



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

CENTRE UNIVERSITAIRE EL-WANCHARISSI DE TISSEMSILT

INSTITUT DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE



Visa du chef de département des
Sciences et Technologies

Signature:.....

Date:.....

La Production de biodiesel à partir des huiles végétales

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
De Master académique
En «*Génie du raffinage*»

Encadreur:Mr Boucheta

Signature:

Date:

Réalisé par :

SAIB Djamel

NOUARI Ali

Signature:

Date:

Membres du jury

Mr. CHAKER Y

MAA

Président

Centre Universitaire De Tissemsilt

Mme. BOUKANON.M

MAA

Examinatrice

Centre Universitaire De Tissemsilt

Mr.BOUCHETA. A

MCB

Encadreur

Centre Universitaire De Tissemsilt

Année universitaire -2018/2019

Dédicaces

Remerciement

Liste des figures

Introduction générale..... 01**Chapitre 1 Bioraffinerie****I. Bioraffinerie 02****I.1 Introduction..... 02****I.2 Concept de la bioraffinerie..... 02****I.3 Classification des différentes bioraffineries 02****I.4 Les bioraffineries de première génération..... 03**

I.4.1 Les biocarburants de première génération..... 03

I.4.1.1 Filière huile 03

I.4.1.2 Filière alcool 04

I.4.1.3 Filière gaz 05

I.4.1.4 Filière charbon de bois (biocarburant solide) 06

I.4.2 Les produits biobasés de première génération 06

I.5 Les bioraffineries de deuxième génération 07

I.5.1 Les biocarburants de deuxième génération 07

I.5.1.1 la filière biochimique (Voie biochimique) 08

I.5.1.2 Filière Thermochimique (Voie thermochimique) 08

I.5.2 Les produits biobasés de deuxième génération. 08

I.6 Les bioraffineries de troisième génération 09**I.7 Schéma synthétique des trois générations biocarburants 10****I.8 Conclusion 10****CHAPITRE 02 Le Biodiesel****II.1 Le Biodiesel 11**

II.1.1 Le Biodiesel comme carburant 11

II.1.2 Bref aperçu de biodiesel dans le monde 11

II.1.3 Etat des lieux des recherches sur sa production..... 12

II.1.4 Les avantages et les inconvénients de biocarburants 13

| | |
|---|-----------|
| II.1.4.1. Les avantages | 13 |
| II.1.4.2. Les inconvénients..... | 13 |
| II.1.5 L'utilisation du biodiesel | 13 |
| II.2 Les huiles..... | 14 |
| I.2.1 Généralité sur l'huile végétale : | 14 |
| II.2.2 Les différentes sources d'huile | 14 |
| II.2.3 Critères de choix de l'huile..... | 15 |
| II.2.4 Composition et caractéristiques chimiques des huiles..... | 15 |
| II.2.4.1 Composition des huiles végétales | 15 |
| II.2.4.1.1 La fraction saponifiable | 16 |
| II.2.4.1.2 La fraction insaponifiable | 16 |
| II.2.4.2 Les caractéristiques chimiques des huiles végétales..... | 17 |
| II.3 Propriétés physiques des huiles, de leurs esters (biodiesel) et du Gazole | 18 |
| II.4 Les méthodes de production de biodiesel | 19 |
| II.4.1 Microémulsion. | 19 |
| II.4.2 Pyrolyse. | 19 |
| II.4.3 Dilution. | 20 |
| II.5. La transestérification. | 20 |
| II.5.1 Introduction..... | 20 |
| II.5.2 Historique..... | 20 |
| II.5.3 Définition | 21 |
| II.5.4 But de la réaction de transestérification..... | 21 |
| II.5.5 Mécanisme de la réaction | 21 |
| II.5.6 Les facteurs influençant de la réaction de transestérification | 22 |
| II.5.6.1 Les types de catalyseurs | 22 |
| II.5.6.1.1 Catalyse homogène | 23 |
| II.5.6.1.2 Catalyse hétérogène..... | 24 |
| II.5.6.1.2.1 Les catalyseurs d'oxyde métallique..... | 24 |
| II.5.6.1.2.2 Catalyseurs solides issus de la biomasse | 25 |
| II.5.6.2 Ratio molaire alcool/huile et type d'alcool | 25 |
| II.5.6.3 Les acides gras libres et l'eau | 26 |
| II.5.6.4 Effet du temps de réaction | 26 |
| II.5.6.5 Effet de la température de réaction | 26 |
| II.5.6.6 Effet de la vitesse d'agitation de réaction | 26 |

| | | |
|-----------|---|----|
| II.5.7 | Différentes opérations de transformation de l'huile (transestérification) | 26 |
| II.5.7.1 | Introduction des réactifs | 26 |
| II.5.7.2 | Réaction de La transestérification | 27 |
| II.5.7.3 | Séparation..... | 27 |
| II.5.7.4 | Filtration de la solution de transestérification | 27 |
| II.5.7.4 | Phase de lavage ou purification de l'ester..... | 27 |
| II.5.8 | Caractéristiques cinétiques et thermodynamiques | 28 |
| II.5.8.1 | Cinétique de la réaction de transestérification | 28 |
| II.5.8.2 | Les études thermodynamiques | 30 |
| II.5.9 | Les coproduits de la réaction de transestérification | 30 |
| II.5.9.1 | Les monoglycérides et diglycérides et leurs applications | 30 |
| II.5.9.2 | Le glycérol | 31 |
| II.5.10 | Procédés industriels de transestérification | 31 |
| II.5.10.1 | Procédés industriels homogènes | 31 |
| II.5.10.2 | Procédés industriels hétérogènes | 32 |
| II.6 | Charbons actifs | 33 |
| II.6.1 | Définition | 33 |
| II.6.2 | Composition de la biomasse | 34 |
| II.6.3 | Préparation du charbon actif : | 34 |
| II.6.3.1 | Activation chimique du Charbon par NaOH, H ₃ PO ₄ | 35 |
| II.6.4 | Utilisation du charbon actif..... | 35 |

Chapitre III Partie Expérimentale

| | | |
|-----------|---|----|
| III.1 | Introduction | 37 |
| III.2 | Matériels et produits utilisés | 37 |
| III.1.3 | Activation chimique du charbon par NaOH, H ₃ PO ₄ | 37 |
| III.1.3.1 | Mode opératoire : | 38 |
| III.3 | Caractéristiques de l'huile utilisée | 38 |
| III.3.1 | Caractères chimiques..... | 38 |
| III.3.1.1 | Calcul la masse molaire del'huile..... | 38 |
| III.3.1.2 | L'indice d'acidité..... | 39 |
| III.3.1.3 | Indice de saponification | 40 |
| III.3.1.4 | Indice d'ester | 41 |
| III.3.1.5 | Taux d'impuretés | 41 |
| III.3.2 | Caractères physiques | 41 |

| | |
|---|----|
| III.3.2.1 Variation de la Densité | 42 |
| III.3.2.2 Variation de la viscosité..... | 43 |
| III.3.3. Point d'éclaire | 43 |
| III.3.4 Point d'inflammation..... | 44 |
| III.4 Synthèse de biodiesel au laboratoire | 44 |
| III. 4. 1. La réaction de la synthèse: | 44 |
| III.4.2 Calculs de la quantité de réactifs | 44 |
| III.4.3 Protocole de la réaction de transestérification | 46 |

Chapitre IV Résultat et discussion

| | |
|--|-----------|
| IV.1 Calculs du charbon actif | 50 |
| IV.2 Résultat de Propriétés physico-chimique et caractéristiques d'huile | 52 |
| IV.3 Rendement de réaction de transestérification | 52 |
| IV.4 Caractéristiques de biodiesel | 53 |
| Conclusion générale | 61 |
| Référence bibliographie | 63 |
| Annexe | 69 |

Liste Des Figures

| | |
|--|----|
| Figure I-1 : Production de bioproduit et bioénergie par la bioraffinerie..... | 03 |
| Figure I.2 : Schéma de la transformation de la biomasse en biodiesel | 04 |
| Figure I.3 : schéma de la transformation de la biomasse en bioéthanol | 05 |
| Figure I.4 : schéma de transformation de la biomasse en biométhane ou biogaz | 06 |
| Figure I.5 :Principaux produits biobasés issus du bioraffinage de première génération. | 07 |
| Figure I.7 : Exemples de molécules plateformes de deuxième génération..... | 09 |
| Figure I.8 : Procédé de fabrication de biocarburants à partir des micro-algues lipidique | 09 |
| Figure I.9 :schéma récapitulatif des trois générations des biocarburants | 10 |
| Figure II.1 :Techniques d'obtention du biodiesel | 11 |
| Figure II.2 : Structure générale d'une huile végétale. R1, R2, R3 désignent des chaînes d'acides gras et différent en longueur et nombre de double liaison. | 14 |
| Figure II.3 : Diagramme représentant la composition de l'huile végétale..... | 16 |
| Figure II.4 :Transestérification des triglycérides avec un alcool pour obtenir un biodiesel (ester alkylique)..... | 21 |
| Figure II.5 : Mécanisme de la réaction de transestérification d'huile végétale par le méthanol catalysée par une base. | 22 |
| Figure.II.6 : Résumé du procédé de transestérification, applicable aux catalyses acides et basiques, homogènes et hétérogènes et enzymatiques. Le catalyseur est introduit soit avec le méthanol, soit est présent dans le réacteur de transestérification..... | 24 |
| Figure II.7 : Progression qualitative des étapes de la réaction de transestérification | 30 |
| Figure II.8 : Diagrammes ternaires a) du mélange EEHV + Ethanol + SBO (Huile de Soja) pour différentes températures (27°C, 50°C, 60°C et 65°C) et b) du mélange EEHV + Ethanol+ Glycérol pour différentes températures (27°C, 50°C et 70°C) | 31 |
| Figure II.9 : Schéma simplifié d'une unité de production d'EMHV par catalyse homogène. | 32 |
| Figure II.10 : Schéma simplifié d'une unité de production d'EMHV par catalyse hétérogène | 33 |
| Figure II.11 : Representation de la structure poreuse de charbon actif..... | 35 |

