

N° d'ordre : 10/2016-D/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE
FACULTE DE CHIMIE



THESE

Présentée pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences

EN : CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

Par : M^{elle} YASMINA IDRISOU

THEME

**Préparation-Caractérisation des polyoxométallates
supportés-Application: synthèse des glycérides**

Soutenue publiquement le 19/12/2016, devant le jury composé de :

M^r Said	SEBIH	Professeur,	à l'USTHB	Président
M^{me} Chérifa	RABIA	Professeur,	à l'USTHB	Directrice de thèse
M^r Maamar	HAMDI	Professeur,	à l'USTHB	Co-Directeur de thèse
M^{me} Aicha	HASSANI	Professeur,	à l'ENS	Examineur
M^r Smain	HOCINE	Professeur,	à l'UMMTO	Examineur
M^r Nadjib	BENOSMANE	Maître de Conférences/A,	à l'UMBB	Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein des Laboratoires de Chimie du Gaz Naturel et de Chimie Organique Appliquée à la Faculté de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB), sous la direction de C. RABIA, Professeur et celle de M. HAMEDI, Professeur.

Je tiens à adresser tous mes remerciements aux Professeurs C. RABIA et Mr. HAMDI, pour leur encouragement et leurs conseils qu'ils soient assurés de ma plus profonde gratitude.

Je remercie particulièrement Monsieur Le Professeur S. SEBIH pour avoir accepté de présider cette thèse et de m'avoir initiée et aidée à analyser et à interpréter les résultats chromatographiques, qu'il trouve ici toute ma reconnaissance.

Tous mes remerciements vont également à Mme A. HASSANI, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure (ENS), Mr. S. HOUCINE, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou (l'UMMTO) et N. BENOSMANE, Maître de Conférences/A à l'Université M'hamed BOUGARA Boumerdes (UMBB) d'avoir accepté d'être membres de ce Jury.

Je remercie également les professeurs B. BOUTEMEUR, et S. GUERMOUCHE et M. H. GUERMOUCHE pour leur précieuse aide et leur disponibilité.

Je remercie T. MAZARIT, S. BENADJI, L. DERMECHE et M. STERAY pour leur aide et leurs encouragements sans oublier tous les autres membres du laboratoire de Chimie du Gaz Naturel.

Que DIEU me soit témoin de la sincérité mise dans ce travail et de la reconnaissance pour toute personne ayant contribué à l'achèvement de cette thèse.

SOMMAIRE

GLOSSAIRE.....	1
LISTE DES TABLEAU ET FIGURES.....	2
INTRODUCTION GENERALE.....	6

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.	COMPOSITION DES HUILES VEGETALES.....	9
II.	REACTION DE TRANSESTERIFICATION.....	10
	<i>II.1 Paramètres influençant la réaction de transestérification des huiles.....</i>	<i>11</i>
	<i>II.1.1 Influence du rapport molaire alcool/huile.....</i>	<i>11</i>
	<i>II.1.2. Influence de la température, pression et du temps de la réaction.....</i>	<i>12</i>
	<i>II.1.3. Influence de la vitesse d'agitation.....</i>	<i>13</i>
	<i>II.1.4. Influence de la nature de l'alcool.....</i>	<i>13</i>
	<i>II.1.5. Influence de l'eau et des acides libres.....</i>	<i>13</i>
III.	REACTION DE TRANSESTERIFICATION DES TRIGLYCERIDES.....	14
	<i>III.1 Réaction de transestérification des triglycérides catalysée par une base.....</i>	<i>14</i>
	<i>III.1.1 Catalyse basique homogène.....</i>	<i>14</i>
	<i>III.1.2 Catalyse basique hétérogène.....</i>	<i>15</i>
	<i>III.2 Réaction de transestérification des triglycérides catalysée par un acide.....</i>	<i>17</i>
	<i>III.2.1 Catalyse acide homogène.....</i>	<i>17</i>
	<i>III.2.2 Catalyse acide hétérogène.....</i>	<i>18</i>

IV.	GENERALITES SUR LES POLYOXOMETALLATES.....	21
IV.1	Définition.....	21
IV.2	Structure des polyoxométallates.....	22
IV.2.1	Structure de l'hétéropolyanion de Keggin.....	22
IV.2.2	Structure du polyoxométallate de type Keggin.....	23
IV.3	Propriétés des polyoxométallates de type Keggin.....	24
IV.3.1	Stabilité des polyoxométallates en solution.....	24
IV.3.2	Propriétés acides des polyoxométallates.....	25
IV.3.3	Propriétés redox des polyoxométallates.....	25
IV.3.4	Stabilité thermique des polyoxométallates.....	25
IV.4	Propriétés catalytiques des polyoxométallates.....	26
IV.4.1	Comportement catalytique des POMs dans les réactions acides.....	26
IV.4.2	Comportement catalytique des POMs dans les réactions d'oxydation..	26
	Références.....	28

CHAPITRE II

PARTIE A

PREPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES CATALYSEURS

I.	PREPARATION DES HETEROPOLYACIDES 12-PHOSPHOTUNGSTIQUE, H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ ET 12-SILICOTUNGSTIQUE, H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	32
I.1	Préparation du sel Na ₃ PW ₁₂ O ₄₀	32
I.2	Préparation de l'acide H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	32
II.	PREPARATION DES ACIDES SUPPORTÉS.....	33
II.1	Imprégnation de l'acide sulfurique H ₂ SO ₄	33
II.2	Imprégnation de l'acide borique H ₃ BO ₃	33
II.3	Imprégnation des acides 12-phosphotungstique H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ et 12-silicotungstique H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	33

III. TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	35
<i>III.1 Analyse par adsorption-désorption d'azote.....</i>	<i>35</i>
<i>III.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....</i>	<i>35</i>
<i>III.3 Diffraction des rayons X</i>	<i>36</i>
<i>III.4 Thermogravimétrie (TG).....</i>	<i>36</i>

PARTIE B

TEST CATALYTIQUE

I. TEST CATALYTIQUE.....	37
II. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG).....	38
III. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLEE A LA SPECTROSCOPIE DE MASSE (CG-SM).....	40

CHAPITRE III

CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES MATERIAUX

I. CARACTERISATION TEXTURALE.....	41
II. CARACTERISATION DES MATERIAUX PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE.....	42
III. CARACTERISATION DES MATERIAUX PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	44
IV. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE.....	45
V. CONCLUSION.....	46
<i>Références.....</i>	<i>46</i>

CHAPITRE IV

PARTIE A

METHANOLYSE DE L'HUILE DE TOURNESOL

I.	PERFORMANCES CATALYTIQUES DE H_3BO_3 , H_2SO_4 ET $H_3PW_{12}O_{40}$ EN MILIEU HOMOGENE.....	49
II.	EFFET DU SUPPORT SUR LES PERFORMANCES CATALYTIQUES DE H_3BO_3 , H_2SO_4 ET $H_3PW_{12}O_{40}$	51
	<i>II.1 Acides supportés sur silice à 10%.....</i>	<i>51</i>
	<i>II.2 Hétéroployacide supporté sur silice à 10-50%.....</i>	<i>53</i>
	<i>II.3 Paramètres influençant la réaction de transestérification de l'huile de tournesol..</i>	<i>55</i>
	<i>II.3.1 Influence de la température de réaction sur le rendement en biodiesel.....</i>	<i>55</i>
	<i>II.3.2 Influence du rapport molaire alcool/huile sur le rendement en biodiesel.....</i>	<i>58</i>
	<i>II.4 Stabilité de $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ (S30) dans la méthanolyse de l'huile de tournesol....</i>	<i>60</i>
III.	MECANISME REACTIONNEL.....	61
IV.	CONCLUSION.....	62
	Références.....	63

PARTIE B

ETHANOLYSE DE L'HUILE DE TOURNESEOL

I.	ETHANOLYSE DE L'HUILE DE TOURNESOL EN PRESENCE DE $H_3PW_{12}O_{40}$ ET DE $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ (S30).....	65
II.	PARAMETRES INFLUENÇANT LE RENDEMENT EN BIODIESEL.....	66
	<i>II.1 Influence du rapport molaire éthanol/huile sur le rendement en biodiesel.....</i>	<i>66</i>
	<i>II.2 Influence du temps et de la température de réaction sur le rendement en biodiesel dans l'éthanololyse de l'huile de tournesol.....</i>	<i>69</i>

II.2.1 Température de réaction, 35 °C.....	69
II.2.2 Température de réaction, 70 °C.....	70
II.2.3 Influence de la température et du temps de réaction sur le déplacement de l'équilibre de l'éthanololyse.....	71
II.3 Influence de la composition du catalyseur sur le rendement en biodiesel.....	74
II.3.1 Ethanololyse de l'huile de tournesol en phase homogène.....	74
II.3.2 Ethanololyse de l'huile de tournesol en phase hétérogène.....	75
III. CONCLUSION.....	77
Références.....	78
CONCLUSION GENERALE.....	79
REFERENCES.....	82

GLOSSAIRE

EAAGs : esters d'alkyle d'acides gras

EMAGs : esters d'éthyles d'acides gras

EEAGs : esters de méthyles d'acides gras

TGAs : triglycérides

HPA: hétéropolyanion (hétéropolyacides)

LISTES DES TABLEAUX ET FIGURES

CHAPITRE I

Tableau I.1: Propriétés des carburants pétro-diesel et biodiesel

Tableau I.2: Composition en acides gras de certaines huiles végétales

Tableau I.3: Différents types d'hétéropolyanions

Figure I.1: Structure d'un triglycéride

Figure I.2: Equilibre de transestérification des triglycérides

Figure I.3: Différentes étapes de la transestérification de la triacétine

Figure I.4: Equilibre de saponification des triglycérides et de salification des acides gras libres en milieu basique

Figure I.5: Mécanisme réactionnel de la transesterification en milieu basique

Figure I.6: Mécanisme réactionnel de la transesterification en milieu acide

Figure I.7: Structure de l'hétéropolyanion de type Keggin (isomère α)

Figure I.8: Structure secondaire des hétéropolyacides de type Keggin

CHAPITRE II (Partie A)

Tableau II.1: Différentes masses de HPW et de SiO_2 utilisées

Tableau II.2: Différentes conditions de préparation des matériaux supportés

Tableau II.3: Propriétés physico-chimiques de H_3BO_3 , H_2SO_4 , HPW et HSiW

CHAPITRE II (Partie B)

Tableau II.4: Différentes masses de catalyseur utilisées

Tableau II.5: Volumes de méthanol et d'éthanol correspondant aux différents rapports molaires

Tableau II.6: Temps (min) de rétention et surface (PA*S) des différents EMAGs de la solution étalon

Figure II.1: Chromatogramme des étalons d'esters de méthyle d'acides gras (EMAGs)

CHAPITRE III

Tableau III.1: Caractéristiques physiques des matériaux

Tableau III.2: Fréquences de bandes de vibration de PW_{12} et SiW_{12}

Figure III.1: Spectre FT-IR de HPW, SiO_2 et HPW / SiO_2 (10-50%)

Figure III.2 : Spectres FT-IR de HPW, HSiW, SiO_2 , HPW/ SiO_2 (30%) (S30) et HSiW/ SiO_2 (30%) (S'30)

Figure III.3: Diffractogrammes RX de HPW, SiO_2 et HPW/ SiO_2 (10-50%)

Figure III.4: Courbes TG de HPW, SiO_2 et HPW/ SiO_2 (10-50%)

CHAPITRE IV (Partie A)

Tableau IV.1: Composition en acides gras de l'huile de tournesol raffinée

Tableau IV.2: Nombre de moles des EMAGs ($\times 10^4$) et rendement (%) en biodiesel en fonction de la nature du catalyseur (température de réaction: 60°C, temps de réaction: 3h, méthanol/huile: 29/1)

Tableau IV.3: Nombre de moles des EMAGs ($\times 10^4$) et rendement (%) en biodiesel en fonction de la nature de l'acide supporté à 10% (température de réaction: 60°C, temps de réaction: 3h, méthanol/ huile: 29/1)

Tableau IV.4: Nombre de moles ($\times 10^4$) des EMAGs et rendement (%) en biodiesel en fonction du pourcentage de HPW supporté sur la silice (température de réaction: 60°C, temps de réaction: 3h, méthanol/ huile: 29/1)

Tableau IV.5: Produits de la méthanolyse identifiés par CG-SM (catalyseur: S30, température de réaction: 100°C, temps de réaction:3h, méthanol/ huile: 29/1)

Tableau IV.6: Nombre de moles des EMAGs et rendement (%) en biodiesel en fonction du rapport molaire méthanol/huile (catalyseur: S30, température de réaction: 100°C, temps de réaction: 3h)

Tableau IV.7: Rendement en biodiesel après plusieurs cycles (catalyseur S30, température de réaction: 60°C, temps de réaction:3h, méthanol/huile: 29/1)

Figure IV.1: Chromatogramme de S30 après méthanolyse de l'huile de tournesol réalisée à 100°C (C16:0 palmitate de méthyle, C18:0 stéarate de méthyle, C18:1 oléate de méthyle, C18:2 linoléate de méthyle).

Figure IV.2: Chromatogramme obtenu après méthanolyse de l'huile de tournesol, réalisée après lixiviation de S30 dans le méthanol à 60°C et un temps de réaction de 3h

Figure IV.3: Mécanisme réactionnel de transestérification des triglycerides (R_2 : diglyceride, R_1 : acide gras)

CHAPITRE IV (partie B)

Tableau IV.8: Nombre de moles des EMAGs et des EEAGS et rendement (%) en biodiesel en fonction de la nature de l'alcool en phase homogène (température de réaction : 60°C, temps de réaction: 3h, alcool/huile: 29/1)

Tableau IV.9: Nombre de moles des EEAGs et rendement (%) en biodiesel en fonction du rapport molaire alcool/huile (catalyseur: S30, température de réaction: 70°C, temps de réaction: 3h)

Tableau IV.10: Nombre de moles des EEAGs et rendement (%) en biodiesel en fonction du temps de réaction (catalyseur: S30, température de réaction: 35°C, alcool/huile: 29/1)

Tableau IV.11: Nombre de moles des EEAGs et rendement (%) en biodiesel en fonction du temps de réaction. (catalyseur: S30, température de réaction: 70°C, alcool/huile: 29/1)

Tableau IV.12: Nombre de moles de EEAGs et rendement en biodiesel (%) en fonction la nature du catalyseur (température de réaction: 70°C, temps de réaction: 3h, alcool/huile: 29/1)

Tableau IV.13: Nombre de moles des EEAGs et rendement (%) en biodiesel en fonction de la nature de la composition du catalyseur et du rapport molaire éthanol/huile sur le rendement en biodiesel (température de réaction: 70°C, temps de réaction: 3h)

Figure IV.4: Rendement en biodiesel en fonction du temps à deux températures de réaction 35 et 70° C (catalyseur: S30, éthanol/huile: 29/1)

Figure IV.5: Nombre de mole d'EEAGs en fonction du temps à 35 et 70°C (catalyseur: S30, éthanol/huile: 29/1)

Le biodiesel, biocarburant ou carburant vert est un mélange d'esters d'alkyles, qui est produit à partir de la transestérification des huiles végétales, graisses animales ou des huiles de friture, en présence d'un alcool (méthanol, éthanol). Le biodiesel, en plus d'être non-toxique et biodégradable, présente des caractéristiques physico-chimiques similaires à celles du carburant diesel d'origine fossile. Une diminution des émissions de CO₂, réduisant ainsi la contribution à l'effet de serre, est observée avec le biodiesel.

La réaction de transestérification des huiles végétales (palme, coton, lin, arachide, colza, soja, tournesol...) est généralement réalisée, en phase homogène, avec le méthanol en

présence de base forte (KOH, NaOH...) comme catalyseur dans des conditions douces (60-70°C, pression atmosphérique). Bien que le rendement en biodiesel soit élevé (>90%), l'inconvénient majeur rencontré avec l'utilisation d'une base forte est la présence de la réaction de saponification qui inhibe celle de la transestérification. La séparation biodiesel, glycérol et eau de lavage devient alors difficile. Techniquement, la récupération du catalyseur (base) paraît impossible, ce qui conduit à des déchets toxiques et à un phénomène de corrosion.

L'utilisation d'un catalyseur acide présente certains avantages, comparée à celle d'un catalyseur basique. Ainsi, un catalyseur acide n'est pas affecté par la présence des acides libres dans l'huile et il est capable de réaliser simultanément l'estérification des acides libres et la transestérification des triglycérides de l'huile. Cependant, la réaction de transestérification nécessite une température plus élevée (>100°C) pour obtenir des rendements élevés. En plus, sous la forme liquide, le catalyseur acide conduit également à des phénomènes de pollution et de corrosion, d'où la nécessité d'utiliser des catalyseurs acides solides qui seront moins nocifs pour l'environnement. Par ailleurs, la séparation du biodiesel - glycérol est beaucoup plus facile, ainsi l'étape de lavage peut être supprimée et le catalyseur récupéré et réutilisé. Le phénomène de corrosion pourrait être ainsi évité et le procédé pourrait fonctionner en continu. L'utilisation de catalyseurs acides solides dans la production de biodiesel pourrait alors rendre le procédé économiquement viable et capable de rivaliser avec le procédé de production du carburant diesel à base de pétrole si les conditions opératoires peuvent être cernées pour obtenir un rendement en biodiesel assez conséquent.

Ainsi, dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'utilisation des polyoxométallates phosphotungstique et silicotungstique de type Keggin sous leur forme acide ($H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_4SiW_{12}O_{40}$), connus pour être des acides très forts de Brønsted comme catalyseur dans la transestérification de l'huile de tournesol en biodiesel en présence de méthanol (méthanolyse) ou d'éthanol (éthanololyse). Les polyoxométallates sont des solides non polluants et non corrosifs, qui présentent l'avantage de fonctionner aussi bien en milieu homogène qu'en milieu hétérogène. Une étude comparative sera réalisée avec les oxacides, H_2SO_4 (acide fort) et H_3BO_3 (acide faible) et la base KOH (base forte). L'effet de la silice SiO_2 utilisée comme support sur les performances catalytiques des hétéropolyacides, $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_4SiW_{12}O_{40}$ sera également examiné. Les hétéropolyacides, seront préparés et caractérisés par DRX, FTIR, TG et leur surface spécifique, la moyenne des diamètres des pores et le volume des pores seront déterminés par physisorption de N_2 .

La thèse sera composée de quatre chapitres :

- le chapitre I portera sur une étude bibliographique constituée de deux parties, l'une décrira la synthèse du biodiesel, ses propriétés, la nature des catalyseurs utilisés et celle des huiles végétales et l'autre partie sur la définition des polyoxométallates, leurs propriétés acido-basiques, redox et catalytiques ;
- le chapitre II sera consacré à la préparation des hétéropolyacides, $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_4SiW_{12}O_{40}$ à l'état massique et supportés sur la silice (partie A) et à la description du test catalytique et à l'analyse chromatographique des produits de la réaction de transestérification de l'huile de tournesol (partie B) ;
- le chapitre III décrira les caractérisations physico-chimiques des matériaux préparés ;
- le chapitre IV sera constitué de deux parties A et B. La partie A portera sur la méthanolyse de l'huile de tournesol en biodiesel en milieu homogène pour comparer l'efficacité catalytique de l'hétéropolyacide ($H_3PW_{12}O_{40}$) et des oxoacides (H_2SO_4 , H_3BO_3) et en milieu hétérogène en utilisant $H_3PW_{12}O_{40}$ supporté sur silice (10-50%) et les oxoacides supportés sur silice à 10%. La partie B sera consacrée à l'éthanololyse de l'huile de tournesol en biodiesel sur $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_4SiW_{12}O_{40}$ à l'état massique et à l'état supporté sur silice à 30%.

Le biodiesel, biocarburant ou carburant vert est un mélange d'esters d'alkyles d'acides gras (EAAGs), qui est produit à partir de la transestérification des huiles végétales, des graisses animales ou des huiles de friture, en présence d'un alcool. En raison de l'importance de l'utilisation du biodiesel comme carburant alternatif au pétro-diesel, plusieurs revues ont résumé les récentes recherches [1-7].

Le biodiesel, en plus d'être non-toxique et biodégradable, présente des caractéristiques physico-chimiques similaires à celles du carburant diesel d'origine fossile avec une diminution des émissions de CO₂, réduisant ainsi la contribution à l'effet de serre. Le tableau I.1 présente une comparaison entre ces propriétés.

Tableau I.1: Propriétés des carburants pétro-diesel et biodiesel [6]

Caractéristiques	Pétro-diesel (hydrocarbure: C10-C21)	Biodiesel (ester de méthyle des acides gras (C21- C22))
Masse volumique	0,85	0,88
(g/ml)	0,05	0,05
eau (% vol)	87	77
carbone (%pds)	13	12
hydrogène (%pds)	0	11
oxygène (%pds)	0,05	0,05
sulfure (%pds)	40-55	48-60
indice de cétane		

L'utilisation des huiles végétales offre certains avantages et certains inconvénients. Les principaux avantages sont la disponibilité des huiles végétales dans presque chaque partie du monde, les graines correspondantes peuvent être plantées et récoltées en continu toute l'année et la fixation du CO₂ pendant la photosynthèse conduisant à une réduction de l'effet de serre. Ainsi, le biodiesel se présente comme un carburant plus écologique. Par ailleurs, sa teneur élevée en oxygène (10-11%) améliore la combustion et les propriétés lubrifiantes.

Les principaux inconvénients sont la viscosité trop élevée et la volatilité des hydrocarbonées insaturées comparées à celles des carburants d'origine fossile et faible réactivité des chaînes hydrocarbonées insaturées d'une part et d'autre part la culture des

plantes, exige une grande superficie de terre et de grandes quantités d'engrais. Le développement du biodiesel pourrait conduire à une augmentation des prix de certains produits alimentaires.

Un compromis doit être trouvé.

I. Composition des huiles végétales

Les huiles végétales, ressources renouvelables, sont des composés stables, non dangereux, peu polluants sans risques majeurs d'inflammation avec un indice d'évaporation proche de zéro. Les différentes variétés d'huile végétale exploitées pour la production du biodiesel sont les huiles des graines de coton, lin, tournesol, noix de coco, soja, colza, riz, de palme et les huiles de friture.

Les huiles végétales sont composées de 98% de triglycérides et de petites quantités de mono et diglycérides. Les triglycérides (Fig. I.1) sont des esters d'acides gras. Ces derniers sont des acides carboxyliques aliphatiques à chaîne linéaire. La définition la plus large inclut toutes les longueurs de chaîne carbonée mais la plupart des acides gras d'origine naturelle ont une chaîne de 4 (C4) à 22 (C22) atomes de carbone. Il existe plus de mille acides gras mais seulement une vingtaine d'entre eux se retrouvent de façon significative dans les huiles et graisses commerciales. Les acides gras les plus courants sont les C16 et C18. Un acide gras est défini par le nombre de carbone et le nombre de doubles liaisons (exemple : C18:1 correspond à 18 atomes de carbone et à une seule double liaison C=C). Le tableau I.2 donne la composition en acides gras de certaines huiles végétales [4,5].

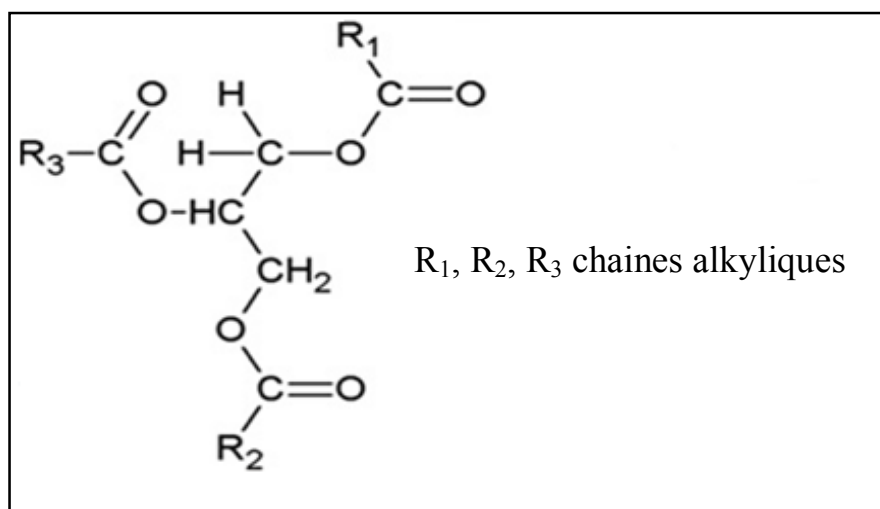


Figure I.1: Structure d'un triglycéride

Tableau I.2: Composition en acides gras de certaines huiles végétales [7]

Type d'huile	Composition en acides gras (%)									
Huile végétale	C14:0	C16:0	C18:0	C20:0	C22:0	C24:0	C18:1	C22:1	C18:2	C18:3
palme	42,8	0	4,5	-	-	-	40,5		10,1	0,2
Coton	0	28	1	0	0	0	13	0	58	0
Lin	0	5	2	0	0	0	20	0	18	55
Arachide	0	11	2	1	2	1	48	0	32	1
Colza	3,49	-	0,85	-	-	-	64,4	-	22,3	8,23
Soja	-	-	4	-	-	-	23	0	54	8
Tournesol	0	7	5	traces	traces	0	36	0	53	traces

I. Réaction de transestérification

Le processus de transestérification des huiles végétales ou graisses animales fut introduit en 1853. La réaction de transestérification (ou alcoolyse) est une réaction entre un ester et un alcool (Fig. I.2). Les produits de cette réaction sont un autre ester et un autre alcool. La réaction de transestérification entre les triglycérides contenus dans une huile végétale et l'alcool conduit au glycérol et à un mélange d'esters d'alkyles qui constitue le biodiesel.

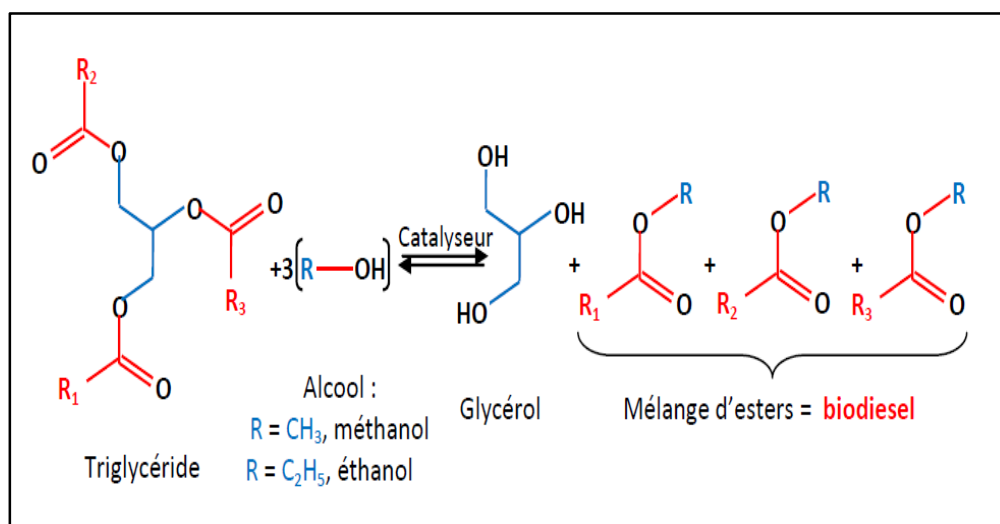


Figure I.2: Equilibre de transestérification des triglycérides

La transestérification de la triacétine qui est la molécule la plus simple des triglycérides, est généralement utilisée comme réaction modèle. Elle passe par trois étapes (Fig. I.3). Les diglycérides (DG) et monoglycérides (MG) sont les intermédiaires.

