Production de biocarburants à partir de la ressource oléagineuse

Antoine DAUDIN
Sylvie MAURY
Christophe VALLÉE

IFP Energies nouvelles,
Rond-point de l'échangeur de Solaize,
BP 3,
69 360 Solaize,
France
<christophe.vallee@ifpen.fr>

Abstract: Biofuels, which are produced from renewable vegetable sources are considered as a good solution to reduce the European dependence on fossil fuel sources, from a geostrategic and environmental point of view. Because of the high proportion of diesel vehicles in Europe, biodiesel still remains by far the most produced biofuel, far ahead of ethanol. Biodiesel is obtained by transesterification of vegetable oils with an alcohol, usually methanol to produce methyl esters. This paper aims to present the contribution of the French institute IFP Energies nouvelles to this issue, through the development of two processes for biodiesel production by means of homogeneous or heterogeneous catalysis. More recent developments have focused on hydrotreating vegetable oils and are also detailed in this paper. Fuels from this latest technology are drop-in fuels allowing higher incorporation rates and offering excellent qualities for diesel engines and potentially for incorporation in Jet fuel.

Keywords: biofuels, fatty acid methyl esters, homogeneous catalysis, heterogeneous catalysis, hydrotreating vegetable oils, IFP Energies nouvelles

Les biocarburants, ou carburants produits à partir d'une ressource renouvelable d'origine végétale, ont connu un regain d'intérêt à partir des chocs pétroliers de 1973 et 1979. Ils sont considérés comme une bonne solution pour réduire la dépendance aux ressources fossiles, tant pour des raisons géostratégiques qu'environnementales.

Le développement de cette filière a été favorisé par des politiques incitatives dans plusieurs régions du monde. Ainsi, en Europe, la directive 2003/30/CE sur la promotion des biocarburants a été validée en 2003 par le Conseil et le Parlement européens. Cette directive fixe des objectifs croissants de consommation en biocarburants dans les transports. Ces consommations devaient représenter au minimum 2 % des consommations globales d'essence et de gazole utilisées dans les transports en 2005 et 5,75 % en 2010.

La Commission européenne a ensuite présenté en 2008 une proposition intégrée dans le domaine de l'énergie et du changement climatique, reprise sous le terme « Paquet Énergie-Climat ». Cette proposition s'est traduite par la

Directive européenne 2009/28/CE du 23 avril 2009 relative à la promotion de l'utilisation de l'énergie produite à partir de sources renouvelables qui vise à atteindre, d'ici 2020, une part de 20 % d'énergie renouvelable dans la consommation finale d'énergie de l'UE et une part de 10 % de ce type d'énergie dans la consommation de chaque État membre dans le secteur des transports. Cette directive inclut des objectifs de réduction des émissions de gaz à effet de serre résultant de l'utilisation des biocarburants. D'autres critères de « durabilité » sont également mis en place dans la législation européenne, de façon à favoriser le choix de ressources n'entrant pas en concurrence avec la filière alimentaire, et à éviter des effets indésirables tels que la déforestation ou l'atteinte à des sols écologiquement sensibles.

Une première génération de biocarburants est actuellement disponible à la pompe, mélangée à l'essence et au gazole à des taux variables. Elle regroupe deux grandes familles :

– l'éthanol, alcool produit par fermentation du sucre ou de l'amidon contenus

dans la biomasse végétale, utilisé pour les moteurs à essence ;

– le biodiesel, destiné aux moteurs diesel et fabriqué à partir de plantes contenant de l'huile (colza, tournesol, soja, palme).

Du fait de la diésélisation croissante du parc automobile européen, le biodiesel reste encore de loin le biocarburant le plus produit et commercialisé en Europe. En 2009, le biodiesel représentait environ 75 % des biocarburants produits en Europe. La production européenne a augmenté de façon sensible au cours des dix dernières années pour atteindre une production de plus de 10 200 Ml en 2009, soit une augmentation moyenne de + 35 % par an entre 1992 et 2008 selon les chiffres du European Biodiesel Board.

Le biodiesel est obtenu par transestérification des huiles végétales avec un alcool léger. Le présent article a pour objectif de présenter la contribution de IFP Energies nouvelles au développement de ce secteur, au travers de deux procédés de production d'esters méthyliques d'huile végétale (EMHV)

Pour citer cet article : Daudin A, Maury S, Vallée C. Production de biocarburants à partir de la ressource oléagineuse. OCL 2012 ; 19(1) : 29-38.
doi : 10.1684/ocl.2012.0433

par catalyse homogène et hétérogène. Les développements plus récents sur l'hydrotraitement des huiles végétales seront également détaillés. Les carburants issus de cette dernière technologie ont l'avantage d'être des hydrocarbures (*drop-in fuels*) permettant des taux d'incorporation importants et ont d'excellentes qualités pour les motorisations diesel : indice de cétane élevé, absence de soufre et d'hydrocarbures aromatiques, propriétés à froid ajustables. Il est également possible par cette voie d'obtenir des bases kérosènes pour le transport aérien.