| | |
|--|----|
| Figure III.1 Composition acides gras des huiles de tournesol classique | 39 |
| Figure III.3 : Photo :(a) montage de la réaction saponification et (b) de titrage | 41 |
| Figure III.2 : photo du montage pour mesurer la densité | 43 |
| Figure III.4 : Photo(a) est schéma du viscosimètre (b) est le montage..... | 44 |
| Figure III. 5 :(a) Appareil de mesure point d'éclair et (b) montage similaire | 45 |
| Figure III.6 : Réaction de transestérification de triglycéride..... | 46 |
| Figure III.7 : Photo de réaction de transestérification homogène..... | 48 |
| Figure III.8 : Photo de réaction de transestérification homogène..... | 48 |
| Figure III.9 : Photo de séparation deux phases..... | 49 |
| Figure III.10 : photo de filtration de biodiesel | 49 |
| Figure III.11 : Photolavage du biodiesel | 49 |
| Figure IV.1 : Le patron de diffraction de rayon-X du charbon brut..... | 50 |
| Figure IV.2 : Patron XRD du charbon activé par NaOH. | 51 |
| Figure IV.3 : Patron DRX du charbon activé par H ₃ PO ₄ | 51 |
| Figure IV.4 :le rendement de biodiesel avec le type du catalyseur..... | 53 |
| Figure IV.5 : Analyse spectrale par infrarouge à transformée de Fourier de l'HF | 54 |
| Figure IV.6 :Analyse spectrale par infrarouge à transformée de Fourier de BIO(CA-Na)..... | 55 |
| Figure IV.7 :Analyse spectrale par infrarouge à transformée de Fourier de BIO(CA-P)..... | 55 |
| Figure IV.8 : Variation de densité du HF et BIO (NAOH , CA-NA) en fonction de température..... | 57 |
| Figure IV.9 : Variation de la viscosité du HF et BIO (NAOH, CA-NA) en fonction de température..... | 58 |

Liste Des Tableaux

| | |
|--|-----------|
| Tableau I.1 : Procédés de bioraffinage de première génération et biocarburants obtenus | 03 |
| Tableau II.1 : Rendements agricoles et rendements associés de production de biodiesel..... | 15 |
| Tableau II.2 :regroupe les structures des acides gras les plus fréquents et leurs teneurs dans les huiles végétales | 17 |
| Tableau II.3 : Propriétés physiques comparées entre les huiles, leurs esters correspondants et l'huile de gazole | 18 |
| Tableau II.4 : Comparaison des catalyses homogène et hétérogène. | 25 |
| Tableau II.5 : Influence de la nature du catalyseur sur les valeurs des constantes de vitesse | 29 |
| Tableau III.1 : Les produits et les matériels utilisés..... | 37 |
| Tableau IV.1 : Valeurs de rendement du charbon activé. | 50 |
| Tableau IV.2 : Propriétés physico-chimique et caractéristiques des huiles..... | 52 |
| Tableau IV.3 : le rendement de biodiesel avec le type du catalyseur | 53 |
| Tableau IV.4 : Variation de densité de HF et BIO (NAOH , CA-NA) en fonction de température..... | 56 |
| Tableau IV.5 : Variation de la viscosité de HF et BIO (NAOH , CA-NA) en fonction de température..... | 58 |
| Tableaux IV.6 :Les autres caractéristiques de biodiesel Bio (NaOH) Bio (CA-Na) et son huile. | 59 |
| Tableau IV.7. : Vérification de qualité des biodiesels | 60 |

Liste Abréviation

| | |
|--------------|---|
| ETBE | Ethyl Tertio Butyl Ether |
| MTBE | Méthyl Tertio Butyl Ether |
| TG | triglycerides |
| DG | di glycérides |
| MG | mono glycérides |
| EMHV | Ester Méthylique des Huiles Végétales |
| EEHV | Ester Ethylique des Huiles Végétales |
| ASTM | American Society For testing and materials |
| HV | Huile Végétale |
| 2iE | Institut International d'Ingénierie |
| IRTF | Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier |
| d_t^t | Densité relative à t °C. |
| IA | indice d'acide. |
| IE | indice d'ester. |
| PM | poids moléculaire |
| IS | indice de saponification. |
| Ti | taux d'impureté. |
| HF | huile fleurial |
| NaOH | hydroxyde sodium |
| CA-Na | charbon actif par NaOH |
| CA-P | charbon actif par H ₃ PO ₄ |
| η | viscosité cinématique |
| GES | Gaz effet serre |
| IRTF | Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier |

Introduction générale

Introduction

Le biodiesel est un carburant diesel renouvelable alternatif qui possède des propriétés comparables au diesel obtenu à partir du traitement du pétrole. Étant donné que le biodiesel est renouvelable et qu'il crée des émissions d'émissions moins dangereuses lorsqu'il est brûlé par rapport à celui du diesel pétrolier, l'utilisation de ce carburant est un changement vers une «énergie durable». Le biodiesel peut être produit à partir d'huile végétale, de graisse animale ou d'organismes tels que les algues et les cyanobactéries par une réaction chimique appelée Trans-estérification avec des alcools à chaîne courte. Étant donné que les huiles végétales sont actuellement la principale source de matières premières dans la production commerciale de biodiesel, l'accent est mis sur ce cadre du mémoire de fin d'études du cycle de master. La recherche est la production de biodiesel à base d'huiles végétales. En plus des carburants de remplacement, le biodiesel est généralement considéré comme un additif de lubrification pour le diesel pétrolier. Parce que le biodiesel est miscible avec du diesel pétrolier dans toutes les proportions, une addition de seulement 1% en volume de biodiesel au diesel pétrolier améliore la propriété lubrifiante du diesel pétrolier [1].

La production courante industrielle du biodiesel est effectuée par l'estérification et la Trans-estérification alcali-catalysée homogène d'huiles végétales avec du méthanol ou de l'éthanol, en présence de NaOH, et charbon active comme catalyseur [2].

La réaction de Trans-estérification est très rapide mais la réaction compétitive de saponification réduit l'efficacité de production de biodiesel ; pour empêcher la perte de rendement de biodiesel due à la réaction de saponification, l'alcool doit être sèche et l'huile devrait avoir une quantité minimum d'acides gras libres.

Dans le cadre de ce travail, nous commençons le présent manuscrit, par décrire brièvement la méthodologie du plan de ce mémoire. Ce dernier est constitué de trois chapitres, le premier est une synthèse bibliographique nous présentons des généralités qui concernent les bioraffineries. Et le second est étudié la biodiesel. Le dernier chapitre regroupe les calculs, les résultats obtenus et les discussions.

En fin avec une conclusion générale.

Chapitre I :

Bioraffinerie

I. Bioraffinerie

I.1 Introduction

Le pétrole n'est pas une source durable (épuisable), et son utilisation est la principale cause de réchauffement climatique et sur la santé humaine. De plus, la limitation, voire la diminution, de la consommation de carburants permettrait de restreindre l'utilisation de ressources pétrolières de plus en plus limitées, et de réduire la dépendance énergétique de certains pays, notamment celle des nations européennes, envers les pays exportateurs de pétrole,...) [3].

Pour trouver une source d'énergie durable, écologiquement inoffensive, pratiquement moins coûteuse, l'homme réfléchit de revenir à l'exploitation des biomasses organiques, d'une façon rationnelle en se basant sur les nouvelles technologies de la science qui lui permettent de réaliser une bioraffinerie basée sur le modèle de la raffinerie pétrolière, afin d'obtenir des carburants

Alternatifs, de l'énergie et des produits à haute valeur ajoutée.

Dans ce chapitre, nous allons voir des bioraffineries et ses types, des biomolécules, des biocarburants ainsi que ces différentes générations.

I.2 Concept de la bioraffinerie

Une bioraffinerie est un ensemble industriel localisé sur un même site, qui traite et raffine des produits issus de la biomasse, en analogie avec les raffineries pétrolières qui traitent et raffinent les produits pétroliers [4].

Cette désignation est d'autant plus vraie que l'un des enjeux du développement des bioraffineries est de produire des substituts aux dérivés pétroliers pour, à terme, les suppléer. Il existe une grande variété de produits pouvant être obtenus à partir de biomasse, qui permet de maximiser les avantages économiques et environnementaux tout en minimisant les déchets et la pollution. Ils sont possibles de classer en trois catégories, les biocarburants (le biodiesel, le bioéthanol,...) les matériaux : (les fibres cellulosiques, les dérivés de la cellulose,... etc.), et les produits chimiques (Acide 3 hydroxypropionique, Glycérol,...) [3].

I.3 Classification des différentes bioraffineries

Deux catégories des bioraffineries peuvent être distinguées :

Une véritable taxonomie des bioraffineries a été développée, en fonction des matières premières qu'elles valorisent. On distingue ainsi [5].

- **bioraffinerie verte** : Fonctionnant selon les cycles saisonniers pour la transformation de la biomasse humide (l'herbe et les ressources périssables comme la betterave)
- **bioraffinerie céréalière** : Industrie transformant les céréales sèches (le maïs, le blé et le riz) sous forme de graines pour produire du bioéthanol.
- **Bioraffinerie oléagineuse** : Transformant les graines de type oléagineuses (colza, tournesol, soja, etc.) afin de produire le biodiesel et des molécules de base.

- **Bioraffinerie lignocellulosique** : Industrie transformant les ressources issues du bois et de biomasse ligno-cellulosique (paille, bambou, miscanthus, etc.) pour produire le bioéthanol, les biomolécules et de l'énergie.

Par ailleurs, celles centrées sur les produits biobasés (molécules plateformes et produits à usages spécifiques) et celles axées sur la bioénergie (biocarburant d'électricité et de chaleur)

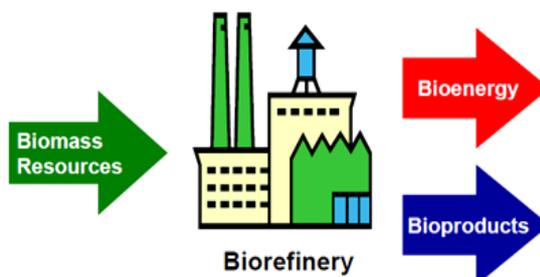


Figure I-1 : Production de bioproduit et bioénergie par la bioraffinerie[3].

