and Prat L., 2010. *Handling of Polymer Particles in Microchannels*. *Chemical Engineering & Technology*; 33(11), 1779-1787.
- [122] Di Miceli Raimondi N. and Prat L., 2011. *Numerical study of the coupling between reaction and mass transfer for liquid-liquid slug flow in square microchannels*. *AIChE Journal*; 57(7), 1719-1732.
- [123] Sarrazin F., Prat L., Di Miceli N., Cristobal G., Link D.R. and Weitz D.A., 2007. *Mixing characterization inside microdroplets engineered on a microcoalescer*. *Chemical Engineering Science*; 62(4), 1042-1048.
- [124] Kobayashi J., Mori Y. and Kobayashi S., 2006. *Multiphase Organic Synthesis in Microchannel Reactors*. *Chemistry – An Asian Journal*; 1(1-2), 22-35.
- [125] Canter N., 2006. *Making biodiesel in a microreactor*. *Tribology & Lubrication Technology*; 62, 15-17.
- [126] Guan G., Kusakabe K., Moriyama K. and Sakurai N., 2009. *Transesterification of Sunflower Oil with Methanol in a Microtube Reactor*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 48(3), 1357-1363.
- [127] Sun J., Ju J., Ji L., Zhang L. and Xu N., 2008. *Synthesis of Biodiesel in Capillary Microreactors*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 47(5), 1398-1403.
- [128] Wen Z., Yu X., Tu S.-T., Yan J. and Dahlquist E., 2009. *Intensification of biodiesel synthesis using zigzag micro-channel reactors*. *Bioresource Technology*; 100(12), 3054-3060.
- [129] Shui L., Eijkel J.C.T. and Van Den Berg A., 2007. *Multiphase flow in microfluidic systems - Control and applications of droplets and interfaces*. *Advances in Colloid and Interface Science*; 133(1), 35-49.
- [130] Song H., Chen D.L. and Ismagilov R.F., 2006. *Reactions in Droplets in Microfluidic Channels*. *Angewandte Chemie International Edition*; 45(44), 7336-7356.
- [131] Sarrazin F., Prat L., Casamatta G., Joanicot M., Gourdon C. and Cristobal G., 2006. *Micro-drops approach in micro-reactors: mixing characterisation*. *Houille Blanche-Revue Internationale De L Eau*; (3), 50-55.
- [132] Machsun A., Gozan M., Nasikin M., Setyahadi S. and Yoo Y., 2010. *Membrane microreactor in biocatalytic transesterification of triolein for biodiesel production*. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*; 15(6), 911-916.
- [133] Kim J., Grate J.W. and Wang P., 2006. *Nanostructures for enzyme stabilization*. *Chemical Engineering Science*; 61(3), 1017-1026.
- [134] Frost C.G. and Mutton L., 2010. *Heterogeneous catalytic synthesis using microreactor technology*. *Green Chemistry*; 12(10), 1687-1703.
- [135] AFNOR, CETIOM and ITERG, 2000. *Corps gras, graines oléagineuses, produits dérivés; Tome 1 : corps gras et produits dérivés*.