Les procédés de production des EMHV

La réaction de transestérification

Les EMHV sont obtenus par une réaction de transestérification des triglycérides des huiles avec le méthanol selon la figure 1. La réaction successive de trois molécules de méthanol avec chacune des fonctions esters du triglycéride produit une molécule de glycérol et trois molécules d'esters. Ces réactions sont équilibrées et s'effectuent en présence d'un catalyseur.

Un excès de méthanol est nécessaire pour obtenir une conversion élevée. La qualité des EMHV pour un usage carburant est définie par la norme EN14214, qui définit notamment un teneur minimale en esters de 96,5 % poids et des teneurs maximales en mono-, di- et triglycérides (respectivement 0,8 %, 0,2 % et 0,2 % poids).

Les procédés de catalyse homogène

À l'heure actuelle, la catalyse homogène est la technique la plus généralement utilisée dans les procédés de production de biodiesel. Les catalyseurs les plus courants sont la soude en solution méthanolique ou le méthylate de sodium. La quantité de catalyseur peut être ajustée pour assurer le niveau de conversion nécessaire, et ainsi garantir la qualité finale de l'ester. La concentration optimale du catalyseur varie dans la gamme 0,5 à 1,0 % poids, basé sur la quantité d'huile végétale.

L'élimination du catalyseur homogène présent dans l'effluent du réacteur nécessite des traitements supplémentaires qui sont illustrées dans la figure 2.

Les conditions de réaction par catalyse homogène, typiquement une température comprise entre 45 °C et 85 °C, permettent la décantation de la glycérine formée au cours de la réaction. Cette séparation de phase favorise le déplacement de l'équilibre de la réaction et donc la formation des esters.

Après séparation de la glycérine, l'ester produit est purifié par une étape de lavage afin d'éliminer les dernières traces de catalyseur (la norme EN 14214 impose une teneur maximale en Na+K de 5 ppm dans l'ester final). Dans certains cas, un dernier lavage avec une eau acide est mis en œuvre pour parfaire la qualité des EMHV en termes de métaux alcalins et de glycérol libre. Tous les effluents des étapes de décantation et de lavage sont dirigés vers la section purification de la glycérine. Le méthanol et l'eau résiduels présents dans l'ester sont évaporés et le méthanol est recyclé vers le réacteur.

En fin de réaction, la majeure partie du catalyseur est récupérée dans la phase glycérine sous la forme de méthylate de sodium, de glycérate de sodium ou encore de savons de sodium. Ces savons sont formés par une réaction secondaire de saponification lorsque la soude en solution méthanolique est utilisée comme catalyseur. Ils peuvent également être produits avec le méthylate de sodium si des traces d'eau ou d'acide gras libres sont présentes dans la charge. Une étape de neutralisation avec un acide inorganique, par exemple avec l'acide chlorhydrique, permet de convertir les savons en acides gras libres, qui peuvent être séparés de la glycérine par décantation. Cette perte d'esters par conversion en acide gras libres peut atteindre 1 % de la production d'EMHV. En fonction de la nature du catalyseur et de la qualité de la charge, le rendement en EMHV varie entre 98,5 et 99,5 % pds.

En sortie de procédé, la glycérine est alors obtenue sous la forme d'une solution aqueuse contenant un sel de sodium. La pureté de la glycérine est de l'ordre de 65 à 80 % selon l'acide utilisé à la neutralisation, les impuretés principales étant l'eau et le sel de sodium.

Les procédés industriels peuvent fonctionner en mode discontinu ou continu. Dans le procédé discontinu EsterfipTM licencié par Axens, la réaction de transestérification est réalisée dans un seul réacteur agité. La mise en œuvre de la

Figure 1. Les EMHV sont obtenus par une réaction de transestérification des triglycérides des huiles avec le méthanol.

sels, consommation du catalyseur et nécessité de traiter des effluents chargés en sels de neutralisation en sortie d'unité, découlent directement les avantages du procédé hétérogène. En effet, l'utilisation d'un catalyseur solide permet d'éviter ces inconvénients et de ce fait présente de nombreux avantages en matière de respect de l'environnement.

Le procédé Esterfip-HTM, commercialisé par Axens, a été développé par IFPEN et Axens (Bournay *et al.*, 2005). Ce procédé utilise un catalyseur hétérogène sous forme d'extrudés. Ce catalyseur est un oxyde mixte composé d'oxyde de zinc et d'alumine (Stern *et al.*, 1999) utilisé en fonctionnement lit traversé.

Le schéma simplifié du procédé Esterfip-HTM est présenté sur la figure 3.

Pour atteindre les spécifications du biodiesel en matière de glycérides résiduels, il est nécessaire de maximiser

la conversion et pour cela de déplacer l'équilibre qu'est la réaction de transestérification vers la formation des produits. Ceci est réalisé, d'une part, en utilisant un excès de méthanol (comme dans le cas du procédé homogène, mais en plus fort excès) et, d'autre part, en effectuant une élimination de la glycérine produite au cours de la réaction. Pour cela, le procédé comprend deux réacteurs cylindriques de taille identique en série. Ces réacteurs contiennent le catalyseur sous forme de lit fixe dans lequel les réactifs sont injectés par courant ascendant. Le schéma d'un réacteur est représenté sur la figure 4.

