



**HAL**  
open science

# Développement de nouveaux procédés de transestérification de triglycérides en microréacteurs - Applications : biocarburants, biodétergents, biosolvants

Romain Richard, Sophie Thiebaud-Roux, Laurent Prat

## ► To cite this version:

Romain Richard, Sophie Thiebaud-Roux, Laurent Prat. Développement de nouveaux procédés de transestérification de triglycérides en microréacteurs - Applications : biocarburants, biodétergents, biosolvants. Colloque final du Réseau de Recherches 1 (RDR1) du programme interdisciplinaire INRA/CNRS "Chimie Pour le Développement Durable", Sep 2009, Versailles-Grignon, France. pp.1-2. hal-04027184

**HAL Id: hal-04027184**

**<https://hal.science/hal-04027184>**

Submitted on 13 Mar 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.



## Open Archive TOULOUSE Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in : <http://oatao.univ-toulouse.fr/>  
Eprints ID : 15098

**To cite this version** : Richard, Romain and Thiebaud-Roux, Sophie and Prat, Laurent E. *Développement de nouveaux procédés de transestérification de triglycérides en microréacteurs - Applications : biocarburants, biodétergents, biosolvants*. (2009) In: Colloque final du Réseau de Recherches 1 (RDR1) du programme interdisciplinaire INRA/CNRS "Chimie Pour le Développement Durable", 8 September 2009 - 9 September 2009 (Versailles-Grignon, France). (Unpublished)

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: [staff-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr](mailto:staff-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr)

Thèse

## DEVELOPPEMENT DE NOUVEAUX PROCÉDES DE TRANSESTERIFICATION DE TRIGLYCÉRIDES EN MICROREACTEURS – APPLICATIONS : BIOCARBURANTS, BIODETERGENTS, BIOSOLVANTS

Romain RICHARD sous la direction de Sophie THIEBAUD-ROUX et Laurent PRAT

Unité de Chimie Agro-Industrielle (UCAI)  
UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET  
118, Route de Narbonne  
31077 TOULOUSE Cedex 4

L'objectif de la thèse est d'étudier de nouveaux types de réacteurs permettant de dépasser les limites des technologies actuelles pour la transestérification de triglycérides avec de l'éthanol (ou bioéthanol). La réaction de transestérification est équilibrée et peut s'écrire globalement de la manière suivante :

$\text{Triglycéride} + 3\text{EtOH} \rightleftharpoons 3 \text{RCO}_2\text{Et} + \text{Glycérol}$   
Cette réaction se décompose en trois réactions successives. La première étape est la conversion des triglycérides en diglycérides ; elle est suivie de la conversion des diglycérides en monoglycérides, qui sont finalement transformés en glycérol, en formant une molécule d'ester éthylique à chaque étape.

Ce sujet s'inscrit dans une stratégie d'amélioration de la compétitivité de procédés batchs de synthèse d'esters éthyliques d'huiles végétales, qui ne sont pas, à ce jour, suffisamment performants pour être rentables. Les verrous identifiés dans les procédés existants, comme le nombre important d'étapes et le déplacement de l'équilibre de réaction insuffisant, devront être levés. Pour atteindre cet objectif, nous proposons de mettre en œuvre des microréacteurs adaptés, qui permettront d'une part de fonctionner en continu, 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 en parallélisant des dizaines voire centaines de microréacteurs (« *numbering up* »). Ces réacteurs microstructurés permettraient de réduire les coûts de production de l'ester éthylique, l'enjeu étant d'améliorer la rentabilité de la filière biodiesel et de développer de nouveaux bioproduits (biosolvants...).

Cette première année de thèse a naturellement commencé par une étude bibliographique du sujet, pour comprendre les

phénomènes physico-chimiques de la réaction de transestérification de triglycérides avec de l'éthanol. Beaucoup de travaux relatifs à la méthanolyse<sup>[1, 2]</sup> d'huiles végétales ont été publiés. L'utilisation importante du méthanol dans les procédés batchs industriels s'explique par une conversion des triglycérides en esters plus élevée avec le méthanol qu'avec les autres alcools à chaînes carbonées plus longues. Cette réaction est en général activée à l'aide de divers catalyseurs : enzymatiques<sup>[3]</sup> (lipases), acides<sup>[4]</sup> (acides de Brønsted), basiques non-ioniques<sup>[5]</sup> (pyridine,  $\text{NEt}_3$ ) ou ioniques<sup>[6]</sup> ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{MeONa}$ ,  $\text{EtONa}$ ), ces derniers étant particulièrement intéressants pour leur facilité de mise en œuvre et leur efficacité élevée. Les travaux de la littérature sur la réaction de transestérification de l'huile avec le méthanol montrent que le rendement de la réaction varie en fonction de la nature et de la quantité de catalyseur, du rapport molaire huile/éthanol, du mode et de la vitesse d'agitation, de la température et de la pression ainsi que de la durée de réaction.