- [136] Mittelbach M., 1993. *Diesel Fuel Derived from Vegetable-Oils, V [1] - Gas-Chromatographic Determination of Free Glycerol in Transesterified Vegetable-Oils*. *Chromatographia*; 37(11-12), 623-626.
- [137] Knothe G., 2001. *Analytical methods used in the production and fuel quality assessment of biodiesel*. *Transactions of the Asae*; 44(2), 193-200.
- [138] Holcapek M., Jandera P., Fischer J. and Prokes B., 1999. *Analytical monitoring of the production of biodiesel by high-performance liquid chromatography with various detection methods*. *Journal of Chromatography A*; 858(1), 13-31.
- [139] Zagonel G.F., Peralta-Zamora P. and Ramos L.P., 2004. *Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR*. *Talanta*; 63(4), 1021-1025.
- [140] Mahamuni N.N. and Adewuyi Y.G., 2009. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Method To Monitor Soy Biodiesel and Soybean Oil in Transesterification Reactions, Petrodiesel - Biodiesel Blends, and Blend Adulteration with Soy Oil*. *Energy & Fuels*; 23(7), 3773-3782.
- [141] Filières R., 1995. *Les esters éthyliques d'huile de colza : un biocarburant potentiel d'origine agricole. Etude de l'influence de l'hydratation relative de l'éthanol sur la réaction de transestérification*. PhD thesis. Université de Toulouse.
- [142] Kusdiana D. and Saka S., 2004. *Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment*. *Bioresource Technology*; 91(3), 289-295.
- [143] Canakci M. and Van Gerpen J., 1999. *Biodiesel production via acid catalysis*. *Transactions of the Asae*; 42(5), 1203-1210.
- [144] Ellis N., Guan F., Chen T. and Poon C., 2008. *Monitoring biodiesel production (transesterification) using in situ viscometer*. *Chemical Engineering Journal*; 138(1-3), 200-206.
- [145] Srivastava P.K. and Verma M., 2008. *Methyl ester of karanja oil as an alternative renewable source energy*. *Fuel*; 87(8-9), 1673-1677.
- [146] Romano S., 1982. *Vegetable oils-a new alternative*. In: *Vegetable oil fuels-proceedings of the international conference on plant and vegetable oils as fuels*. ASAE Publication; 82 (4), 101-116.
- [147] Makareviciene V., Sendzikiene E. and Janulis P., 2005. *Solubility of multi-component biodiesel fuel systems*. *Bioresource Technology*; 96(5), 611-616.
- [148] Singh A.K., Fernando S.D. and Hernandez R., 2007. *Base-Catalyzed Fast Transesterification of Soybean Oil Using Ultrasonication*. *Energy & Fuels*; 21(2), 1161-1164.
- [149] Kumar D., Kumar G., Poonam and Singh C.P., 2010. *Fast, easy ethanolysis of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication*. *Ultrasonics Sonochemistry*; 17(3), 555-559.
- [150] Stavarache C., Vinatoru M. and Maeda Y., 2007. *Aspects of ultrasonically assisted transesterification of various vegetable oils with methanol*. *Ultrasonics Sonochemistry*; 14(3), 380-386.

- [151] Hanh H.D., Dong N.T., Okitsu K., Nishimura R. and Maeda Y., 2009. *Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field*. *Renewable Energy*; 34(3), 766-768.
- [152] Luche J.L., Einhorn C., Einhorn J. and Sinisterra-Gago J.V., 1990. *Organic sonochemistry : A new interpretation and its consequences*. *Tetrahedron Letters*; 31(29), 4125-4128.
- [153] Luche J.-L., 1994. *Effect of ultrasound on heterogeneous systems*. *Ultrasonics Sonochemistry*; 1(2), S111-S118.
- [154] Mason T.J., 2003. *Sonochemistry and sonoprocessing: the link, the trends and (probably) the future*. *Ultrasonics Sonochemistry*; 10(4-5), 175-179.
- [155] Chen T.-Y., Chao C.-S., Mong K.-K.T. and Chen Y.-C., 2010. *Ultrasonication-assisted spray ionization mass spectrometry for on-line monitoring of organic reactions*. *Chemical Communications*; 46(44), 8347-8349.
- [156] Trevisan M.G., Garcia C.M., Schuchardt U. and Poppi R.J., 2008. *Evolving factor analysis-based method for correcting monitoring delay in different batch runs for use with PLS: On-line monitoring of a transesterification reaction by ATR-FTIR*. *Talanta*; 74(4), 971-976.
- [157] Knothe G., 1999. *Rapid monitoring of transesterification and assessing biodiesel fuel quality by near-infrared spectroscopy using a fiber-optic probe*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*; 76(7), 795-800.
- [158] Balabin R.M., Safieva R.Z. and Lomakina E.I., 2010. *Gasoline classification using near infrared (NIR) spectroscopy data: Comparison of multivariate techniques*. *Analytica Chimica Acta*; 671(1-2), 27-35.
- [159] Baptista P., Felizardo P., Menezes J.C. and Correia M.J.N., 2008. *Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the methyl esters content in biodiesel*. *Analytica Chimica Acta*; 607(2), 153-159.
- [160] Felizardo P., Baptista P., Menezes J.C. and Correia M.J.N., 2007. *Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting methanol and water content in biodiesel*. *Analytica Chimica Acta*; 595(1-2), 107-113.
- [161] Felizardo P., Baptista P., Uva M.S., Menezes J.C. and Correia M.J.N., 2007. *Monitoring biodiesel fuel quality by near infrared spectroscopy*. *Journal of near Infrared Spectroscopy*; 15(2), 97-105.
- [162] Pearson K., 1901. *On Lines and Planes of Closest Fit to Systems of Points in Space*. *Philosophical Magazine, Series 6*; 2(11), 559-572.
- [163] Hotelling H., 1933. *Analysis of a complex of statistical variables into principal components*. *Journal of Educational Psychology*; 24(6 & 7), 417-441 & 498-520.
- [164] Jolliffe I.T., 2002. *Principal Component Analysis*, Second Edition. Springer Series in Statistics. New York: Springer-Verlag New York.
- [165] Dodge Y., 2003. *The Oxford Dictionary of Statistical Terms*, OUP.
- [166] Jolliffe I.T., 1982. *A Note on the Use of Principal Components in Regression*. *Journal of the Royal Statistical Society. Series C (Applied Statistics)*; 31(3), 300-303.

