



Communication / Preliminary communication

## Étude paramétrique du craquage catalytique de l'oléate de méthyle

Francis Billaud <sup>a,\*</sup>, Anh Kiet Tran Minh <sup>a</sup>, Paul Lozano <sup>b</sup>, Daniel Pioch <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Département de chimie physique des réactions, Ensic-INPL, UMR 7630 CNRS, 1, rue Grandville, BP 451, 54001 Nancy, France

<sup>b</sup> Cirad, Département Cirad-Amis, 73, rue Jean-François-Breton, BP 5035, 34032 Montpellier, France

Reçu le 1 août 2003 ; accepté après révision le 30 octobre 2003

### Résumé

La limitation des ressources du pétrole conduit au développement de nouvelles technologies qui peuvent exploiter les énergies renouvelables comme les matières grasses (huiles de colza ou de tournesol) ou leurs dérivés. L'objectif général de cette étude est de produire des produits chimiques à haute valeur ajoutée dans les secteurs des lubrifiants et détergents. Le sujet de cette recherche est la conversion de l'oléate de méthyle, un dérivé majeur de l'huile de colza. Pour appliquer nos connaissances sur le craquage de dérivés d'huiles végétales, nous avons conçu à Nancy un pilote de laboratoire. Les données physiques (profil de température, temps de contact...) permettent de décrire les conditions de fonctionnement du réacteur à lit fixe. Les liquides et les gaz formés sont analysés par chromatographie en phase gazeuse et CO–CO<sub>2</sub> par spectrométrie infrarouge. La conversion de l'oléate de méthyle, les sélectivités et rendements des diverses coupes de produits montrent une forte relation entre la nature des catalyseurs et la distribution des produits. La meilleure conversion est obtenue avec la silice alumine. La lipochimie émergente peut conduire à de nouveaux procédés et produits (lubrifiants, surfactants) issus de dérivés d'huiles végétales et susceptibles de conserver le caractère biodégradable de la matière première. **Pour citer cet article : F. Billaud et al., C. R. Chimie 7 (2004).** © 2003 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

### Abstract

**Parametric study of methyl oleate catalytic cracking.** The limitation of oil resources leads to the development of new technologies that can exploit more fully renewable energies such as fatty matter (rapeseed or sunflower oils) and their derivatives. The general aim of this study is to produce chemical base products with high added value in lubricant and detergent sectors. The purpose of this research was to investigate the conversion of methyl oleate, a major derivative from rapeseed oil, to hydrocarbons. In support of our knowledge in vegetable oil derivatives cracking, a laboratory pilot was conceived in Nancy. To describe the running conditions of the fixed bed reactor, the physical quantities (profile of temperature, time of contact...) were defined. Liquid and gaseous products were analysed by gas phase chromatography and CO–CO<sub>2</sub> by infrared spectrometry. The conversion of methyl oleate, selectivities and yields of cuts of products showed that there is a narrow link between the nature of the catalyst and product distribution; the best conversion of methyl oleate was obtained with activated alumina. This emergent lipochemistry could lead to new processes and to new products (lubricants, surfactants) coming from derivatives issued from vegetable oils and therefore capable of keeping the biodegradability of the raw matter. **To cite this article: F. Billaud et al., C. R. Chimie 7 (2004).**

© 2003 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

\* Corresponding author.

Adresse e-mail : [Francis.Billaud@ensic.inpl-nancy.fr](mailto:Francis.Billaud@ensic.inpl-nancy.fr) (F. Billaud).