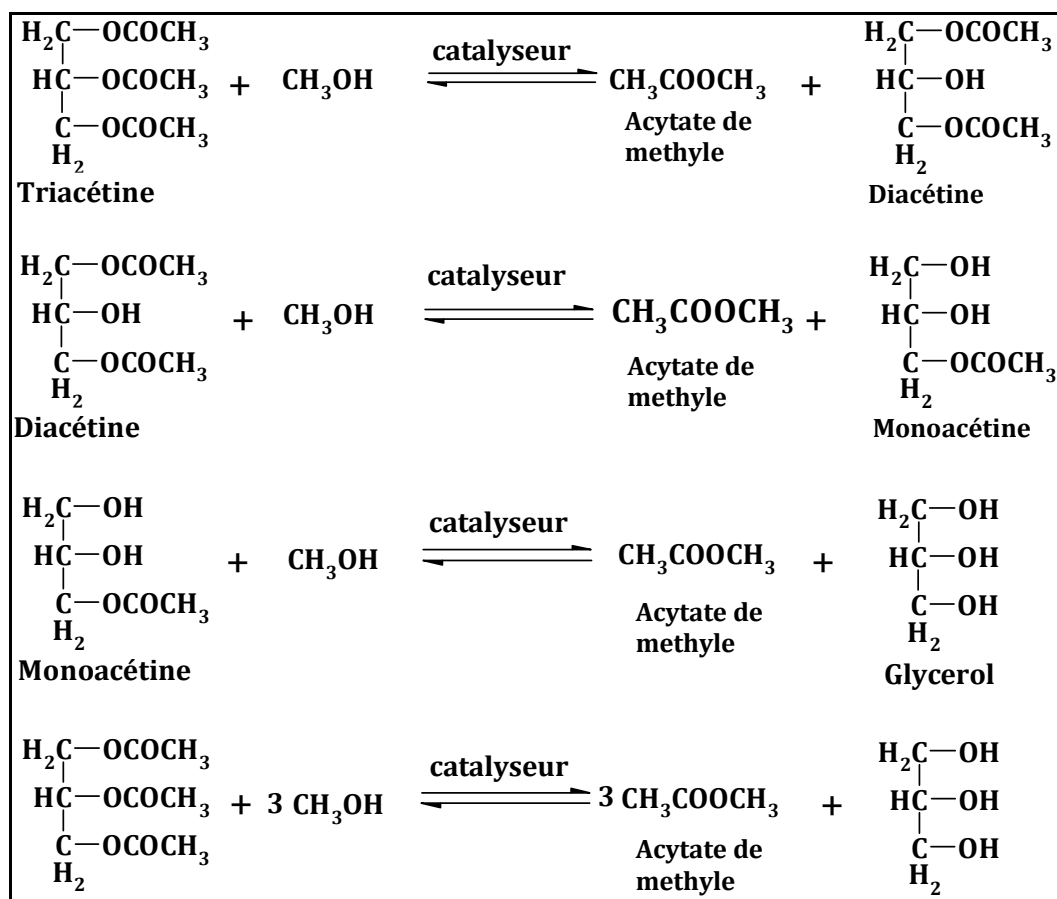


Figure I.3: Différentes étapes de la transestérification de la triacétine

La transestérification des acides gras est fortement influencée par le rapport molaire alcool/huile, température et temps de réaction, vitesse d'agitation, nature de l'alcool et celle de l'huile, la présence des acides libres et celle de l'eau dans l'huile.

II.1 Paramètres influençant la réaction de transestérification des huiles

II.1.1 Influence du rapport molaire alcool/huile

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

Cependant, comme l'équation de transestérification est un équilibre, un excès d'alcool est nécessaire pour déplacer l'équilibre dans le sens de la formation des esters. Freedman et coll. [8] et Schwab et coll. [9] ont montré qu'un rapport molaire alcool/huile de 6/1 est celui qui optimise le rendement en esters en présence d'un catalyseur basique. Ces auteurs soulignent également qu'un rapport molaire alcool/huile supérieur à 6/1 rend plus difficile la décantation du glycérol et la séparation des esters de celui-ci. Encinar et coll. [10] ont étudié la transestérification de l'huile de cynara (cardon sauvage) par l'éthanol en milieu basique, avec des rapports molaires alcool/huile variant de 3/1 à 15/1. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un rapport compris entre 9/1 et 12/1. Pour un rapport molaire de 15/1, la séparation de la glycérine devient difficile. Ils mentionnent que lorsque la glycérine reste dans le milieu réactionnel, elle contribue au déplacement de l'équilibre vers le sens de la formation des triglycérides. Par contre, en catalyse acide, un rapport alcool/huile élevé est recommandé pour augmenter le rendement de la réaction [8]. Zheng et coll. [11] ont trouvé qu'un rapport huile/méthanol de 1/248 favorise la transestérification des huiles de frites avec H_2SO_4 .

II.1.2 Influence de la température, pression et du temps de la réaction

La plupart des réactions de transestérification sont conduites au voisinage de la température d'ébullition de l'alcool utilisé. Les températures d'ébullition du méthanol et de l'éthanol étant respectivement de 65°C et 78°C, les réactions sont réalisées généralement à 60°C avec le méthanol et à 70-75°C avec l'éthanol.

La transestérification est généralement réalisée à pression atmosphérique. Cependant, certains procédés industriels, comme le procédé Henkel par exemple, peuvent se dérouler à 90 bars et 240°C [12]. Les procédés en milieu supercritique (très grand excès d'alcool) sont également conduits sous pression.

La cinétique de la réaction de transestérification d'une huile végétale est sensible à la température et au temps de réaction. Il a été rapporté que la transestérification de l'huile de soja avec le méthanol en milieu basique conduit à des rendements en esters méthyliques de 95 et 64% après 6 min de réaction à 60°C et 45°C respectivement [13]. Alors qu'après une heure de réaction, les rendements en esters méthyliques sont du même ordre de grandeur pour les deux températures.

II.1.3 Influence de la vitesse d'agitation

L'agitation est également un paramètre à prendre en considération dans la réaction de transestérification, en raison de l'hétérogénéité du milieu réactionnel (milieu biphasique). Ainsi, l'agitation devrait être suffisamment vigoureuse pour que la surface d'échange entre les deux phases soit la plus grande possible. Il a été montré que le rendement en esters augmente de 85 à 90% lorsque la vitesse d'agitation croît de 1000 à 1100 tr/min [8]. De plus, la vitesse de rotation de l'agitateur joue non seulement un rôle important dans la phase de démarrage [14] mais aussi tout au long de la réaction de transestérification [1]. Des tests réalisés avec trois vitesses d'agitation, 110 ; 220 et 330 tr/min et des durées de réaction, 1 ; 2 et 3 min ont montré que les rendements en esters atteignent le maximum avec la vitesse d'agitation la plus élevée pour un temps donné [15]. Avec une vitesse d'agitation de 180 tr/min, la réaction n'est pas totale même lorsque le temps de réaction est long [16]. Elle le devient pour des vitesses d'agitation supérieures à 360 tr/min.

II.1.4 Influence de la nature de l'alcool

Les alcools testés sont le méthanol, éthanol, propanol, butanol et l'alcool amylique. Il a été rapporté que le rendement en esters obtenu à partir de la transestérification de l'huile de soja diminue selon l'ordre suivant: éthanol > propanol > butanol > méthanol [17]. En dépit des propriétés plus attractives de l'éthanol, rendement en biodiesel élevé, indice de cétane et puissance de chauffage plus élevés, et en plus il peut provenir de l'agriculture (betterave, canne à sucre ...) [9], le méthanol reste l'alcool le plus utilisé en raison de son faible coût et de ses propriétés avantageuses telles que la polarité qui est la plus élevée et la chaîne carbonée, la plus courte (un seul carbone). La réaction de transestérification est appelée méthanololyse lorsque l'alcool est le méthanol.

II.1.5 Influence de l'eau et des acides libres

Des réactions secondaires peuvent avoir lieu si l'huile contient de l'eau et/ou des acides gras libres, et par suite la cinétique de transestérification est affectée. En effet la présence d'eau favorise l'hydrolyse des triglycérides et en présence de la soude ou la potasse une réaction de saponification a lieu. La présence d'acides gras libres dans le cas de la catalyse basique conduit également à la formation de savon, réaction parallèle entre le catalyseur basique et les acides gras libres (Fig. I.4). Le stockage de certaines huiles entraîne

l'hydrolyse de la plupart des triglycérides, c'est le cas par exemple de l'huile de riz où il ne reste plus que 76% en acides gras après 6 mois de stockage [18].

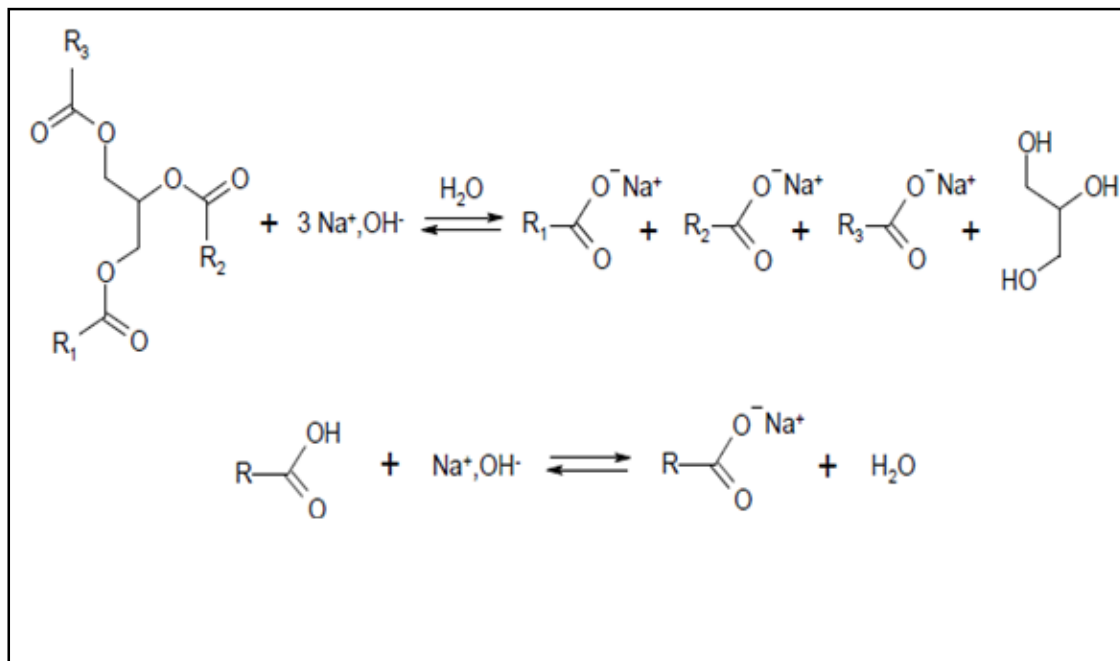


Figure I.4: Equilibre de saponification des triglycérides et de salification des acides gras libres en milieu basique

III. Réaction de transestérification des triglycérides

III.1 Réaction de transestérification des triglycérides catalysée par une base

La transestérification des huiles par un alcool, qui peut être réalisée en systèmes homogène ou hétérogène, nécessite une catalyse acide ou basique.

III.1.1 Catalyse basique homogène

En phase homogène, la transestérification des huiles végétales en biodiesel s'effectue avec un excès d'alcool, à pression atmosphérique et à 60°C (dans le cas du méthanol) et 70°C (dans le cas de l'éthanol). Les catalyseurs basiques utilisés sont des méthylates, hydroxydes et carbonates de Na ou de K (CH₃OM, MOH et M₂CO₃). Bien que les méthylates soient plus efficaces que les hydroxydes, ils sont moins utilisés en raison de leur coût plus élevé. Leur avantage est lié à l'absence de réaction: base + acides gras libres → sel + eau, qui est par

contre observée avec MOH. La présence de l'eau conduit à l'hydrolyse des triglycérides, réaction parallèle à celle de la transestérification.

Dans une étude comparative sur les performances catalytiques des bases KOH, NaOH, KOCH₃, et NaOCH₃, dans la méthanolyse de l'huile de tournesol, il a été montré que le meilleur rendement en biodiesel (98%) a été obtenu avec NaOCH₃ (1%) en utilisant un rapport molaire méthanol/huile de 6/1 à 60°C [19].

Le méthylate de sodium à 0,6% a montré également son efficacité avec un rendement en biodiesel de 97% dans la méthanolyse de la glycérine en utilisant un rapport molaire méthanol/glycérine de 6/1 à 55°C et un temps de réaction de 30min [20].

Il a été signalé, par certains auteurs, que KOH est plus performant que NaOH dans la transestérification des huiles, et en plus il y a une meilleure séparation du biodiesel avec le glycérol. Le biodiesel serait de meilleure qualité. Plus de 96% de rendement ont été obtenus en utilisant KOH à 1% dans la méthanolyse de l'huile de tournesol avec un rapport molaire alcool/huile de 6/1 à 65°C en 1h de temps [55] et dans la transestérification des huiles de friture avec un rapport molaire méthanol/huile de 6/1 à 25°C en 30min [21-23]. Alors que pour d'autres auteurs, NaOH est aussi efficace que KOH. Dans l'examen des conditions opératoires dans la transestérification de l'huile de riz en biodiesel, il a été montré que le rendement le plus élevé a été obtenu après 1h, à la température de réaction de 55°C, avec NaOH (0,75%) et un rapport molaire de méthanol/huile de 9/1 [24]. Dans celle de la méthanolyse de l'huile de tournesol, le rendement en biodiesel atteint 97% en utilisant une température de réaction de 60°C, 1% en NaOH et un rapport molaire d'alcool/huile de 6/1 en 2h de réaction [25]. A partir de la méthanolyse des huiles de palme et de noix de coco, des rendements en biodiesel de 80 et de 55% ont été obtenus respectivement en utilisant 1% de NaOH et 28% de méthanol à 60°C [26].

III.1.2 Catalyse basique hétérogène

En catalyse hétérogène, les oxydes métalliques testés dans la réaction de transestérification des huiles sont les oxydes de calcium, magnésium, strontium, oxydes mixtes et les hydrotalcites [27]. L'inconvénient majeur pour l'obtention de ces oxydes métalliques est le traitement thermique à hautes températures de leur précurseur (carbonates, silicates, hydrotalcites...), température nécessaire pour éliminer le CO₂. Parmi, les oxydes, CaO est le plus utilisé.

CaO (3% en masse) sous forme de nanoparticules a été testé dans la transestérification de l'huile de soja en utilisant un micro-onde et un rapport méthanol/huile de 7/1. Le rendement en biodiesel atteint 97% après 1h de réaction [28].

Dans le cas de la méthanolyse de l'huile de colza (canola) réalisée à 60°C avec un rapport méthanol/huile de 6/1, CaO (3% en masse) est introduit sous forme d'oxyde mixte Ca-Mg-O obtenu à partir de la dolomite ($\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$) calcinée à 850°C. Le rendement en biodiesel est de 92% après 3h de réaction [29].

K_2CO_3 supporté sur de l'alumine ou de la silice, après un prétraitement thermique à 600°C, a été testé dans la transestérification de l'huile de tournesol à 120°C avec un rapport méthanol/huile de 15/1. Le rendement le plus élevé en biodiesel (93%) a été obtenu après 20 min [30].

La méthanolyse de l'huile de soja réalisée à 60°C avec un rapport méthanol/huile de 7,5/1 en présence de silicates de sodium calcinés (3%), conduit à un rendement en biodiesel de 95% après 1h de réaction [31].

Un rendement en biodiesel de 30% est obtenu après 1h de réaction effectuée à 60-120°C avec un rapport méthanol/huile de 15/1 dans le cas de la méthanolyse de la glycérine sur des hydrotalcites de formule $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}, 4\text{H}_2\text{O}$ calciné à 500°C pendant 8h [32].

L'inconvénient majeur rencontré avec l'utilisation de base forte, comme catalyseur, est la présence de la réaction de saponification qui inhibe celle de la transestérification. Par ailleurs, la séparation biodiesel, glycérine et eau de lavage devient plus difficile. En catalyse homogène techniquement, la récupération du catalyseur (base) paraît impossible, ce qui conduit à des déchets toxiques et au phénomène de corrosion. En dépit de tous ces inconvénients, la transestérification des huiles végétales en milieu basique est la plus utilisée industriellement en raison du rendement élevé obtenu en biodiesel.

La figure I.5 montre un mécanisme réactionnel de la transesterification en milieu basique [33,34]. La première étape correspond à la formation de l'ion alcoolate (RO-Na^+) à partir de la réaction entre la base et l'alcool. Une attaque nucléophile de l'ion alcoolate sur un atome de carbone d'une des trois fonctions ester du triglycéride pour former un intermédiaire tétraédrique constitue la seconde étape. Cette dernière est suivie d'une élimination, une régénération de l'ion alcoolate et la formation d'une molécule de diglycéride et d'une molécule d'ester d'acide gras.

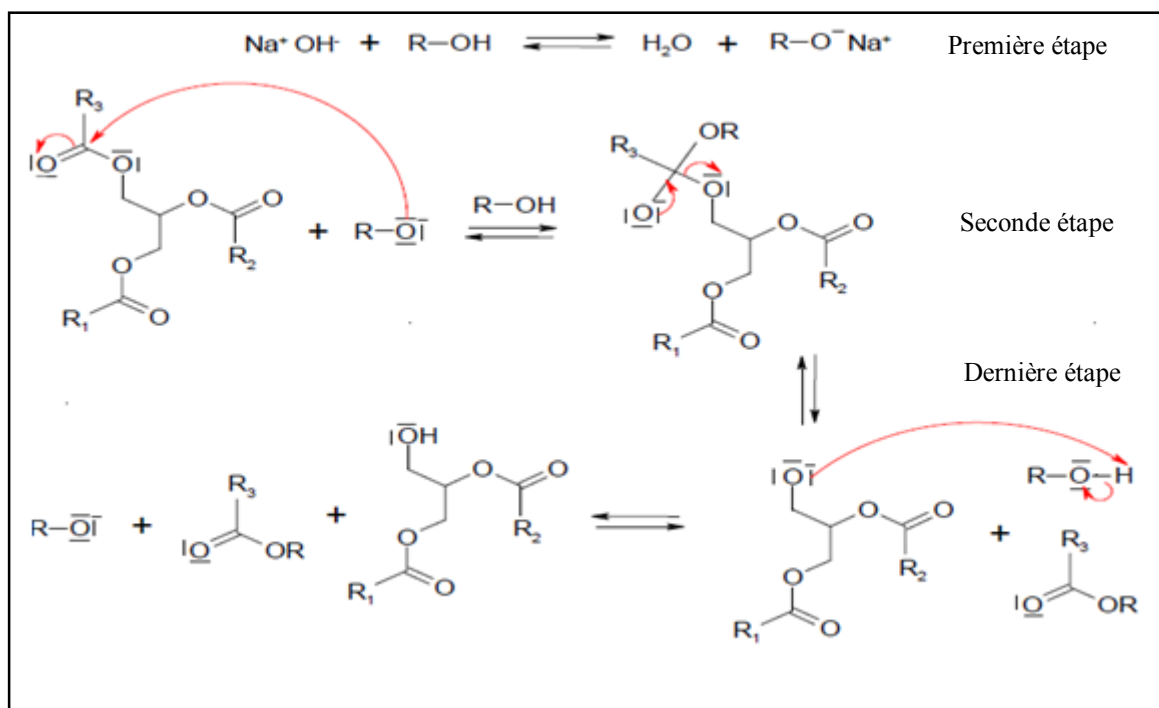


Figure I.5: Mécanisme réactionnel de la transesterification en milieu basique [34]

III.2 Réaction de transestérification des triglycérides catalysée par un acide

La réaction de transestérification catalysée par un acide est beaucoup plus lente que celle qui est catalysée par une base. Cependant, l'utilisation d'un catalyseur acide présente certains avantages tels que l'absence de la réaction de saponification qui inhibe la réaction de transestérification. En outre, les matériaux acides sont capables de catalyser simultanément les réactions de transestérification et d'estérification de l'huile en biodiesel même en présence d'une quantité élevée en acides gras libres, tandis que leur présence dans le cas de la catalyse basique conduit à la formation de savons, réaction parallèle (réaction entre le catalyseur basique et les acides gras libres) [1-7].

III.2.1 Catalyse acide homogène

Les catalyseurs acides testés dans la transestérification des huiles sont des acides minéraux (HCl , H_2SO_4) [35,36] et des hétéropolyacides de type Keggin ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) [37,38]. Ces derniers sont connus pour être des catalyseurs efficaces et

conduisent à des synthèses propres [39-41]. En raison de leur force d'acidité élevée, ils présentent généralement des activités catalytiques supérieures à celles des acides minéraux.

La transestérification de l'huile de palme en présence d'acide sulfurique a été examinée sous différentes conditions de réactions. 98% de rendement en biodiesel ont été obtenus après 5h de réaction à 95°C en utilisant H₂SO₄ 2M et un rapport molaire méthanol/huile de 20/1 [42]. Un rendement équivalent a été obtenu après 24h de réaction à 80°C avec 5% en H₂SO₄ et un rapport molaire méthanol/huile de 40/1 [43].

III.2.2 Catalyse acide hétérogène

Avec l'utilisation de l'huile de palme, le rendement en biodiesel atteint 90% en 10min à une température de réaction de 250°C, un rapport molaire méthanol/huile de 25/1 sur des catalyseurs de type SO₄/ZrO₂ (0,5 %) [44].

MnCeO_x (1%) utilisé comme catalyseur dans la méthanolyse de l'huile de tournesol conduit à un rendement en biodiesel de 86% en utilisant une température et un temps de réaction de 140°C et 5h respectivement et un rapport molaire alcool/huile de 12/1 [45].

La méthanolyse de l'huile de tournesol effectuée à 120°C avec un temps de réaction de 2,5h et un rapport molaire alcool/huile de 12/1, en présence de WO₃/Zr-MCM-41 (10%) utilisé comme catalyseur, conduit à un rendement en biodiesel de 80% [46].

La transestérification de l'huile de soja sur WO₃/ZrO₂, réalisée à 300°C pendant 8h avec un rapport molaire méthanol/huile de 40/1 conduit à un rendement en biodiesel de 94%. Le catalyseur reste stable après 100 h d'utilisation [47].

La transestérification de l'huile de colza catalysée par la zircone sulfatée (3%) a été réalisée avec un rapport molaire méthanol/huile de 20/1, une température de 170°C et une pression de 22 bars pendant 1h. Dans ces conditions, le maximum de rendement en biodiesel est de 86% [48].

Dans le cas des polyoxométallates de type Keggin, l'hétéropolyacide H₃PW₁₂O₄₀ et ses sels sont les plus testés. La méthanolyse des huiles végétales usagées, réalisée avec un sel de césium Cs_{2,5}PW₁₂O₄₀ (3%) a conduit à 92% de rendement en biodiesel dans des conditions optimales, 260°C, 20 MPa, un rapport molaire alcool/huile de 40/1 et un temps de réaction de 40 minutes [49].

Dans la transestérification de l'huile de colza avec l'éthanol catalysée par $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, il a été observé que le rendement en biodiesel obtenu en présence de l'acide est supérieur à celui obtenu avec le sel [50].

Dans l'estérification de l'acide palmitique avec le méthanol en présence du sel d'ammonium, $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, il a été observé que l'activité catalytique était meilleure lorsque les protons sont substitués par les ions ammonium [51].

Il a été montré pour la méthanolyse des huiles végétales de friture, examinée sur des sels de césium, $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, que le catalyseur, $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, présentait la plus forte activité dans la production du biodiesel [52].

Dans la série $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ($x = 0,8-4$) testée dans la transestérification des triglycérides en C4 et C8, il a été montré que les meilleures performances ont été obtenues avec une valeur de x comprise entre 2,8 et 3,49 [53].

La série de catalyseurs, $\text{Ag}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($x = 0,5-3$) a été trouvée être active dans la méthanolyse de l'huile de ricin. Cependant, l'activité catalytique diminue progressivement avec l'augmentation des atomes d'argent, suite à la formation d'une espèce colloïdale qui rend difficile la séparation des produits [38].

Le rendement en biodiesel le plus élevé (90%), dans l'estérification de l'acide palmitique, a été obtenu avec le système $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (25%)/ Nb_2O_5 , un temps et une température de réaction de 2h et 65°C respectivement, un rapport molaire alcool/huile de 13,7/1 [54].

Les catalyseurs acides solides sont susceptibles de remplacer le catalyseur acide liquide et les catalyseurs basiques (liquide et solide) et présentent certains avantages. Ils sont insolubles dans le milieu réactionnel. Ils ne sont pas affectés par la présence des acides libres dans l'huile et sont capables d'effectuer simultanément l'estérification des acides libres et la transestérification des triglycérides de l'huile. Par ailleurs, la séparation du biodiesel- glycérol est beaucoup plus facile, ainsi l'étape de lavage peut être supprimée (pas de réactions secondaires) et le catalyseur récupéré et régénéré. Le phénomène de corrosion pourrait être ainsi évité et le procédé pourrait fonctionner en continu.

En conclusion, l'utilisation de catalyseurs acides solides dans la production de biodiesel pourrait rendre le procédé économiquement viable et capable de rivaliser avec le procédé de production du carburant diesel à base de pétrole si les conditions opératoires peuvent être cernées pour obtenir un rendement en biodiesel assez conséquent. Néanmoins, un rapport molaire alcool/huile élevé (de 12/1 à 50/1), et des températures élevées (100-300°C)

sont recommandés pour produire du biodiesel à la différence de la catalyse basique où un rapport molaire alcool/huile de 6/1 est suffisant pour atteindre des rendements élevés.

La Figure I.6 présente un mécanisme réactionnel de transestérification en milieu acide [55]. La première étape correspond à la protonation de l'oxygène du groupement carbonyle d'une des trois fonctions ester du triglycéride. L'intermédiaire ainsi formé est soumis à une attaque nucléophile de l'alcool. Un phénomène de prototropie a ensuite lieu, améliorant le caractère nucléofuge du groupe $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOR}_2)-\text{CH}_2\text{OCOR}_1$. Le départ du diglycéride est accompagné de la formation de l'ester protoné dont la déprotonation permet de régénérer le catalyseur.

