

Intensification de la transformation d'huiles alimentaires usagées : vers de nouveaux produits pour le BTP intégrant une approche durable

Alex Mazubert, Joëlle Aubin et Martine Poux

Résumé	La transformation d'huile végétale de récupération par transestérification et estérification est réalisée au sein de deux types de réacteurs continus et intensifiés disponible dans l'industrie : le réacteur microstructuré Corning® et le réacteur à flux oscillatoire Nitech®. Les deux réactions sont réalisées plus rapidement dans ces réacteurs intensifiés qu'en réacteur fermé classique grâce à un meilleur transfert de matière.
Mots-clés	Intensification des procédés, huiles alimentaires usagées, durabilité, BTP.
Abstract	Intensification of transformation of waste cooking oils: towards new products for building and public works obtained with a sustainable process Transformation of waste cooking oil by transesterification and esterification reactions is performed in two types of continuous and intensified commercially available reactors: the microstructured Corning® reactor and the oscillatory baffled Nitech® reactor. The two reactions are realized faster in these intensified reactors than in a conventional batch reactor due to a higher mass transfer.
Keywords	Process intensification, waste cooking oils, eco-friendly, building and public works.

Vers une chimie et des produits plus propres

La génération de déchets et polluants chimiques, l'utilisation de composés organiques volatils (COV) toxiques favorisant l'effet de serre, ou encore la diminution des énergies fossiles constituent des défis à relever par les ingénieurs chimistes. Dans l'industrie du bâtiment et des travaux publics (BTP), on retrouve les COV dans les solvants organiques présents dans les produits courants (peintures, produits de cure du béton, agents de nettoyage de surface, agents anti-adhérents du bitume...). Les recherches actuelles visent à les remplacer par des produits moins toxiques, issus de ressources renouvelables, garantissant ainsi une approche plus durable. C'est l'objectif du consortium AGRIBTP [1], formé d'industriels et d'universitaires, qui, depuis quelques années, axe son activité sur la fabrication de produits alternatifs pour le BTP [2-3] à partir d'huiles alimentaires usagées récupérées dans les restaurants, fast-foods ou industries agroalimentaires.

Les huiles alimentaires usagées : des déchets à la matière première

Ces huiles ont un profil de chaînes carbonées et une teneur en acides gras très variable selon leur provenance (3 à 45 % en masse). L'idée est de mettre à profit cette diversité pour enrichir les voies d'accès à de nouveaux produits

formulés qui seront dotés de fonctionnalités très diverses en vue de leurs applications (anti-adhérent et régénérant pour les bitumes, produits de cure et agents de démoulage pour les bétons). On s'appuiera pour cela sur trois produits de base, obtenus lors de la régénération des huiles végétales usagées : les acides gras, qui peuvent être transformés en esters par estérification avec le méthanol, ou en mono-, di- et triglycérides avec le glycérol ; les esters méthyliques et le glycérol, qui sont obtenus par la transestérification en milieu basique des huiles régénérées.

L'objectif est de proposer un procédé flexible, capable de réaliser ces dernières réactions chimiques au sein d'un même réacteur. Comme les réactions mises en jeu pour la synthèse des nouveaux produits seront du même type, un seul type de réacteur peut convenir à tous. Le procédé doit être compact, propre, économe en énergie et efficace, et répondre ainsi au concept d'intensification des procédés.

Les procédés « intensifiés »

Un état de l'art sur les réacteurs intensifiés met en évidence une forte amélioration des phénomènes de transfert et donc des réactions d'estérification, de transestérification sur les huiles alimentaires avec des réacteurs innovants, comme les réacteurs à cavitation, les réacteurs à flux oscillatoire, les réacteurs micro-ondes, les mélangeurs statiques, les réacteurs microstructurés et les colonnes de distillation réactive

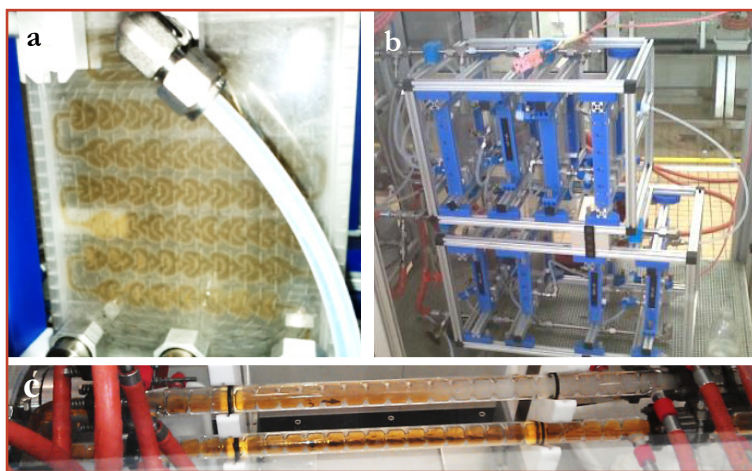


Figure 1 - Motif de la plaque Corning® à cœurs (a). Ces plaques sont montées en série (b). Le réacteur Nitech® en verre a des pincements réguliers qui jouent le rôle de chicanes (c).