*Mots clés* : Oléate de méthyle ; Pilote de craquage catalytique ; Huile de colza ; Chimie émergente des matières grasses

*Keywords* : Methyl oleate; Laboratory catalytic cracking pilot; Rapeseed oil; Emergent chemistry of fatty matter

## 1. Introduction

L'idée de produire des produits similaires à ceux issus du pétrole à partir des huiles végétales, produits de base peu coûteux, a été étudié par Mailhe [1–4] au début du XX<sup>e</sup> siècle. Les travaux de Mailhe ont porté sur la pyrolyse catalytique d'huiles végétales (huiles de lin, de colza, d'arachide, de ricin), qui peuvent se décomposer en eau, acroléine, gaz non condensables, hydrocarbures lourds et légers et une petite quantité de coke. Après distillation fractionnée du liquide obtenu par pyrolyse et hydrogénation en présence de nickel, il obtient trois fractions : un liquide visqueux, composé d'hydrocarbures lourds et d'acides gras, pouvant être utilisé comme lubrifiant, un liquide jaune roux, de densité et de composition proches de celles du pétrole lampant, une fraction jaune, légère, de densité et de composition voisines de celles d'une essence.

La pyrolyse des esters d'acides gras fut beaucoup moins exploitée, car ces esters ne sont pas des produits naturels. Mais ils peuvent être obtenus facilement par transestérification des huiles (triglycérides). L'opération de transestérification est peu coûteuse, et les esters sont plus faciles d'utilisation que les huiles (viscosité et point d'ébullition plus bas). Des études menées quant à la pyrolyse catalytique et non catalytique des esters d'acides gras [5–8] ont permis d'établir les mécanismes de décomposition en fonction des conditions opératoires et d'obtenir, comme pour les huiles, des hydrocarbures, composés habituellement obtenus par la pétrochimie.

L'emploi de charbon lors de la pyrolyse aqueuse [5] du stéarate de phényle, à 330 °C, pendant 3 j, avec un rapport molaire charbon/charge égal à 16:1, permet d'obtenir environ 70% d'alcane (l'alcane en C<sub>17</sub> étant majoritaire), ainsi que du phénol et de l'acide octadécanoïque, qui provient de l'hydrolyse de l'ester. La présence de ces produits d'hydrolyse indique qu'ils sont des intermédiaires dans la synthèse des alcanes obtenus. En revanche, la même expérience, réalisée sans catalyseur, conduit essentiellement à du phénol et à de l'acide octadécanoïque ; on obtient seulement 3,4% d'alcane linéaire en C<sub>17</sub>.

La pyrolyse des esters en présence d'un gaz vecteur inerte (l'azote) évite l'hydrolyse des esters et permet d'obtenir des esters plus courts. Moulton et al. [6] ont employé un gel de silice et ont réalisé la pyrolyse d'esters lourds méthyliques non substitués tels que l'oléate de méthyle et le palmitate de méthyle. Ils ont obtenu des esters méthyliques légers, insaturés, du type CH<sub>2</sub>=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOCH<sub>3</sub>, et des hydrocarbures saturés et insaturés lourds. Les formations de CO<sub>2</sub> (par décarboxylation), et d'hydrocarbures gazeux légers sont limitées, ainsi que les réactions de polymérisation et de carbonisation.

Pour étudier la valorisation chimique de l'huile de colza, nous avons pyrolysé des esters méthyliques directement formés par transestérification de l'huile, procédé mis au point par l'Institut français du pétrole. La principale utilisation des esters est actuellement le carburant (diester) ; nous avons essayé de les valoriser différemment, par pyrolyse non catalytique, afin de les transformer en produits à haute valeur ajoutée, pouvant servir d'intermédiaires de synthèse. Archambault et Billaud [9–13] ont étudié la pyrolyse de l'oléate de méthyle afin d'obtenir des alphaoléfines linéaires dans la coupe C10–C14 et des esters méthyliques insaturés dans la coupe C6:1–C12:1. L'étude paramétrique réalisée en présence d'azote a montré que les températures supérieures à 600 °C favorisaient la formation des hydrocarbures légers, et qu'il fallait se placer entre 550 et 600 °C pour obtenir les meilleures sélectivités et rendements en produits recherchés. Ils ont aussi remarqué que la conversion de l'oléate de méthyle était plus élevée en présence d'eau qu'en présence d'azote, mais que cette augmentation se faisait au profit des hydrocarbures légers en C1–C4 et au détriment des produits plus lourds. Pour obtenir les meilleurs rendements en produits recherchés, le point de fonctionnement idéal du procédé est une température de réaction de 600 °C et un temps de passage compris entre 500 et 600 ms. Le [Tableau 1](#) résume les rendements en produits obtenus pour ce point de fonctionnement avec une dilution à l'azote et à l'eau.