Les débits de méthanol et d'huile sont ajustés afin d'atteindre un ratio massique méthanol/huile compris entre 0,6 et 1. Ce ratio est plus élevé que pour le procédé homogène, mais le méthanol en excès est recyclé en continu dans le procédé. Les températures de fonction-

nement sont comprises entre 170 et 210 °C. Afin de maintenir le méthanol en phase liquide et de favoriser la réaction, la pression de service approche les 50 bars. En sortie de 1^{er} réacteur, la teneur en méthanol est abaissée via une évaporation partielle de l'effluent, ce qui permet à la glycérine de décanter statiquement et d'être éliminée de l'effluent à injecter dans le second réacteur qui va jouer le rôle de finisseur. L'élimination de la glycérine permet de déplacer l'équilibre de transestérification vers la formation d'esters. L'effluent débarrassé de la majorité de la glycérine est ensuite injecté avec un appoint de méthanol frais dans le 2nd réacteur dans lequel les conditions opératoires sont similaires à celle du 1^{er} réacteur. En sortie de 2nd réacteur le méthanol en excès est évaporé complètement, la glycérine est décantée, l'ester subit ensuite une phase de purification finale sur résines pour éliminer le glycérol soluble potentiellement présent. L'ester obtenu est directement aux spécifications requises aussi bien en termes de concentration en glycérides résiduels, que de glycérol ou de méthanol. La glycérine obtenue quant à elle présente une pureté supérieure à 98 %, elle contient en général moins de 0,5 % d'eau contre 13,5 % à 30 % dans la glycérine obtenue par le procédé homogène. Elle est également exempte de sels.

L'unité de Sète est la 1^{re} industrielle du procédé Esterfip-HTM, une photographie de l'unité est présentée figure 5.

Cette unité permet de produire 200 kt/an de biodiesel aux spécifications. La conception du catalyseur (géométrie, composition chimique, stabilité) lui permet de travailler dans des conditions de débit important avec une durée de vie importante ce qui réduit le coût du catalyseur par rapport au procédé homogène. La plus faible activité du catalyseur comparativement au procédé homogène est compensée par des conditions opératoires plus sévères en termes de température, de pression et d'excès de méthanol. Cependant, la suppression des rejets est un atout fort et la plus grande qualité de la glycérine obtenue permet de mieux la valoriser.

Du fait de la grande sélectivité du catalyseur, les rendements massiques en ester sont élevés, en effet, 100 kg d'huile permettent de produire 100,4 kg d'esters et 10,4 kg de glycérol.

Figure 4. Vue d'un réacteur Esterfip-HTM (crédit OGST, Bloch *et al.*, 2008).

Figure 5. Unité de Diester Industrie à Sète, France, 1^{re} industrielle (crédit OGST, Bloch et al., 2008).

Qualité des charges

Les unités Esterfip-HTM traitent essentiellement des huiles démulcinées, neutralisées et séchées. Suite à la trituration des graines, à l'extraction physique puis au solvant de l'huile, celle-ci contient autour de 100 ppm de phosphore majoritairement sous la forme de phospholipides. Or, la spécification du biodiesel impose une teneur en phosphore inférieure à 4 ppm. Le choix a été fait de prétraiter l'huile en amont du procédé pour éliminer ces espèces. Les phospholipides solubles dans l'eau sont extraits simplement, les phospholipides réfractaires quant à eux doivent être transformés pour être solubilisés dans l'eau, ceci grâce à une attaque acide, l'huile est ensuite neutralisée pour éliminer les acides gras formés par hydrolyse acide d'une partie des triglycérides puis séchée pour éliminer les traces d'eau résiduelles. Les huiles faiblement acides peuvent être traitées par le procédé Esterfip-HTM, dans la mesure où le catalyseur peut aussi estérifier les acides gras libres. Ceci n'est pas le cas du procédé homogène dans lequel les acides gras libres entraînent la formation de savons de sodium par réaction avec le catalyseur, générant du moussage, une consommation du catalyseur et une perte en rendement.

Les débouchés de la glycérine

Comme déjà mentionné, un des avantages du procédé hétérogène est qu'il permet d'obtenir une glycérine de haute pureté. Pour 10 t d'huile, 1 t de glycérine est coproduite avec l'ester. La force de ce procédé dépend donc aussi des débouchés de ce coproduit. La glycérine est un produit ancien qui a de multiples applications dans des domaines tels que la pharmacie, les cosmétiques ou l'alimentation. Cependant, dans la mesure où la production de biodiesel va croissant, il est nécessaire d'envisager de nouveaux marchés :

- production de propylène glycol ou d'éthylène glycol (annonce par ADM, Cargill, Ashland) ;
- production d'épichlorhydrine (annonces par Solvay et Diester, Dow) ;
- production de 1,3 propanediol pour utilisation finale comme plastifiant (annonce par MetEx) ;
- production de polyglycérol, d'acroléine.