I.4 Les bioraffineries de première génération

Cette catégorie de bioraffinerie est basée sur l'utilisation directe des produits et des résidus de la biomasse agricole comme, par exemple, la betterave sucrière, le tournesol, le colza, le soja, le blé, le maïs, etc. Selon ce modèle, on génère essentiellement des biocarburants. Ceux-ci sont produits selon deux types de procédés (Tableau I.1) [6].

Tableau I.1 –Procédés de bioraffinage de première génération et biocarburants obtenus [6].

| Produit agricole | contenant Procédé | Carburant produit | Sous –produits |
|------------------|----------------------|-------------------|------------------|
| Sucre | Fermentation | Bioéthanol | Drêches/Glycérol |
| Huile | Trans-estérification | Biodiesel | Glycérol |

I.4.1 Les biocarburants de première génération

Il existe classiquement trois grandes filières de biocarburants de 1^{ère} génération : l'huile, l'alcool et le gaz[7].

I.4.1.1 Filière huile

✓ L'huile pure ou huile végétale brute, c'est-à-dire le produit direct du pressurage de la graine (de colza ou de tournesol), lequel, après filtration, peut être utilisé directement comme carburant dans un moteur diesel, sans modification de ce dernier [7].

✓ L'Ester Méthylique d'Huile Végétale (EMHV) obtenu en faisant réagir de l'huile de colza ou de tournesol (qui sont en fait des acides gras) avec de l'alcool méthylique (Trans-estérification). Cette opération permet de fabriquer un sous-produit du glycérol, encore appelé glycérine. L'EMHV est rarement utilisé pur, mais le plus souvent par incorporation au diesel dans des proportions de 5 à 30%, pour donner ce qui est appelé en France le Diester [7].

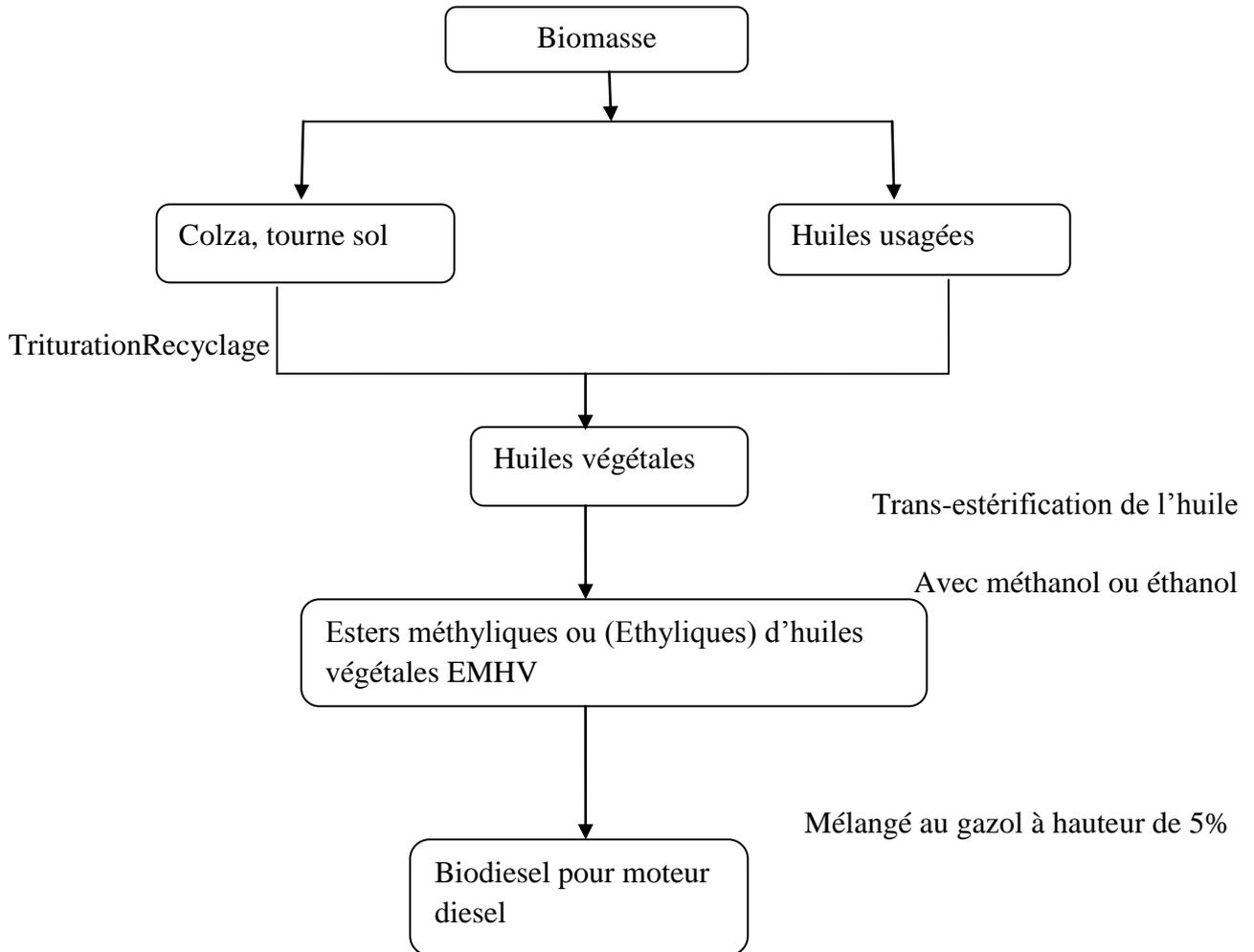


Figure I.2 : Schéma de la transformation de la biomasse en biodiesel [8].

I.4.1.2 Filière alcool

Les combustibles sont obtenus à partir d'alcools (méthanol, éthanol). Les cultures concernées sont celles qui peuvent fournir des matériaux capables de fermenter pour donner un alcool. Toutes les cultures sucrières sont donc éligibles (betterave, canne) mais aussi celles qui donnent de l'amidon (le blé par exemple), lequel par hydrolyse produit ensuite du sucre, dans cette catégorie entrent :

- ✓ les alcools utilisés purs (comme au Brésil), mais cela nécessite de modifier le moteur des voitures.
- ✓ l'Ethyle Tertio Butyl Ether (ETBE) et le Méthyl Tertio Butyl Ether (MTBE) obtenus en faisant réagir les alcools avec un produit pétrolier obtenu en raffinerie, l'iso butène (encore appelé iso butylène), qui est un hydrocarbure de formule C_4H_8 . L'ETBE est utilisé comme additif à l'essence, à hauteur de 15 %, en remplacement du plomb [7].

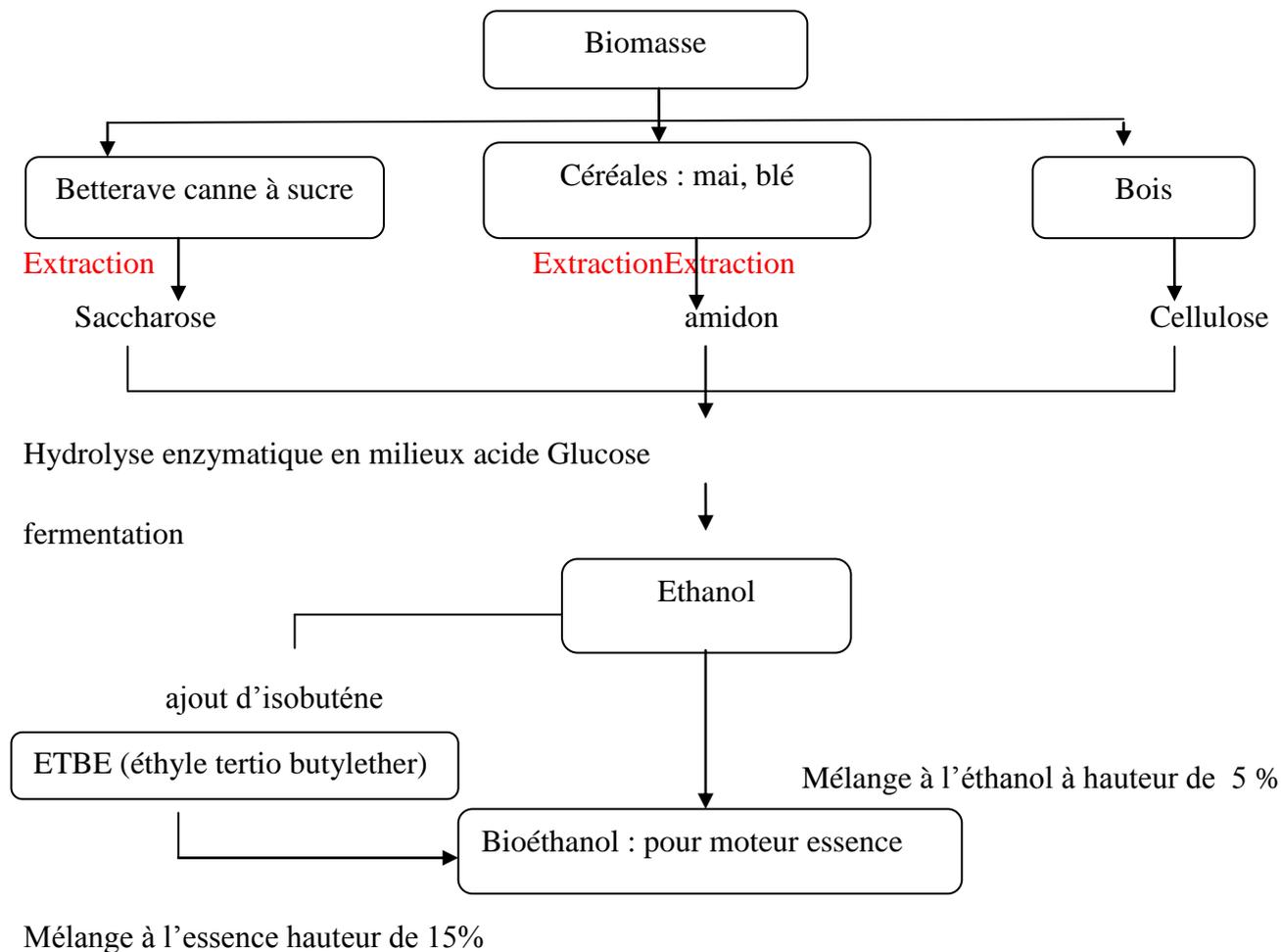


Figure I.3 : schéma de la transformation de la biomasse en bioéthanol [8].