Dans ces conditions opératoires étudiées, les rendements obtenus en molécules à haute valeur ajoutée

Tableau 1  
Rendements en produits à 600 °C pour  $\tau = 500\text{--}600$  ms

Diluant	Azote	Eau
Conversion	13–19%	37–49%
Hydrocarbures C1–C4	0,8–2,4%	10–15%
Oléfines C5–C9	0,7–1,2%	2,5–2,7%
Oléfines C10–C14	0,6–0,8%	1–1,3%
Esters C6:1–C12:1	1,3%	2,5–2,9%

restent faibles, ce qui n'est pas envisageable en vue d'une adaptation future à l'échelle industrielle, d'où l'intérêt de travailler avec un catalyseur pour diminuer les températures de réaction et augmenter les sélectivités en produits recherchés.

L'oléate de méthyle utilisé est fourni par la société Robbe. Il s'agit du lot Estorob 201.21 (23 HZ 52), dont la composition est donnée dans le [Tableau 2](#).

L'étude paramétrique est réalisée avec trois types de catalyseurs : l'alumine activée, la silice alumine et la kaolinite. En changeant la masse de catalyseur ainsi que la température de la réaction et le débit de la charge, des variations de la conversion et de la distribution des produits formés sont observées. Le [Tableau 3](#) présente les caractéristiques de ces trois différents catalyseurs : un catalyseur à base d'argile, la kaolinite (Alfa), une silice–alumine amorphe (Akzo Nobel) et une alumine activée (Alcan).

Au cours de la réaction de craquage, il y a formation de coke à la surface du catalyseur, ce qui rend le

Tableau 2  
Composition de l'oléate de méthyle

Ester	Symbole	% massique
Palmitate	C16:0	4,06
Linoléate	C18:2	7,65
<b>Oléate</b>	<b>C18:1</b>	<b>82,1</b>
Stéarate	C18:0	4,24
Gadoléate	C20:1	0,23
Arachidate	C20:0	0,36
Béhénate	C22:0	0,98
Tétracosanoate	C24:0	0,38

Tableau 3  
Caractéristiques de la kaolinite, de l'alumine activée et de la silice–alumine

Nom du catalyseur (fabricant)	Kaolinite (Alfa)	Silice–alumine (Akzo Nobel)	Alumine activée–AA 200 (Alcan)
Formule	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Composition (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 21,2 ; $\text{SiO}_2$ 54,5 ; $\text{H}_2\text{O}$ 24,3	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 81 ; $\text{SiO}_2$ 3–5	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 95–97 ; $\text{H}_2\text{O}$ 3–5
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (théorique)	2	0,23	—
Surface spécifique ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	15–20	328	280–300
Masse volumique ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1,1	—	0,75

catalyseur moins actif. L'activité initiale du catalyseur est alors restaurée par combustion ménagée à 490 °C sous courant d'air pendant 1 à 2 h, jusqu'à la disparition complète de CO et de  $\text{CO}_2$ .

Nous nous sommes limités à des catalyseurs amorphes, alors que la grande majorité des catalyseurs utilisés en craquage catalytique sont des zéolithes ; des essais faits avec une zéolithe X13 ont augmenté les rendements en produits gazeux, en coke et en produits aromatiques, ce qui nous éloignait des objectifs de l'étude.

## 2. Description du pilote

Le dispositif de craquage catalytique peut être divisé en quatre parties [14] :

- l'injection de la charge (ester) et du diluant (azote ou eau) ; l'air comprimé est utilisé lors du décochage du catalyseur ;
- le four dans lequel est placé le réacteur catalytique à lit fixe ;
- le piégeage des produits et la séparation gaz/ liquide ;
- l'analyse des effluents liquides et gazeux.