Voies alternatives : esters éthyliques d'huiles végétales

Une des améliorations possibles du procédé serait l'utilisation de l'éthanol comme alcool de transestérification. En effet, les esters éthyliques d'huile végétale obtenus seraient alors 100 %

biosourcés. Cependant, des limitations techniques existent. D'une part la cinétique de la réaction est beaucoup plus lente, ce qui nécessiterait l'utilisation de températures plus élevées et des temps de contact plus importants. Ceci est dû au mécanisme de la réaction lui-même, puisque l'utilisation d'un catalyseur basique implique un mécanisme dans lequel l'étape clé est la déprotonation de l'alcool par la base, or plus l'alcool est long, moins il se déprotone aisément (l'acidité de l'alcool diminue avec le nombre de carbones).

D'autre part, l'éthanol est un meilleur solvant de l'huile et des esters éthyliques que le méthanol. Ainsi, dans le cas de la catalyse homogène, le pouvoir solvant de l'éthanol limite la séparation du glycérol produit et l'équilibre de la réaction est moins déplacé qu'avec le méthanol. Ce problème est moindre dans le cas du procédé hétérogène bien que le pouvoir solvant de l'éthanol rende plus difficile l'extraction du glycérol du milieu.

Autres procédés

Avec le procédé Esterfip-HTM, Axens et IFPEN ont été pionniers dans le développement d'un procédé de transestérification par catalyse hétérogène. Deux procédés catalytiques hétérogènes concurrents existent à ce jour, même s'il est difficile de savoir si les annonces de construction d'unités pilotes ou industrielles ont abouti. Le premier procédé utilise un catalyseur développé par le Dr Victor Lin à Iowa University, USA, et est proposé par Albemarle depuis le rachat de la société Catilin en 2011. Le second, le procédé ENSELTM, utilise le catalyseur développé par Pr Paul Ratnasamy à l'université de Pune en Inde (création de la société Benefuel, production du catalyseur par Süd-Chemie Inde). Benefuel revendique une activité de ce catalyseur à la fois en estérification et en transestérification.

Hydrotraitement des huiles végétales en bases gazole et kérosène renouvelables

Généralités sur le procédé

Les matières grasses renouvelables sont des ressources de choix pour alimenter les pools carburants gazole et kérosène,

puisque la structure chimique des chaînes grasses qui les composent est similaire à celle des hydrocarbures des coupes gazoles. Bien que la transformation des huiles par transestérification par catalyse basique soit la plus répandue, les esters méthyliques ou éthyliques ainsi produits conservent néanmoins de l'oxygène et leurs propriétés carburant, notamment leur indice de cétane et leur tenue au froid, restent fortement dépendantes des charges utilisées pour leur production. Ils peuvent également poser des problèmes en termes de stabilité à l'oxydation. Leur utilisation à grande échelle dans des véhicules non adaptés fait donc l'objet de limitations réglementaires de la teneur d'incorporation qui peuvent aller jusqu'à l'interdiction en hiver dans les régions arctiques. Ainsi, en aucun cas ces esters ne peuvent être incorporés dans le pool kérosène.

Pour contourner ces limitations, une autre voie consiste à hydrogéner (ou hydro-traiter) totalement les matières grasses d'origine renouvelable telles que les huiles végétales, algales ou les graisses animales en présence de catalyseurs hétérogènes. L'objectif est de produire des bases gazoles mais également kérosènes complètement exempts d'oxygène, aux propriétés carburants contrôlées, et donc totalement compatibles et miscibles avec les carburants d'origine fossile.

Le procédé d'hydrotraitement des huiles végétales permet de produire des bases carburants paraffiniques (linéaires et/ou branchés). Il consiste en la transformation directe des huiles en présence d'hydrogène pour produire des paraffines de poids moléculaires compatibles avec les distillats moyens pétroliers en présence d'un catalyseur hétérogène (sulfures de métaux de transition supporté sur une alumine). Pour la production de base gazole, une étape catalytique supplémentaire d'hydro-isomérisation est optionnelle mais devient indispensable pour la production de kérosènes pour lesquels la tenue à froid est particulièrement critique. Cette voie de valorisation des huiles végétales permet de s'affranchir totalement des problèmes liés à la valorisation de la glycérine de la filière EMHV, le coproduit étant alors le propane. Par ailleurs, un autre aspect concerne l'importance des besoins en hydrogène. Ainsi les unités industrielles seront très certainement localisées sur des sites disposant d'hydrogène en très grandes quantités. Ce peut être le cas des raffineries de matières fossiles dont le choix serait justifié par les possibilités qu'elles offrent de valoriser le propane. Ce choix serait d'autant plus justifié que les unités d'hydrotraitement déjà existantes sur site pourraient être utilisées également pour traiter une charge pétrolière mélangée à 5 à 20 % d'huile végétale.

Catalyseurs et réactions

La transformation de molécules contenant des chaînes grasses (glycérides, acides gras) par hydrotraitement consiste en un traitement sous pression d'hydrogène en présence d'un catalyseur adapté, qui aboutit à la désoxygénation totale de la matière grasse de départ. Généralement, les catalyseurs utilisés pour ce type de réaction sont comme de nombreux catalyseurs d'hydro-raffinage à base de sulfures de métaux de transition (élément du groupe VIB promu par un élément du groupe VIIIB généralement). Ces catalyseurs sont connus pour être actifs pour les réactions de désoxygénation (Weisser et Landa, 1973 ; Furimsky, 2000). Les conditions opératoires sont typiquement proches de celles pratiquées en hydrotraitement de charges pétrolières de type gazole ($T = 300\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{totale}} = 3\text{--}7\text{ MPa}$).