I.4.1.3 Filière gaz

Les combustibles sont obtenus à partir du méthane contenu dans le biogaz (de 50% à 90%, le reste étant essentiellement du CO₂ et de la vapeur d'eau). Le biogaz est ce qui résulte de la fermentation, hors de la présence d'oxygène, de n'importe quel matériau organique : déchets alimentaires, déchets de bois, paille, produits des cultures... Ce méthane peut être utilisé pur dans des moteurs à allumage commandé –technologie moteurs à essence – ou dans des moteurs dits dual-fuel. Il peut aussi alimenter un procédé industriel de fabrication de combustibles liquides à partir de gaz. [7]. (Figure I.4).

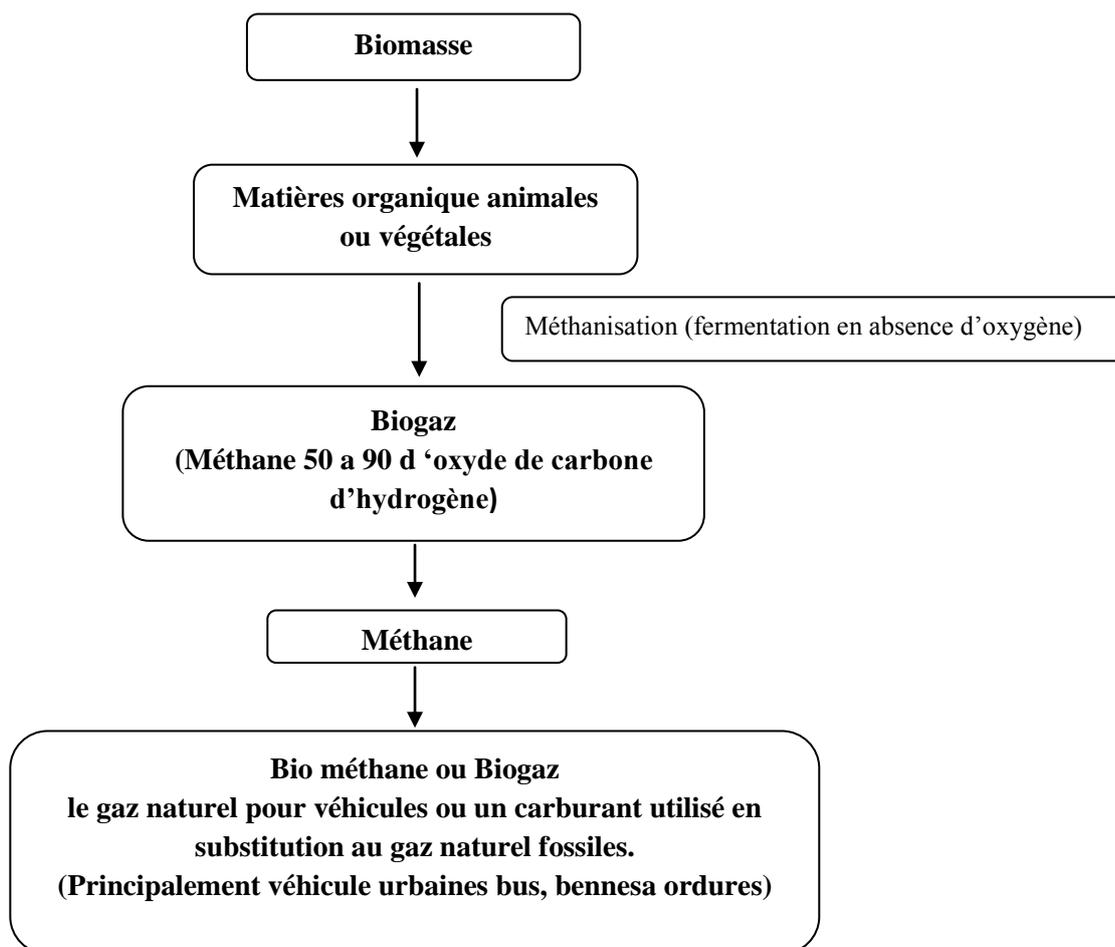


Figure I.4 : schéma de transformation de la biomasse en bio méthane ou biogaz [8].

I.4.1.4 Filière charbon de bois (biocarburant solide)

Le charbon de bois peut être considéré comme un biocarburant solide, obtenu par pyrolyse du bois, de la paille ou d'autres matières organiques. Mais généralement, le charbon de bois n'est pas classé dans la catégorie des biocarburants qui renvoie souvent à des produits liquides [9].

I.4.2 Les produits biobasés de première génération

Si, selon le modèle de la bioraffinerie de première génération, on génère essentiellement des biocarburants, on fabrique également quelques produits chimiques biobasés. Ceux obtenus à partir de sucres et d'amidon incluent l'acide poly lactique (PLA) et des molécules plateformes telles que l'acide succinique ou le 1,3-propanediol. Ceux obtenus à partir d'huiles végétales sont majoritairement des acides et esters gras. Enfin, le bioéthanol généré peut être utilisé pour produire des polymères biobasés tels que du chlorure de polyvinyle (PVC), du polyéthylène (PE) ou du polyéthylène téréphtalate (PET) (Figure I.5). Cependant, si le bioraffinage de première génération présente plusieurs avantages, il présente également quelques inconvénients, notamment le risque de compétition entre les productions agricoles alimentaires et celles destinées au bioraffinage, le risque de culture intensive, un risque d'épuisement de la qualité organique et minérale du sol, ainsi

qu'une utilisation abusive d'engrais et de pesticides pour améliorer les rendements de production. [6].

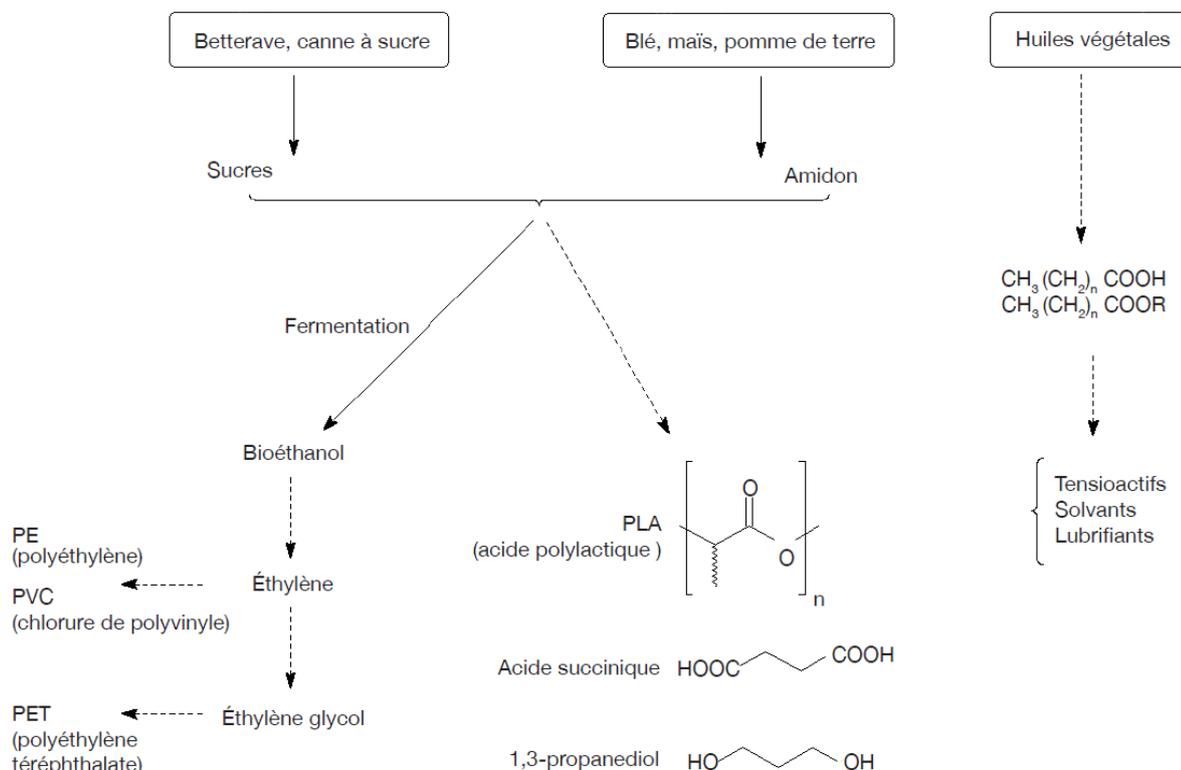


Figure I.5 : Principaux produits biobasés issus du bioraffinage de première génération. [6].

I.5 Les bioraffineries de deuxième génération

Les filières de bioraffinage de deuxième génération peuvent être définies comme étant celles qui utilisent de la biomasse lignocellulosique comme matière première et qui valorisent donc des molécules de structuration des plantes comme la cellulose, les hémicelluloses et les lignines.

I.5.1 Les biocarburants de deuxième génération

Des technologies sont actuellement mises au point pour exploiter les matières cellulosiques telles que le bois, les feuilles et les tiges des plantes ou celles issues de déchets.

On qualifie ces matières de biomasse ligno-cellulosique car elles proviennent de composants ligneux ou à base de carbone qui ne sont pas directement utilisés dans la production alimentaire. Ces caractéristiques présentent un avantage de disponibilité supérieure et de non concurrence alimentaire par rapport à la première génération de biocarburants [10].

Il y a, à ce jour, deux filières principales de production proches de l'industrialisation : la filière biochimique de production d'éthanol cellulosique et la filière thermochimique de production de gazole et de kérosène de synthèse appelé BTL (Biomass to Liquid).