## 3. Résultats expérimentaux et discussion

### 3.1. Craquage thermique de l'oléate de méthyle

Le craquage thermique de l'oléate de méthyle sans catalyseur est réalisé à 600, 550, 500, 450 et 400 °C. Les résultats en produit organique liquide (POL), en produit gazeux (PG) et en coke (PC) sont donnés dans le [Tableau 4](#).

À partir de 500 °C, les conversions sont élevées pour un craquage sans catalyseur.

Tableau 4  
Résultats expérimentaux du craquage thermique de l'oléate de méthyle

Température de réaction	600 °C	550 °C	500 °C	450 °C	400 °C
POL (% massique)	16,8	32,8	21,4	8,0	3,6
PG (% massique)	41,7	16,8	6,5	3,2	1,3
PC (% massique)	5,6	2,6	0,6	0,7	0,6
Conversion	92	68,3	30,4	12	6

### 3.2. Études expérimentales avec l'alumine activée

Les résultats expérimentaux avec 40 g d'alumine activée à 400, 450 et 500 °C sont reportés dans le **Tableau 5**.

La conversion de l'oléate de méthyle est totale à 400, 450 et 500 °C, ce qui engendre la formation de nombreux produits. Les rendements en hydrocarbures de coupes C1–C4, C5–C9, C10–C14 et C15–C21 sont reportés sur les **Figs. 1–4**. Les produits recherchés et à haute valeur ajoutée (les alphaoléfinés en C10–C14 et les monoesters en C6:1–C12:1 font partie de la coupe d'hydrocarbures C10–C14.

Les rendements des différentes coupes d'hydrocarbures avec et sans catalyseur sont reportés sur la **Fig. 1**.

À 400 °C, le rendement massique de la coupe d'hydrocarbures C10–C14 est le plus élevé mais les coupes C5–C9 et C15–C21 sont en quantités équivalentes. Les résultats expérimentaux de l'étude paramétrique à

Tableau 5  
Résultats à 500, 450, 400 et 350 °C avec 40 g d'alumine activée

Température de réaction	500 °C	450 °C	400 °C
POL (% massique)	63,6	70	68,9
PG (% massique)	16,7	14,1	9,9
PC (% massique)	1,7	1,3	1,7
Conversion	100	100	100

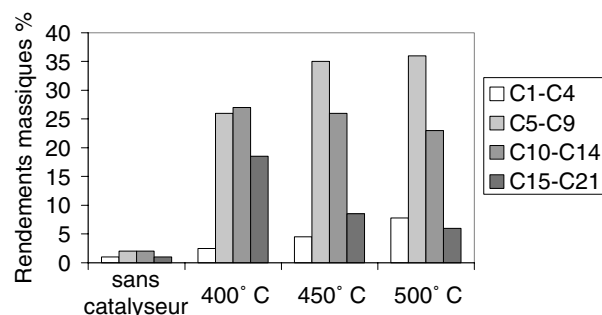


Fig. 1. Rendements massiques des coupes C1–C4, C5–C9, C10–C14 et C15–C21 en fonction de la température.

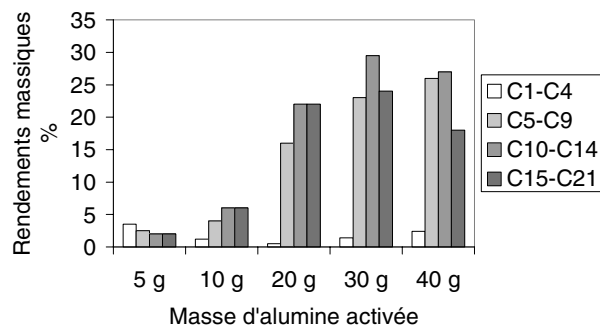


Fig. 2. Rendements massiques des coupes C1–C4, C5–C9, C10–C14 et C15–C21 en fonction de la masse de catalyseur.