Le mécanisme de transformation des huiles végétales en présence de catalyseurs à base de sulfures de métaux de transition est relativement complexe et n'est pas totalement élucidé à ce jour. Néanmoins, d'après les travaux de la littérature, deux mécanismes réactionnels de désoxygénation principaux ont pu être mis en évidence (Huber *et al.*, 2007 ; Daudin et Chapus, 2009 ; Kubicka, 2008) :

- l'hydrodésoxygénation (HDO), qui conduit à la formation de paraffines linéaire en préservant le nombre de carbones des chaînes grasses initiales et s'accompagne de la formation d'eau et de propane ;
- la décarboxylation et la décarbonylation (DCO_x), qui conduit à la formation de paraffines comportant un atome de carbone de moins que la chaîne grasse initiale et s'accompagne de la formation d'oxydes de carbone (CO et CO_2) et de propane.

Ces principales réactions de désoxygénation sont schématiquement représentées *figure 6* dans le cas d'un triglycéride d'acides gras en C18.

Dans les conditions de réaction de température et pression du procédé, les réactions de water gas shift (équation 1) et de méthanation sont thermodynamiquement favorables (équations 2 et 3) (*figure 7*). Par ailleurs, il est reporté dans la littérature que les catalyseurs supportés à base de sulfure de molybdène sur alumine sont actifs pour ce type de

Figure 6. Représentations schématiques des principales réactions de désoxygénation dans le cas d'un triglycéride d'acides gras en C18.

Figure 7. Équations bilan des réactions de water gas shift et de méthanation du CO et CO₂.

réaction (Lund, 1996 ; Miciukiewicz *et al.*, 1998 ; Pinheiro *et al.*, 2011).

Ainsi, il est difficile de différencier expérimentalement la voie de désoxygénation par décarbonylation et décarboxylation puisque la proportion d'oxydes de carbone (CO et CO₂) est liée à la cinétique et/ou à l'équilibre thermodynamique des réactions de water gas shift et de méthanation (Pinheiro *et al.*, 2009).

Cette variation possible de sélectivité est un point important au regard d'un développement industriel car il s'avère ainsi possible d'ajuster la formulation du catalyseur (ajustement de la teneur en promoteur par exemple) au regard de contraintes industrielles tel que le rendement en distillat moyen, la consommation d'hydrogène, la gestion des oxydes de carbone. En effet, afin de maximiser le rendement en distillat moyen, il s'avère préférable d'orienter la sélectivité vers la voie HDO, en revanche afin de se prémunir d'une consommation d'hydrogène très importante la voie DCO serait à privilégier (sans tenir compte de la réaction de méthanation).

Caractéristiques des produits et spécifications carburants

Les paraffines linéaires obtenues par l'hydrotraitement de matières grasses comme décrit ci-dessus sont des molécules à fort indice de cétane mais

à haut point de fusion (tableau 1). Elles ne peuvent donc être utilisées comme base carburant (gazole) qu'en mélange à faible teneur. À titre d'illustration, selon la norme EN590, la spécification requise en température limite de filtrabilité (TLF) est en Europe de 0 °C en été et - 15 °C en hiver.

Cette contrainte peut être levée en transformant ces paraffines linéaires en molécules de composition identique (isomères) mais dont la chaîne carbonée est ramifiée via une réaction d'isomérisation.

L'isomérisation de paraffines est une réaction bien connue, couramment utilisée en raffinage et en pétrochimie. Le plus souvent conduite sous pression et en présence d'hydrogène (on parle alors d'hydro-isomérisation), elle est favorisée par plusieurs familles de catalyseurs bifonctionnels. La capacité d'une paraffine à rester liquide à basse température est d'autant plus élevée qu'elle est ramifiée (on parle également de « taux de branchement »). En revanche, la ramification d'une paraffine nuit à son indice de cétane. Pour la plupart des catalyseurs d'isomérisation, la recherche d'un taux de branchement élevé s'accompagne d'un risque de rupture de la chaîne carbonée ou « hydrocraquage ». Le choix du catalyseur et les conditions opératoires de l'hydro-isomérisation doivent donc être optimisées, de façon à conduire au

meilleur compromis entre le rendement et les propriétés visées.

Dans le cas du gazole, il convient naturellement d'améliorer les propriétés à froid tout en conservant le meilleur cétane. En l'absence de la contrainte de cétane, les points de congélation extrêmement bas de certaines isoparaffines très ramifiées permettent d'envisager leur utilisation comme bases pour la formulation des carburants utilisés dans l'aviation. On notera également que, pour cette application, l'hydrocraquage associé aux forts taux d'isomérisation peut en fait s'avérer un avantage, les carburateurs étant composés de molécules plus légères que celles composant le gazole moteur.