I.5.1.1 la filière biochimique (Voie biochimique)

Les 3 constituants majeurs de la biomasse lignocellulosique - cellulose, hémicelluloses et lignine - seule la cellulose est aujourd'hui facilement transformable en éthanol ; l'hémicellulose fait l'objet de recherches intensives pour la rendre convertible. La filière biochimique de production d'éthanol cellulosique s'effectue en trois grandes étapes [11].

- ❖ Une première étape consiste donc à extraire la cellulose puis à la transformer en glucose par hydrolyse à l'aide d'enzymes.
- ❖ Deuxième étape Le glucose est ensuite fermentée par des levures en éthanol. A moyen terme, il pourra être fermenté en d'autres alcools ou en hydrocarbures par des microorganismes adaptés si les recherches en cours aboutissent.
- ❖ Enfin, Troisième étape l'éthanol est purifiée par distillation et déshydratation.

I.5.1.2 Filière Thermochimique (Voie thermochimique)

La filière thermochimique de production de gazole et de kérosène de synthèse appelé BtL (Biomass to Liquid), elle s'effectue en trois grandes étapes [11].

- ❖ Première étape La biomasse est conditionnée par pyrolyse ou torréfaction.
- ❖ Deuxième étape la biomasse est gazéifiée en présence de vapeur d'eau ou d'oxygène. On obtient ainsi un gaz de synthèse, constitué de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H₂).
- ❖ L'étape suivante est, en général, la synthèse Fischer-Tropsch, transformation chimique catalytique du gaz de synthèse en paraffines linéaires qui, hydro craquées et isomérisées, produiront un gazole et un bio kérosène de synthèse.

I.5.2 Les produits biobasés de deuxième génération.

En 2004, un rapport du Département américain de l'Énergie (DdE) a identifié quelques molécules plateformes pouvant être produites à partir de sucres issus de la biomasse via une conversion chimique ou biochimique [6]. Il s'agit des acides succiniques [1], fumarique [2],... (Figure I.7). Ces molécules plateformes peuvent être ultérieurement converties en un grand nombre de produits chimiques de base ou en biomatériaux (bio polymères, bio composites) à haute valeur ajoutée.

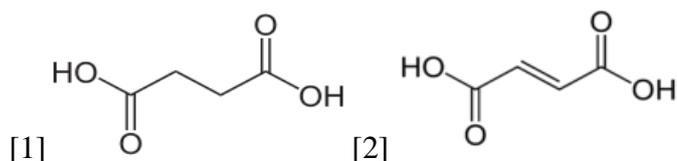


Figure I.7 : Exemples de molécules plateformes de deuxième génération.

I.6 Les bioraffineries de troisième génération

Ce sont des algues microscopiques, vivant en milieu aquatique, qui produisent naturellement des lipides (huiles). Elles peuvent être cultivées en conditions autotrophes, c'est à dire que pour leur croissance elles n'utilisent que de l'eau, des sels minéraux, du CO₂ et la lumière du soleil. A l'instar

des plantes terrestres, elles fixent le CO₂ en utilisant l'énergie solaire par le mécanisme de la photosynthèse [12].

Le micro algues, préalablement sélectionnées pour leur richesse en huile peuvent être cultivées massivement, soit dans de grands bassins de plein air, soit dans des photos bioréacteurs (tubes transparents).

Les algues sont récoltées régulièrement et l'huile est extraite selon différentes méthodes (centrifugation, traitement au solvant, lyse thermique, etc...).

Ensuite on peut mettre en œuvre deux types de conversion de l'huile en biocarburant, identiques à utilisés pour les huiles végétales classiques (Figure I.8) :

La Trans-estérification, qui fait réagir l'huile algale avec du méthanol ou de l'éthanol, produit un ester d'huile algale ou biodiesel, tout à fait comparable à celui obtenu à partir des autres types d'huiles végétales. Il peut être mélangé au gazole en proportion limitée à une dizaine de pourcent volume.

L'hydrogénation catalytique, qui fait réagir l'huile en présence d'hydrogène, suivie d'un hydrocraquage, produit des hydrocarbures qui peuvent être incorporés en quantité importante au gazole ou au kérosène [12].

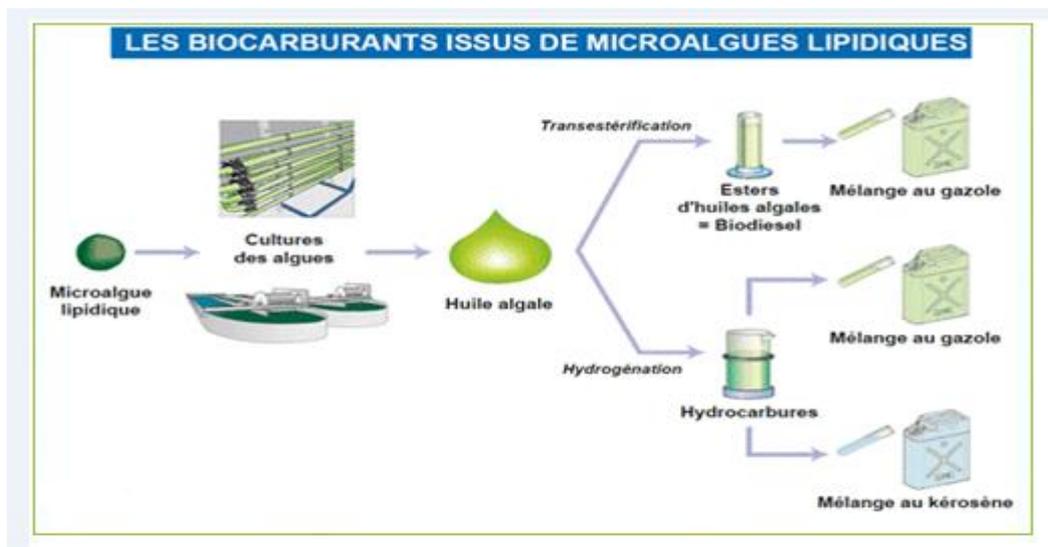


Figure I.8 : Procédé de fabrication de biocarburants à partir des micro-algues lipidique [7].

Les biocarburants de 2^{ème} et de 3^{ème} générations sont meilleurs que ceux de 1^{ère} génération pour le développement durable car ils sont neutres en carbone et ils réduisent la concentration de CO₂ atmosphérique [13].

Par exemple, le biodiesel de 1^{ère} génération (comme le soja) induit seulement une réduction nette des émissions de GES de 41% .En comparaison, pour chaque tonne de biomasse de micro algues produites, certains auteurs estiment que 1,8 tonnes de CO₂ seraient consommées (180% de réduction). [14].

I.7 Schéma synthétique des trois générations biocarburants

La figure I.9 présente un schéma récapitulatif de la classification et de la matière première utilisée pour fabrication de biocarburants

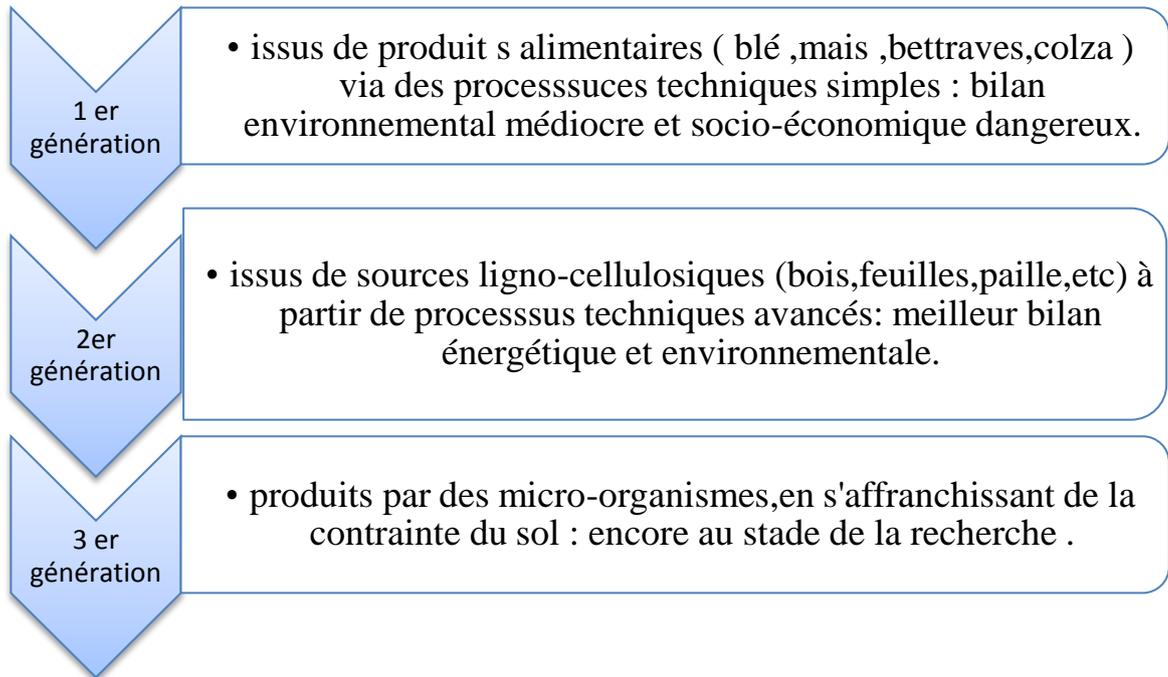


Figure I.9 : schéma récapitulatif des trois générations des biocarburants [15].

I.8 Conclusion

Aujourd'hui, le concept du bioraffinage, qui se réfère à la conversion de matières premières renouvelables issues de la biomasse en énergie, matériaux et produits chimiques à plus haute valeur ajoutée tout en générant un minimum de déchets et d'émissions, en est toujours à ses débuts.

Chapitre II :

Le biodiesel

II.1 Le Biodiesel

II.1.1 Le Biodiesel comme carburant

Le biodiesel est un carburant renouvelable propre, a récemment été considéré en tant que meilleur candidat pour une substitution de gazole parce qu'il peut être employé dans n'importe quel moteur à allumage par compression sans le besoin de modification [15]. (Figure II.1).