Afin de définir un design de microréacteur adapté à la réaction de transestérification de l'huile de tournesol hautement oléique avec l'éthanol, nous avons recherché à acquérir des données énergétiques, cinétiques et physico-chimiques sur cette réaction en batch. Pour cela, une méthode analytique en chromatographie en phase gazeuse a été mise au point pour déterminer la composition du milieu réactionnel en esters éthyliques, monoglycérides, diglycérides et triglycérides et ainsi calculer les rendements de réaction. Un étalon interne tel que l'heptadécane a été utilisé. Une seconde méthode d'analyse en proche infrarouge (NIR) est en cours de développement pour suivre l'évolution de la réaction en ligne. Nous utilisons la chimométrie pour l'identification d'un traceur.

Des essais préliminaires de transestérification de l'huile de tournesol avec l'éthanol ont été réalisés en batch de 500mL 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, agitation mécanique). Dans les conditions fixées, l'étude de l'influence de la quantité de catalyseur ( $\text{EtO}^-\text{Na}^+$ ) sur le rendement de la réaction a permis de montrer que 1% (par rapport à la masse d'huile) de catalyseur suffise pour obtenir un rendement maximal d'oléate d'éthyle d'environ 92%.

Par ailleurs, l'étude cinétique de la réaction de transestérification en présence de 1% de catalyseur indique que la réaction est très rapide puisqu'après environ 3min, le rendement en ester éthylique est maximal (Figure 1). Notons que chaque point correspond à une expérience bien distincte puisque la réaction se poursuit même à température ambiante. Il est donc nécessaire de stopper la réaction en neutralisant le catalyseur basique.

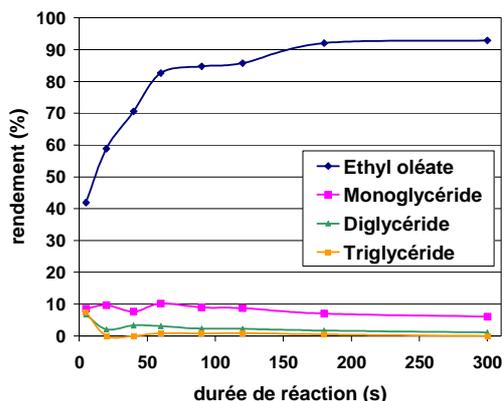


Fig. 1 : Evolution de la composition du milieu réactionnel au cours du temps.

Cette étude a été complétée pour des durées de réaction de 1h et 8h. Les rendements restent sensiblement identiques à ceux obtenus après 300s de réaction. La même étude a été réalisée à 30°C pour déterminer l'énergie d'activation des différentes étapes de la réaction.

L'étude batch ne s'est pas restreint à ces résultats puisque d'autres expériences ont été réalisées dans un batch plus volumineux (1L) en présence d'ultra-sons. Le milieu étant initialement diphasique (phase huile et phase  $\text{EtO}^-\text{EtONa}$ ) puis monophasique et enfin diphasique (phase ester et phase glycérol), une dispersion plus importante devrait permettre d'améliorer les échanges entre les deux phases. Afin de le vérifier, plusieurs

études cinétiques ont été réalisées pour plusieurs puissances d'ultra-sons. Les résultats correspondants sont en cours d'analyse.

L'ensemble des résultats obtenus en batch montre que la conversion des triglycérides en esters éthyliques n'est pas totale. Il reste encore 4% de monoglycérides dans le milieu réactionnel après 8h de réaction à 70°C. Le passage d'un procédé batch à un procédé continu dans des réacteurs microstructurés semble être une nécessité pour déplacer l'équilibre de la réaction et pour améliorer les transferts de matière et de chaleur entre les deux phases. En effet, en formant des gouttes d'éthanol dans l'huile (ou l'inverse), le rapport surface/volume augmentera significativement. Des premières expériences sont actuellement réalisées sur un microréacteur de première génération pour caractériser l'écoulement du milieu et déterminer les temps de séjour adaptés. Le contrôle des interfaces est effectué en microscopie optique. Les résultats de cette étude feront apparaître les contraintes et les limites du réacteur de 1<sup>ère</sup> génération et conduiront à l'élaboration d'un cahier des charges pour la fabrication d'un réacteur de 2<sup>nde</sup> génération.

### Références :

- [1] Darnoko, D. and M. Cheryan, *Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2000. **77**(12): p. 1263-1267.
- [2] Fukuda, H., A. Kondo, and H. Noda, *Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils*. The Society for Biotechnology, Japan, 2001. **92**(5): p. 405-416.
- [3] Iso, M., et al., *Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2001. **16**(1): p. 53-58.
- [4] Al-Widyan, M.I. and A.O. Al-Shyoukh, *Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel*. Bioresource Technology, 2002. **85**(3): p. 253-256.
- [5] Gerhard, H., S. Wolfgang, and V. Helmut, *4-Dialkylaminopyridines as Highly Active Acylation Catalysts. [New synthetic method (25)]*. Angewandte Chemie International Edition in English, 1978. **17**(8): p. 569-583.
- [6] Sharma, Y.C. and B. Singh, *Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India*. Fuel, 2008. **87**(8-9): p. 1740-1742.