Ainsi, le challenge de l'hydrocraquage est de convertir le diesel paraffinique en carburant jet paraffinique. Cette coupe étant intermédiaire en termes de point d'ébullition vis-à-vis des coupes essence et diesel, il existe un optimum en termes de rendement en carburateur. Cet optimum peut être obtenu en sélectionnant le catalyseur bifonctionnel approprié tout en ajustant les conditions opératoires. Le tableau 2 et le tableau 3 présentent les principales propriétés des mélanges de paraffines linéaires et ramifiées obtenues par hydrotraitement/hydro-isomérisation de matières grasses renouvelables et les comparent à celles de produits pétroliers correspondants. La mise à jour de la norme ASTM D7566-11 définit les spécifications pour l'utilisation de base kérosène issue de l'hydrotraitement des huiles végétales (HEFA).

Problématiques spécifiques à l'hydrotraitement des huiles

Les catalyseurs de type sulfures employés en hydrotraitement classique de gazoles, se montrent actifs pour réaliser l'hydro-désoxygénation complète de matières grasses. Les consommations d'hydrogène dépendent de la nature du catalyseur employé, mais aussi de la nature de la charge de départ, en particulier du nombre moyen d'insaturations par chaîne et de la longueur des chaînes grasses hydrocarbonées. Le tableau 4 indique les ordres de grandeur des consommations d'hydrogène obtenues selon les deux voies hydrogénation et

Tableau 1. Points de fusion et cétanes CFR de paraffines linéaires (adaptés de NIST Database, 2012 ; Murphy *et al.*, 2004).

Paraffines linéaires	Point de fusion (°C)	Cétane CFR
dodécane	- 10	80
tétradécane	5,8	95
hexadécane	16	100
octadécane	28	106

Tableau 2. Comparatif des propriétés carburants entre un diesel pétrolier et les produits obtenus par la filière huile végétale (transestérification et hydrotraitement) (adapté de Holmgren, 2007 ; Rantanen et al., 2005).

	Diesel pétrolier (NF EN590)	Biodiesel (EMHV)	Diesel paraffinique ex-HEFA*
teneur en O (%pds)	0	11	0
teneur en S (ppm pds)	< 10	< 10	< 10
densité (à 15°C, kg/m ³)	820-845	883	780
PCI (MJ/kg)	44	38	44
Indice de cétane	51	50-65	70-90
Teneur en aromatique (%pds)	< 11	0	0
TLF (°C, été / hiver)	0/- 15	- 5 à +15	- 5 à - 30**

* HEFA = *hydroprocessed esters and fatty acids*.

** Propriétés à froid après une étape d'hydro-isomérisation consécutive à l'hydrotraitement.

décarboxylation pour des huiles de natures différentes, ainsi que les rendements massiques théoriques correspondants.

On notera toutefois la faible densité des paraffines obtenues qui permet d'obtenir des rendements volumiques (par rapport à la charge) moins pénalisants. Ainsi dans le cas du colza le rendement volumique théorique est respectivement de 101,9 % et 96,3 % pour les voies hydrogénolyse et décarboxylation.

Les bioparaffines possèdent l'avantage d'être chimiquement de même nature que les hydrocarbures d'origine pétrolière ce qui permet d'envisager leur utilisation à de fortes teneurs dans les infrastructures et les flottes existantes. Composés essentiellement d'isoparaffi-

nes, elles présentent même dans certains cas des propriétés améliorées par rapport aux carburants fossiles qu'elles permettent de substituer y compris dans les environnements extrêmes (régions polaires, transport aérien).

Si la mise en œuvre industrielle semble assez accessible, compte tenu des similitudes évidentes avec les procédés sous hydrogène utilisés en raffinage et pétrochimie, la conception d'un tel procédé doit toutefois prendre en compte un certain nombre de problématiques, parmi lesquelles on peut citer :

– la gestion de la teneur en différents contaminants qui peuvent être présents dans les matières grasses traitées, tels que les métaux alcalins, les protéines, les sucres. Des solutions de prétraitement

préalable des charges existent mais sont à prendre en compte dans le coût d'une telle filière ;

– la gestion du maintien de l'activité du catalyseur, en particulier sa tolérance à certains produits de la réaction contenant de l'oxygène ;

– la gestion de l'exotherme des réactions mises en jeu (hydrodésoxygénation et hydrogénation des insaturations des chaînes grasses hydrocarbonées). Ce point est essentiel afin d'éviter en particulier des réactions non souhaitées de polymérisation ;

– la gestion des phénomènes de corrosion qui peuvent résulter de la présence de CO₂ et d'eau dans le milieu réactionnel.

Plusieurs sociétés ont fait état de projets industriels et/ou de la commercialisation

Tableau 3. Spécification pour le carburant pétrolier JetA1 et caractéristiques de kérosènes paraffiniques Bio-SPK. Adapté de ASTM, 2012 ; Kinder et Rahmes, 2009.