Les biodiesels sont chimiquement simples, ils sont constitués essentiellement par des esters d'acides gras, qu'on peut extraire facilement des huiles végétales ou des graisses animales. Ils ont la texture d'un liquide de couleur jaunâtre et sont immiscibles dans l'eau. Ils ont en général un haut point d'ébullition et une tension de vapeur basse, sont peu inflammables (370 à 440 K), leurs densités sont inférieures à celle de l'eau (~ 0,86 g.cm⁻³) et leurs viscosités sont semblables à celle du gazole. La méthode la plus généralement utilisée est la Trans-estérification des huiles végétales et/ou des graisses animales. Son développement est en plein essor [17].

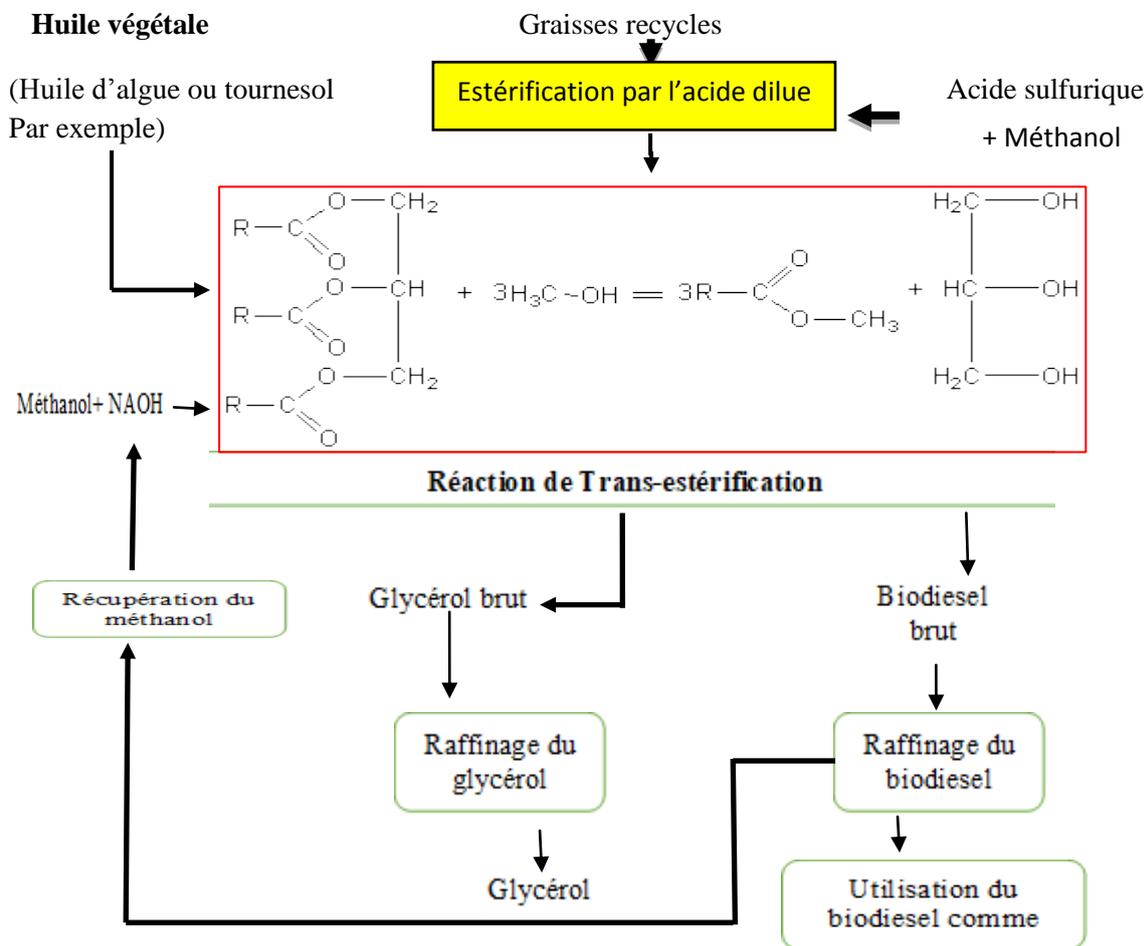


Figure II.1 : Techniques d'obtention du biodiesel

L'Allemagne, les Etats-Unis et la France avec une production respective de 3.255.000.000 litres, 1.703.000.000 litres et 982.000.000 litres soit 31%, 16% et 9% de la production mondiale [19].

II.1.3 Etat des lieux des recherches sur sa production

De nombreuses méthodes ont été développées par les chercheurs et les scientifiques sur la production de biodiesel de part le monde. Nul n'est besoin ici de mentionner toutes ces méthodes mais nous nous attèlerons à citer les résultats de quelques travaux nous intéressants dans notre présente étude. Ces études ont porté sur les huiles usagées et non usagées, comestibles et non comestibles et animales et végétales. Les principales huiles végétales utilisées pour la production de biodiesel sont : huile de soja, huile de tournesol, huile de colza, huile de jatropha, huile de palme, huile de lin, etc. La plupart de ces études ont été menées avec du méthanol.

L'université de Caire en Egypte, a mené en 2007, une étude sur l'optimisation de la production et l'évaluation de la qualité de biodiesel produit à partir des huiles de friture domestique et des restaurants. Les huiles en question étaient les huiles de tournesol aussi bien usagées que non usagées. D'excellent rendement était obtenu en utilisant un ratio méthanol/huile de 6 :1, le catalyseur KOH (1%) et 65°C de température pour 1 heure de réaction. De plus, les rendements de deux types d'huiles ont atteint 96,15% dans les conditions optimales [20].

Meher et al rapportent, selon leur étude expérimentale que les conditions optimales de la méthanolyse de l'huile de pongamia étaient : 1% KOH, le ratio molaire méthanol/huile 6:1 température de réaction 65°C, vitesse d'agitation 360 rpm pour une période de 3h. Le rendement de l'ester méthylique est supérieur à 85% en 15 mn. La réaction est presque complète au bout de 2h avec un rendement de 97 à 98% pour un ratio de 12 :1 ou plus, et elle devient complète en moins d'une heure (1h). De plus, la réaction était incomplète avec une vitesse plus basse c'est-à-dire de 180 rpm [21].

Une équipe de chercheurs des universités nigérianes a mené une étude sur la durée optimale de la Trans-estérification de l'huile de palmiste pour la production de biodiesel. Une série de trois essais est réalisée pour chaque réaction exécutée aux différentes durées suivantes : 30, 45, 60, 75, 90, 105 et 120 mn. Les conditions de réaction étaient : 100g d'huile de palmiste, 60°C de température, 1% KOH et 20% éthanol (de masse d'huile). Les rendements moyens obtenus aux temps respectifs cités ci-dessus : 87,4 ; 90,1 ; 92,5 ; 94,2 ; 96,0 ; 96,0 et 96,0%. Le meilleur rendement était obtenu au bout d'un temps de 90 mn [22]. Tint Tint Kywe et Mya Mya Oo ont eu à produire de biodiesel d'huile de Jatropha à partir du méthanol et d'éthanol et ont obtenu de rendements respectifs de 92 et 90%. Pour le méthanol, ils utilisèrent comme catalyseur NaOH à 1%, température de réaction 65°C, temps de réaction 1h et le ratio molaire méthanol/huile 6 :1. En ce qui concerne l'éthanol, la concentration du catalyseur KOH est de 1%, température de réaction la température ambiante, durée de la réaction 5 h et le ratio éthanol/huile 8 :1 [23].

II.1.4 Les avantages et les inconvénients de biocarburants

II.1.4.1. Les avantages

- ✓ **Renouvelables** : il faut des milliers d'années pour produire des combustibles fossiles tandis que la matière première des biocarburants est renouvelable beaucoup plus rapidement.
- ✓ **Sécurité** : en réduisant la dépendance sur les sources d'énergies étrangères, les pays peuvent protéger l'intégrité de leurs ressources énergétiques et se libérer des influences extérieures.
- ✓ **Biodégradabilité** : Les biocarburants sont facilement biodégradables et beaucoup moins dangereux à manipuler que les carburants traditionnels.
- ✓ **Faible émission de carbone** : lorsque les biocarburants sont brûlés, ils produisent significativement moins de carbone et beaucoup moins de toxine. C'est une alternative plus sûre pour préserver la qualité atmosphérique [24].

✓ II.1.4.2. Les inconvénients

- ✓ **Production d'énergie** : Les biocarburants ont un rendement énergétique plus faible que les carburants traditionnels et nécessitent donc une plus grande quantité pour produire le même niveau d'énergie.
- ✓ **Coût élevé** : Raffiner les biocarburants pour produire de l'énergie plus efficace et construire des usines de fabrication nécessaires pour augmenter les quantités de biocarburants nécessitera un investissement initial important.
- ✓ **Les prix de l'alimentation** : Certaines cultures vivrières pourraient être utilisées pour l'alimentation et pour les biocarburants (exemple du maïs). La demande augmentant, les prix risquent de s'accroître également.
- ✓ **Disponibilité** : Les biocarburants ne sont pas encore disponibles facilement pour les consommateurs et la plupart des véhicules ne sont pas équipés pour fonctionner avec des biocarburants.
- ✓ **Odeur** : Selon le type de biocarburant, on est parfois confronté lors de la production à des odeurs indésirables [24].

II.1.5 L'utilisation du biodiesel :

Bien qu'il puisse être employé à l'état pur, le biodiesel est généralement mélangé avec le diesel dérivé du pétrole (pétro diésel). Les mélanges de biodiesel-pétro diésel sont identifiés par l'abréviation « Bxx », où « xx » indique le pourcentage de biodiesel dans le mélange.

Ainsi, un carburant B20 contient 20 % de biodiesel et 80 % de pétro diésel alors qu'un carburant B100 correspond au biodiesel pur. Plusieurs types de mélange sont commercialisés dont les plus fréquents sont le B2, B5, B20 et B100 [25].