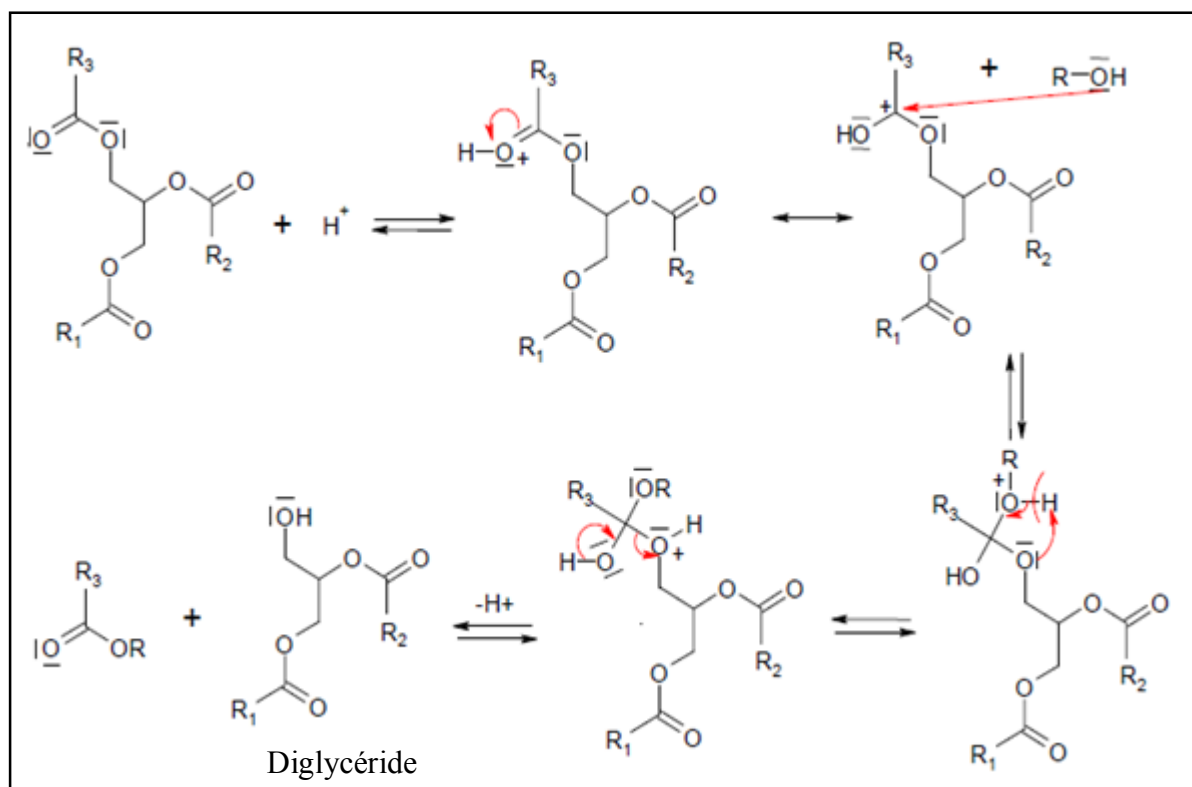


Figure I.6: Mécanisme réactionnel de la transesterification en milieu acide [55]

IV. Généralités sur les polyoxométallates

Plusieurs revues ont décrit les polyoxométallates (POMs) [56-58].

IV.1 Définition

Les polyoxométallates (POMs) constituent une famille très étendue de clusters moléculaires métal- oxygène dont les premiers sont connus depuis le début du XIX siècle. Ce sont des composés de masse molaire élevée (2 à 4 Kg par mole) constitués d'hétéropolyanion, $[X_xM_yO_z]^{n-}$ où M est le plus souvent le molybdène (VI) ou le tungstène W (VI), X appelé hétéroatome, le phosphore (V), arsenic (V) ou le silicium (IV) et de contre-ions (H_3O^+ , alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition et/ou groupements organiques) et de molécules d'eau d'hydratation.

L'hétéropolyanion, $[X_xM_yO_z]^{n-}$, est obtenu à partir de l'entité élémentaire $[MO_x]^{n-}$. Les isopolyanions, $[M_mO_y]^{q-}$, sont formés par polycondensation des $[MO_x]^{n-}$ à pH contrôlé. Si la condensation a lieu autour d'un atome X de nature différente, on obtient un hétéropolyanion (HPA) de formule $[X_xM_yO_z]^{n-}$.

Les hétéropolyanions, $[X_xM_yO_z]^{n-}$, qui ont été isolés jusqu'à présent, correspondent à des rapports y/x de 6, 9 ou 12 et leur structure porte le nom de celui qui l'a résolue (tableau I.3). On distingue ainsi la structure de Keggin (1934) correspondant à l'hétéropolyanion $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, la structure d'Anderson (1937) à $[XM_6O_{24}]^{n-}$ et la structure de Dawson (1954) à $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$. Les POMs de type Keggin sont les plus connus et les plus étudiés, en particulier dans le domaine de la catalyse.

Tableau I.3: Différents types d'hétéropolyanions

Type d'hétéropolyanion	Formule de l'hétéropolyanion	Groupelement métallique	Groupelement central
Keggin	$[XM_{12}O_{40}]^{n-}$	M_3O_{13}	XO_4
Dawson	$[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$	M_3O_{13}	XO_4
Anderson	$[XM_6O_{24}]^{n-}$	M_2O_{10}	XO_6
Waugh	$[XM_9O_{32}]^{n-}$	M_3O_{13}	XO_6
Silverton	$[XM_{12}O_{42}]^{n-}$	$M_{12}O_9$	XO_{12}

IV.2 Structure des polyoxométallates

Dans le polyoxométallate, l'arrangement tridimensionnel de l'hétéropolyanion, $[X_xM_yO_z]^{n-}$ et des contre-ions et éventuellement les molécules d'eau de cristallisation représentent la structure secondaire du polyoxométallate et celle de l'hétéropolyanion (HPA), la structure primaire. Cette dernière porte le nom de celui qui l'a établit alors que la structure primaire est indépendante de la composition de l'hétéropolyanion, la structure secondaire dépend de la nature du contre-ion et du degré d'hydratation. Dans le cadre de ce travail, on s'intéressera uniquement au polyoxométallate de type Keggin.

IV.2.1 Structure de l'hétéropolyanion de Keggin

L'hétéropolyanion, $XM_{12}O_{40}^{n-}$, est constitué d'un assemblage de 4 groupements trimétalliques (M_3O_{13}) autour d'un tétraèdre central XO_4 et chaque groupement résulte de l'association de trois octaèdres MO_6 par mise en commun d'arêtes. La résolution de la structure sur monocristaux de l'anion $XM_{12}O_{40}^{n-}$ a mis en évidence 4 types d'atomes d'oxygène différents (Figure I.7):

- 4 atomes d'oxygène, notés O_a , communs au tétraèdre XO_4 et aux trois octaèdres MO_6 d'un même groupement trimétallique.
- 12 atomes d'oxygène, notés O_b , communs à deux groupements trimétalliques.
- 12 atomes d'oxygène, notés O_c , communs à deux octaèdres d'un même groupement trimétallique.

- 12 atomes d'oxygène, notés O_d , liés à un seul atome de métal M.

Les atomes d'oxygène O_b et O_c sont appelés oxygène pontant et ceux correspondant à O_d oxygène terminaux.

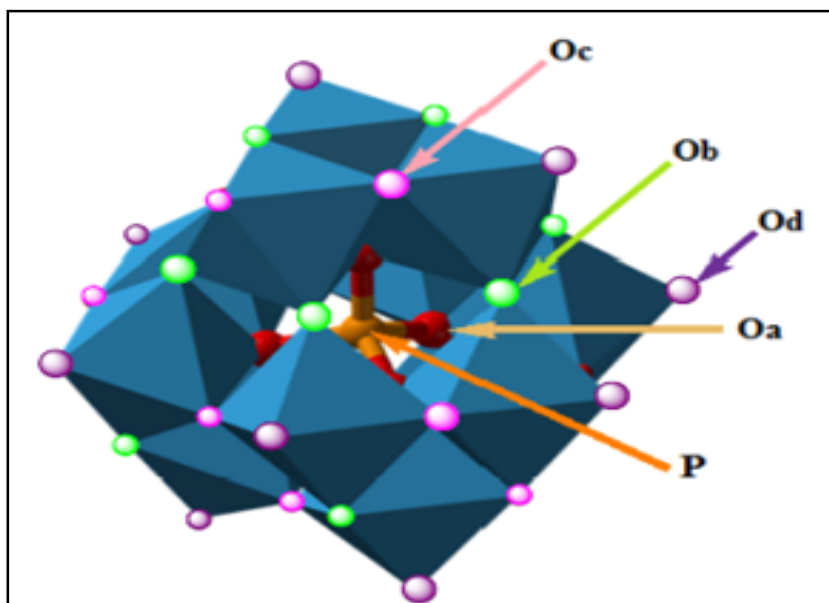


Figure I.7: Structure de l'hétéropolyanion de type Keggin (isomère α)

IV.2.2 Structure du polyoxométallate de type Keggin

La structure secondaire est celle du polyoxométallate, qui dépend aussi bien de la nature du contre-ion que du degré d'hydratation.

Lorsque les contre-ions sont des protons, le polyoxométallate est appelé hétéropolyacide et sa structure dépend du nombre de molécules d'eau d'hydratation. A basse température (4°C), les hétéropolyacides cristallisent dans un système cubique avec un nombre de molécules d'eau d'hydratation compris entre 29 et 31. A température ambiante, les hydrates s'effleurissent pour former un réseau triclinique stable à 13-15 molécules d'eau. La perte des molécules d'eau conduit à un hétéropolyacide anhydre et sa structure devient quadratique.

Lorsque les protons sont remplacés par des cations de petite taille (Na^+ , Li^+), la structure cristalline du polyoxométallate reste similaire à celle de l'hétéropolyacide. Avec un cation volumineux (Cs^+ , K^+ , NH_4^+ ...), le réseau cristallin est plus compact et la maille est souvent cubique.

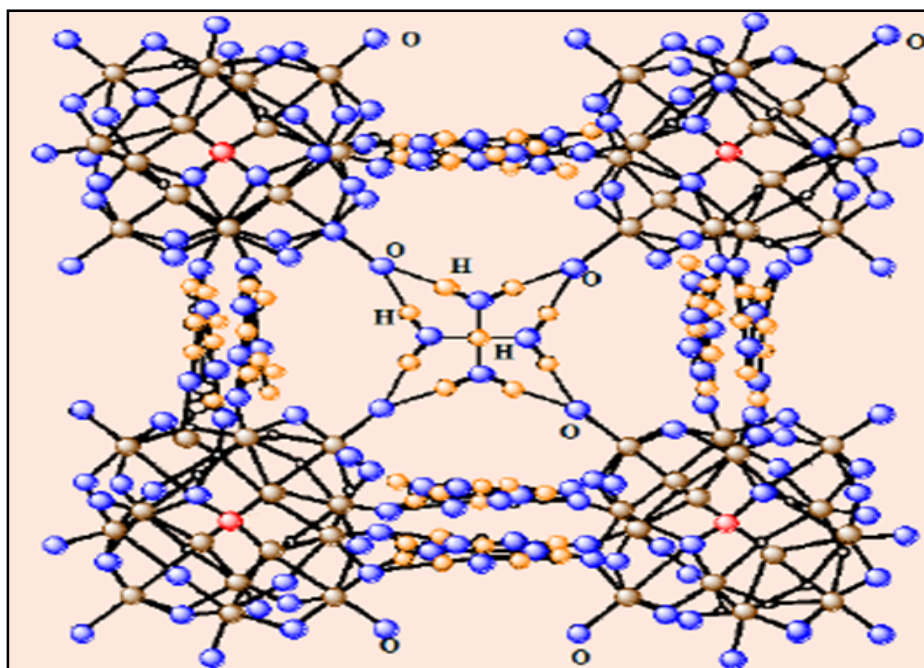
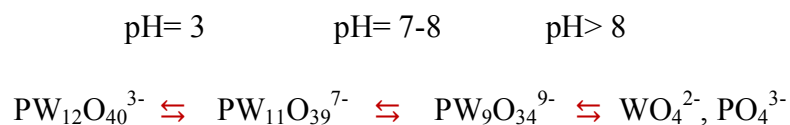


Figure I.8: Structure secondaire des hétéropolyacides de type Keggin

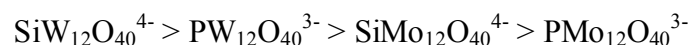
IV.3 Propriétés des polyoxométallates de type Keggin

IV.3.1 Stabilité des polyoxométallates en solution

En solution, la stabilité des hétéropolyanions dépend du pH, de la concentration des espèces et de la température. Ainsi, l'anion phosphotungstique $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ se décompose avec l'augmentation du pH selon les équations suivantes :



Les hétéropolyanions à base de molybdène, plus sensibles aux variations de pH que ceux à base de tungstène, se décomposeraient à partir de $\text{pH} > 1$. La stabilité relative en solution des hétéropolyanions de type Keggin les plus connus est la suivante :

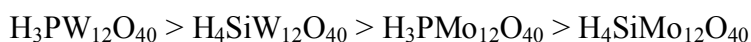


Les POMs avec des contre-ions de petit rayon (H^+ , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} ...) sont très solubles dans les milieux polaires contrairement à ceux possédant des rayons plus volumineux (K^+ , Cs^+ , NH_4^+ ...) qui sont généralement des sels insolubles en milieu aqueux.

IV.3.2 Propriétés acides des polyoxométallates

Les hétéropolyacides de type Keggin sont des acides de Brønsted plus forts que les acides minéraux (HCl , $HClO_4$, HNO_3 ...). Leur force d'acidité est liée à la dispersion des charges négatives à la surface de l'anion de Keggin et au niveau des liaisons $M-O_d$.

Les tungstates sont plus acides que les molybdates et la substitution d'un molybdène par un vanadium entraîne une diminution de l'acidité provoquée par l'augmentation de la charge négative de l'anion. La force d'acidité des hétéropolyacides varie comme suit:



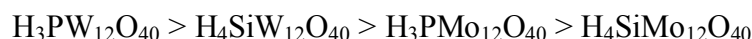
IV.3.3 Propriétés redox des polyoxométallates

Les polyoxométallates ont un pouvoir oxydant lié à l'état d'oxydation élevé de $Mo(VI)$ ou $W(VI)$. Le pouvoir oxydant des hétéropolyacides varie dans le sens inverse de celui de la force d'acidité, ainsi, les molybdates sont plus oxydants que les tungstates et la substitution d'un molybdène par un vanadium entraîne une augmentation du pouvoir oxydant.

A l'état liquide comme à l'état solide, les POMs se réduisent facilement pour donner des composés bleus appelés "hétéropoly-bleus", tout en conservant leur structure.

IV.3.4 Stabilité thermique des polyoxométallates

La stabilité thermique des POMs dépend de leur composition chimique. Les tungstates sont plus stables que les molybdates. Dans le cas des hétéropolyacides, la stabilité thermique varie comme suit:



Dans le cas des hétéropolysels, pour un hétéropolyanion donné ($XM_{12}O_{40}^{n-}$), la stabilité thermique des sels insolubles est plus élevée que celle des sels solubles.

IV.4 Propriétés catalytiques des polyoxométallates

Au cours de ces dernières décennies, la recherche a mis l'accent sur le développement de procédés catalytiques efficaces et respectueux de l'environnement. Les polyoxométallates avec leurs propriétés telles que le pouvoir oxydant, force d'acidité et solubilités dans différents solvants qui peuvent être modulées en fonction de la nature des éléments constitutifs, présentent des propriétés catalytiques particulières. Ils présentent l'avantage de pouvoir être utilisés en catalyse acide et en catalyse redox, aussi bien en phase homogène qu'en phase hétérogène. Par ailleurs, leur synthèse est facile et reproductible et en plus, ils ne sont ni toxiques ni corrosifs.

IV.4.1 Comportement catalytique des POMs dans les réactions acides

La réaction de décomposition des alcools en particulier, l'isopropanol est souvent citée pour examiner les propriétés acido-basiques et redox des polyoxométallates [59-62]. Ainsi les propriétés acides du catalyseur sont corrélées à la déshydratation de l'alcool en propène et/ou en éther diisopropylique et ses propriétés oxydo-réductrice et/ ou basique à la déshydrogénation de l'alcool en acétone [63-65]. Il a été également suggéré que la formation de l'acétone nécessiterait uniquement des sites redox si la réaction est conduite sous courant d'air ou d'oxygène moléculaire. Des travaux ont montré que les polyoxométallates à base de molybdène ou de tungstène sont très actifs dans la décomposition de l'isopropanol à basse température et que leurs propriétés acide et redox dépendaient de la composition et de la température de prétraitement du solide [59-62, 66]. Selon Misono, cette réaction a lieu au cœur du polyoxométallate, assimilé à une phase pseudo-liquide où les molécules d'alcool se substituent aux molécules d'eau d'hydratation après prétraitement thermique du solide [67].

IV.4.2 Comportement catalytique des POMs dans les réactions d'oxydation

Plusieurs auteurs ont décrit le comportement catalytique des POMs dans les réactions d'oxydation. Parmi eux, les POMs de type Keggin à base de P/Mo, de couleur jaune, sont connus pour être des catalyseurs très efficaces dans les réactions d'oxydation en phases homogène et hétérogène. Les POMs, substitués par des métaux de transition, peuvent présenter plusieurs sites actifs métalliques avec une multifonctionnalité telles que l'activation simultanée de l'oxydant (O_2 ou H_2O_2) et des substrats (alcane, alcène, alcool, cétones...), stabilisation des intermédiaires de réaction, et transfert d'électrons et d'atomes d'oxygène

conduisant ainsi à la formation de produits oxygénés tels que les époxydes, alcools, cétones et acides.

Les POMs se réduisent facilement pour former des espèces de valence mixte Mo(VI)/Mo(V), de couleur bleu, appelé « hétéropoly blues, » qui conservent la structure de l'hétéropolyanion. Ces espèces réduites peuvent à leur tour, facilement s'oxyder pour redonner le POM de départ (passage du bleu au jaune). Les POMs sont capables de subir plusieurs cycles réduction-oxydation sans se décomposer. Ainsi, leur stabilité et leur haute résistance aux conditions d'oxydation les rendent attractifs pour l'oxydation de composés organiques.

En phase gazeuse, le mécanisme admis est celui de Mars-Van-Krevelen qui se déroule en deux étapes :

- la première étape correspond à une réaction entre le substrat organique (réducteur) et le POM (oxydant) avec insertion d'un atome d'oxygène du réseau cristallin (catalyseur) dans la molécule organique et par conséquent, réduction du catalyseur ;



- la deuxième étape correspond à l'oxydation du POM réduit par action de l'oxygène moléculaire de la phase gazeuse.



Références

- [1] LC. Meher, D. Vidya Sagar, SN. Naik, *Ren Sust Ene Rev* 10 (2006) 248–268.
- [2] A. Banerjee, R. Chakraborty, *Res Con Rec* 53 (2009) 490–497.
- [3] Z. Helwani, MR. Othman, N. Aziz, J. Kim, WJN. Fernando, *Appl Catal A Gen* 363 (2009) 1–10.
- [4] AP. Singh Chouhan, AK. Sarma, *Ren Sust Ene Rev* 15 (2011) 4378–4399.
- [5] M. Ejaz, Shahid, Younis Jamal, *Ren and Sust Ene Rev* 15 (2011) 4732–4745.
- [6] ME. Borges, L. Díaz, *Ren Sust Ene Rev* 16 (2012) 2839–2849.
- [7] K. Abebe, Endalew, Yohannes Kiros, Rolando Zanzi, *Biomass and Bioe Rev* 35 (2011) 3787–3809.
- [8] B. Freedman, EH. Pryde, TL. Mounts, *JAOCs* 61(10) (1984) 1638–1643.
- [9] AW. Schwab, MO. Bagby, B. Freedman, *Fuel* 66(10) (1987) 1372–1378.
- [10] JM. Enciner, JF. Gonzalez, JJ. Rodriguez, A. Tajedor, *Ene Fuels* 16 (2002) 443–450.
- [11] Y. Zhang, MA. Dubé, DD. McLean, M. Kates, *Biore Tech* (90) 2003 229–240.
- [12] YH. e. Hwi, 5th ed, New York Wiley Interscience (1996) 5.
- [13] YC. Sharma, B. Singh, SN. Upadhyay, *Rev Fuel* 87(12) (2008) 2355–2373.
- [14] LD. Clements, MA. Hanna, *Biores Tech* 69(3) (1999) 289–293.
- [15] S. Kildiran, G. Yücel, SÖ. Türkay, *JAOCs* 73(2) (1996) 225–228.
- [16] G. Mendow, NS. Veizaga, BS. Sánchez, A. Querini, *Biore Tec* 118 (2012) 598–602.
- [17] CL. Peterson, JL. Cook, JC. Thompson, JS. Taberski, *Appl Eng Agric*, 18(1) (2002) 5–11.
- [18] S. Zullaikah, CC. Lai, SR. Vali, YH. Ju, *Biore Tech* 96 (2005) 1889–189.
- [19] U. Rashid, F. Anwar, *Ene Fuel* 22 (2008) 1306–1312.
- [20] Y. Li, X. Zhang, S. Li, *Ene Con Man* 51(2010) 2307–2311.
- [21] AA. Refaat, NK. Attia, HA. Sibak, ST. El Sheltawy, GI. ElDiwani, *Int Jour Environ Sci Tech* 5 (2008) 75–82.
- [22] AV. Tomasevic, SS. Siler-Marinkovic, *Fuel Process Tech* 81 (2003) 1–6.
- [23] JM. Encinar, JF. Gonzalez, RA. Reinares, *Ind Eng Chem Res* 44 (2005) 5491–5499.
- [24] S. Sinha, AK. Agarwal, S. Garg, *Ener Conver Manage* 49(5) (2008) 1248–1257.

- [25] U. Rashid, F. Anwar, BR. Moser, S. Ashraf, *Biom Bioe* 32 (2008) 1202–1205.
- [26] HJ. Berchmans, S. Hirata, *Biore Technol* 99 (2008) 1716–1721.
- [27] 16 (2012) 2839– 02849 revues.
- [28] B. Ming-Chien Hsiao, Chin-Chiuan Lin, Yung-Hung Chang, *Fuel* 90 (2011) 1963–1967.
- [29] Oguzhan Ilgen, *Fuel Proc Tech* 92 (2011) 452–455.
- [30] I. Lukic', J. Krstic', D. Jovanovic', D. Skala, *Biore Techno* 100 (2009) 4690–4696.
- [31] Feng Guo a, b, Ning-Ning Wei a, Zhi-Long Xiu a, Zhen Fang b is within the limits prescribed by the standard *Fuel* 93 (2012) 468–472.
- [32] Amornmart Chantrasaa, Nisarath Phlernjaia, G. James, Jr. Goodwin, *Chem Eng Jour* 168 (2011) 333–340.
- [33] YC. Sharma, B. Singh, SN. Upadhyay, *A rev Fuel* 87 (12) (2008) 2355-2373.
- [34] JM. Encinar, JF. González, A. Rodríguez-Reinares, *Fuel Proce Tec* 88 (5) (2007) 513-522.
- [35] D. Samios, F. Pedrotti, A. Nicolau, Reiznautt, DD. Martini, FMA. Dalcin, *Fuel Proc Tech* 90 (2009) 599–605.
- [36] A. Salvini, D. Giomi, G. Cipriani, Bartolozzi, R. Alfini, A. Brandi, *RSC Advances* 2 (2012) 4864–4868.
- [37] A. Zieba, L. Matachowski, J. Gurgul, E. Bielan'ska, A. Drelinkiewicz, *Jour Mol Catal A Chem* 316 (2010) 30-44.
- [38] L. Pesaresi, DR. Brown, AF. Lee, JM. Montero, H. Williams, K. Wilson, *Appl Catal A Gen* 360 (2009) 50-58.
- [39] M. Misono, *Catal Rev Sci Eng* 29 (1987) 269-321.
- [40] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv Catal* 41 (1996) 113-252.
- [41] IV. Kozhevnikov, *Chem Rev* 98 (1998) 171-198.
- [42] X. Miao, R. Li, H. Yao, *Ener Convers Manage* 50 (2009) 2680–2684.
- [43] E. Crabbe, CN. Hipolito, G. Kobayashi, K. Sonomoto, A. Ishizaki, *Process Biochem* 37 (2001) 65–71.
- [44] A. Petchmala, N. Laosiripojana, B. Jongsomjit, M. Goto, J. Panpranot, O. Mekasuwandumrong et al, *Fuel* 89 (2010) 2387–3239.

- [45] C. Cannilla, G. Bonura, E. Rombi, F. Arena, F. Frusteri, *App Cata A Gen* 382 (2010) 158–166.
- [46] A. Jiménez-López, I. Jiménez-Morales, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, *Jour of Mol Cata A Chemical*, 335 (2011) 205–209.
- [47] S. Furuta, H. Matsuhashi, K. Arata, *Cata Comm* 5 (2004) 721–723.
- [48] Dussadee Rattanaphra a,b, P. Adam, Harvey c, Anusith Thanapimmetha b,d, Penjit Srinophakun, *Fuel* 97 (2012) 467–475.
- [49] Hee-Yong Shin, Seung-Hwan An, Rizwan Sheikh, Yeung Ho Park, Seong-Youl Bae, *Fuel* 96 (2012) 572–578.
- [50] B. Hamad, RO. Lopes de Souza d, G. Sapaly a, MG. Carneiro Rocha b, PG. Pries de Oliveira c, WA. Gonzalez, E. Andrade Sales, N. Essayem, *Cata Comm* 10 (2008) 92–97.
- [51] BY. Giri, K. Narasimha Rao, BLA. Prabhavathi Devi, N. Lingaiah, I. Suryanarayana, RBN. Prasad, PS. Sai Prasad, *Cata Comm* 6 (2005) 788–792.
- [52] Hee-Yong Shin, Seung-Hwan An, Rizwan Sheikh, Yeung Ho Park, Seong-Youl Bae, *Fuel* 96 (2012) 572–578.
- [53] L. Pesaresi a,c, DR. Brown b, AF. Lee a, JM. Montero a, H. Williams b, K. Wilson a, *App Cata A Gen* 360 (2009) 50–58.
- [54] K. Srilatha, N. Lingaiah, BLA. Prabhavathi Devi, RBN. Prasad, S. Venkateswar, PS. Sai Prasad, *Appl Catal A Gen* 365 (2009) 28–33.
- [55] U. Schuchardt, R. Sercheli, RM. Vargas, a rev *Jour of the Brazilian Chem Soci* 9 (1998) 199–210.
- [56] M. Misono, *Catal Rev* 29 (1987) 269–667.
- [57] IV. Kozhevnikov, *Russ Chem Rev* 56 (1987) 811.
- [58] N. Mizuno, M. Misono, *Chem Rev* 98 (1998) 199.
- [59] JA. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, R. Gómez, *Jour Mol Catal* 145 (1999) 291–300.
- [60] KB. Shyamal, AB. Christopher, TT. Levi, *Appl Catal A* 250 (2003) 197–208.
- [61] SY. Liu, SM. Yang, *Appl Catal A Gen* 334 (2008) 92–99.
- [62] MI. Dominguez, M. Sanchez, MA. Centeno, M. Montes, JA. Odriozola, *Jour Mol Catal A chem* 277 (2007) 145–154.
- [63] Q. Sun, Y. Fu, J. Liu, A. Auroux, J. Shen, *Appl Catal A Gen* (334) 2008 26–34.
- [64] RM. Rioux, MA. Vannice, *Jour Catal* 233 (2005) 147–165.

- [65] S. Benadji, A. Saadi, S. Belkhiri, D. Mezaoui, C. Rabia, Ann Chim-Sci Mat 34(4) (2009) 241-248.
- [66] F. Chami, L. Dermeche, A. Saadi, C. Rabia, Appl Petrochem Res 3 (2013) 35–45.
- [67] M. Sadou, A. Bennada, C. Rabia, MM. Bettahar, M. Fournier, Jour Soc Alger Chim 10 (2) (2000) 177-185.

I. Préparation des hétéropolyacides 12-phosphotungstique, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et 12-silicotungstique, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$

La préparation des hétéropolyacides 12-phosphotungstique ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) et 12-silicotungstique ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) passe par la synthèse de leur sel neutre $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ respectivement.