- [167] Tenenhaus M., 1998. *La régression PLS : théorie et pratique*, E. TECHNIP. Paris.
- [168] Takamura H., Endo N. and Matoba T., 1998. *Near infrared spectroscopic determination of moisture content in foods: extraction method by organic solvents*. Journal of near Infrared Spectroscopy; 6, 235-240.
- [169] Li Y., Brown C.W. and Lo S.C., 1999. *Near infrared spectroscopic determination of alcohols - solving non-linearity with linear and non-linear methods*. Journal of near Infrared Spectroscopy; 7(1), 55-62.
- [170] Hageman J.A., Westerhuis J.A. and Smilde A.K., 2005. *Temperature robust multivariate calibration: an overview of methods for dealing with temperature influences on near infrared spectra*. Journal of near Infrared Spectroscopy; 13(2), 53-62.
- [171] Umbanhowar P.B., Prasad V. and Weitz D.A., 1999. *Monodisperse Emulsion Generation via Drop Break Off in a Coflowing Stream*. Langmuir; 16(2), 347-351.
- [172] Marcati A., Prat L., Serra C., Tasseli J. and Dubreuil P., 2009. *Fast Built and Designed Microdevices for Early-Stage Liquid-Liquid System Studies*. Chemical Engineering & Technology; 32(11), 1823-1830.
- [173] Behr A. and Gomes J.P., 2010. *The refinement of renewable resources: New important derivatives of fatty acids and glycerol*. European Journal of Lipid Science and Technology; 112(1), 31-50.
- [174] Hemati M., *Transfert de Matière*. Institut National Polytechnique de Toulouse, <http://www.inp-toulouse.fr/fr/espace-tice/genie-des-procedes/transfert-de-matiere.html>.
- [175] Poljanšek I. and Likozar B., 2011. *Influence of Mass Transfer and Kinetics on Biodiesel Production Process* In: Mass Transfer in Multiphase Systems and its Applications, Ed. M. El-Amin; Ljubljana, 433-458.
- [176] Stamenković O.S., Veljković V.B., Todorović Z.B., Lazić M.L., Banković-Ilić I.B. and Skala D.U., 2011. *Modeling the kinetics of calcium hydroxide catalyzed methanolysis of sunflower oil*. Bioresource Technology; 101(12), 4423-4430.
- [177] Guyon E., Hulin J.-P., Petit L. and Mitescu C.D., 2001. *Physical Hydrodynamics*. Oxford University Press, USA.
- [178] Bird R.B., Stewart W.E. and Lightfoot E.N., 2002. *Transport Phenomena*. 2nd Edition: John Wiley & Sons, Inc.
- [179] Rahman A., Molla M.M. and Sarker M.M.A., 2011. *Natural convection flow along the vertical wavy cone in case of uniform surface heat flux where viscosity is an exponential function of temperature*. International Communications in Heat and Mass Transfer; 38(6), 774-780.
- [180] Stamenković O.S., Todorović Z.B., Lazić M.L., Veljković V.B. and Skala D.U., 2008. *Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures*. Bioresource Technology; 99(5), 1131-1140.
- [181] Frascari D., Zuccaro M., Paglianti A. and Pinelli D., 2009. *Optimization of Mechanical Agitation and Evaluation of the Mass-Transfer Resistance in the Oil*