Propriétés		ASTM	JetA1	Jatropa	Cameline	Jatropa/ Algue	Cameline/ Jatropa/ Algue
Aromatic	volume %	D1319	25 max	0	0,3	0	
Sulfur	total ppm wt	D3227	3 000 max	< 1	< 1	< 1	1
Distillation		D86					
10 % recovered	°C		205 max	168	162	164	163
point final	°C		300 max	255	251	256	237,7
résidu de distillation	%		1,5 max	1,3	1,3	1,2	1,2
perte de distillation	%		1,5 max	0,1	0,2	0,3	0,3
Flash point	°C	D56	38 min	46,5	42	41	42
densité à 15 °C	kg/L	D1298	0,775-0,840	0,749	0,753	0,748	0,752
Freezing point	°C	D5972	- 47 max	- 57	- 63,5	- 54,5	- 63,5
Viscosité à - 20 °C	mm ² /s	D445	8 max	3,663	3,336	3,510	3,353
net heat combustion	MJ/kg	D4529	42,8 min	44,3	44,0	44,2	44,2
JFTOT	°C	D3241	260 min	340	340	340	300

Tableau 4. Rendements massiques et consommations d'hydrogène théoriques selon les deux voies de transformation (hydrogénolyse/décarboxylation), en fonction de la nature de l'huile de départ.

Nature huile	Colza		Palme		Soja	
	HDO	DCO _x	HDO	DCO _x	HDO	DCO _x
Consommation en H ₂ (% pds/charge)	3,6	1,5	3,2	1,2	3,8	1,7
Rendement en paraffines (% pds/ charge)	86,3	81,5	85,3	80,4	86,4	81,6
Rdt propane (% pds/charge)	5,0	5,0	5,2	5,2	5,0	5,0
Rdt H ₂ O (%pds/charge)	12,3	-	12,7	-	12,4	-
Rdt CO ₂ (%pds/charge)	-	15,0	-	15,6	-	15,1

de procédés dans ce domaine. Deux grandes approches peuvent être distinguées : co-traitement avec des charges fossiles ou traitement en unité dédiée.

Co-traitement avec des charges fossiles

Dans cette approche, la matière grasse renouvelable est introduite en mélange (largement minoritaire) dans une unité destinée à l'hydrodésulfuration d'une coupe pétrolière (le plus souvent gazole, VGO). Si cette approche peut, *a priori*, permettre de limiter (par dilution) les problèmes spécifiques à l'hydrotraitement des matières grasses, le principal avantage réside toutefois dans la possibilité d'utiliser les infrastructures existantes.

Citons à titre d'exemple les sociétés suivantes :

- Petrobras (Brésil) et ConocoPhillips (Irlande) : co-traitement de gazole et d'huile de soja ;
- BP (Australie) : co-traitement de gazole avec des graisses animales ;
- Exxonmobil : co-traitement de VGO avec des matières grasses renouvelables ;
- Preem (Suède) : co-traitement de gazole avec du Tall Oil (résidu de l'industrie papetière).

Traitement en unité dédiée (stand-alone)

Si le co-traitement peut permettre la réutilisation (partielle) d'installations existantes, et donc la réduction des investissements nécessaires, il rend plus

difficile l'optimisation fine des conditions opératoires. En effet, la désulfuration des coupes pétrolières requiert en général des conditions plus sévères que la transformation des matières grasses en bio-paraffines ce qui nuit au rendement. Ce phénomène est accentué par le fait que la présence de ces charges inhibe la fonction désulfurante des catalyseurs employés, ce qui peut impliquer une sévérité accrue des conditions opératoires (Pinheiro *et al.*, 2009). On notera enfin que l'isomérisation des paraffines dans un mélange est plus complexe à mettre en œuvre.

Toutes ces raisons ont conduit de nombreuses sociétés à envisager le développement de procédés spécifiques destinés à être mis en œuvre dans des unités ne traitant que des matières grasses renouvelables, les isoparaffines produites étant ensuite destinées à une utilisation pure ou en mélange, dans le gazole comme dans le carburéacteur.

Citons la société Neste Oil et son procédé NExBTL, pionnière dans le domaine, qui a démarré sa première production industrielle en 2007 sur le site de la raffinerie de Porvoo en Finlande (capacité de 190 kt/an), suivie en 2009 par une autre unité de même capacité sur le même site. Une unité de 800 kt/an a été démarrée en 2010 à Singapour, et un autre projet a vu le jour à Rotterdam en 2011, ce qui porte la capacité cumulée à près de 2 000 kt/an pour une production essentiellement orientée vers le diesel.

Citons ensuite les procédés commerciaux Ecofining commercialisé par UOP et VeganTM licencié par Axens qui peuvent produire, suivant la version, du biogazole et/ou du biokérosène.

Conclusion

La production de distillats moyens à partir de ressource oléagineuse par hydrotraitement paraît attractive et devient une solution industrielle viable. Outre la production de biocarburant diesel paraffinique, ce type de procédé se révèle flexible pour l'obtention de diesel grand froid et de kérosène en couplant l'étape d'hydrotraitement à une section d'hydrocraquage/hydroisomérisation afin d'obtenir des propriétés à froid répondant aux spécifications carburants, ouvrant ainsi des perspectives de développement à la fois pour le transport routier et pour les transports aériens (civil ou militaire).