I.1 Préparation du sel $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

Dissoudre 300 g de tungstate de sodium bihydraté, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dans 300 ml d'eau chaude à 80°C et ajouter goutte à goutte 15 ml d'acide orthophosphorique, H_3PO_4 à 85% (12 M). Le sel $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ précipite. Réduire le volume par chauffage doux jusqu'au 2/3 du volume initial. Laisser refroidir puis filtrer et sécher pendant 6 jours (~ 92 g), le dissoudre dans 500 ml d'HCl (0,1 M) et laisser cristalliser pendant 21 jours. Des cristaux blancs se déposent qu'on récupère par filtration. Le sel obtenu est hydraté ($\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, 13-14 H_2O).

I.2 Préparation de l'acide $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

Dissoudre 20 g du sel $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, 13-14 H_2O dans 60 ml de HCl (2 M) et mettre dans une ampoule à décanter. Ajouter de l'éther diisopropylique en excès (~ 40 ml), agiter énergétiquement, 3 phases se forment, récupérer la phase lourde qui est l'éthérate (la mettre dans un cristalliseur) et ajouter de l'eau (un volume d'eau équivalent à la moitié du volume de l'éthérate). Laisser sous agitation jusqu'à évaporation de l'éther et laisser cristalliser l'acide à froid (4°C). Après 22 jours, des cristaux incolores et transparents se forment correspondant à $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, 29-30 H_2O . Les cristaux de l'hétéropolyacide s'effleurissent à température ambiante et prennent un aspect blanc opaque qui conduit à un hydrate à ~ 13 molécules d'eau par unité de Keggin ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, 13 H_2O).

La même procédure est utilisée pour préparer l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. Les réactifs utilisés sont: tungstate de sodium ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), silicate de sodium ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

II. Préparation des acides supportés

Les acides H_2SO_4 , H_3BO_3 , $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ont été supportés sur de la silice, SiO_2 , de porosité 62 μm en utilisant la méthode d'imprégnation.

II.1 Imprégnation de l'acide sulfurique H_2SO_4

250 μl de H_2SO_4 (1M) sont ajoutés goutte à goutte à 20 ml d'éther éthylique (utiliser un bécher). La solution ainsi obtenue est versée dans un ballon contenant 5 g de silice. Le mélange est mis sous agitation à une vitesse de 300 tr/min. La suspension (le gel de silice imprégné de H_2SO_4) est séchée à l'air libre pendant 48h. La quantité de H_2SO_4 supportée sur SiO_2 représente 10%.

II.2 Imprégnation de l'acide borique H_3BO_3

Dans un ballon, 3g d' H_3BO_3 sont mis dans 60 ml d'eau distillée et la solution est chauffée dans un bain marie entre 60-80°C pour dissoudre totalement l'acide. Ensuite 27g de silice sont ajoutés en petite portion. Le mélange, chauffé à reflux à 110 °C pendant 05 h et mis à sécher dans un rota-vapeur puis dans une étuve sous vide à 50°C pendant 07 h pour éliminer toute trace d'eau. La quantité de H_3BO_3 supportée représente 10%.

II.3 Imprégnation des acides 12-phosphotungstique $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et 12-silicotungstique $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$

Dans un ballon bi-col de 100 ml, une masse de HPW est dissoute dans 30 ml d'eau distillée. La solution est ensuite chauffée dans un bain d'huile entre 60 et 80°C, à cette solution une masse de silice (m_{SiO_2}) est ajoutée par petite portion. la suspension est chauffée à reflux à 110 °C pendant 5 h, ensuite séché au rota-vapeur puis séché à 50°C dans une étuve sous vide pendant 6 à 7 h pour éliminer toute trace d'eau. Les différentes valeurs de la masse de HPW (m_{HPW}) et de la masse de SiO_2 (m_{SiO_2}) sont rapportées dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Différentes masses de HPW et de SiO₂ utilisées

Matériaux catalytiques	Masse utilisée (g)	
	m _{HPW}	m _{SiO₂}
HPW	0,25	0
HPW/SiO ₂ (10%) S10	1	9
HPW/SiO ₂ (20%) S20	2	8
HPW/SiO ₂ (30%) S30	3	7
HPW/SiO ₂ (40%) S40	4	6
HPW/SiO ₂ (50%) S50	5	5

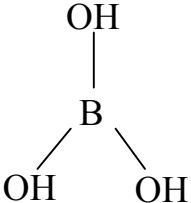
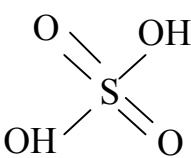
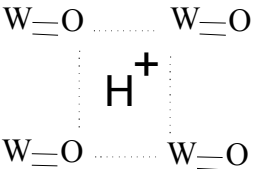
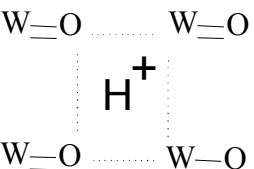
La même procédure est suivie pour la préparation de H₄SiW₁₂O₄₀ supporté à 30% (HSiW/SiO₂ noté S'30).

Un tableau récapitulatif de l'ensemble des conditions opératoires suivies pour la préparation des matériaux catalytiques supportés.

Tableau II.2: Différentes conditions de préparation des matériaux supportés

Conditions opératoires	H ₃ BO ₃	H ₂ SO ₄	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀
m _{SiO₂} (g)	27	05	(1-5)
m _{acide} (g)	3	250 µl (1M)	(9-5)
Solvant	H ₂ O (60ml)	Ether éthylique (20ml)	H ₂ O (30ml)
Température (chauffage à reflux)	100	/	100
Agitation (tr/min)	350	350	350
Temps séchage par rota-vapeur (h)	05	/	05

Tableau II.3: Propriétés physico-chimiques de H_3BO_3 , H_2SO_2 , HPW et HSiW

Catalyseur	H_3BO_3	H_2SO_2	HPW	HSiW
Structure chimique				
Masse molaire (g/mol)	61,83	98,00	3114,054	3116,054
pKa	9,24 dans l'eau	-3 et 1,9 dans l'eau	pKa ₁ =1,6 pKa ₂ =3,0 pKa ₃ =4,0 dans l'acétone	pKa ₁ =2 pKa ₂ =3,6 pKa ₃ =5,3 dans l'acétone

III. Techniques de caractérisation

III.1 Analyse par adsorption-désorption d'azote

Les surfaces spécifiques BET, la moyenne des diamètres des pores et le volume des pores ont été déterminées par adsorption-désorption d'azote en utilisant un appareil de type Micromeritics ASAP 2010. Avant d'effectuer les mesures d'adsorption d'azote, l'échantillon subit un prétraitement afin de libérer les pores d'impuretés et d'eau adsorbée. Pour se faire, un dégazage sous vide de 5,33–6,67 Pa, à 300 °C pendant 08 est effectué.

III.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Le principe de la spectroscopie infrarouge FT-IR consiste à irradier un échantillon par un rayonnement infrarouge dont l'énergie associée est de quelques kilojoules par mole. Cette dernière est suffisante pour provoquer des transitions entre niveaux énergétiques rotationnels et vibrationnels des molécules. Les vibrations moléculaires, stretching (élongation) et bending (déformation) absorbent une énergie variable selon la nature des atomes et la force des

liaisons mises en jeu. De ce fait, toutes les bandes d'absorption seront des empreintes caractéristiques de fonctions chimiques. Cette spectroscopie permet donc d'analyser les fonctions chimiques présentes au sein d'un échantillon.

Les spectres FT-IR des échantillons ont été enregistrés dans la gamme de 1500-500 cm^{-1} à température ambiante sur des pastilles de KBr en utilisant un spectromètre FT-IR de type Equinox 55 (Bruker).

III.3 Diffraction des rayons X

Cette technique fournit des informations sur les différentes phases (cristalline et amorphe) présentes dans les échantillons et permet également d'avoir une idée sur leur degré de cristallinité.

L'analyse des échantillons par diffraction des rayons X a été réalisée sur un diffractomètre type Panalytical X'pert Pro, le rayonnement incident a une longueur d'onde de 1,5418 Å qui correspond à la raie $K\alpha$ du cuivre. La zone de balayage est de 0,5–70° qui couvre un angle 2θ .

III.4 Thermogravimétrie (TG)

Le principe de l'analyse thermogravimétrique est de déterminer la perte de masse d'un échantillon au cours d'un traitement thermique. La variation de masse permet de calculer la perte en eau de l'échantillon. De plus, elle met en évidence:

- l'existence d'hydrates intermédiaires;
- le domaine de stabilité de l'anhydre;
- le départ des molécules d'eau de constitution.

Les thermogrammes des échantillons HPA, HPA/SiO₂ et SiO₂ seul mis dans des creusets en alumine, (environ 2 à 50 mg) ont été réalisés avec un appareil de type TGA 2050, 626 Polarecord Metrohm avec des vitesses de montée en température de 5°C/min de l'ambiante jusqu'à 600°C sous oxygène.

I. Test catalytique

La réaction de méthanolyse des acides gras de l'huile de tournesol a été effectuée à 60 °C, sous pression atmosphérique dans des conditions de reflux sous agitation constante (300 tr/min) et un rapport molaire méthanol/huile de 29/1 pour favoriser le déplacement de l'équilibre dans le sens de la formation du biodiesel [5].

3 ml d'huile de tournesol (2,61g) et 3,50 ml de méthanol sont introduits dans un ballon à bi-col muni d'un réfrigérant et placé dans un bain thermostaté à 60°C, une fois la température atteinte, une masse m de catalyseur est ajoutée. Après 3h de réaction, on verse 10 ml d'eau distillée à travers le réfrigérant. Dans une ampoule à décanter, on récupère le mélange constitué des produits de la réaction de transestérification, ester de méthyle des acides gras (EMAGs) et glycérol, des réactifs qui n'ont pas réagi et des traces de catalyseur. On ajoute à ce mélange 20ml de chloroforme. Après décantation, la phase chloroformique, plus dense, est récupérée. La phase aqueuse, moins dense (phase supérieure) est lavée 02 fois avec 10ml de chloroforme à chaque fois pour extraire la totalité des esters. La phase chloroformique, est ensuite, lavée 2 fois avec 10 ml d'eau distillée pour éliminer toute trace de catalyseur et d'eau. La dernière étape consiste à ajouter au distillat une quantité de sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4) comme desséchant pour absorber toute trace d'eau et faire ensuite évaporer le chloroforme en utilisant le rota-vapeur chauffé à 50°C. Le produit ainsi obtenu est composé uniquement des EMAGs qui constituent le biodiesel.

La méthanolyse de l'huile de tournesol en présence de KOH a été effectuée dans les mêmes conditions.

Le tableau II.4 présente les différentes masses de catalyseurs utilisées.

Tableau II.4: Différentes masses de catalyseur utilisées

Matériaux catalytiques	Oxoacides	Masse utilisée (g)	Hétéropolyacides	Masse utilisée (g)
Systèmes massiques	H ₃ BO ₃	0,250	HPW	0,25
	H ₂ SO ₄	0,250 (0,4575ml)		
Systèmes supportés			HPW/SiO ₂ (10%) S10	2,500
	H ₃ BO ₃ /SiO ₂ (10%)	2,500	HPW/SiO ₂ (20%) S20	1,250
	H ₂ SO ₄ /SiO ₂ (10%)	0,546	HPW/SiO ₂ (30%) S30	0,830
		(0,300 ml)	HPW/SiO ₂ (40%) S40	0,625
			HPW/SiO ₂ (50%) S50	0,500

Le tableau II.5 résume les différents volumes du méthanol ou d'éthanol utilisés dans l'étude de l'influence des rapports molaires alcool/huile sur le rendement en biodiesel. Un mélange constitué de 1 ml (0,87g) d'huile de tournesol et de volume v (ml) de méthanol est introduit dans un ballon tris-col plongé dans un bain thermostaté à 60°C, une fois la température atteinte, 0,278g de S30 est ajouté. Les produits de la réaction de transestérification sont récupérés après 3h de réaction. Le même essai est réalisé avec l'éthanol.

Tableau II.5: Volumes de méthanol et d'éthanol correspondant aux différents rapports molaires

Alcool/huile	14,5/1	29/1	43,5/1	58/1
V _{MeOH} (ml)	0,58	1,16	1,74	2,32
V _{EtOH} (ml)	0,83	1,66	2,50	3,33

II. Analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Les produits de la réaction de transestérification (EMAGs) ont été identifiés et quantifiés par chromatographie en phase gazeuse (CPG). 40 µl de la solution obtenue

(contenant des EMAGs) sont mises dans 1 ml d'hexane, le mélange est vigoureusement agité puis filtré, pour éliminer toute trace de catalyseur. 1 μ l de la solution (filtrat) est injecté dans l'appareil de CPG. Il est à signaler que 1 μ l de la solution étalon a été injectée au préalable.

L'analyse a été faite sur un appareil de type Parkin Elmer instrument Autosystem XL sous les conditions suivantes:

- colonne: colonne capillaire d'une longueur de 30 m et un diamètre de 0,25mm;
- Phase stationnaire: polyéthylène glycol (carbowax), avec une épaisseur de film de 0,25 μ m;
- phase mobile (Gaz vecteur): azote N₂ avec un débit de 1ml/mn;
- détecteur: détecteur à ionisation de flamme (FID) porté à la température de 260°C;
- injecteur: injecteur de type split dont la température est de 250°C;
- méthode avec programmation de température: une montée de température de 10°C/mn à partir de 120 jusqu'à 180°C, et une autre montée de 7°C/mn de 180 à 260° C. La température est ensuite maintenue à 260° C.

La figure II.1 présente un chromatogramme de la solution étalon constituée de différents esters de méthyle d'acides gras. La composition, concentration massique Cm (mg/ μ l) et les temps de rétention t (mn) sont donnés dans le tableau II.6.

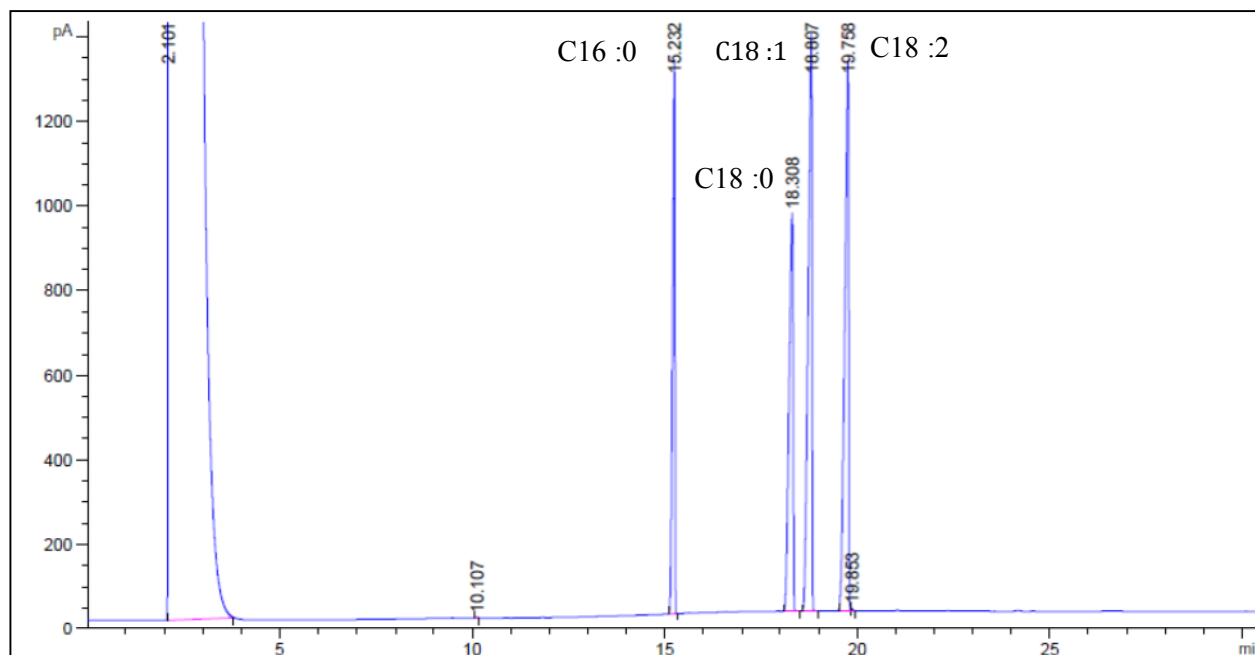


Figure II.1: Chromatogramme des étalons d'esters de méthyle d'acides gras (EMAGs)

Tableau II.6: Temps (min) de rétention et surface (PA*S) des différents EMAGs de la solution étalon

étalons	C16 :0	C18 :0	C18 :1	C18 :2
temps de rétention (min)	15 ,23	18,30	18,80	19,75
surface (PA*S)	5241,26074	6689,0014	9151,1787	9165,8427
masse d'étalon (mg) dans 1ml d'hexane	5,4	5 ,6	6,0	5,8
concentrations d'étalon dans les 400µl (µg/µl)	1,35	1,4	1,5	1,45
pourcentage (%) des étalons	17,32	22,11	30,25	30,30
quantités (µg/µl) réelles injectées	0 ,935	1,238	1,815	1,757
masse molaires (g/mol)	270,46	298,52	296,50	294,47
Nbr de moles*10 ⁹ (mol) ou (nmols)	3,45	4,15	6,12	5,96
coefficients de réponse (cf)*10 ¹³	6,58	6,20	6,68	6,50

III. Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (CG-SM)

Dilués dans de l'héxane, les produits de la méthanolyse ont été identifiée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (CG-SM) en utilisant un appareil de type GC 6890 plus, MSD 5973, Hewlett Packard-5MS sous les conditions suivantes: une colonne HP (INNOWAX) (30m × 0,25mm×0,25 µm), une température de four: programmée initialement à 90 °C pendant 5min puis une montée jusqu'à 280°C avec une vitesse de 4°C/min, la température de 280°C est maintenue pendant 5min. Le volume, la température et le mode d'injection sont respectivement de 0,2µl, 250°C et mode Split (20:1) avec un débit de 0,5ml/min pour l'hélium (He) comme phase mobile. L'ionisation est de type Impacte électronique avec une intensité du filament de 70éV, l'analyseur de masse est de type Quadripôle avec une température de 150°C. La température d'ionisation et d'interface est respectivement de 230 et 280°C.

L'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}$ à l'état massif et à l'état supporté sur silice (10-50%) a été caractérisé par DRX, FTIR, TG et la surface spécifique, la moyenne des diamètres des pores et le volume des pores ont été déterminés par physisorption de N_2 .

I. Caractérisation texturale

Le tableau III.1 montre les surfaces spécifiques BET, la moyenne des diamètres des pores et le volume des pores de la silice, de l'hétéropolyacide et les systèmes supportés (S10-S50). Il est connu que la surface spécifique de l'hétéropolyacide de type Keggin est inférieure à $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [68,69]. Après imprégnation de HPW, la surface spécifique BET et le volume des pores de la silice diminuent graduellement de 159 à 146- 93 m^2g^{-1} et de 0,70 à 0,31 cm^3g^{-1} , respectivement, avec l'augmentation de la masse de HPW de 10 à 50 %. La diminution de ces deux paramètres dans le cas des hétéropolyacides de type Keggin supportés a déjà été rapportée [53,70,71]. Il a également été souligné que la diminution de la surface BET du support peut être attribuée à la formation de couches multiples d'espèces actives HPW à la surface du support, résultant du blocage/stabilisation des sites actifs sur la monocouche [70]. Cette décroissance peut également être expliquée par la réaction entre le groupement OH des silanols à la surface de la silice avec un proton de l'hétéropolyacide pour former SiOH_2^+ , qui conduirait par conséquent, à la formation de $(=\text{SiOH}_2)^+(\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^-$, espèces de surface qui sont plus stables que la forme acide libre [68,71,72]. A l'opposé, le diamètre des pores du support SiO_2 varie peu après l'imprégnation de l'hétéropolyacide (de 113,0 à 114,7- 120,2 Å). Ces résultats indiquent que les molécules HPW ayant un diamètre de pores de 84,3 nm peuvent également pénétrer à l'intérieur des pores de la silice. Toutes ces observations suggèrent que les espèces hétéropolyanioniques sont en forte interaction avec la silice, par conséquent, la lixiviation de l'hétéropolyacide peut être fortement réduite dans le milieu réactionnel.

Tableau III.1: Caractéristiques physiques des matériaux

Matériaux	SiO ₂	HPW	S10	S20	S30	S40	S50
surface spécifique BET (m ² g ⁻¹)	159	7	146	138	121	109	93
Diamètre moyen des pores (Å)	113,0	84,3	120,2	119,7	118,6	117,2	114,7
Volume des pores (cm ³ g ⁻¹)	0,70	0,02	0,63	0,56	0,45	0,38	0,31

Surface spécifique BET mesurée après prétraitement à 300°C, Diamètre poreux moyen déterminé par la méthode B.J.H (volume poreux dV/dD, modèle des pores cylindriques), volume poreux déterminé à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote pour $P/P_0 = 0,98-0,99$.

II. Caractérisation des matériaux par spectroscopie Infra-rouge

Les spectres FT-IR de HPW, HSiW, silice, et HPW supporté sur silice (S10-S50) et de HSiW supporté sur silice (S'30) sont illustrés sur les figures III.1 et III.2.

La structure de Keggin des hétéropolyacides, HPW et HSiW est identifiée par la présence de bandes de vibration IR dans la faible région de longueur d'onde (1100–500 cm⁻¹). Selon Rocchiccioli-Deltcheff et coll. [73], les bandes situées à 1081, 963, 899, 809 et 487cm⁻¹ correspondent aux vibrations $\nu_{as}(X-O_a)$, $\nu_{as}(Mo-O_d)$, $\nu_{as}(Mo-O_b-Mo)$, $\nu_{as}(Mo-O_c-Mo)$ et $\delta(X-O)$, respectivement. Dans l'unité de Keggin, O_a est commun au tétraèdre central PO₄ et à un groupement trimétallique Mo₃O₁₃, O_b assure la jonction entre deux groupements trimétalliques, O_c lie deux octaèdres MoO₆ à l'intérieur d'un même groupement trimétallique et O_d, appelé oxygène terminal est lié au métal par une double liaison (M=O_d). Le spectre IR de H₄SiW₁₂O₄₀ (HSiW) est similaire à celui de HPW. Le tableau III.2 résume les fréquences des bandes de vibration observées pour les deux hétéropolyacides HPW et HSiW.

Le spectre IR de la silice exhibe une bande de vibration très intense entre 1200 et 1000 cm⁻¹ attribuée à $\nu_{as}(Si-O-Si)$ et une petite bande à 800 cm⁻¹ qui peut être affectée à $\nu_s(Si-O-Si)$ dans les groupements SiO₄ [68,74].

Les spectres FT-IR des systèmes supportés montrent que la bande de vibration correspondant à $\nu_{as}(X-O_a)$ avec X: P ou Si, a été totalement masquée par la large bande de la

silice. D'autres bandes de vibration du métal-oxygène ont été observées, ce qui indique que la structure de Keggin a été préservée lors de la préparation du matériau supporté sur silice.

Tableau III.2: Fréquences (cm^{-1}) des bandes de vibration de HPW et HSiW

Bandes de vibrations	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_{\text{d}})$	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_{\text{c}}-\text{W})$	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_{\text{b}}-\text{W})$	$\nu_{\text{as}}(\text{X}-\text{O}_{\text{a}})$	$\delta_{\text{as}}(\text{X}-\text{O}_{\text{a}})$
HPW	987	899	809	1081	527
HSiW	974	897	752	1074	525

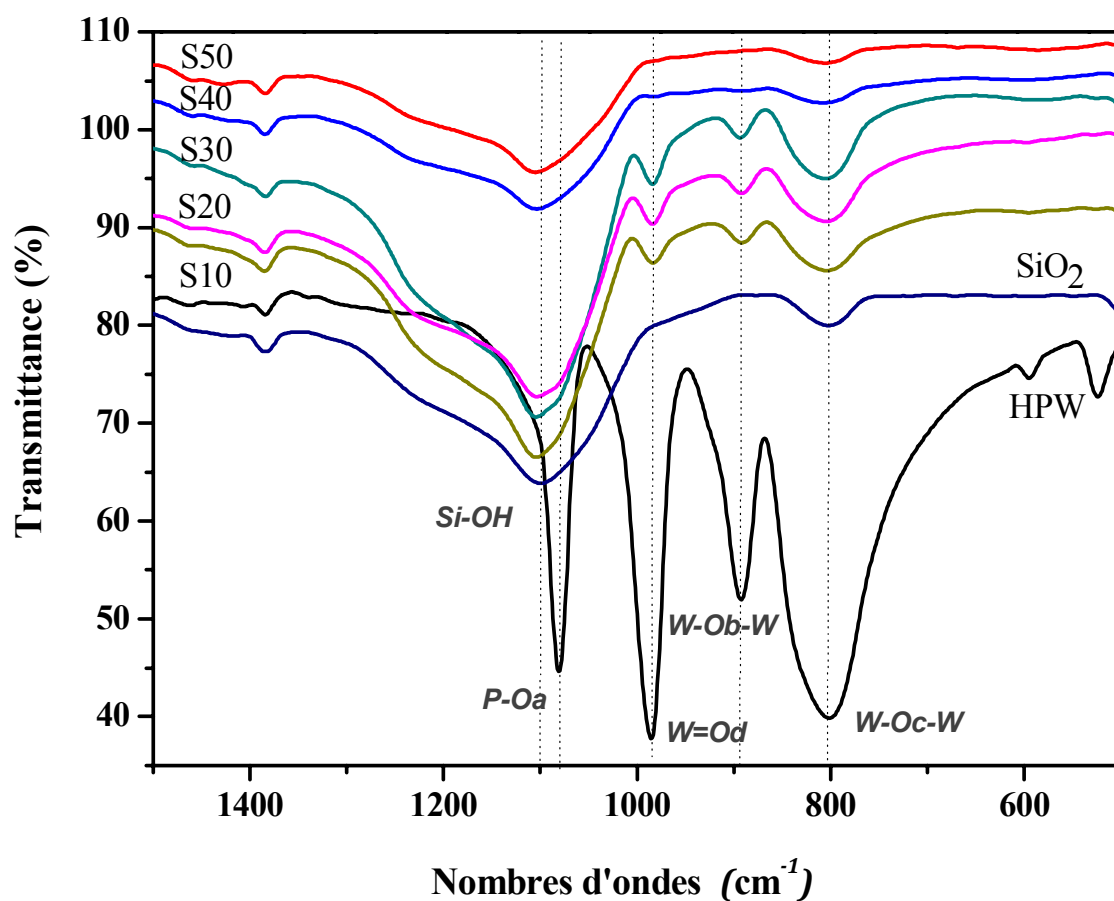


Figure III.1: Spectres FT-IR de HPW, SiO₂ et HPW/SiO₂ (10-50%)

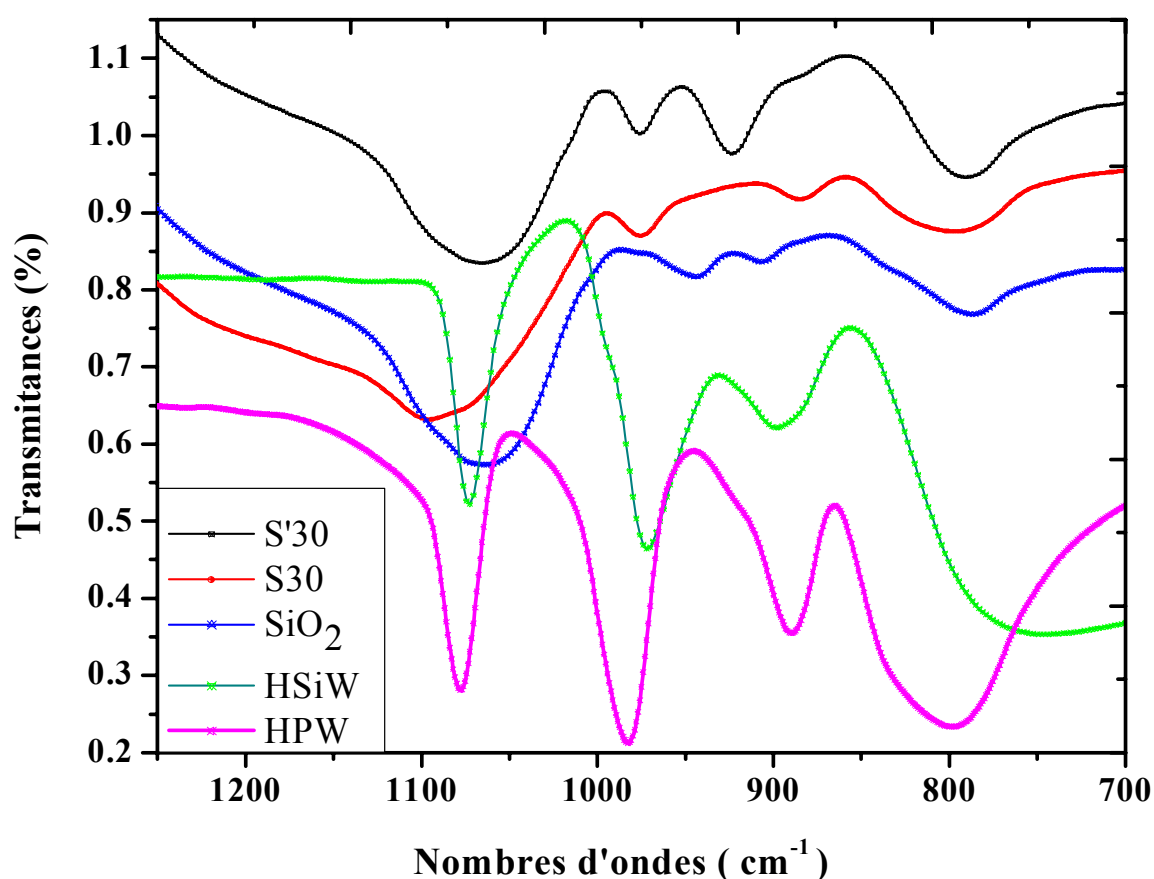


Figure III.2: Spectres FT-IR de HPW, HSiW, SiO₂, HPW/SiO₂ (30%) (S30) et HSiW/SiO₂ (30%) (S'30)

III. Caractérisation des matériaux par diffraction des rayons X

La figure III.3 montre les diffractogrammes RX des systèmes HPW, silice et HPW supporté sur silice. Sur le diffractogramme RX de la silice une large raie entre $2\theta = 15$ et 35° est observée, indiquant sa nature amorphe [74,75]. Les diffractogrammes RX de HPW supportés sur silice montrent principalement des pics liés au support pour des pourcentages en HPW inférieurs à 40%. Aucune phase cristalline de l'hétéropolyacide correspondant à sa structure secondaire (système triclinique) n'est observée. Par ailleurs, l'intensité de la raie principale de diffraction du support diminue avec l'augmentation de la masse de l'acide. Des observations similaires ont été rapportées dans la littérature dans le cas de HPW supporté sur silice, [76,68,69]. Avec des pourcentages en HPW supérieurs à 30, les raies de diffraction des rayons X correspondant à l'hétéropolyanion apparaissent, des résultats similaires ont été

obtenus avec le support Nb_2O_5 [54]. Ce résultat suggère qu'un pourcentage de 30% en HPW, est le maximum pour que la surface totale de la silice soit totalement occupée par les espèces hétéropolyacides, sans qu'il y ait de dépôts d'agglomérats.