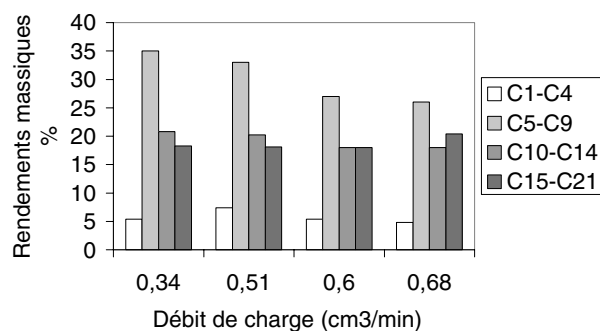


Fig. 3. Rendements massiques des coupes C1–C4, C5–C9, C10–C14 et C15–C21 en fonction du débit de charge.

Tableau 6  
Résultats expérimentaux à 400 °C avec 40, 30, 20, 10 et 5 g de catalyseur

Masse de catalyseur	40 g	30 g	20 g	10 g	5 g
POL (% massique)	68,9	75,7	58,6	15,8	6,5
PG (% massique)	9,9	7,7	4,6	4,1	5,4
PC (% massique)	1,7	1,5	1,3	0,9	0,6
Conversion	100	100	88,4	31,9	19,3

cette température et avec des masses d'alumine activée de 30, 20, 10 et 5 g sont répertoriés dans le **Tableau 6**.

La conversion de l'oléate de méthyle est totale à 400 °C, avec 40 et 30 g d'alumine activée. Avec 20 g de catalyseur, elle est de l'ordre de 90%, puis chute à 30% avec 10 g.

Les rendements en hydrocarbures de coupes C1–C4, C5–C9, C10–C14 et C15–C21 sont représentés sur la **Fig. 2**.

À 400 °C, avec 30 g d'alumine activée, le rendement de la coupe d'hydrocarbures C10–C14 est le plus important (environ 30%), mais les autres coupes C5–C9 et C15–C21 sont formées en quantité non né-

Tableau 7  
Résultats expérimentaux à 400 °C avec 10 et 5 g de silice–alumine

Masse de catalyseur	10 g	5 g
POL (% massique)	71,4	51,7
PG (% massique)	11,1	6,9
PC (% massique)	2,6	1,9
Conversion	97	76,4

gligeable (de l'ordre de 25%). Ces conditions opératoires ne permettent donc pas d'avoir une bonne sélectivité en une coupe d'hydrocarbures.

Les produits identifiés par GC/MS de la coupe d'hydrocarbures C10–C14 du POL sont les suivants : 1-décène, décane, 4-décène, 4-undécène, 5-undécène et undécane, 2-dodécène, 3-dodécène, 1-tridécène, tridécane, 1-tétradécène, tétradécane et 5-tétradécène. Les alphaoléfinés en C10–C14 sont formés en faibles quantités.

### 3.3. Étude expérimentale avec la silice–alumine

L'étude est réalisée à 400°C avec 10 et 5 g de silice–alumine. Les résultats expérimentaux sont reportés dans le [Tableau 7](#).

La conversion avec 10 g de catalyseur à 400 °C est de 97%, soit trois fois celle obtenue dans les mêmes conditions avec l'alumine activée. La coupe d'hydrocarbures C5–C9 est formée en quantité majoritaire de l'ordre de 35% suivie des coupes C10–C14 et C15–C21 (20%). La silice–alumine, plus acide que l'alumine activée, va donc favoriser les réactions de craquage et conduire à des espèces moléculaires plus petites que dans le cas de l'alumine activée.

En faisant varier le débit de charge de 0,34 à 0,68 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, à 400 °C et avec 10 g de silice–alumine, on obtient les résultats expérimentaux reportés dans le [Tableau 8](#).

La conversion reste élevée lorsqu'on double le débit de la charge : elle est de l'ordre de 80% à un débit de 0,68 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Les rendements en hydrocarbures de

Tableau 8  
Résultats à 400 °C avec 10 g de silice alumine

Débit de la charge (cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )	0,68	0,6	0,51	0,34
POL (% massique)	64,9	62,4	68,8	71,4
PG (% massique)	7,2	8,6	12,9	11,1
PC (% massique)	2,1	2,2	2,6	2,6
Conversion	82,9	84,7	93,8	97

Tableau 9  
Résultats expérimentaux avec la kaolinite, alumine activée et silice–alumine à 400 °C pour 10 g de catalyseur

Nature du catalyseur	Kaolinite	Alumine activée	Silice–alumine
POL (% massique)	20,9	15,8	71,4
PG (% massique)	5,3	4,1	11,1
PC (% massique)	1,2	0,9	2,6
Conversion	31,5	31,9	97

coupes C1–C4, C5–C9, C10–C14 et C15–C21 sont représentés sur la [Fig. 3](#).