- Transesterification Reaction for Biodiesel Production*. Industrial & Engineering Chemistry Research; 48(16), 7540-7549.
- [182] Klofutar B., Golob J., Likozar B., Klofutar C., Žagar E. and Poljanšek I., 2010. *The transesterification of rapeseed and waste sunflower oils: Mass-transfer and kinetics in a laboratory batch reactor and in an industrial-scale reactor/separator setup*. Bioresource Technology; 101(10), 3333-3344.
- [183] Vicente G., Martínez M., Aracil J. and Esteban A., 2005. *Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis*. Industrial & Engineering Chemistry Research; 44(15), 5447-5454.
- [184] Bambase M.E., Nakamura N., Tanaka J. and Matsumura M., 2007. *Kinetics of hydroxide-catalyzed methanolysis of crude sunflower oil for the production of fuel-grade methyl esters*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology; 82(3), 273-280.
- [185] Chen C.-Y. and Wu C.-W., 1996. *Thermal hazard assessment and macrokinetics analysis of toluene mononitration in a batch reactor*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries; 9(5), 309-316.
- [186] Wang Y., Wang X., Liu Y., Ou S., Tan Y. and Tang S., 2009. *Refining of biodiesel by ceramic membrane separation*. Fuel Processing Technology; 90(3), 422-427.
- [187] Gomes M.C.S., Pereira N.C. and Barros S.T.D.d., 2010. *Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes*. Journal of Membrane Science; 352(1-2), 271-276.
- [188] Saleh J., Tremblay A.Y. and Dubé M.A., 2010. *Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology*. Fuel; 89(9), 2260-2266.



## Publications et Communications scientifiques

### Articles dans des revues internationales à comité de lecture

RICHARD R., LI, Y., DUBREUIL, B., THIEBAUD-ROUX S., PRAT L.

« On-line monitoring of the transesterification reaction between triglycerides and ethanol using near infrared spectroscopy combined with gas chromatography »

*Bioresource Technology* (2011), 102 (12), 6702-6709.

RICHARD R., DUBREUIL, B., THIEBAUD-ROUX S., PRAT L.

« On-line monitoring of the transesterification reaction carried out in microreactors using near infrared spectroscopy combined with gas chromatography »

*Soumise le 30 Septembre 2011 au journal Fuel.*

### Articles dans des actes de congrès

RICHARD R., DUBREUIL B., THIEBAUD-ROUX S., PRAT L.

« Sunflower oil ethanolysis on-line monitored by near infrared spectroscopy in a microfluidic device »

*3<sup>rd</sup> International Congress on Green Process Engineering (GPE) – Kuala-Lumpur, Malaisie, 6-8 Décembre 2011.*

### Communications scientifiques orales lors de colloques nationaux

RICHARD R., THIEBAUD-ROUX S., PRAT L.

« Développement de nouveaux procédés de transestérification de triglycérides en microréacteurs »

*Colloque final du Réseau de Recherches 1 (RDRI) du programme interdisciplinaire Inra/Cnrs "Chimie Pour le Développement Durable" – Versailles-Grignon, France, 8-9 septembre 2009.*

### Communications scientifiques orales lors de congrès internationaux

RICHARD R., THIEBAUD-ROUX S., PRAT L.

« Microreactors – An innovative tool for development of transesterification reaction continuous processes »

*102<sup>nd</sup> American Oil Chemists' Society Annual Meeting & Expo (AOCS) – Cincinnati, Ohio, USA, 1-4 Mai 2011.*

RICHARD R., DUBREUIL B., THIEBAUD-ROUX S., PRAT L.

« On-line monitoring of the transesterification reaction between triglycerides and ethanol using near infrared (NIR) spectroscopy »

*102<sup>nd</sup> American Oil Chemists' Society Annual Meeting & Expo (AOCS) – Cincinnati, Ohio, USA, 1-4 Mai 2011.*

## Communications par affiche

RICHARD R., THIEBAUD-ROUX S., PRAT L.

« A new way to synthesize bioproducts by developing innovative continuous processes with microreactors »

*3<sup>rd</sup> European Process Intensification Conference (EPIC)* – Manchester, UK, 20-23 Juin 2011.

RICHARD R., THIEBAUD-ROUX S., PRAT L.

« Transestérification de l'huile de tournesol avec l'éthanol dans des microréacteurs : transposition du batch au continu »

*Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (FGL) – Chimie pour un développement durable : Procédés, énergie, environnement* – Strasbourg, France, 22-24 Novembre 2011.

RICHARD R., DUBREUIL B., THIEBAUD-ROUX S., PRAT L.

« Sunflower oil ethanolsis on-line monitored by near infrared spectroscopy in a microfluidic device »

*3<sup>rd</sup> International Congress on Green Process Engineering (GPE)* – Kuala-Lumpur, Malaisie, 6-8 Décembre 2011.