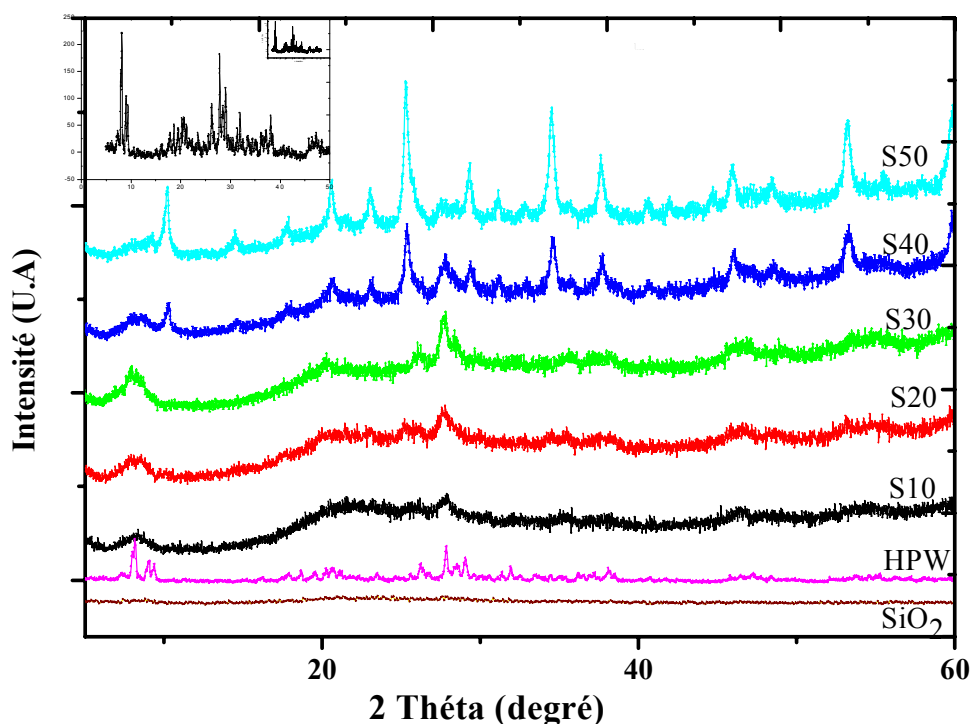


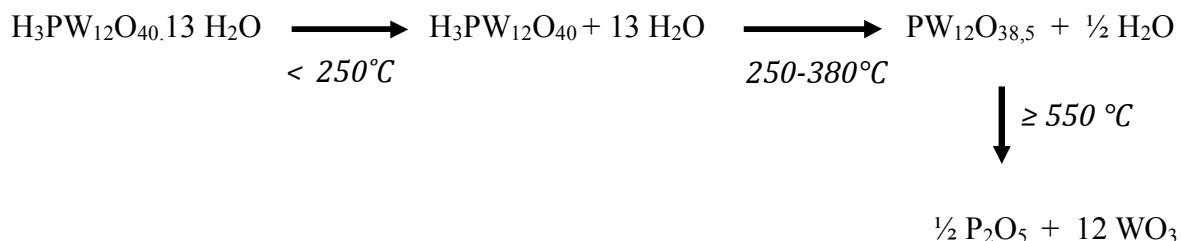
Figure III.3: Diffractogrammes RX de HPW, SiO_2 et
HPW/ SiO_2 (10-50%)

IV. Analyse thermogravimétrique

Les courbes de l'analyse thermogravimétrique (TG) des systèmes HPW, silice et HPW supporté sur silice sont représentées sur la figure III.4.

Les courbes TG de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ montre que pour des températures inférieures à 250°C , la perte de masse observée est attribuée à l'eau d'hydratation (ou cristallisation) qui représente environs 13 molécules de H_2O . De 250 à 380°C , le palier observé correspond à l'acide anhydre et de 380°C à environs 550°C , une autre perte de masse associée à l'eau de constitution est observée. Cette perte d'eau provient de la combinaison entre les protons de l'hétéropolyacide et les atomes d'oxygène du réseau. Elle représente 1,5 molécule de H_2O .

Au-delà de 550°C, l'acide est décomposé en oxydes, P_2O_5 et WO_3 . La décomposition chimique est illustrée par les équations suivantes :



Sur la courbe TG de la silice SiO_2 , une première perte de masse (2%) attribuée à la déshydratation de la silice est enregistrée à des températures inférieures à 200°C , au-delà de cette température, une autre perte de masse qui peut être affectée à sa déshydroxylation est observée continue jusqu'à 600°C .

L'analyse thermique des systèmes supportés (HPW/ SiO₂) après séchage montre une perte d'eau de l'ordre de 2% pour SiO₂, S10 et S20 et de l'ordre de 4% pour S30, S40 et S50. Ces résultats indiquent qu'après séchage des matériaux supportés, l'eau de cristallisation n'a pas été totalement éliminée lorsque la quantité de HPW supportée est supérieure à 20%.

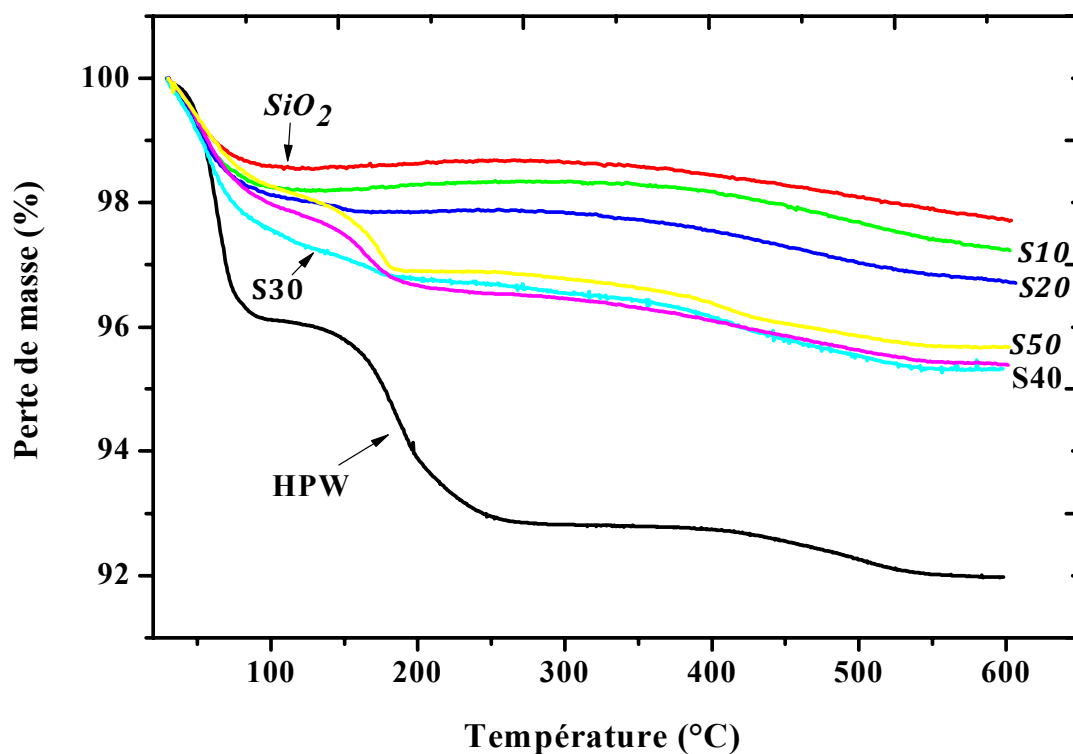


Figure III.4: Courbes TG de HPW, SiO₂ et HPW/SiO₂ (10-50%)

V. Conclusion

En se basant sur les données de l'analyse texturale de l'hétéropolyacide $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ supporté sur silice, il a été suggéré que probablement des molécules de l'hétéropolyacide $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ seraient en forte interaction avec la silice, ce qui conduirait à la formation d'espèces de formule $(=\text{SiOH}_2)^+(\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^-$. La présence de ces espèces aurait pour conséquence, la diminution de la lixiviation de l'hétéropolyacide dans le milieu réactionnel.

La caractérisation FTIR, a montré que la structure de Keggin de l'hétéropolyacide $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ a été préservée après son imprégnation sur le support SiO_2 .

La DRX a montré qu'un pourcentage de 30% en HPW/ SiO_2 est le maximum pour que la surface totale de la silice soit totalement occupée par les espèces hétéropolyacides, sans qu'il y ait de dépôts d'agglomérats.

L'analyse thermique (TG) a montré que l'eau de cristallisation n'est pas totalement éliminée lorsque la quantité de HPW supportée est supérieure à 20%.

Références

- [68] S. Benadji, P. Eloy, A. Leonard, BL. Su, K. Bachari, C. Rabia, EM. Gaigneaux, *Micro Meso Mat* 130 (2010) 103-114.
- [69] A. Zieba, L. Matachowski, E. Lalik, A. Drelinkiewicz, *Catal Lett* 127 (2009) 183-194.
- [70] PA. Shringarpure, A. Patel, *Chem Eng Jour* 173 (2011) 612-619.
- [71] F. Lefebvre, *J. Chem, Soc Chem Com* (1992) 756-757.
- [72] JM. Tatibouet, C. Montalescot, K. Bruckman, J. Haber, M. Che, *Jour Catal* 169 (1997) 22-32.
- [73] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Frank, R. Thouvenot, *Inorg Chem* 22 (1983) 207-216.
- [74] S. Benadji, P. Eloy, A. Leonard, BL. Su, C. Rabia, EM. Gaigneaux, *C R Chimie* 15 (2012) 658-668.
- [75] S. Pei, B. Yue, L. Qian, S. Yan, J. Cheng, Y. Zhou, S. Xie, H. He, *Appl Catal A Gen* 329 (2007) 148-155.
- [76] ALP. Meireles, KA. Silva Rocha, IV. Kozhevnikov, EV. Gusevskaya, *Appl Catal A Gen* 409- 410 (2011) 82-86.

Le tableau IV.1 présente la composition massique en acides gras de l'huile de tournesol raffinée. Les acides linoléique (C18:2) et oléique (C18:1) sont majoritaires (52,5 et 35,5 % respectivement) suivis des acides palmitique (C16:0) et stéarique (C18:0) (7,0 et 4,6 % respectivement). Il y a moins de 1% d'acide linolénique (C18:3), arachidique (C20:0), béhénique (C22:0). L'analyse par chromatographie en phase gazeuse a montré des pics correspondant aux esters méthyliques d'acide gras (EMAGs) suivants: linoléate de méthyle, oléate de méthyle, stéarate de méthyle et palmitate de méthyle (un exemple de chromatographe est donné dans le chapitre Partie expérimentale).

Tableau IV.1: Composition en acides gras de l'huile de tournesol raffinée

Acides gras	Formule chimique	Notation	% massique
linoléique	$C_{18}H_{32}O_2$	C18:2	52,5
oléique	$C_{18}H_{34}O_2$	C18:1	35,5
palmitique	$C_{16}H_{32}O_2$	C16:0	7,0
stéarique	$C_{18}H_{36}O_2$	C18:0	4,6
linolénique	$C_{18}H_{31}O_2$	C18:3	< 1
arachidique	$C_{20}H_{40}O_2$	C20:0	< 1
béhénique	$C_{22}H_{44}O_2$	C22:0	<1

Une série d'acides avec différentes forces d'acidité, hétéropolyacide, $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) et oxacides, H_2SO_4 et H_3BO_3 a été utilisée comme catalyseurs dans la méthanolyse de l'huile de tournesol à une température de réaction de 60°C et un temps de réaction de 3 h. Les effets de la nature de l'acide, de la silice (SiO_2) utilisée comme support, de la température de réaction (60 et 100°C) et du rapport méthanol/huile, sur le rendement en biodiesel ont été examinés. L'influence et la stabilité du catalyseur a été également étudiée.

Un mécanisme réactionnel de transestérification des triglycérides été proposé.

I. Performances catalytiques de H_3BO_3 , H_2SO_4 et $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ en milieu homogène

Le tableau IV.2 résume les performances catalytiques des oxoacides (H_2SO_4 et H_3BO_3) et de l'hétéropolyacide (HPW) à l'état massique et supporté sur de la silice, évaluées dans la méthanolyse de l'huile de tournesol réalisée à une température de réaction de 60°C , un temps de réaction de 3 h et un rapport molaire méthanol/huile de 29/1. Les résultats obtenus montrent que le nombre de moles des esters de méthyle des acides gras (EMAGs) et le rendement en biodiesel sont influencés par la nature du matériau catalytique. Les résultats catalytiques des acides ont été comparés à ceux obtenus avec le catalyseur KOH, testé dans les mêmes conditions opératoires.

Les activités catalytiques observées pour les deux oxacides H_3BO_3 , H_2SO_4 et l'hétéropolyacide, HPW, dans la méthanolyse homogène de l'huile de tournesol ont montré qu'il existe un parallèle entre la force d'acidité du catalyseur et le rendement en biodiesel. Ainsi, le rendement en biodiesel augmente de 6 à 60% avec la force d'acidité du catalyseur ($\text{HPW} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{BO}_3$). Il est à noter que l'acide HPW est presque 2 fois plus actif que H_2SO_4 (63 contre 30% en rendement en biodiesel) et H_2SO_4 est presque 5 fois plus actif que H_3BO_3 (30 contre 6% de rendement du biodiesel). Il est connu que les trois protons de HPW ont la même force d'acidité qui est supérieure à celle de H_2SO_4 , par conséquent, plus de protons pour la même quantité d'acide [77-79].

La distribution des différents esters de méthyle est également sensible à la force de l'acidité du catalyseur. Il ressort du tableau IV.2 les observations suivantes :

- la quantité de palmitate de méthyle obtenu ($\text{C}_{16:0}$) augmente de $2,69 \times 10^{-4}$ à $5,63 \times 10^{-4}$ moles avec la force d'acidité du catalyseur ($\text{HPW} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{BO}_3$) comme dans le cas du rendement en biodiesel. Cependant, elle reste inférieure à celle obtenue avec KOH ($6,77 \times 10^{-4}$ moles);
- la formation du stéarate de méthyle ($\text{C}_{18:0}$) nécessite aussi bien un fort caractère basique qu'un fort caractère acide ($4,02 \times 10^{-4}$ moles en présence de KOH, HPW et H_2SO_4 contre $1,50 \times 10^{-4}$ moles en présence de H_3BO_3);
- HPW, super acide, favorise la formation de l'oléate de méthyle ($\text{C}_{18:1}$) ($11,41 \times 10^{-4}$ contre $0,00 \times 10^{-4}$ et $0,30 \times 10^{-4}$ moles avec H_2SO_4 et H_3BO_3 respectivement). Toutefois, la méthanolyse de ($\text{C}_{18:1}$) en présence de KOH est pratiquement totale

avec $31,24 \times 10^{-4}$ moles contre $11,41 \times 10^{-4}$ moles d'oléate de méthyle en présence de HPW, soit une différence d'un facteur de l'ordre de 3;

- La formation du linoléate de méthyle (C18:2) suit celle de l'oléate de méthyle (C18:1). Le nombre de moles obtenu est de $35,37 \times 10^{-4}$ pour HPW contre $8,36 \times 10^{-4}$ et $0,77 \times 10^{-4}$ moles pour H_2SO_4 et H_3BO_3 , respectivement). La quantité de linoléate de méthyle obtenue avec KOH est de $46,43 \times 10^{-4}$ moles.

Ces résultats indiquent que la grande différence dans la force d'acidité entre les différents catalyseurs a un important impact sur leur réactivité dans la réaction de méthanolyse de l'huile de tournesol en milieu homogène. Ainsi, le rendement en biodiesel augmentait avec la force d'acidité du catalyseur ($H_3PW_{12}O_{40} > H_2SO_4 > H_3BO_3$) et plus l'acide est fort plus la méthanolyse des différents acides gras est favorisée. Cependant, malgré son caractère superacide, HPW reste moins actif que KOH, base forte.

Il est connu que les catalyseurs basiques tels que les méthylates, hydroxydes et carbonates de Na ou de K sont très efficaces dans la transestérification des huiles végétales. Ainsi la cinétique est plus favorable (vitesse de réaction plus rapide, plus grande activité, rendement élevé en peu de temps). Il a été rapporté que des rendements en biodiesel élevés (de 96-98%) peuvent être obtenus à partir de la transestérification des huiles végétales en 1 h en utilisant 1% de base forte et un rapport molaire méthanol/huile de 6/1 à 60-65°C [80,81,20]. Il est à rappeler que l'inconvénient de l'utilisation d'une base forte est la présence de la réaction de saponification.

Tableau IV.2: Nombre de moles des EMAGs ($\times 10^4$) et rendement (%) en biodiesel en fonction de la nature du catalyseur (température de réaction: 60°C, temps de réaction: 3h, méthanol/huile: 29/1)

EMAGs	Nombre de moles des EMAGs ($\times 10^4$)			
	KOH	H ₃ BO ₃	H ₂ SO ₄	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀
C16:0	6,77	2,69	1,84	5,63
C18:0	4,02	1,50	3,27	4,02
C18:1	31,24	0,30	0,00	11,41
C18:2	46,53	0,77	8,36	35,37
Rendement en biodiesel (%)	99	6	15	63

II. Effet du support sur les performances catalytiques de H₃BO₃, H₂SO₄ et H₃PW₁₂O₄₀

L'activité catalytique des oxoacides supportés à 10% et celle de l'acide HPW supporté à 10-50%, ont été examinées dans la méthanolyse de l'huile de tournesol dans des conditions hétérogènes avec un rapport méthanol/ huile de 29/1, une température de réaction de 60°C et un temps de réaction de 3 h. Il est à noter que 10% correspond à la quantité maximale de H₂SO₄ qui peut être imprégnée. Au-delà de cette valeur, il est impossible de récupérer le matériau, H₂SO₄/SiO₂, à l'état sec en raison du caractère hygroscopique de l'acide sulfurique. Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux IV.3 et IV.4.

II.1 Acides supportés sur silice à 10%

Le tableau IV.3 montre que les oxacides supportés sur SiO₂ à 10%, deviennent beaucoup plus actifs qu'à l'état massique (18 contre 6% et 46 contre 15% de rendement en biodiesel pour H₃BO₃ et H₂SO₄ respectivement) contrairement à l'hétéropolyacide HPW, qui voit son activité diminuer quand il est supporté, le rendement en biodiesel passe ainsi de 63 à 21%. Ces résultats montrent que le rendement en biodiesel diminue avec l'augmentation de la force d'acidité, lorsque l'acide est supporté sur la silice (10%). L'augmentation du rendement

en biodiesel observée avec les oxoacides pourrait être liée à l'accessibilité et la disponibilité des sites acides à la surface du support, contrairement à ceux de l'hétéropolyacide HPW, où les protons sont en forte interaction avec les ions hydroxyles de la silice, donc moins de protons à la surface de la silice pour catalyser la méthanolyse des triglycérides de l'huile de tournesol. Il a été signalé que la charge doit être supérieure à 20% dans le cas des hétéropolyacides supportés pour que les protons puissent être disponibles [82,83,68].

La distribution des différents esters de méthyle est affectée par la présence du support. Il ressort du tableau IV.3 les observations suivantes :

- sur HPW/SiO₂ (10%), la méthanolyse des acides gras saturés (C16:0 et C18:0) n'a pas été observée contrairement aux oxoacides supportés (10%) où le nombre de moles de palmitate de méthyle obtenu est de $1,36 \times 10^{-4}$ et $5,58 \times 10^{-4}$ moles et celui de stéarate de méthyle de $3,19 \times 10^{-4}$ et $3,97 \times 10^{-4}$ moles pour H₃BO₃/SiO₂ et H₂SO₄/SiO₂ respectivement ;
- H₂SO₄/SiO₂ a un comportement catalytique similaire à celui de HPW non supporté vis-à-vis de la méthanolyse de C16:0 et de C18:0 avec $5,58 \times 10^{-4}$ – $5,63 \times 10^{-4}$ moles de palmitate de méthyle et $3,97 \times 10^{-4}$ – $4,02 \times 10^{-4}$ moles de stéarate de méthyle ;
- la méthanolyse de l'acide gras de C18:1 est en revanche, la seule réaction observée avec HPW/SiO₂ avec $19,01 \times 10^{-4}$ moles d'oléate de méthyle, quantité supérieure à celles observées avec les autres catalyseurs à l'état massique et à l'état supporté (0 – $11,54 \times 10^{-4}$ moles).
- H₃BO₃/SiO₂ a un comportement catalytique similaire à celui de HPW non supporté vis-à-vis de la méthanolyse de C18:1 avec $11,41 \times 10^{-4}$ – $11,54 \times 10^{-4}$ moles d'oléate de méthyle formé, quantité supérieure à celle de H₂SO₄/SiO₂ ($9,94 \times 10^{-4}$ moles);
- parmi les acides supportés sur silice, seul H₂SO₄ catalyse la méthanolyse de C18:2. Le nombre de moles de linoléate de méthyle obtenu est de $21,88 \times 10^{-4}$ moles.

L'examen des résultats obtenus, montre que l'introduction d'un support peut rendre le système catalytique sélectif. Ainsi, HPW/SiO₂ conduit uniquement à la formation de l'oléate de méthyle et H₂SO₄/SiO₂ à celle de linoléate de méthyle. Avec H₃BO₃/SiO₂, le produit majoritaire est l'oléate de méthyle. Ces observations pourraient suggérer que la formation de

ces produits dépend de la disponibilité des sites acides actifs à la surface du support. Ces sites diminueraient avec la force d'acidité du catalyseur suite à l'interaction acide-support ($\text{HPW} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{BO}_3$).

Tableau IV.3: Nombre de moles des EMAGs ($\times 10^4$) et rendement (%) en biodiesel en fonction de la nature de l'acide supporté à 10% (température de réaction: 60°C, temps de réaction: 3h, méthanol/ huile: 29/1)

Nombre de moles des EMAGs ($\times 10^4$)						
EMAGs	H_3BO_3	$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{SiO}_2$ (10%)	H_2SO_4	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (10%)	HPW	HPW/ SiO_2 (10%)
C16:0	2,69	1,36	1,84	5,58	5,63	0,00
C18:0	1,50	3,19	3,27	3,97	4,02	0,00
C18:1	0,30	11,54	0,00	9,94	11,41	19,01
C18:2	0,77	0,00	8,36	21,88	35,37	0,00
Rendement en biodiesel (%)	6	18	15	46	63	21

II.2 Hétéropolyacide supporté sur silice à 10-50%

Le tableau IV.4 montre les performances catalytiques de l'acide HPW supporté sur silice (10-50%) notés S10-S50. HPW devient moins actif lorsqu'il est supporté. Ainsi, le rendement en biodiesel diminue de 63 à 60-7 %.

Avec la série de catalyseurs supportés, le rendement en biodiesel augmente de 21 à 60% avec l'augmentation de la quantité de HPW de 10 à 30%, indiquant ainsi que l'activité catalytique augmente avec le nombre de sites actifs présents à la surface du support. Ces observations sont similaires à celles obtenues avec le système HPW supporté sur Nb_2O_5 , testé dans la méthanolyse de l'huile de tournesol [69]. Au-delà de 30 %, une diminution du rendement en biodiesel de 60 à 7% est observé pour les systèmes S40 et S50. Ces faibles rendements peuvent être attribués soit à la formation d'agglomérats à la surface de la silice comme il a été observé par diffraction des rayons X ou à la limitation diffusionnelle des

réactifs. Ces résultats indiquent que la concentration des sites actifs joue un rôle important dans l'activité du catalyseur. Parmi les HPW supportés, l'activité la plus élevée obtenue avec S30 peut être expliquée par une meilleure dispersion des espèces actives de surface de formule $[(-\text{SiOH}_2)^+(\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^-]$ comme il a été montré par diffraction des rayons X, donc une meilleure accessibilité des sites actifs. L'analyse spectroscopique IR de S30 après méthanolyse de l'huile de tournesol a montré la présence des bandes de vibration caractéristiques de l'anion de Keggin indiquant que la lixiviation de l'acide n'a pas été totale, hypothèse confirmée par l'existence probable des espèces de surface stables, $[(-\text{SiOH}_2)^+(\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^-]$. Par ailleurs, si l'on suppose qu'il y avait lixiviation dans le cas de S30, S40 et S50 devraient être les plus actifs, ce n'est pas le cas. Par conséquent, cela signifie que l'interaction entre le support et l'hétéropolyacide est très forte dans le cas de S30.