Ce type de procédé présente également de nombreux avantages techniques :

- Un nouveau procédé proche des procédés d'hydrotraitements conventionnels de distillats moyens dont les raffineurs sont plus familiers comparativement à la production de biodiesel par transestérification (mise en œuvre connue, intégration du procédé plus facile).
- La possibilité de réaliser un co-traitement avec le gazole pétrolier permettant ainsi d'utiliser les unités d'hydrotraitement conventionnelles.
- La valorisation d'huile de qualité médiocre possible (huiles végétale pas/peu raffinées, huiles végétales usagées, etc.) du fait de la flexibilité des procédés d'hydrotraitement (gestion des contaminants maîtrisée par l'industrie pétrolière, etc.) permettant de limiter la compétition avec le marché des huiles alimentaires.

- Une production de bases carburants diesel à très haut indice de cétane, miscibles en toute proportion à un diesel pétrolier. Ceci permet d'envisager de l'utiliser comme base pro-cétane pour des diesels aromatiques (cétane médiocre).
- Le carburant diesel produit ne nécessite pas de norme supplémentaire par rapport aux spécifications en vigueur pour le diesel pétrolier car il est un complément compatible avec les technologies des moteurs à combustion.
- Procédé flexible permettant également la production de bases kérosènes pour les carburants destinés à l'aviation.

Perspectives

Face à la compétition d'usage des ressources et des sols qu'engendrent les filières de 1^{re} génération vis-à-vis de l'industrie agro-alimentaire, d'autres filières, dites de 2^{nde} génération, doivent être également développées dans un futur proche. Ainsi, il se développe de nombreux projets de recherche pour la production de biocarburants dit de seconde génération à partir de ressources lignocellulosiques.

En ce qui concerne la ressource oléagineuse, de nouvelles sources d'huiles végétales sont à l'étude pour alimenter les unités de transestérification ou d'hydrotraitement des huiles végétales. Parmi elles, on compte des plantes productrices d'huiles non valorisées à ce jour pour l'alimentation, comme le jatropha curcas ou la caméline.

Certaines espèces de microalgues peuvent également fixer le CO₂ par le mécanisme de la photosynthèse et accumuler des lipides, dont la teneur peut ainsi atteindre jusqu'à 30 % de la matière sèche. On désigne sous l'appellation 3^e génération les biocarburants pouvant être fabriqués à partir de cette biomasse algale cultivée en condition autotrophe, c'est-à-dire en utilisant le carbone minéral, par opposition à l'hétérotrophie qui nécessite un apport de carbone organique (comme les sucres). De nombreux verrous limitent la viabilité économique et environnementale de la filière de production de carburants à partir de microalgues (coût de production, consommation énergétique, rendement, procédures de récolte, etc.). Les analyses réalisées ont montré que les bilans environnementaux et énergétiques représentaient des enjeux majeurs. En effet, pour assurer la viabilité économique et environnementale de la filière, il sera nécessaire de réduire fortement les consommations d'énergie sur l'ensemble de la chaîne.

RÉFÉRENCES

ASTM Standard Specification D1655 for Aviation Turbine Fuels JetA1.
 Bloch M, Bournay L, Casanave D, *et al.* Oil & Gas Science and Technology. *Rev IFP* 2008 ; 63 : 405. doi: 10.2516/ogst.2008034.
 Bournay L, Casanave D, Delfort B, Hillion G, Chodorge JA. *Catal Today* 2005 ; 106 : 190.
 Daudin A, Chapus T. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem* 2009 ; 54 : 122.

Furimsky E. Catalytic hydrodeoxygenation. In : *Applied Catalysis A : General*, 2000 ; 199 : 147-90.
 Holmgren J. Creating a sustainable biofuels infrastructure. UOP, Biofuels 2007, Austria.
 Huber GW, O'Connor P, Cormac A. Processing biomass in conventional oil refineries : Production of high quality diesel by hydro-treating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. *Applied Catalysis A : General* 2007 ; 329 : 120-9.
 Kinder JD, Rahmes T. Boeing Company, Evaluation of Bio-Derived Synthetic Paraffinic Kerosene (Bio-SPK), 2009. http://www.boeing.com/commercial/environment/pdf/PAS_biofuel_Exec_Summary.pdf
 Kubicka D. Future refining catalysis -introduction of biomass feedstocks. *Collection of Czechoslovak chemical communications* 2008 ; 73 : 1015-44.
 Lund CRF. Microkinetics of water-gas shift over sulfided Mo/Al₂O₃ catalysts. *Ind Eng Chem Res* 1996 ; 35 : 2531-253.
 Miciukiewicz J, Laniecki M, Domka F. *Catal Lett* 1998 ; 51 : 65.
 Murphy MJ, Taylor JD, McCormick RL. Compendium of Experimental Cetane Number Data", NREL, 2004.
 NIST Database ; <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
 Pinheiro A, Dupassieux N, Hudebine D, Geantet C. *Energ&Fuels* 2001 ; 25 : 804.
 Rantanen L, Linnaila R, Aakko P, Harju T. NexBTL – biodiesel fuel of the second generation. In : *SAE technical paper series* 2005-01-3771 ; 2005.
 Stern R, Hillion G, Rouxel JJ. *US Patent* 1999 ; 5 : 908-46.
 Weisser O, Landa S. *Sulphide Catalysts, Their Properties and Applications*. Oxford : Pergamon, 1973.