En augmentant le débit de charge, le rendement massique de la coupe d'hydrocarbures C10–C14 diminue alors que celui de la coupe d'hydrocarbures C15–C21 augmente.

En multipliant par 2 le débit de diluant (0,1 l min<sup>-1</sup> d'azote) et en travaillant à 400 °C avec 10 g de silice–alumine, la conversion de l'oléate de méthyle est de l'ordre de 92%. La coupe d'hydrocarbures C5–C9 est formée en quantité prédominante (31% en rendement massique).

### 3.4. Étude expérimentale avec la kaolinite

À 400 °C avec 10 g de catalyseur, le [Tableau 9](#) permet de comparer les résultats obtenus avec la kaolinite et les deux catalyseurs étudiés précédemment (silice–alumine et l'alumine activée).

Les résultats obtenus avec la kaolinite sont semblables à ceux obtenus avec l'alumine activée : la conversion est du même ordre de grandeur et la répartition des coupes d'hydrocarbures formés est identique, ce qui s'explique par l'acidité comparable de la kaolinite et de l'alumine activée.

## 4. Conclusion

L'étude paramétrique du craquage catalytique de l'oléate de méthyle a été réalisée avec trois types de catalyseurs : l'alumine activée, la kaolinite et la silice–alumine. Les meilleurs conversions et rendements en coupe d'hydrocarbures C10–C14 sont obtenus avec l'alumine activée à 400°C pour 30 g de catalyseur. Cependant, les autres coupes C5–C9 et C15–C21 sont formées chacune en grandes proportions (plus de 25%) dans ces conditions opératoires. La silice–alumine favorise la formation de la coupe C5–C9.

Cette étude peut être étendue à d'autres composés plus réactifs que les esters, comme les triglycérides ou les acides gras, pour valoriser par exemple les boues grasses ou les déchets lipidiques de l'industrie agroalimentaire.

## Références

- [1] M.A. Mailhe, C. R. Acad. Sci. Paris 173 (1921) 358.
- [2] M.A. Mailhe, C. R. Acad. Sci. Paris 173 (1921) 658.
- [3] M.A. Mailhe, C. R. Acad. Sci. Paris 177 (1923) 202.
- [4] M.A. Mailhe, C. R. Acad. Sci. Paris 177 (1923) 324.
- [5] J.W. Smith, D.B. Batts, T.D. Gilbert, *Org. Geochem.* 14 (4) (1989) 365–373.
- [6] K.J. Moulton, T.W. Findley, J.B. Komarewsky, Method of producing short-chain methyl esters, 1963 US Patent No. 3 079 413.
- [7] W.R. Michael, J.C. Alexander, N.R. Artman, *Lipids* 1 (5) (1966) 353.
- [8] W.W. Nawar, *J. Agric. Food Chem.* 17 (1) (1969) 18.
- [9] F. Billaud, D. Archambault, *Recent Res. Dev. Oil Chem.* 1 (1997) 69. Edité par The Publication Manager, Transworld Research Network Trivandrum, Inde.
- [10] D. Archambault, F. Billaud, *Industrial Crops and Products: An International Journal* 7 (2–3) (1998) 329.
- [11] D. Archambault, F. Billaud, *OCL* 5 (4) (1998) 313.
- [12] D. Archambault, F. Billaud, *Agro-Food-Industry Hi-Tech* 9 (4) (1998) 36.
- [13] D. Archambault, F. Billaud, *J. Chim. Phys.* 96 (5) (1999) 778.
- [14] F. Billaud, Y. Guitard, A.K. Tran Minh, O. Zahraa, P. Lozano, D. Pioch, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 192 (2003) 281.