La complexité et la diversité chimique du biodiesel (mélange d'esters) font en sorte qu'il doit être homologué selon plusieurs critères de qualité (par exemple, les normes ASTM **D6751** en Amérique du Nord ou EN 14214 en Europe) avant d'être commercialisé. Tout biodiesel homologué à ces standards comporte une garantie de qualité minimale, entre autres pour l'indice de cétane, la viscosité et les teneurs en phosphore et en soufre. En Amérique du Nord, il existe également un programme de certification volontaire pour les producteurs et distributeurs de biodiesel, le BQ-9000. Ce programme, similaire aux programmes ISO, vise à assurer que le biodiesel produit respecte des normes de qualité préétablies au niveau de tous les maillons de la chaîne (pratiques d'entreposage, d'échantillonnage, d'évaluation, de mélange, de distribution et de gestion du biodiesel) et donc, jusqu'à ce qu'il soit rendu dans le réservoir du consommateur [25].

II.2 Les huiles

I.2.1 Généralité sur l'huile végétale :

Les huiles végétales sont extraites des graines, des amandes et des fruits. Les oléagineux sont ceux qui servent à produire industriellement de l'huile et qui sont cultivés dans ce but. Parmi les plantes cultivées pour leur huile, on cite : l'arachide, l'olivier, le colza, le ricin, le soja et le tournesol [2].

En général, toutes les graines contiennent de l'huile. Les huiles végétales sont des substances insolubles dans les solvants minéraux, constituées en majeure partie d'esters de glycérol d'acides gras, appelés triglycérides [26].

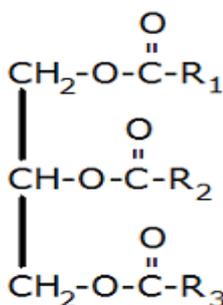


Figure II.2 : Structure générale d'une huile végétale. R1, R2, R3 désignent des chaînes d'acides gras et différent en longueur et nombre de double liaison.

II.2.2 Les différentes sources d'huile

En principe, toute source de corps gras peut être utilisée pour préparer du biodiesel. Cependant, certaines sources sont privilégiées plus que d'autres selon les pays. Ainsi, aux Etats-Unis, les fabricants utilisent l'huile de soja. Ils sont les plus grands producteurs de l'huile de soja devant le Brésil. Les brésiliens, quant à eux, utilisent différentes sources d'huile en raison de la biodiversité du pays. Par exemple dans le nord du pays c'est surtout l'huile de palme et de soja alors que le centre-ouest, c'est l'huile de soja, de coton, de ricin, et de tournesol. En France, les producteurs utilisent principalement l'huile de colza [27].

II.2.3 Critères de choix de l'huile

Pour choisir la source de biodiesel doit répondre le plus possible à deux critères très importants :

- bas prix de production
- une large échelle de production

En France, selon les conditions du marché, le prix de l'HVB peut presque atteindre le prix du litre de gasoil.

A condition de ne pas payer la taxe intérieure des produits pétroliers, l'HVB reste concurrentielle. [28]. « Rouler à l'huile de tournesol », Photocopie sur papier recyclé, par mes soins, p 29. Il est même possible d'utiliser des huiles de friture, des huiles d'équarrissage, diverses huiles animales, telles que les huiles de poisson et même des graisses en point d'écoulement plus de 10 ° C. On peut gagner les esters formés avec ces huiles-là [29].

D'autre part, pour choisir la source de biodiesel, il est important de prendre en considération le pourcentage d'huile dans la plante et le rendement d'huile par hectare.

Les huiles de palme et de soja sont en tête du classement, viennent ensuite celles du colza, du tournesol comme le montre le tableau ci-dessous

Tableau II.1 : Rendements agricoles et rendements associés de production de biodiesel.

| | η_{agro} (t/ha) | Teneur huile (% masse) | $\eta_{\text{biodiesel}}$ (t/ha) |
|------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------------------------|
| Colza | 2,7– 3,8 | 42 | 1,1 – 1,6 |
| Tournesol | 2,2 – 2,5 | 44 | 0,9 – 1,1 |
| Soja | 2,5 – 3,9 | 18 | 0,4 – 0,7 |
| Palme | 3 – 6 | | 2,9 – 5,8 |

Prenons l'exemple de la France en 2009, le colza représentait 72 % des huiles utilisées pour la production de bio gazole, le soja comptait pour 18 %, le palme 8 % et le tournesol 4 %.

Selon cette même source, la surface française consacrée au biodiesel était de 593 000 ha pour le colza, soit 3 % de la surface de sols cultivés, et de 72 000 ha pour le tournesol en 2009. [30].

II.2.4 Composition et caractéristiques chimiques des huiles

L'intérêt de connaître la composition d'une huile est évident puisque celle-ci va avoir une influence sur les caractéristiques physiques essentielles pour évaluer la qualité du biodiesel qui en résulte comme la viscosité, le point de fusion et la stabilité thermique. D'un point de vue chimique, la composition des huiles est fonction des variations de conditions de culture (sol, amendement, climat, hygrométrie...) [31].

Notre étude est brève sur la composition de l'huile végétale seulement parmi les autres huiles.

II.2.4.1 Composition des huiles végétales

Les corps gras d'origine végétale sont essentiellement des glycérides (98-99 %), appelées fractions saponifiables. Une fraction quantitativement mineure, appelée fraction insaponifiable, est également présente dans ces corps gras. D'autres composés, n'appartenant pas à ces deux catégories, peuvent y être présents dans de faibles proportions : les phospholipides, les cires, les chlorophylles, les caroténoïdes et les produits d'altération, issus de la dégradation des triglycérides durant le stockage [12].

II.2.4.1.1 La fraction saponifiable

La fraction saponifiable d'une huile végétale représente un pourcentage massique de 98 à 99 %, elle contient :

- ✓ Les glycérides : - Les triglycérides. - Glycérides partiels.
- ✓ Les acides gras : - Les acides gras saturés. - Les acides gras mono-insaturés.
- Les acides gras polyinsaturés.
- ✓ Les phosphatides.

II.2.4.1.2 La fraction insaponifiable

La fraction insaponifiable d'une huile végétale représente 1 à 2 % d'un lipide non raffiné. Elle comprend les constituants qui sont recueillis après saponification du corps gras par un hydroxyde alcalin (hydrolyse basique) et extraction à l'aide d'un solvant spécifique, cette fraction contient : Les hydrocarbures, Les stérols, Les pigments colorés (les chlorophylles et les caroténoïdes), Les tocophérols, Les alcools terpéniques, Les composés phénoliques, Les cires.

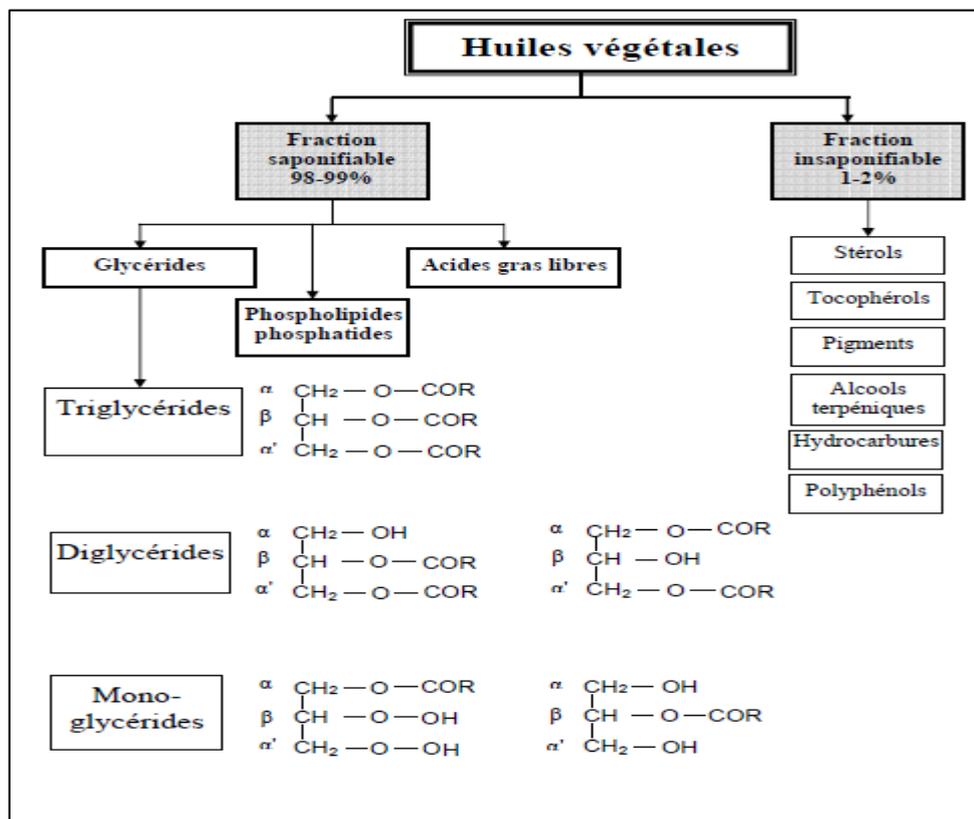


Figure II.3 : Diagramme représentant la composition de l'huile végétale.

Chapitre II : Le biodiesel

Les acides gras des triglycérides diffèrent par la longueur de la chaîne, le degré d'insaturations et la présence d'autres fonctions chimiques. Les acides gras sont constitués d'une chaîne linéaire d'un nombre pair d'atomes de carbone allant de 8 à 22 atomes.

Ci-dessous la composition en acides gras de quelques huiles végétales :

Tableau II.2 : regroupe les structures des acides gras les plus fréquents et leurs teneurs dans les huiles végétales [33].

| Acide Gras | N ombre d'atome de carbone | Formule | Teneurs (%) | | |
|------------|--|--|---------------|---------------|---------------------------------|
| | | | Huile soja | Huile maïs | Huile tournesol Classique |
| Palmitique | C 16 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}$ H | 8 - 13 | 9.1- 16.8 | 5.5 -7.7 |
| Stéarique | C 18 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}$ H | 2 - 5 | 1.4 - 3 | 2.8 - 6.5 |
| Oléique | C 18 : 1 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{C}$ $\text{H}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ | 20 - 50 | 20 - 38 | 14 -38 |
| Linoléique | C 18 :2 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{C}$ $\text{HCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{C}$ OOH | 35 - 60 | 39.5 - 65 | 48.2 - 74.2 |
| Linoléique | C 18 :3 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{C}$ $\text{HCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{C}$ $\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ | 4 - 10 | 0.6 - 1.4 | 0 - 0.1 |

Il faut noter que l'huile de tournesol existe sous trois variétés classique citées dans le tableau eu une autre dite mi- oléique dont la composition moyenne est de 9% en acides gras saturés, 14-38 % en acide oléique et 48.2-74.2 % en acide linoléique.