La distribution des différents esters de méthyle est également sensible à la quantité d'acide HPW supporté sur SiO_2 . Il ressort du tableau IV.4 les observations suivantes:

- l'activité catalytique des matériaux dans la méthanolyse des acides gras saturés (C16:0 et C18:0) suit la séquence suivante: $\text{HPW} \geq \text{S30} > \text{S40} > \text{S50} > \text{S20} > \text{S10}$;
- en présence de S10, l'oléate de méthyle (C18:1) est le seul produit observé avec un nombre de moles de $19,01 \times 10^{-4}$ moles. Ce dernier diminue à $0,96 \times 10^{-4}$ moles avec l'augmentation du pourcentage de 10 à 50%. HPW non supporté et S30 conduisent à un nombre de moles d'oléate de méthyle similaire avec $11,41 \times 10^{-4}$ et $11,78 \times 10^{-4}$ moles, respectivement;
- la formation du linoléate de méthyle (C18:2) est particulièrement favorisée en présence de HPW non supporté et S30 avec $35,37 \times 10^{-4}$ et $34,01 \times 10^{-4}$ moles, respectivement contre 0 - $1,23 \times 10^{-4}$ moles en présence des autres systèmes catalytiques.

Ces résultats semblent indiquer que la distribution des esters de méthyle des acides gras (EMAGs), produit de la méthanolyse de l'huile de tournesol, en catalyse hétérogène est fonction de l'accessibilité des sites actifs acide de Brönsted localisés à la surface du support, aux différents radicaux (R1, R2 et R3) de la triglycérine et du méthanol et probablement, à la vitesse de désorption des produits EMAGs.

A partir des résultats obtenus, il ressort que HPW et S30 sont les systèmes catalytiques les plus efficaces pour la méthanolyse de l'huile de tournesol avec des rendements en biodiesel de 63 et 60% respectivement et en plus, ils ont des comportements catalytiques similaires avec des nombres de moles en esters méthyliques équivalents.

Tableau IV.4: Nombre de moles ($\times 10^4$) des EMAGs et rendement (%) en biodiesel en fonction du pourcentage de HPW supporté sur la silice (température de réaction: 60°C, temps de réaction: 3h, méthanol/ huile: 29/1)

Nombre de moles ($\times 10^4$) des EMAGs						
EMAGs	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	S10	S20	S30	S40	S50
C16:0	5,63	0,00	0,69	3,80	1,40	1,19
C18:0	4,02	0,00	0,84	4,02	2,67	2,50
C18:1	11,41	19,01	16,7	11,78	0,93	0,96
C18:2	35,37	0,00	0,20	34,01	1,23	0,12
Rendement en biodiesel(%)	63	21	21	60	7	7

II.3 Paramètres influençant la réaction de transestérification de l'huile de tournesol

Les paramètres, pouvant influencer la réaction de transestérification de l'huile de tournesol, tels que la température de réaction et le rapport molaire alcool/huile ont été examinés sur H₃PW₁₂O₄₀ /SiO₂ (**S30**), catalyseur supporté le plus efficace.

II.3.1 Influence de la température de réaction sur le rendement en biodiesel

A partir des résultats obtenus, il ressort que S30 (catalyse hétérogène) et l'acide HPW (catalyse homogène) sont les systèmes catalytiques les plus efficaces pour la méthanolyse de l'huile de tournesol dans les conditions expérimentales douces (60°C, pression atmosphérique, 3h de temps de réaction et une agitation de 350 tr /min), avec 63 et 60% de rendement en

biodiesel, respectivement. Cependant, ces rendements sont plus faibles que ceux obtenus avec la base KOH (99%) dans les mêmes conditions opératoires. Plusieurs travaux ont rapporté que des rendements élevés en biodiesel ont été obtenus avec des conditions de fonctionnement plus sévères (température de réaction élevée et haute pression). H.Y. Shin et al. ont obtenu un rendement en biodiesel de 92% à partir de la transestérification des huiles végétales usées, réalisée à 260°C, 20 MPa et un rapport molaire méthanol/huile de 40/1 en présence de sels de césium d'hétéropolyacides de type Keggin comme catalyseurs [84]. J. Jimenez-Morales et coll., ont obtenu un maximum de rendement en biodiesel de 89%, en utilisant le phosphate de tantale mésoporeux comme catalyseur pour la méthanolyse de l'huile de tournesol [85]. La réaction a été réalisée à 200°C avec un réacteur à haute pression et un rapport molaire méthanol/huile de 12/1.

Dans le but d'augmenter le rendement en biodiesel, S30 a été testé à 100°C, à pression atmosphérique avec un temps de réaction de 3h (procédure identique à celle décrite dans la partie expérimentale). L'analyse par chromatographie en phase gazeuse a montré, en plus des pics correspondant aux différents EMAGs, d'autres produits ont apparus (Fig.IV.1), confirmés qualitativement par l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CG-SM) (tableau IV.5).

Le tableau IV.5 montre que les EMAGs correspondant aux acides C18:0 et C16:0 sont les principaux produits. Les autres produits observés dans la réaction de méthanolyse sont le cyclohexanol, cyclohexanone, anhydride 2,4-décadiénal méthylbutanoïque, diéthyl-isobutyl malonate, palmitoléate de méthyle, palmitate de méthyle et tétradécanoate de méthyle résultant probablement des réactions secondaires. Parmi eux, on peut noter la formation d'autres esters méthyliques (palmitoléate de méthyle, tétradécanoate de méthyle, eicosanoate de méthyle) provenant de la méthanolyse des acides correspondants. La présence de ces esters méthyliques suggère que le rendement en biodiesel pourrait être supérieur à 60%.

Ces résultats ont mis en évidence la présence de réactions secondaires lors de la méthanolyse de l'huile de tournesol réalisée à 100°C. Ces observations ont été déjà soulignées par d'autres auteurs, mais à des températures de réaction plus élevées (> 200°C) [86-89]. Les réactions secondaires observées à 100°C et non pas à des températures plus élevées peuvent probablement résulter du fait que S30 est un matériau plus acide, comparé aux sels de Cs des hétéropolyacides [84], phosphate de tantale mésoporeux [85], zircone sulfatée [86,87] et aux

catalyseurs métalliques supportés [88]. Les réactions secondaires ont lieu simultanément avec celle de la transestérification de l'huile. Elles conduisent ainsi à la formation de produits qui peuvent provenir soit d'un craquage-décarboxylation catalytique, conversion des triglycérides ou craquage catalytique des acides gras insaturés en composés oxygénés [86-88]. Il est connu que l'activation de la liaison C-H nécessite un caractère acide fort du catalyseur [89,90].

Tableau IV.5: Produits de la méthanolyse identifiés par CG-SM (catalyseur: S30, température de réaction: 100°C, temps de réaction: 3h, méthanol/ huile: 29/1)

Produits	Temps de rétention	Surface des pics (%)
cyclohexanol	3,18	0,6
cyclohexanone	3,29	0,96
2,4-decadienal	11,31	1,41
méthylbutanoicanhydride	14,63	0,25
diéthyl isobutylmalonate	17,85	0,10
méthyl tetradecanoate	22,67	0,11
méthyl palmitoleate	27,30	0,14
méthyl palmitate	27,84	8,37
méthyl linoleate	31,93	45,92
méthyl oleate	32,07	25,79
méthyl stéarate	32,53	3,18
méthyl eicosanoate	36,81	0,19

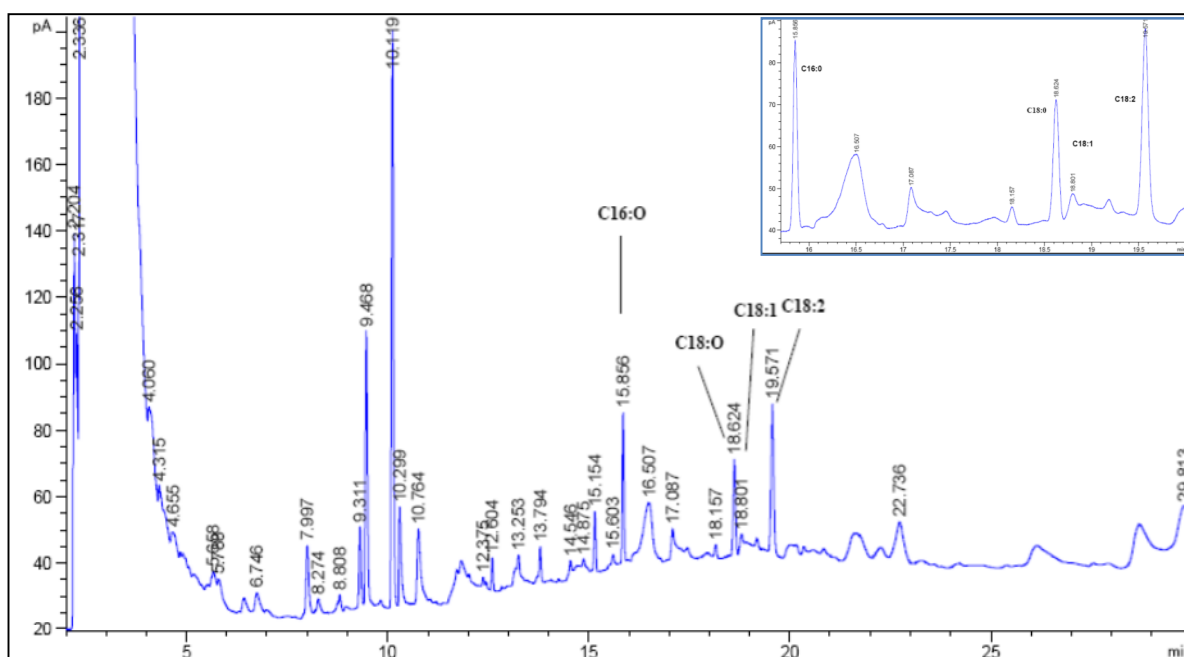


Figure IV.1: Chromatogramme de S30 après méthanolyse de l'huile de tournesol réalisée à 100°C (C16:0 palmitate de méthyle, C18:0 stéarate de méthyle, C18:1 oléate de méthyle, C18:2 linoléate de méthyle).

II.3.2 Influence du rapport molaire alcool/huile sur le rendement en biodiesel

Le tableau IV.6 présente le nombre de moles des EMAGs et le rendement (%) en biodiesel en fonction du rapport molaire méthanol/huile dans la transestérification de l'huile de tournesol à 60°C, en présence de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ (S30) avec un temps de réaction de 3h. Les résultats obtenus montrent que le rendement en biodiesel et le nombre de moles des EMAGs sont sensibles au rapport molaire méthanol/huile.

Le rendement en biodiesel augmente de 28 à 60% lorsque le rapport diminue de 29/1 à 14,5/1 et le rendement en biodiesel diminue de 60 à 15% avec l'augmentation du rapport de 29/1 à 58/1. Il semble y avoir un parallèle entre le rapport molaire méthanol/huile et le rendement en biodiesel. Ainsi, lorsque le rapport augmente d'un facteur de 2 au-delà de 29/1 le rendement diminue d'un facteur de 4 (de 60 à 15%) et quand il diminue d'un facteur de 2 (de 29/1 à 14,5/1) le rendement diminue d'un facteur de 2. Il a été rapporté qu'un rapport molaire alcool/huile élevé rend plus difficile la décantation du glycérol et la séparation des

esters de celui-ci et par ailleurs, lorsque le glycérol reste dans le milieu réactionnel, il contribue au déplacement de l'équilibre vers le sens de la formation des triglycérides [91].

La distribution des différents esters de méthyle est également sensible au rapport molaire alcool/huile. Il ressort des résultats du tableau IV.6 les observations suivantes:

- la quantité de palmitate de méthyle obtenu (C16:0) diminue de $5,91 \times 10^{-4}$ à $1,10 \times 10^{-4}$ moles avec l'augmentation du rapport molaire alcool/huile de 14,5/1 à 43,5/1. Il est à noter que la quantité la plus élevée ($6,95 \times 10^{-4}$ moles) est observée avec un rapport molaire alcool/huile de 58/1, valeur très proche de celle obtenue avec KOH ($6,77 \times 10^{-4}$ moles) ;
- la formation du stéarate de méthyle (C18:0) est favorisée avec un rapport molaire alcool/huile de 43,5/1, avec un nombre de moles de $7,56 \times 10^{-4}$ moles, valeur supérieure à celle obtenue avec KOH ($4,02 \times 10^{-4}$ moles). Il est à souligner qu'un rapport molaire alcool/huile de 29/1 conduit à un nombre de moles de stéarate de méthyle équivalent à celui de KOH ($4,02 \times 10^{-4}$ moles), supérieur à ceux des rapports 14,5/1 ($1,10 \times 10^{-4}$ moles) et 58/1 ($3,61 \times 10^{-4}$ moles) ;
- un rapport molaire alcool/huile de 29/1 favorise la formation de l'oléate de méthyle (C18:1) avec $11,78 \times 10^{-4}$ contre $1,54 - 3,62 \times 10^{-4}$ moles pour les autres rapports et celle du linoléate de méthyle (C18:2) ($34,01 \times 10^{-4}$ contre $2,52 - 7,91 \times 10^{-4}$ moles pour les autres rapports.

Tableau IV.6: Nombre de moles des EMAGs et rendement (%) en biodiesel en fonction du rapport molaire méthanol/huile (catalyseur: S30, température de réaction: 100°C, temps de réaction: 3h)

Rapport méthanol/huile	Nombre de moles des EMAGs $\times 10^4$				Rendement en biodiesel (%)
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	
14,5/1	5,91	1,19	1,79	7,24	28
29/1	3,81	4,02	11,78	34,01	60
43,5/1	1,10	7,56	3,62	7,91	30
58/1	6,95	3,61	1,54	2,52	15

Ces résultats semblent suggérer que la méthanolyse des acides gras saturés (C16:0 et C18:0) est pratiquement totale en présence d'un grand excès d'alcool. Il est à rappeler que ces deux acides ne représentent que 7,0% (C16:0) et 4,6% (C18:0) dans la composition de l'huile de tournesol, ce qui explique le faible rendement.

II.4 Stabilité de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ (S30) dans la méthanolyse de l'huile de tournesol

Pour vérifier s'il y a lixiviation de HPW à partir du système HPW supporté sur silice (S30), l'expérience suivante a été réalisée: le mélange méthanol et catalyseur (S30) a été mis sous agitation pendant 30 min, ensuite le solide (S30) est séparé par filtration et l'huile de tournesol a été ajoutée (rapport molaire méthanol / huile de 29/1); la réaction a duré 3h à 60° C (procédure identique à celle décrite dans la partie expérimentale). L'analyse par chromatographie en phase gazeuse a montré, uniquement des pics correspondant à des tri-, di- et monoglycérides caractéristiques de l'huile de tournesol (Fig.IV.2). Cette observation indique par conséquent que la réaction de transestérification n'a pas eu lieu. En conclusion, soit il n'y a pas eu de lixiviation de l'hétéropolyacide HPW ou bien la quantité d'acide lixiviée n'était pas suffisante pour catalyser la réaction de transestérification, résultats confirmés par les analyses Infra-rouge et diffractions des RX.

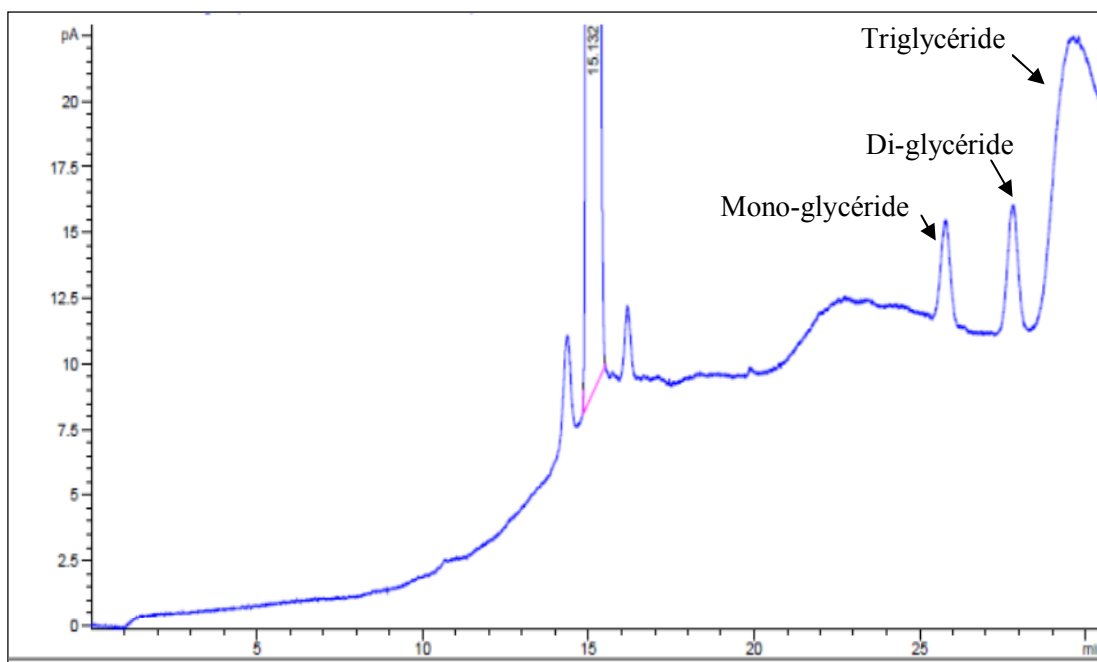


Figure IV.2: Chromatogramme obtenu après méthanolyse de l'huile de tournesol, réalisée après lixiviation de S30 dans le méthanol à et un temps de réaction de 3h

La performance catalytique de catalyseur S30 usé a également été évaluée afin de tester sa stabilité. Les résultats sont représentés dans le tableau IV.7. Chaque cycle a duré 3h. Après le premier cycle, le catalyseur S30 a été séparé par simple filtration et le biodiesel récupéré. Par la suite, la réaction de méthanolyse de l'huile de tournesol a été réalisée avec le catalyseur usé dans les conditions optimisées (température de réaction: 60°C, rapport molaire méthanol/huile: 29/1). Une diminution de l'activité catalytique de S30 a été observée et le rendement en biodiesel est de 35 contre 60% après le premier cycle. Après un troisième essai, avec le même catalyseur usé, 15% de rendement en biodiesel ont été obtenus. La diminution du rendement en biodiesel de 60 à 15% après 3 cycles de 3h semble suggérer que soit la lixiviation de l'hétéropolyacide se ferait lentement et graduellement ou bien le catalyseur se désactive avec le temps.

Tableau IV.7: Rendement en biodiesel après plusieurs cycles (catalyseur S30, température de réaction: 60°C, temps de réaction: 3h, méthanol/huile: 29/1)

Cycles	1	2	3
Rendement en biodiesel (%)	60	35	15

III. Mécanisme réactionnel

La figure IV.3 montre un mécanisme plausible de la méthanolyse de l'huile de tournesol catalysée par un hétéropolyacide supporté sur silice. La première étape correspond à la protonation du méthanol sur un site de Brönsted à la surface de support et en même temps, la protonation d'un triglycéride sur un autre site de Brönsted pour donner un carbocation. Le méthanol est ensuite déprotoné pour donner un nucléophile qui attaque le carbocation, qui à son tour génère un intermédiaire tétraédrique. Celui-ci élimine un diglycéride et conduit à l'ester. Le mécanisme, ainsi, se poursuit jusqu'à l'obtention des deux molécules de glycérol et des différents esters de méthyle des acides gras. Ce mécanisme est similaire à celui proposé dans le cas de la méthanolyse de l'huile de soja en utilisant l'Amberlyst A26-OH à base de résine comme catalyseur [92]. Les auteurs ont suggéré que l'adsorption du méthanol est l'étape clé dans les réactions de transesterification où le méthanol est utilisé en excès.

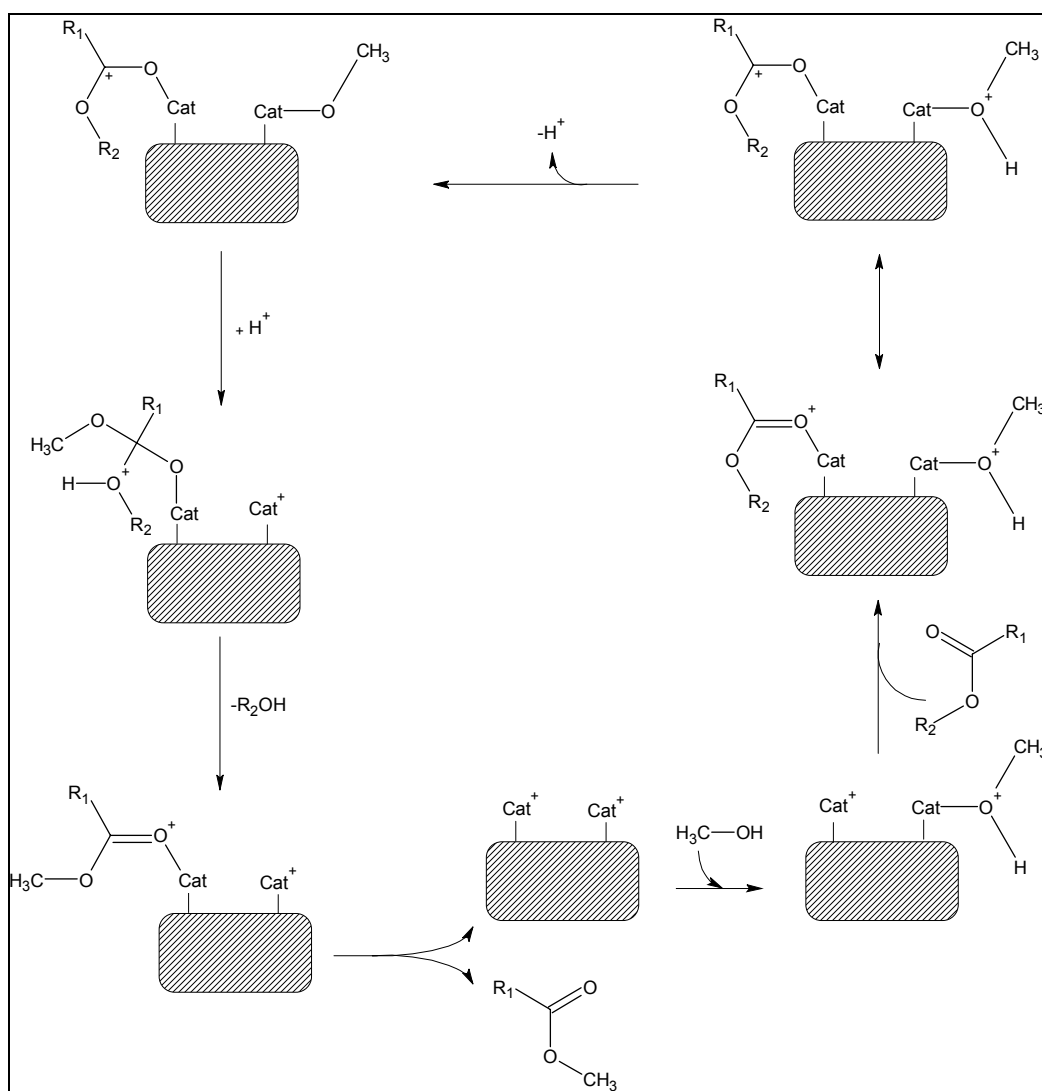


Figure IV.3: Mécanisme réactionnel de transestérification des triglycérides
(R₂: diglycéride, R₁: acide gras)

VI. Conclusion

Dans cette étude, l'examen des propriétés catalytiques d'une série d'acides avec différente force d'acidité: H₃PW₁₂O₄₀, H₂SO₄ et H₃BO₃ dans la méthanolyse de l'huile de tournesol pour produire du biodiesel a montré que le rendement en biodiesel augmentait avec la force d'acidité du catalyseur (H₃PW₁₂O₄₀ > H₂SO₄ > H₃BO₃) et plus l'acide est fort plus la méthanolyse des différents acides gras est favorisée. Cependant, HPW reste moins actif que KOH, base forte.

Les oxacides supportés sur SiO₂ à 10%, deviennent beaucoup plus actifs et plus sélectifs qu'à l'état massique. H₂SO₄/SiO₂ conduit uniquement à la formation de linoléate de méthyle et avec H₃BO₃/SiO₂, le produit majoritaire est l'oléate de méthyle. Avec une charge de 10%, HPW/SiO₂ conduit uniquement à la formation de l'oléate de méthyle.

HPW et S30 sont les systèmes catalytiques les plus efficaces pour la méthanolyse de l'huile de tournesol avec des rendements en biodiesel de 63 et 60% respectivement et en plus, ils ont des comportements catalytiques similaires avec des nombres de moles en esters méthyliques équivalents.

L'étude de l'influence de la température de réaction sur H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ (S30), a montré qu'à basse température de réaction (60°C), seuls les esters de méthyle des acides gras sont formés et à plus haute température (100°C) en plus, des esters méthyliques correspondant aux acides C16:0 et C18:0, d'autres esters de méthyle et de composés oxygénés (alcool, cétone, aldéhydes) sont également obtenus.

Dans le mécanisme de la méthanolyse de l'huile de tournesol catalysée par un hétéropolyacide supporté sur silice proposé, l'adsorption du méthanol pourrait être l'étape clé.

Références

- [77] M. Misono, Catal Rev Sci Eng 29 (1987) 269-321.
- [78] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, Adv Catal 41 (1996) 113-252.
- [79] IV. Kozhevnikov, Chem Rev 98 (1998) 171-198.
- [80] JM. Encinar, JF. Gonzalez, RA. Reinares, Ind Eng Chem Res 44(2005) 5491–5499.
- [81] U. Rashid, F. Anwar, BR. Moser, S. Ashraf, Biomass Bioen 32 (2008) 1202–1205.
- [82] S. Benadji, P. Eloy, A. Leonard, BL. Su, K. Bachari, C. Rabia, EM. Gaigneaux, Micro Meso Mat 130 (2010) 103-114.
- [83] G. Satish Kumar, M. Vishnuvarthan, M. Palanichamy, V. Murugesan, Jour Mol Catal A Chem 260 (2006) 49–55.
- [84] H. Y. Shin, S. H. An, R. Sheikh, Y. H. Park, S. Y. Bae, Fuel 96 (2012) 572-578.
- [85] I. Jiménez-morales, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, A. Jiménez-López, Appl Catal A Env 123-124 (2012) 316-323.
- [86] D. Rattanaphra, AP. Harvey, A. Thanapimmetha, P. Srinophakun, Fuel 97 (2012) 467-475.
- [87] D. Rattanaphra, A. Harvey, P. Srinophakun, Top Catal 53 (11-12) (2010) 773-782.