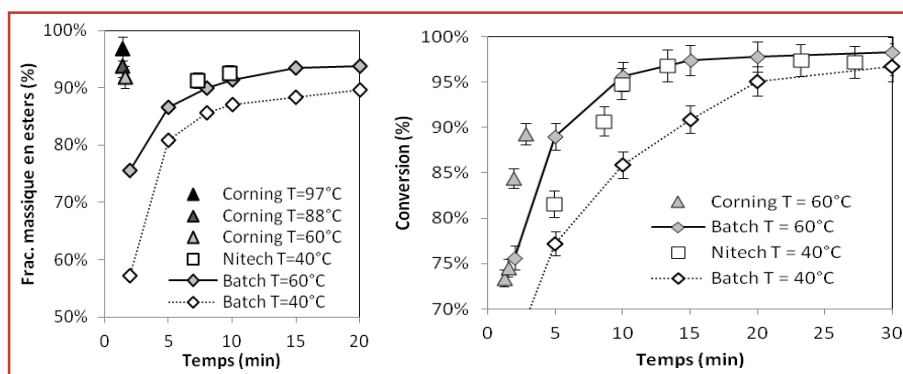


Figure 2 - À gauche : transesterification sur une huile contenant 2 % d'acides gras dans les réacteurs Corning®, Nitech® et « batch ». À droite : estérification par le méthanol sur une huile contenant 39 % d'acides gras dans les réacteurs Corning®, Nitech® et « batch ».

[4]. Le fonctionnement de ces réacteurs et les phénomènes physiques mis en jeu lors de ces réactions liquide-liquide étant encore mal connus et peu maîtrisés, des travaux fondamentaux sur la caractérisation et le fonctionnement de ces systèmes sont nécessaires pour pouvoir mettre en place ces technologies dans un contexte de production industrielle.

Intensification de la transformation d'huiles végétales usagées

L'objectif de ce travail est de comparer les performances de deux réacteurs intensifiés continus : le réacteur microstructuré (type Corning®) et le réacteur à flux oscillatoire (type Nitech®) sur les réactions de transformation des huiles végétales usagées (figure 1). Comme la réaction entre les réactifs immiscibles, huile et alcool, se fait à l'interface liquide-liquide, elle sera d'autant plus favorisée que la taille des gouttelettes sera petite. Le premier réacteur est composé de plaques avec des canaux de géométrie particulière – des séries de motifs en forme de cœur – qui imposent au liquide des contraintes de cisaillement, de déformation, permettant ainsi la dispersion d'une phase dans l'autre. Le second réacteur est un réacteur tubulaire à flux oscillant et parsemé de chicanes ; au débit initial s'ajoute un débit oscillatoire, assurant l'agitation dans le réacteur et la génération des gouttelettes, tout en gardant un temps de séjour qui ne dépend que du débit net.

Les conversions obtenues dans ces réacteurs à 40 et 60 °C sont comparées à celles obtenues dans un réacteur conventionnel (« batch »), agité mécaniquement et chauffé par une double enveloppe. Le réacteur Nitech® utilisé pour cette étude est limité en température (max. 40 °C) car l'oscillation de débit provoque également une oscillation de la pression, qui passe alors sous la pression atmosphérique, vaporisant le méthanol dès 45 °C seulement.

Pour les deux réactions d'estérification par le méthanol et de transesterification, les deux réacteurs « intensifiés » offrent des capacités de conversion supérieures à celles du réacteur batch (figure 2), à même temps de réaction. En particulier, les essais avec le réacteur Nitech® à 40 °C sont très encourageants puisque ses performances sont quasi égales à celles du réacteur batch à 60 °C. On a rencontré quelques soucis de fonctionnement avec le réacteur microstructuré qui s'est parfois obstrué pour des huiles à fortes teneurs en acides gras (> 60 %). Il s'avère donc plus difficilement utilisable à l'échelle industrielle. La réaction d'estérification par le glycérol dans les réacteurs Nitech® et Corning® a montré des conversions faibles (5-10 %), mais néanmoins supérieures à celles obtenues en réacteur « batch » (2 %). Cela est dû à la forte viscosité du glycérol peu favorable à la dispersion des gouttelettes. Pour parvenir à réduire cette viscosité, une solution serait de travailler à température plus élevée (> 120 °C).

Au travers de ces exemples, apparaît clairement l'intérêt de ces nouvelles technologies pour la réalisation de réactions limitées, comme ici par le transfert de matière. La suite de cette étude portera sur la compréhension plus poussée des phénomènes hydrodynamiques intervenant dans la colonne à flux oscillatoire en vue d'un passage optimisé à l'échelle industrielle avec un débit de production plus élevé. Une campagne expérimentale est en cours sur un réacteur Nitech® métallique capable de fonctionner à de plus hautes températures afin de réduire la viscosité du glycérol et favoriser la cinétique de réaction.

Ce projet FUI AGRIBTP a été financé grâce à l'aide de la Région Midi-Pyrénées, du gouvernement français et de l'Union européenne. Les équipements ont été acquis via le FNADT, Grand Toulouse, la Préfecture Midi-Pyrénées et les fonds FEDER.

Références

- [1] www.agribtp.fr
- [2] Banerjee A., Chakraborty R., Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production: a review, *Resour. Conserv. Recycl.*, **2009**, 53, p. 490.
- [3] Zhang Y., Dubé M., McLean D., Kates M., Biodiesel production from waste cooking oil. 2. Economic assessment and sensitivity analysis, *Bioresour. Technol.*, **2003**, 90, p. 229.
- [4] Mazubert A., Poux M., Aubin J., Intensified processes for FAME production from waste cooking oil: a technological review, *Chem. Eng. J.*, **2013**, 233, p. 201.



A. Mazubert

Alex Mazubert est doctorant, Joëlle Aubin, chargée de recherche CNRS, et Martine Poux, ingénieur de recherche, au Laboratoire de Génie Chimique, ENSIACET, Toulouse*.

* Laboratoire de Génie Chimique, ENSIACET, INP/CNRS/UPS, 4 allée Émile Monso, BP 84234, F-31030 Toulouse. Courriels : Alex.Mazubert@ensiacet.fr ; Joelle.Aubin@ensiacet.fr ; Martine.Poux@ensiacet.fr