- [88] T. Morgan, D. Grubb, E. Santillan-Jimenez, M. Crocker, *Top Catal* 53 (11-12) (2010) 820-829.
- [89] N. Dimitratos, J.C. Védrine, *Catal Today* 81 (2003) 561-570.
- [90] M. Sultan, S. Paul, M. Fournier, D. Vanhove, *Appl Catal A Gen* 259 (2012) 141-149.
- [91] H. Berna, Thèse Doctorat, Université Claude Bernard –Lyon1 (2009).
- [92] Y. Jamal, A. Rabie, B.O. Boulanger, *Reac Kinet Mech Cat* 114 (2015) 63–74.

Il a été rapporté que l'éthanol, possède des propriétés plus attractives comparées à celles du méthanol. Ainsi, le biodiesel, constitué d'éthyle d'acide gras, possède un indice de cétane et une puissance de chauffage plus élevés, et en plus l'éthanol peut provenir de l'agriculture (betterave, canne à sucre ...) [16,50].

L'éthanololyse de l'huile de tournesol a été examinée en présence de $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_4SiW_{12}O_{40}$ en phases homogène et hétérogène en les supportant sur de la silice SiO_2 avec une charge de 30% notés S30 et S'30 respectivement. Les influences du rapport molaire éthanol/huile (14,5/1- 58/1), température (35- 70°C) et temps de réaction (30- 180min) sur le rendement en biodiesel ont été étudiées.

I. Ethanololyse de l'huile de tournesol en présence de $H_3PW_{12}O_{40}$ et de $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ (S30)

En phase homogène en présence de $H_3PW_{12}O_{40}$ et en phase hétérogène en présence de $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$, l'éthanololyse de l'huile de tournesol a été réalisée à 60°C avec un temps de réaction de 3h et un rapport alcool/huile de 29/1. Le tableau IV.8 présente les résultats obtenus à partir de la méthanolyse et de l'éthanololyse pour comparaison. Il ressort de ce tableau que la réaction est sensible à la nature de l'alcool utilisé et à celle de l'acide gras. Le rendement en biodiesel obtenu en présence du méthanol est pratiquement le double de celui obtenu avec l'éthanol (63 contre 37%) en phase homogène et le triple en phase hétérogène (60 contre 21%).

La formation des esters de méthyle des acides gras (EMAGs) est également favorisée à celle des esters d'éthyle des acides gras (EEAGs) en particulier avec les acides gras insaturés.

La distribution des esters est la suivante:

- dans le cas de C18:1, en système homogène, l'éthanololyse n'a pas eu lieu contrairement à la méthanolyse qui a conduit à l'oléate de méthyle avec un nombre de moles de $11,41 \times 10^{-4}$. En revanche en système hétérogène, l'éthanololyse a eu lieu, S30 conduit à un nombre de moles d'oléate d'éthyle de $2,39 \times 10^{-4}$ contre $11,78 \times 10^{-4}$ moles d'oléate de méthyle,
- le linoléate de méthyle (C18:2) est obtenu avec un nombre de moles de $35,37 \times 10^{-4}$ et de $34,01 \times 10^{-4}$ en phase homogène et en phase hétérogène respectivement contre

$24,04 \times 10^{-4}$ et $13,45 \times 10^{-4}$ moles dans le cas de linoléate d'éthyle en phase homogène et en phase hétérogène respectivement.

- avec l'acide C16:0, le nombre de mole est de $5,63 \times 10^{-4}$ pour le palmitate de méthyle contre $5,51 \times 10^{-4}$ moles pour le palmitate d'éthyle et avec l'acide C18:0, le nombre de mole est de $4,02 \times 10^{-4}$ pour le stéarate de méthyle contre $3,20 \times 10^{-4}$ moles pour le stéarate d'éthyle.

La diminution en rendement en biodiesel pourrait être liée à la différence de taille des molécules de méthanol et d'éthanol et à celle de la polarité qui induirait un ralentissement de la vitesse de la réaction [93].

Tableau IV.8: Nombre de moles des EMAGs et des EEAGS et rendement (%) en biodiesel en fonction de la nature de l'alcool en phase homogène (température de réaction: 60°C, temps de réaction: 3h, alcool/huile: 29/1)

Catalyseur	Alcool	Nombre de moles $\times 10^4$				Rendement en biodiesel (%)
		C16 :0	C18 :0	C18 :1	C18 :2	
HPW	méthanol	5,63	4,02	11,41	35,37	63
HPW	éthanol	5,51	3,20	0,00	24,04	37
S30	méthanol	3,80	4,02	11,78	34,01	60
S30	éthanol	2,47	2,18	2,39	13,45	21

Afin d'améliorer le rendement en biodiesel à partir de l'éthanololyse de l'huile de tournesol en système hétérogène, plusieurs paramètres ont été examinés.

II. Paramètres influençant le rendement en biodiesel

II.1 Influence du rapport molaire éthanol/huile sur le rendement en biodiesel

Le tableau IV.9 présente le nombre de moles des EEAGs et le rendement (%) en biodiesel en fonction du rapport molaire éthanol/huile. L'éthanololyse de l'huile de tournesol a été réalisée à 60°C en présence de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} / \text{SiO}_2$ (**S30**) avec un temps de réaction de 3h. Les résultats obtenus montrent que le nombre de moles des EMAGs et le rendement en

biodiesel sont sensibles au rapport molaire éthanol/huile comme dans le cas de la réaction de méthanolyse.

Le rendement en biodiesel augmente de 11 à 29% avec l'augmentation du rapport molaire éthanol/huile de 14,5/1 à 43,5/1 ensuite il diminue de 29 à 24% pour un rapport de 58/1. Ces rendements restent inférieurs à ceux obtenus avec le méthanol (11-29% contre 15-60%). Il est à noter que le rendement en biodiesel le plus élevé (29%) a été obtenu avec un rapport molaire éthanol/huile de 43,5/1 alors que dans le cas de la méthanolyse de l'huile de tournesol, le rendement en biodiesel le plus élevé (60%) a été obtenu avec un rapport molaire méthanol/huile de 29/1. Ces résultats pourraient être liés aux propriétés du méthanol telles que la polarité qui est la plus élevée et la chaîne carbonée, la plus courte (un seul carbone). Ce qui expliquerait l'utilisation fréquente du méthanol dans les réactions de transestérification des huiles végétales.

Par ailleurs, ces résultats peuvent être expliqués par la faible température de réaction (60°C), la réaction de transestérification des huiles est généralement effectuée à des températures légèrement inférieures à celles d'ébullition de l'alcool utilisé (températures d'ébullition du méthanol et de l'éthanol étant 65 et 78°C respectivement). La diminution du rendement en biodiesel observée avec le rapport molaire éthanol/huile de 58/1 pourrait s'expliquer, comme dans le cas de la méthanolyse, par une mauvaise décantation du glycérol et par conséquent une mauvaise séparation esters – glycérol et/ou par un déplacement de l'équilibre vers le sens de la formation des triglycérides [91]. La diminution du rendement en biodiesel en présence d'un excès d'alcool a déjà été observée avec la transestérification des huiles de friture [94]. Les auteurs ont attribué cette diminution à un effet d'émulsification lors du lavage du biodiesel qui serait favorisé avec l'augmentation de la quantité d'alcool dans le milieu réactionnel.

La distribution des différents esters d'éthyle des acides gras est également sensible au rapport molaire éthanol/huile. Il ressort des résultats du tableau IV.9, les observations suivantes:

- la formation du palmitate d'éthyle (C16:0) et celle du linoléate d'éthyle (C18:2) sont favorisées comparées à celles de stéarate d'éthyle (C18:0) et l'oléate d'éthyle (C18:1) quelque soit le rapport éthanol/huile utilisé. Le nombre de moles des EEAGs correspondant aux acides gras C16:0 et C18:2 varient entre $4,08 \times 10^{-4}$ et $13,33 \times 10^{-4}$ moles et entre $4,93 \times 10^{-4}$ et $13,45 \times 10^{-4}$ moles, respectivement, contre $0,67 \times 10^{-4}$ et

$2,18 \times 10^{-4}$ moles et entre $1,39 \times 10^{-4}$ et $2,80 \times 10^{-4}$ moles des EEAGs correspondant aux acides gras C18:0 et C18:1, respectivement.

- l'éthanololyse des acides gras C18:2 en linoléate d'éthyle, est favorisée avec un rapport éthanol/huile de 29/1 ($13,45 \times 10^{-4}$ moles des EEAGs) alors que l'éthanololyse des acides gras C16:0 en palmitate d'éthyle, est favorisée avec un rapport éthanol/huile de 43,5/1 ($13,33 \times 10^{-4}$ moles d'EEAGs). L'éthanol est très peu actif vis-à-vis de la transestérification des acides gras C18:0 et C18:1 contrairement aux deux autres acides gras (C16:0 et C18:2). Ainsi, le nombre de moles d'EEAGs formées est inférieur à 3×10^{-4} moles quelque soit le rapport éthanol/huile utilisé suggérant que l'équilibre de l'éthanololyse des acides gras C18:0 et C18:1 est très stable même en présence d'un grand excès d'alcool.

L'étude de l'influence du rapport éthanol/huile examiné avec S30 a montré que le rendement en biodiesel le plus élevé (29%) a été obtenu avec un rapport molaire de 43,5/1. L'éthanololyse de C18:2 en linoléate d'éthyle, est favorisée avec un rapport de 29/1 et celle de C16:0 en palmitate d'éthyle, un rapport de 43,5/1. L'éthanol est très peu actif vis-à-vis de la transestérification des acides gras C18:0 et C18:1.

Tableau IV.9: Nombre de moles des EEAGs et rendement (%) en biodiesel en fonction du rapport molaire alcool/huile (catalyseur: S30, température de réaction: 70°C, temps de réaction: 3h)

Rapport éthanol/huile	Nombre de moles des EEAGs $\times 10^4$				Rendement en biodiesel (%)
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	
14,5/1	4,08	0,67	1,39	4,93	11
29/1	2,47	2,18	2,39	13,45	21
43,5/1	13,33	1,61	2,06	10,25	29
58/1	7,57	1,94	2,80	11,98	24

II.2 Influence du temps et de la température de réaction sur le rendement en biodiesel dans l'éthanololyse de l'huile de tournesol

II.2.1 Température de réaction, 35 °C

Le tableau IV.10 présente le nombre de moles des esters d'éthyle des acides gras (EEAGs) et le rendement (%) en biodiesel en fonction du temps de réaction d'éthanololyse de l'huile de tournesol en présence de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} / \text{SiO}_2$ (S30). Le rapport molaire alcool/huile a été fixé à 29/1 et la température de réaction à 35°C. Après chacun des temps de réaction (30-180min), correspondant à un test catalytique, le mélange des EEAGs est récupéré et analysé. Les résultats obtenus montrent que le nombre de moles des EEAGs et le rendement en biodiesel sont sensibles au déroulement de la réaction avec le temps.

Le rendement en biodiesel augmente de 22 à 27% lorsque le temps de réaction passe de 30 à 90min. Au-delà de 90min, le rendement en biodiesel diminue pour atteindre 12% après 3h de réaction. Pour des temps de réaction de 30 et 150min et de 60 et 180min, les rendements sont du même ordre de grandeur 22-24% et 12-14% respectivement. Ces résultats montrent le rôle important que peut jouer le temps sur l'évolution de l'équilibre de la transestérification des huiles végétales. Le maximum de rendement en biodiesel (27%) est obtenu avec un temps de réaction de 90min.

L'évolution de la réaction d'éthanololyse des différents acides gras en fonction du temps (tableau IV.10) réalisée sur S30 a montré que la formation des esters d'éthyle est sensible à la nature de l'acide gras. Ainsi, Il ressort les observations suivantes:

- le palmitate d'éthyle ($\text{C}_{16:0}$) est le produit le plus favorisé à 35°C, pour tous les temps de réaction, le maximum est obtenu après 150min avec $16,50 \times 10^{-4}$ moles ;
- les nombres de moles les plus élevés d'esters d'éthyle d'acide gras correspondant aux $\text{C}_{18:0}$ et $\text{C}_{18:2}$ obtenus après 90min sont $0,88 \times 10^{-4}$ et $7,244 \times 10^{-4}$ moles respectivement. Cependant ils sont inférieurs à celui correspondant au $\text{C}_{16:0}$ qui est de $15,64 \times 10^{-4}$ moles pour le même temps de réaction (90min) ;
- il est à noter que l'oléate d'éthyle ($\text{C}_{18:1}$) apparaît uniquement après 30min de réaction avec $0,24 \times 10^{-4}$ moles.

Tableau IV.10: Nombre de moles des EEAGs et rendement (%) en biodiesel en fonction du temps de réaction (catalyseur: S30, température de réaction: 35°C, alcool/huile: 29/1)

Temps de réaction (min)	Nombre de moles des EEAGs $\times 10^4$				Rendement en biodiesel (%)
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	
30	12,5	0,87	0,24	5,91	22
60	7,64	0,52	0	3,91	14
90	15,64	0,88	0	7,24	27
120	13,07	0,36	0	2,72	18
150	16,50	0,57	0	3,87	24
180	7,95	0,31	0	2,36	12

II.2.2 Température de réaction, 70 °C

Le tableau IV.11 présente le nombre de moles des esters d'éthyles des acides gras (EEAGs) et le rendement (%) en biodiesel en fonction du temps d'éthanololyse de l'huile de tournesol en présence de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} / \text{SiO}_2$ (S30). Le rapport molaire alcool/huile a été fixé à 29/1 et la température de réaction à 70 °C. Les résultats obtenus montrent que le nombre de moles des EEAGs et le rendement en biodiesel fluctuent avec le temps de réaction.

Le rendement en biodiesel augmente de 13 à 46% lorsque le temps de réaction passe de 30 à 150min. Le rendement en biodiesel le plus faible a été obtenu après 90min (11%). Pour des temps de réaction de 60 et 120min, le rendement est du même ordre de grandeur (34-37%). Après 150min de réaction, le rendement en biodiesel chute d'un facteur de ~ 2 (de 46 à 21%). Comme l'équation de transestérification est un équilibre, le temps semble jouer un rôle important. Ainsi, 150min de transestérification de l'huile de tournesol en présence d'éthanol sont suffisantes pour déplacer l'équilibre vers la formation des esters d'éthyle des acides gras et atteindre un rendement en biodiesel maximum (46%). L'influence du temps a déjà été signalée par certains auteurs [95].

Les résultats présentés sur le tableau IV.11 montrent que l'évolution de la réaction de transestérification des différents acides gras avec le temps dépend de la nature de l'acide gras. Les observations suivantes ont été relevées :

- l'éthanololyse de l'acide gras C16:0 s'améliore avec le temps, ainsi le nombre de moles passe de $8,03 \times 10^{-4}$ moles après 30min à $27,36 \times 10^{-4}$ moles après 150min. Au delà de ce temps, la quantité d'ester chute à $2,47 \times 10^{-4}$ moles ;
- les quantités de stéarate d'éthyle (C18:0) et de linoléate d'éthyle (C18:2) augmentent également avec le temps pour atteindre $2,18 \times 10^{-4}$ et $13,48 \times 10^{-4}$ moles après 180min de réaction ;
- l'oléate d'éthyle (C18:1) n'apparaît qu'après 180min de réaction contrairement aux autres esters.

Tableau IV.11: Nombre de moles des EEAGs et rendement (%) en biodiesel en fonction du temps de réaction. (catalyseur: S30, température de réaction : 70°C, alcool/huile : 29/1)

Temps de réaction (min)	Nombre de moles des EEAGs $\times 10^4$				Rendement en biodiesel (%)
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	
30	8,03	0,45	0	3,09	13
60	23,37	0,89	0	5,98	34
90	6,09	0,38	0	3,03	11
120	17,50	2,14	0	13,31	37
150	27,36	1,90	0	11,86	46
180	2,47	2,18	0,24	13,48	21

II.2.3 Influence de la température et du temps de réaction sur le déplacement de l'équilibre de l'éthanololyse

La figure IV.4 montre l'influence du temps et de la température de réaction sur le rendement en biodiesel. Le catalyseur utilisé est $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ (S30) et le rapport molaire éthanol/huile a été fixé à 29/1. Après 90min de réaction, le maximum de rendement en biodiesel (27%) est obtenu avec une température de 35°C et le minimum (11%) avec une température de 70°C. Mais au delà de 90min, la production du biodiesel est favorisée à 70°C et le maximum de rendement atteint est 46% avec un temps de 150min.

Les résultats obtenus mettent en évidence l'importance de la température et du temps de réaction sur le déplacement de l'équilibre de l'éthanololyse de l'huile de tournesol. Ainsi, une élévation de température de 35 à 70°C, permet en plus, d'atteindre l'énergie d'activation nécessaire pour enclencher la réaction, de réduire la viscosité de l'huile (réactif non miscible) et de rendre ainsi le brassage entre les réactifs plus efficace et par conséquent déplacer l'équilibre vers la formation des esters d'éthyle des acides gras [96]. Mais comme la réaction de transestérification est réversible, l'équilibre aura tendance à se déplacer dans le sens des acides gras et de l'alcool si le temps de réaction est trop long (>150min) [97].

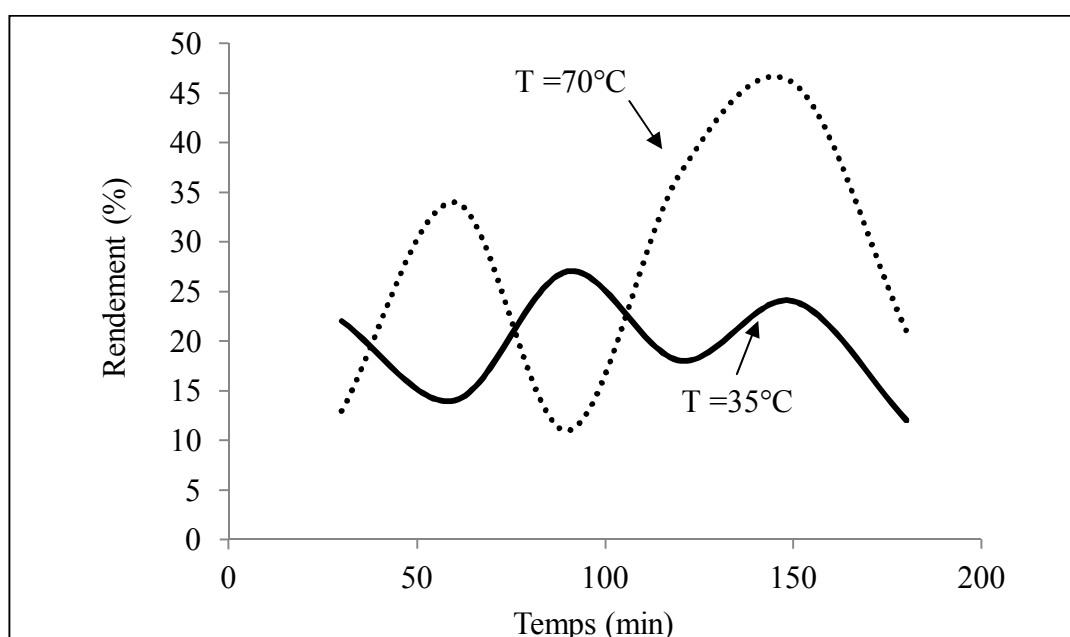


Figure IV.5: Rendement en biodiesel en fonction du temps à deux Températures de réaction 35 et 70° C (catalyseur: S30, éthanol/huile: 29/1)

La figure IV.5 résume l'étude de l'influence de la température et du temps de réaction sur l'éthanololyse des acides gras. Les résultats obtenus mettent en évidence l'importance des conditions opératoires dans la formation des esters d'éthyle des acides gras. Cependant, il est difficile de voir un parallèle entre le nombre de moles des esters d'éthyle des acides gras (EEAGs) formés, la température et le temps de réaction. Ainsi, à 35°C, la réaction est favorisée comparée à 70°C lorsque le temps est de 30 et 90 min quelque soit la nature de l'acide gras. Pour des autres temps de réaction de 60; 120; 150 et 180min, une élévation de

température conduit à un déplacement de l'équilibre vers la formation des esters d'éthyle. Les maximums en stéarate d'éthyle, en oléate d'éthyle et linoléate d'éthyle sont obtenus avec un temps de réaction de 180min. Il est à noter que pour l'acide gras C16:0, la quantité de palmitate d'éthyle la plus élevée a été obtenue avec un temps de 150 min. L'éthanololyse de C18:1 apparaît à 35°C après 30min de réaction et à 70°C après 180min avec une même quantité en oléate d'éthyle. Les résultats montrent également que quelque soit la température de réaction, la formation du palmitate d'éthyle (C16: 0) est la plus favorisée pour l'ensemble des temps de réaction, suivie de celle de linoléate d'éthyle (C18:2).

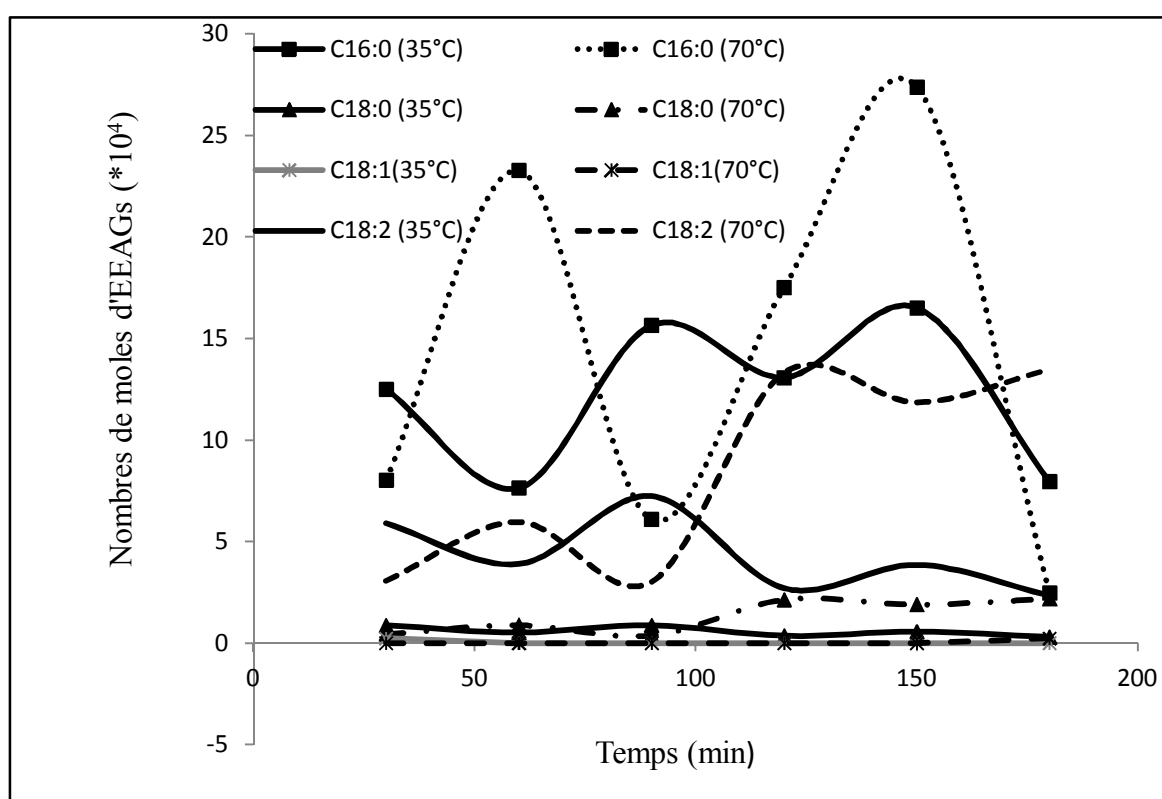


Figure IV.5: Nombre de moles d'EEAGs en fonction du temps à 35 et 70°C
(catalyseur: S30, éthanol/huile: 29/1)

II.3 Influence de la composition du catalyseur sur le rendement en biodiesel

L'étude de l'influence de la composition du catalyseur sur le rendement en biodiesel a été examinée sur deux hétéropolyacides de formule $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_4SiW_{12}O_{40}$ en phases homogène et hétérogène.

II.3.1 Ethanolyse de l'huile de tournesol en phase homogène

L'éthanololyse de l'huile de tournesol en phase homogène a été réalisée à 70 °C avec un temps de réaction de 3h et un rapport alcool/huile de 29/1 sur les deux acides $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_4SiW_{12}O_{40}$. Les résultats obtenus (tableau IV.12) montrent que le rendement en biodiesel obtenu en présence de $H_4SiW_{12}O_{40}$ est supérieur à celui obtenu en présence de $H_3PW_{12}O_{40}$ avec 55 contre 37%, suggérant que la transestérification dépend beaucoup plus du nombre de protons que de la force d'acidité dans le cas de l'utilisation des hétéropolyacides tungstiques en milieu homogène. Il est à noter que $H_3PW_{12}O_{40}$ est un acide plus fort que $H_4SiW_{12}O_{40}$.

La formation des esters d'éthyle des acides gras est très sensible à la composition de l'hétéropolyacide. Les résultats du tableau IV.12 montrent que :

- la formation du palmitate d'éthyle (C16:0) est particulièrement favorisée en présence de $H_4SiW_{12}O_{40}$ avec $27,78 \times 10^{-4}$ contre $5,51 \times 10^{-4}$ moles en présence de $H_3PW_{12}O_{40}$; et l'inverse est observé avec la formation du linoléate d'éthyle (C18:2) avec $18,52 \times 10^{-4}$ contre $24,04 \times 10^{-4}$ moles ;
- le nombre de moles de stéarate d'éthyle (C18:0) obtenu est de même ordre en présence des deux catalyseurs ($2,71 \times 10^{-4}$ - $3,19 \times 10^{-4}$ moles) ;
- l'éthanololyse de C18:1 ($0,45 \times 10^{-4}$ moles d'oléate d'éthyle) est observé uniquement en présence de $H_4SiW_{12}O_{40}$.

L'étude de l'influence de la composition du catalyseur sur l'évolution de l'équilibre de l'éthanololyse de l'huile de tournesol a montré qu'en phase homogène le rendement en biodiesel obtenu en présence de $H_4SiW_{12}O_{40}$ (55 %) est supérieur à celui obtenu en présence de $H_3PW_{12}O_{40}$ (37%). Parmi, les principaux produits formés, la formation du palmitate d'éthyle (C16:0) est particulièrement favorisée en présence de $H_4SiW_{12}O_{40}$ et celle du linoléate d'éthyle (C18: 2) en présence de $H_3PW_{12}O_{40}$.

Tableau IV.12: Nombre de moles de EEAGs et rendement en biodiesel (%) en fonction la nature du catalyseur (température de réaction: 70°C, temps de réaction: 3h, alcool/huile: 29/1)

Catalyseurs	Nombre de moles des EEAGs $\times 10^4$				Rendement en biodiesel (%)
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	5,51	3,19	0	24,04	37
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	27,78	2,70	0,45	18,52	55

II.3.2 Ethanolyse de l'huile de tournesol en phase hétérogène

Les deux hétéropolyacides, H₃PW₁₂O₄₀ et H₄SiW₁₂O₄₀, ont été supportés à 30 % sur de la silice (notés S30 et S'30 respectivement) afin d'examiner l'influence du support sur leur comportement catalytique dans l'éthanolyse de l'huile de tournesol. La transestérification a été réalisée à 70 °C avec un temps de réaction de 3h et des rapports éthanol/huile variant entre 14,5/1 et 58/1. En milieu hétérogène, le tableau IV.13 montre que les propriétés catalytiques de S30 et S'30 dépendent des rapports éthanol/huile. Pour les deux systèmes catalytiques, une augmentation du rapport éthanol/huile de 14,5/1 à 43,5/1 conduit à une augmentation de rendement en biodiesel de 11- 12 à 29- 29% et au-delà du rapport 43,5/1, le rendement en biodiesel diminue à 24-16%. Il est à souligner que pour les deux systèmes S30 et S'30, le rendement en biodiesel le plus élevé (29%) est obtenu avec un rapport éthanol/huile de 43,5/1.

Contrairement à la méthanolyse de l'huile de tournesol où H₃PW₁₂O₄₀ et S30 ont un comportement analogue, l'éthanolyse est beaucoup plus favorisée en milieu homogène qu'en milieu hétérogène. Ainsi, le rendement en biodiesel est de 37 contre 21% en présence de H₃PW₁₂O₄₀ et S30 respectivement et de 55 contre 19% en présence de H₄SiW₁₂O₄₀ et S'30 respectivement pour un rapport éthanol/huile de 29/1. Les rendements élevés obtenus en milieu homogène pourraient être liés à une meilleure accessibilité des sites actifs aux deux réactifs éthanol et acides gras de l'huile de tournesol.

L'éthanolyse des différents acides gras de l'huile de tournesol est fonction aussi bien du rapport éthanol/huile que de la composition du catalyseur. Le tableau IV.13 met en évidence les observations suivantes:

- l'augmentation du rapport éthanol/huile de 14,5/ à 43,5/1 favorise l'éthanololyse de C16:0. Ainsi, le nombre de moles de palmitate d'éthyle augmente de $5,99 \times 10^{-4}$ à $16,31 \times 10^{-4}$ moles et de $4,08 \times 10^{-4}$ à $13,33 \times 10^{-4}$ moles en présence de S'30 et S30 respectivement;
- l'éthanololyse de C18:0 catalysée par S30 est plus facilitée lorsque le rapport éthanol/huile est de 29/1 ($2,18 \times 10^{-4}$ contre $0,67 \times 10^{-4}$ - $1,94 \times 10^{-4}$ moles de stéarate d'éthyle pour les autres rapports). Avec S'30, l'éthanololyse est favorisée avec un rapport de 43,5/1 ($2,12 \times 10^{-4}$ contre $0,56 \times 10^{-4}$ - $1,72 \times 10^{-4}$ moles de stéarate d'éthyle pour les autres rapports) ;
- l'éthanololyse de C18:1 est observée uniquement en présence de S30 contrairement à la catalyse homogène où $H_3PW_{12}O_{40}$ a été trouvé inactif. Le nombre de moles d'oléate d'éthyle augmente pratiquement de $1,39 \times 10^{-4}$ à $2,80 \times 10^{-4}$ moles avec le rapport alcool/huile de 14,5/1 à 58/1 ;
- S30 affiche une meilleure activité vis-à-vis de l'éthanololyse de C18:2 quelque soit la valeur du rapport alcool/huile. Le nombre de moles du linoléate d'éthyle varie entre $4,93 \times 10^{-4}$ - $13,45 \times 10^{-4}$ contre $3,75 \times 10^{-4}$ - $11,92 \times 10^{-4}$ moles en présence de S'30.

L'étude sur l'influence du rapport éthanol/huile et de la composition du catalyseur sur l'évolution de l'équilibre de l'éthanololyse de l'huile de tournesol a montré que pour les deux systèmes S30 et S'30, le rendement en biodiesel le plus élevé (29%) est obtenu avec un rapport éthanol/huile de 43,5/1. S'30 et S30 favorisent l'éthanololyse de C16:0 pour un rapport éthanol/huile de 43,5/1. S30 favorise l'éthanololyse de C18:0 lorsque le rapport éthanol/huile est de 29/1 et S'30 lorsque le rapport éthanol/huile est de 43,5/1. L'éthanololyse de C18:1 est observée uniquement en présence de S30. S30 est plus actif dans l'éthanololyse de C18:2 pour un rapport éthanol/huile de 29/1 et S'30 pour un rapport de 58/1.

Tableau IV.13: Nombre de moles des EEAGs et rendement (%) en biodiesel en fonction de la nature de la composition du catalyseur et du rapport molaire éthanol/huile sur le rendement en biodiesel (température de réaction: 70°C, temps de réaction: 3h)

Rapport molaire éthanol/huile	Catalyseur	Nombre de moles des EEAGs $\times 10^4$				Rendement en biodiesel (%)
		C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	
14,5/1	S30	4,08	0,67	1,39	4,93	11
	S'30	5,99	0,56	0	3,75	12
29/1	S30	2,47	2,18	2,39	13,45	21
	S'30	8,16	1,16	0	7,86	19
43,5/1	S30	13,33	1,61	2,06	10,25	29
	S'30	16,31	2,12	0	7,37	29
58/1	S30	7,57	1,94	2,80	11,98	24
	S'30	1,01	1,72	0	11,92	16

III. Conclusion

Pour comparaison, les résultats obtenus à partir de la méthanolyse et de l'éthanololyse de l'huile de tournesol réalisée à 60°C avec un temps de réaction de 3h et un rapport alcool/huile de 29/1, ont montré qu'en phase homogène ($H_3PW_{12}O_{40}$) et hétérogène ($H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$), le rendement en biodiesel obtenu en présence du méthanol est supérieur à celui obtenu en présence d'éthanol (63 et 60% contre 37 et 21% respectivement).

Cette étude a porté également sur les effets de la composition de l'hétéropolyacide ($H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_4SiW_{12}O_{40}$), du support (SiO_2), du rapport molaire éthanol/huile (14,5/1-58/1), température (35- 70°C) et temps de réaction (30 - 150min) sur le rendement en biodiesel à partir de l'éthanololyse de l'huile de tournesol.

Les résultats obtenus ont montré qu'en phase homogène avec un rapport éthanol/huile de 29/1, un temps de 3h et une température de 70°C, $H_4SiW_{12}O_{40}$ est plus actif que $H_3PW_{12}O_{40}$

avec un rendement en biodiesel de 55 % contre 37%. Parmi, les principaux produits obtenus, la formation du palmitate d'éthyle (C16:0) est particulièrement favorisée en présence de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ et celle du linoléate d'éthyle (C18:2) en présence de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Dans les mêmes conditions, en phase hétérogène $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ (S30) et $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ (S'30) ont une activité catalytique similaire avec un rendement en biodiesel de 21 % et 19% respectivement.

Avec une température de réaction de 70°C et un temps de réaction de 3h, l'étude de l'influence du rapport éthanol/huile a montré que le rendement en biodiesel le plus élevé (29%) a été obtenu avec un rapport molaire de 43,5/1 avec S30 et S'30. Les résultats de la distribution des produits de la transestérification ont montré que l'éthanololyse de C18:2 en linoléate d'éthyle, est favorisée avec un rapport de 29/1 en présence de S30 et celle de C16:0 en palmitate d'éthyle, un rapport de 43,5/1 en présence de S'30. L'éthanol est très peu actif vis-à-vis de la transestérification des acides gras C18:0 et C18:1, quelque soit le rapport éthanol/huile et la nature du catalyseur.

L'étude des effets du temps et de la température de réaction examinée avec S30 a montré que le rendement en biodiesel atteint 46% avec un temps de 150min. La formation du palmitate d'éthyle (C16:0) est la plus favorisée pour l'ensemble des temps de réaction, et le maximum ($27,36 \times 10^{-4}$ moles) obtenu avec un temps de 150min.

Références

[93] Ji et al. (2006).

[94] Predojevic, (2008), Bautista et al, (2009).

[95] S. AWAD, Thèse Doctorat, Université de NANTES (2011).

[96] A. Phan et T. Phan, (2008), Bautista et al (2009).

[97] Tiwari et al. (2007), Ghadge et Raheman (2005), Haas (2005).

L'objectif de ce travail a été de tester une série d'acides avec différentes forces d'acidité, hétéropolyacides, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (acides très forts) et oxoacides, H_2SO_4 (acide fort) et H_3BO_3 (acide faible) comme catalyseurs, dans la synthèse du biodiesel à partir de la transestérification de l'huile de tournesol en présence de méthanol ou d'éthanol. Les effets de la silice (SiO_2) utilisée comme support, de la température de réaction et du rapport méthanol/huile, sur le rendement en biodiesel ont été examinés. Un mécanisme réactionnel a été proposé. L'hétéropolyacide, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, à l'état massique et à l'état supporté a été préparé et caractérisé par DRX, FTIR et sa caractérisation structurale a été effectuée par physisorption de N_2 .

La caractérisation FTIR, a montré que la structure de Keggin de l'hétéropolyacide $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ a été préservée après son imprégnation sur le support SiO_2 . La DRX a montré que 30% en HPW supporté sur SiO_2 est le maximum pour que la surface de la silice soit totalement occupée par les espèces hétéropolyacides, sans qu'il y ait de dépôts d'agglomérats. L'analyse thermique (TG) a montré que l'eau de cristallisation n'est pas totalement éliminée lorsque la quantité de HPW supportée est supérieure à 20%. A partir de l'examen des résultats de la caractérisation structurale de HPW supporté sur silice, l'hypothèse d'une réaction entre le groupement OH des silanols à la surface de la silice avec un proton de l'hétéropolyacide qui conduirait, à la formation de $(=\text{SiOH}_2)^+(\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^-$, espèces de surface, plus stables que la forme acide libre est émise; ce qui limiterait la lixiviation de l'hétéropolyacide dans le milieu réactionnel. Les analyses par FTIR et DRX ont montré que la structure de Keggin a été préservée lors de la préparation du matériau supporté sur silice.

L'examen des propriétés catalytiques de la série d'acides avec différente force d'acidité: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, H_2SO_4 et H_3BO_3 dans la méthanolyse de l'huile de tournesol pour produire du biodiesel sous des conditions expérimentales douces similaires à celle de la catalyse basique (60°C , pression atmosphérique) a montré que le rendement en biodiesel augmentait avec la force d'acidité du catalyseur ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{BO}_3$). Par ailleurs, plus l'acide est fort plus la méthanolyse des différents acides gras est favorisée. Cependant, HPW reste moins actif que KOH, base forte.

Les oxacides supportés sur SiO_2 à 10%, deviennent beaucoup plus actifs et plus sélectifs qu'à l'état massique. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ conduit uniquement à la formation de linoléate de

méthyle et avec $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{SiO}_2$, le produit majoritaire est l'oléate de méthyle. Avec une charge de 10%, HPW/SiO_2 conduit uniquement à la formation de l'oléate de méthyle.

HPW et S30 sont les systèmes catalytiques les plus efficaces pour la méthanolyse de l'huile de tournesol avec des rendements en biodiesel de 63 et 60% respectivement et en plus, ils ont des comportements catalytiques similaires avec des nombres de moles en esters méthyliques équivalents.

L'étude de l'influence de la température de réaction sur $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ (S30), a montré qu'à basse température de réaction (60°C), seuls les esters de méthyle des acides gras sont formés et à plus haute température (100°C) en plus, des esters méthyliques correspondant aux acides C16 et C18, d'autres esters de méthyle et des composés oxygénés (alcool, cétone, aldéhydes) sont également obtenus.

Dans le mécanisme proposé de la méthanolyse de l'huile de tournesol catalysée par un hétéropolyacide supporté sur silice, l'adsorption du méthanol pourrait être l'étape clé.

Pour comparaison, les résultats obtenus à partir de la méthanolyse et de l'éthanololyse de l'huile de tournesol réalisée à 60°C avec un temps de réaction de 3h et un rapport alcool/huile de 29/1, ont montré qu'en phase homogène ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) et hétérogène ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$), le rendement en biodiesel obtenu en présence du méthanol est supérieur à celui obtenu en présence d'éthanol (63 et 60% contre 37 et 21% respectivement).

Cette étude a porté également sur les effets de la composition de l'hétéropolyacide ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$), du support (SiO_2), du rapport molaire éthanol/huile (14,5/1-48/1), température (35 - 70°C) et temps de réaction (30 -150min) sur le rendement en biodiesel à partir de l'éthanololyse de l'huile de tournesol.

Les résultats obtenus ont montré qu'en phase homogène avec un rapport éthanol/huile de 29/1, un temps de 3h et une température de 70°C , $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ est plus actif que $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ avec un rendement en biodiesel de 55 % contre 37%. Parmi, les principaux produits obtenus, la formation du palmitate d'éthyle (C16:0) est particulièrement favorisée en présence de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ et celle du linoléate d'éthyle (C18:2) en présence de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Dans les mêmes conditions, en phase hétérogène $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ (S30) et $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ (S'30) ont une activité catalytique similaire avec un rendement en biodiesel de 21 % et 19% respectivement.

Avec une température de réaction de 70°C et un temps de 3h, l'étude de l'influence du rapport éthanol/huile a montré que le rendement en biodiesel le plus élevé (29%) a été obtenu avec un rapport molaire de 43,5/1 avec S30 et S'30. Les résultats de la distribution des produits de la transestérification ont montré que l'éthanololyse de C18:2 en linoléate d'éthyle, est favorisée avec un rapport de 29/1 en présence de S30 et celle de C16:0 en palmitate d'éthyle, un rapport de 43,5/1 en présence de S'30. L'éthanol est très peu actif vis-à-vis de la transestérification des acides gras C18:0 et C18:1, quelque soit le rapport éthanol/huile et la nature du catalyseur.

L'étude des effets du temps et de la température de réaction examinée avec S30 a montré que le rendement en biodiesel atteint 46% avec un temps de 150min. La formation du palmitate d'éthyle (C16:0) est la plus favorisée pour l'ensemble des temps de réaction, et le maximum ($27,36 \times 10^{-4}$ moles) est obtenu avec un temps de 150min.

Cette étude sur la transestérification de l'huile de tournesol, a montré que l'utilisation d'une catalyse hétérogène acide pourrait être le développement futur pour produire du biodiesel évitant ainsi les problèmes inhérents à des processus homogènes tels que la corrosion et la pollution. D'autres études seraient nécessaires pour augmenter le rendement en biodiesel avec des catalyseurs acides, sans provoquer de réactions secondaires comme décarboxy-craquage et/ou craquage catalytique. Les conditions opératoires telles que la morphologie et la taille des particules de catalyseur, température et temps de réaction et le rapport alcool/huile sont des paramètres qui pourraient être examinés.

REFERENCES

- [1] LC. Meher, D. Vidya Sagar, SN. Naik, *Ren Sust Ene Rev* 10 (2006) 248–268.
- [2] A. Banerjee, R. Chakraborty, *Res Con Rec* 53 (2009) 490–497.
- [3] Z. Helwani, MR. Othman, N. Aziz, J. Kim, WJN. Fernando, *Appl Catal A Gen* 363 (2009) 1-10.
- [4] AP. Singh Chouhan, AK. Sarma, *Ren Sust Ene Rev* 15 (2011) 4378-4399.
- [5] M. Ejaz, Shahid, Younis Jamal, *Ren and Sust Ene Rev* 15 (2011) 4732– 4745.
- [6] ME. Borges, L. Díaz, *Ren Sust Ene Rev* 16 (2012) 2839-2849.
- [7] K. Abebe, Endalew, Yohannes Kiros, Rolando Zanzi, *Biomass and Bioe Rev* 35 (2011) 3787-3809.
- [8] B. Freedman, EH. Pryde, TL. Mounts, *JAOCs* 61(10) (1984) 1638-1643.
- [9] AW. Schwab, MO. Bagby, B. Freedman, *Fuel* 66(10) (1987) 1372-1378.
- [10] JM. Enciner, JF. Gonzalez, JJ. Rodriguez, A. Tajedor, *Ene Fuels* 16 (2002) 443–450.
- [11] Y. Zhang, MA. Dubé, DD. McLean, M. Kates, *Biore Tech* (90) 2003 229-240.
- [12] YH. e. Hwi, 5th ed, New York Wiley Interscience (1996) 5.
- [13] YC. Sharma, B. Singh, SN. Upadhyay, *Rev Fuel* 87(12) (2008) 2355-2373.
- [14] LD. Clements, MA. Hanna, *Biores Tech* 69(3) (1999) 289-293.
- [15] S. Kildiran, G. Yücel, SÖ. Türkay, *JAOCs* 73(2) (1996) 225-228.
- [16] G. Mendow, NS. Veizaga, BS. Sánchez, A. Querini, *Biore Tec* 118 (2012) 598–602.
- [17] CL. Peterson, JL. Cook, JC. Thompson, JS. Taberski, *Appl Eng Agric*, 18(1) (2002) 5-11.
- [18] S. Zullaikah, CC. Lai, SR. Vali, YH. Ju, *Biore Tech* 96 (2005) 1889-189.
- [19] U. Rashid, F. Anwar, *Ene Fuel* 22 (2008) 1306–1312.
- [20] Y. Li, X. Zhang, S. Li, *Ene Con Man* 51(2010) 2307–2311.
- [21] AA. Refaat, NK. Attia, HA. Sibak, ST. El Sheltawy, GI. ElDiwani, *Int Jour Environ Sci Tech* 5 (2008) 75–82.
- [22] AV. Tomasevic, SS. Siler-Marinkovic, *Fuel Process Tech* 81 (2003) 1–6.
- [23] JM. Encinar, JF. Gonzalez, RA. Reinares, *Ind Eng Chem Res* 44 (2005) 5491–5499.
- [24] S. Sinha, AK. Agarwal, S. Garg, *Ener Conver Manage* 49(5) (2008) 1248–1257.

- [25] U. Rashid, F. Anwar, BR. Moser, S. Ashraf, *Biom Bioe* 32 (2008) 1202–1205.
- [26] HJ. Berchmans, S. Hirata, *Biore Technol* 99 (2008) 1716–1721.
- [27] 16 (2012) 2839– 02849 revues.
- [28] B. Ming-Chien Hsiao, Chin-Chiuan Lin, Yung-Hung Chang, *Fuel* 90 (2011) 1963–1967.
- [29] Oguzhan Ilgen, *Fuel Proc Tech* 92 (2011) 452–455.
- [30] I. Lukic', J. Krstic', D. Jovanovic', D. Skala, *Biore Techno* 100 (2009) 4690–4696.
- [31] Feng Guo a, b, Ning-Ning Wei a, Zhi-Long Xiu a, Zhen Fang b is within the limits prescribed by the standard *Fuel* 93 (2012) 468–472.
- [32] Amornmart Chantrasaa, Nisarath Phlernjaia, G. James, Jr. Goodwin, *Chem Eng Jour* 168 (2011) 333–340.
- [33] YC. Sharma, B. Singh, SN. Upadhyay, *A rev Fuel* 87 (12) (2008) 2355-2373.
- [34] JM. Encinar, JF. González, A. Rodríguez-Reinares, *Fuel Proce Tec* 88 (5) (2007) 513-522.
- [35] D. Samios, F. Pedrotti, A. Nicolau, Reiznautt, DD. Martini, FMA. Dalcin, *Fuel Proc Tech* 90 (2009) 599–605.
- [36] A. Salvini, D. Giomi, G. Cipriani, Bartolozzi, R. Alfini, A. Brandi, *RSC Advances* 2 (2012) 4864–4868.
- [37] A. Zieba, L. Matachowski, J. Gurgul, E. Bielan'ska, A. Drelinkiewicz, *Jour Mol Catal A Chem* 316 (2010) 30-44.
- [38] L. Pesaresi, DR. Brown, AF. Lee, JM. Montero, H. Williams, K. Wilson, *Appl Catal A Gen* 360 (2009) 50-58.
- [39] M. Misono, *Catal Rev Sci Eng* 29 (1987) 269-321.
- [40] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv Catal* 41 (1996) 113-252.
- [41] IV. Kozhevnikov, *Chem Rev* 98 (1998) 171-198.
- [42] X. Miao, R. Li, H. Yao, *Ener Convers Manage* 50 (2009) 2680–2684.
- [43] E. Crabbe, CN. Hipolito, G. Kobayashi, K. Sonomoto, A. Ishizaki, *Process Biochem* 37 (2001) 65–71.
- [44] A. Petchmala, N. Laosiripojana, B. Jongsomjit, M. Goto, J. Panpranot, O. Mekasuwandumrong et al, *Fuel* 89 (2010) 2387–3239.

- [45] C. Cannilla, G. Bonura, E. Rombi, F. Arena, F. Frusteri, *App Cata A Gen* 382 (2010) 158–166.
- [46] A. Jiménez-López, I. Jiménez-Morales, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, *Jour of Mol Cata A Chemical*, 335 (2011) 205–209.
- [47] S. Furuta, H. Matsushashi, K. Arata, *Cata Comm* 5 (2004) 721–723.
- [48] Dussadee Rattanaphra a,b, P. Adam, Harvey c, Anusith Thanapimmetha b,d, Penjit Srinophakun, *Fuel* 97 (2012) 467–475.
- [49] Hee-Yong Shin, Seung-Hwan An, Rizwan Sheikh, Yeung Ho Park, Seong-Youl Bae, *Fuel* 96 (2012) 572–578.
- [50] B. Hamad, RO. Lopes de Souza d, G. Sapaly a, MG. Carneiro Rocha b, PG. Pries de Oliveira c, WA. Gonzalez, E. Andrade Sales, N. Essayem, *Cata Comm* 10 (2008) 92–97.
- [51] BY. Giri, K. Narasimha Rao, BLA. Prabhavathi Devi, N. Lingaiah, I. Suryanarayana, RBN. Prasad, PS. Sai Prasad, *Cata Comm* 6 (2005) 788–792.
- [52] Hee-Yong Shin, Seung-Hwan An, Rizwan Sheikh, Yeung Ho Park, Seong-Youl Bae, *Fuel* 96 (2012) 572–578.
- [53] L. Pesaresi a,c, DR. Brown b, AF. Lee a, JM. Montero a, H. Williams b, K. Wilson a, *App Cata A Gen* 360 (2009) 50–58.
- [54] K. Srilatha, N. Lingaiah, BLA. Prabhavathi Devi, RBN. Prasad, S. Venkateswar, PS. Sai Prasad, *Appl Catal A Gen* 365 (2009) 28-33.
- [55] U. Schuchardt, R. Sercheli, RM. Vargas, a rev *Jour of the Brazilian Chem Soci* 9 (1998) 199-210.
- [56] M. Misono, *Catal Rev* 29 (1987) 269-667.
- [57] IV. Kozhevnikov, *Russ Chem Rev* 56 (1987) 811.
- [58] N. Mizuno, M. Misono, *Chem Rev* 98 (1998) 199.
- [59] JA. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, R. Gómez, *Jour Mol Catal* 145 (1999) 291-300.
- [60] KB. Shyamal, AB. Christopher, TT. Levi, *Appl Catal A* 250 (2003) 197-208.
- [61] SY. Liu, SM. Yang, *Appl Catal A Gen* 334 (2008) 92-99.
- [62] MI. Dominguez, M. Sanchez, MA. Centeno, M. Montes, JA. Odriozola, *Jour Mol Catal A chem* 277 (2007) 145-154.
- [63] Q. Sun, Y. Fu, J. Liu, A. Auroux, J. Shen, *Appl Catal A Gen* (334) 2008 26-34.
- [64] RM. Rioux, MA. Vannice, *Jour Catal* 233 (2005) 147-165.

- [65] S. Benadji, A. Saadi, S. Belkhiri, D. Mezaoui, C. Rabia, *Ann Chim-Sci Mat* 34(4) (2009) 241-248.
- [66] F. Chami, L. Dermeche, A. Saadi, C. Rabia, *Appl Petrochem Res* 3 (2013) 35–45.
- [67] M. Sadou, A. Bennada, C. Rabia, MM. Bettahar, M. Fournier, *Jour Soc Alger Chim* 10 (2) (2000) 177-185.
- [68] S. Benadji, P. Eloy, A. Leonard, BL. Su, K. Bachari, C. Rabia, EM. Gaigneaux, *Micro Meso Mat* 130 (2010) 103-114.
- [69] A. Zieba, L. Matachowski, E. Lalik, A. Drelinkiewicz, *Catal Lett* 127 (2009) 183-194.
- [70] PA. Shringarpure, A. Patel, *Chem Eng Jour* 173 (2011) 612-619.
- [71] F. Lefebvre, *J. Chem, Soc Chem Com* (1992) 756-757.
- [72] JM. Tatibouet, C. Montalescot, K. Bruckman, J. Haber, M. Che, *Jour Catal* 169 (1997) 22-32.
- [73] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Frank, R. Thouvenot, *Inorg Chem* 22 (1983) 207-216.
- [74] S. Benadji, P. Eloy, A. Leonard, BL. Su, C. Rabia, EM. Gaigneaux, *C R Chimie* 15 (2012) 658-668.
- [75] S. Pei, B. Yue, L. Qian, S. Yan, J. Cheng, Y. Zhou, S. Xie, H. He, *Appl Catal A Gen* 329 (2007) 148-155.
- [76] ALP. Meireles, KA. Silva Rocha, IV. Kozhevnikov, EV. Gusevskaya, *Appl Catal A Gen* 409- 410 (2011) 82-86.
- [77] M. Misono, *Catal Rev Sci Eng* 29 (1987) 269-321.
- [78] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv Catal* 41 (1996) 113-252.
- [79] IV. Kozhevnikov, *Chem Rev* 98 (1998) 171-198.
- [80] JM. Encinar, JF. Gonzalez, RA. Reinares, *Ind Eng Chem Res* 44(2005) 5491–5499.
- [81] U. Rashid, F. Anwar, BR. Moser, S. Ashraf, *Biomass Bioen* 32 (2008) 1202–1205.
- [82] S. Benadji, P. Eloy, A. Leonard, BL. Su, K. Bachari, C. Rabia, EM. Gaigneaux, *Micro Meso Mat* 130 (2010) 103-114.
- [83] G. Satish Kumar, M. Vishnuvarthan, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Jour Mol Catal A Chem* 260 (2006) 49–55.
- [84] H. Y. Shin, S. H. An, R. Sheikh, Y. H. Park, S. Y. Bae, *Fuel* 96 (2012) 572-578.
- [85] I. Jiménez-morales, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, A. Jiménez-López, *Appl Catal A Env* 123-124 (2012) 316-323.

- [86] D. Rattanaphra, AP. Harvey, A. Thanapimmetha, P. Srinophakun, Fuel 97 (2012) 467-475.
- [87] D. Rattanaphra, A. Harvey, P. Srinophakun, Top Catal 53 (11-12) (2010) 773-782.
- [88] T. Morgan, D. Grubb, E. Santillan-Jimenez, M. Crocker, Top Catal 53 (11-12) (2010) 820-829.
- [89] N. Dimitratos, JC. Védrine, Catal Today 81 (2003) 561-570.
- [90] M. Sultan, S. Paul, M. Fournier, D. Vanhove, Appl Catal A Gen 259 (2012) 141-149.
- [91] H. Berna, Thèse Doctorat, Université Claude Bernard –Lyon1 (2009).
- [92] Y. Jamal, A. Rabie, BO. Boulanger, Reac Kinet Mech Cat 114 (2015) 63–74.
- [93] Ji et al. (2006).
- [94] Predojevic, (2008), Bautista et al, (2009).
- [95] S. AWAD, Thèse Doctorat, Université de NANTES (2011).
- [96] A. Phan et T. Phan, (2008), Bautista et al (2009).
- [97] Tiwari et al. (2007), Ghadge et Raheman (2005), Haas (2005).