II.2.4.2 Les caractéristiques chimiques des huiles végétales

Les huiles sont caractérisées par des caractéristiques chimiques de bases importantes : les indices, d'acide IA et de saponification IS, [34].

Indice d'acidité IA : Il exprime la masse de potasse (exprimée en mg) nécessaire pour neutraliser les acides gras libres contenus dans 1 g de matière grasse. Cet indice est déterminé à froid. Il donne une idée de la stabilité thermique de l'huile notamment le point de fumée et le point éclair qui baissent fortement lorsque l'acidité de l'huile augmente. Celle-ci peut aussi entraîner des problèmes de corrosion.

Indice de saponification IS : Il détermine la masse de KOH en mg nécessaire pour saponifier les acides gras combinés dans un gramme de corps gras. L'indice de saponification est donc une mesure indirecte de la masse molaire PM des acides gras et par la suite de l'huile.

$$PM = \frac{1000 \cdot 56 \cdot 3}{IS} \text{ Pour une huile neutre.}$$

$$PM = \frac{1000 \cdot \left(1 - \frac{IA}{IS}\right) \cdot 56 \cdot 3}{IS - IA} \text{ Pour une huile acide (IA = indice acide [35]).}$$

Indice d'ester

Rappelons que l'indice d'ester d'un corps gras est la quantité de potasse exprimé en milligramme, nécessaire pour saponifier les acides gras combinés présentés dans 1g de corps gras. [36].

On détermine cet indice par la relation suivant :

$$I.E = I.S - I.A$$

Taux d'impuretés

L'altération des corps gras peut être estimée par le calcul du pourcentage d'impuretés. BARKA.

Ainsi, on calcule taux d'impuretés par relation suivant :

$$\% \text{ d'impuretés} = I.A / I.S \times 100$$

II.3 Propriétés physiques des huiles, de leurs esters (biodiesel) et du Gazole

Le tableau ci-dessous compare certaines propriétés physiques du gazole à celles des huiles et de leurs esters.

Tableau II.3 : Propriétés physiques comparées entre les huiles, leurs esters correspondants et du gazole [37].

| Huile ou ester | Densité (g/mL) | Viscosité à 37.8°C (mm ² /s) | Point éclair (°C) | PCI* (MJ/kg) |
|-------------------------------|----------------|---|---------------------|--------------|
| Gazole de référence | 0.832 | 1.6-6.0 | 46 | 35.3 |
| Huile de Colza | 0.92 | 30.2 à 40°C | Décomposition > 320 | 37.7 |
| Ester méthylique de colza | 0.88 - 0.885 | 4.5 à 40°C | 170 – 180 | 39.96 |
| Huile de Tournesol | 0.924 | 37.1 | 232 | 34.0 |
| Ester méthylique de tournesol | 0.880 | 4.6 | 183 | 33.5 |
| Huile de Soja | 0.923 | 36.8 | 219 | 34.0 |
| Ester méthylique de soja | 0.885 | 4.5 | 178 | 33.5 |

*Pouvoir calorifique inférieur

On remarque que les propriétés de l'ester issu de l'huile varient en fonction de la nature de l'huile utilisée, surtout, la viscosité et le point éclair [38].

Cependant, les propriétés des esters sont très proches de celles du gazole. Le principal intérêt de l'utilisation des esters par rapport à leurs huiles est l'abaissement de la viscosité et de la température limite de filtrabilité. En effet, la viscosité diminue de l'ordre d'un facteur de 7 à 10. Cette baisse est un atout primordial puisqu'elle permet une meilleure atomisation par les injecteurs et donc une bien meilleure combustion.

Le point éclair des esters est plus élevé que celui du gazole. Cela en fait des carburants moins dangereux à manipuler que le gazole. Il est clair que les propriétés physiques changent énormément quand on passe de l'huile à son ester correspondant. On se rapproche par la suite des propriétés du gazole.

II.4 Les méthodes de production de biodiesel

Beaucoup de travaux ont été effectués dans le but de produire des dérivés des huiles végétales ayant des propriétés et performances assez voisines de celles du diesel. On distingue quatre méthodes principales de production de dérivés d'huiles végétales [16].

II.4.1 Microémulsion.

Les microémulsions sont considérées comme une approche fiable pour réduire la viscosité des huiles végétales. Deux procédés d'émulsifiassions sont souvent considérés, l'un utilise l'agitation mécanique classique et l'autre, les ultrasons de puissance. Les performances du procédé (en système continu ou discontinu) sont fonction du temps d'émulsifiassions, de la puissance consommée, de la concentration en tensioactifs, ainsi que de la fraction volumique de la phase dispersée [39].

L'émulsifiassions de l'eau dans les carburants améliore la combustion et réduit les émissions des suies et des oxydes d'azote en même temps. En revanche, dans le cas des émissions du CO et des imbrûlés, les résultats de la littérature ne sont pas, à priori, tous cohérents. La première utilisation des émulsions dans les moteurs était des émulsions de l'eau dans le Diesel [39].

II.4.2 Pyrolyse.

La pyrolyse est un procédé thermochimique défini comme étant la conversion thermique des matières organiques sèches, en l'absence d'oxygène et en présence d'un catalyseur ; il s'agit d'un craquage thermique de la chaîne carbonée des produits organiques et leur transformation en corps à plus courtes chaînes ayant des propriétés différentes de celles de la matière de départ. La pyrolyse nécessite une température assez élevée (400 à 850°C). [39].

I.4.3 Dilution.

Les huiles végétales peuvent être diluées dans le Diesel conventionnel afin de réduire leur viscosité et améliorer les performances et le fonctionnement du moteur ; cette méthode ne requiert en outre, aucun traitement chimique. Comme les huiles végétales ne peuvent être directement employées dans le moteur Diesel, sauf modification majeure, des mélanges de 20 à 25% d'une huile végétale et de Diesel ont été envisagés et ont donné des résultats satisfaisants.

II.4.4 La Trans-estérification.

Dans la partie suivant, nous irons détailler la méthode de Trans-estérification pour la production de biodiesel à partir l'huile végétale.

II.5 La Trans estérification.

II.5.1 Introduction

L'utilisation d'huiles végétales dans les moteurs diesel conventionnels peut engendrer certains problèmes tels que le dépôt de carbone, le colmatage des conduites de carburant, la gélification des huiles lubrifiantes et l'encrassement des têtes de piston [40].

La Trans-estérification ou alcoololyse est la réaction chimique dans notre travail qui permet d'obtenir le biodiesel.

Le passage d'état d'huile végétale à celui d'ester alkylique d'huile végétale (EAHV) permet d'améliorer différentes propriétés des huiles végétales (HV) pour des applications comme carburant : réduction de la masse moléculaire au tiers de celle de l'huile, réduction de la viscosité d'un facteur de huit, réduction de la densité et augmentation de la volatilité [26].

II.5.2 Historique

La Trans-estérification d'esters d'alkyles joue un rôle important au niveau industriel avec de nombreuses applications avec des petits et grands volumes de production. À grande échelle, ces applications sont, par exemple la production de biodiesel ou de PET dans l'industrie des polymères. En chimie fine, la production à petite échelle englobe la synthèse d'intermédiaires pour l'industrie pharmaceutique, la production d'additifs alimentaires ou des agents tensioactifs ainsi que des résines dans l'industrie des peintures [41].

La Trans-estérification peut être catalysée par des acides ou par des bases ; grâce à sa versatilité, la réaction a fait l'objet de recherches approfondies. En 1937 et 1974, apparaissent 2 revues qui résument la littérature existante à l'époque. Cependant, la réaction dans les conditions acides ou basiques ne répond pas toujours aux exigences de la chimie actuelle qui a besoin d'être très efficace et sélective [42].

II.5.3 Définition

La Trans estérification ou alcoolyse, est l'une des plus importantes méthodes utilisées pour la transformation des huiles végétales en carburant Diesel. Elle consiste à remplacer les groupements alcool d'un ester par d'autres types d'alcools, en présence d'un catalyseur, dans un processus similaire à l'hydrolyse en l'absence d'eau. A la clé, il y a récupération d'un autre ester et d'un autre alcool [43]. Selon la réaction générale de la Figure II.4 :

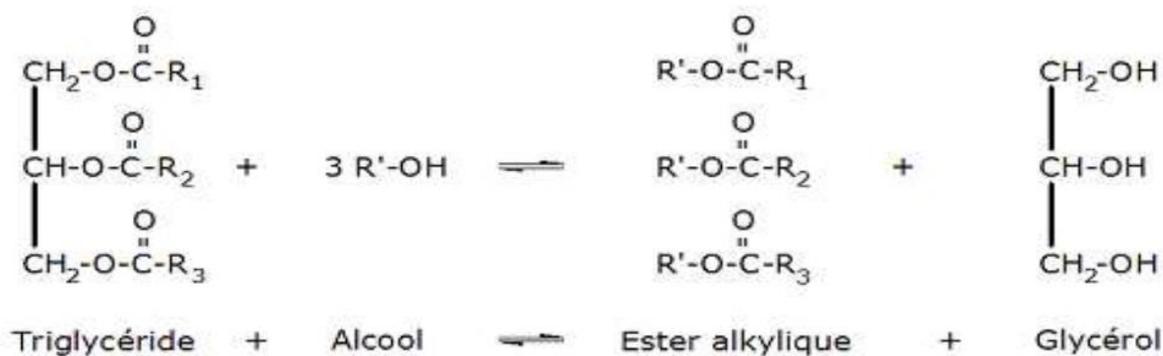


Figure II.4 : Trans-estérification des triglycérides avec un alcool pour obtenir un biodiesel (ester alkylique)

II.5.4 But de la réaction de Trans-estérification

La décomposition thermique d'une huile, qui est un ester de glycérine, en l'absence d'oxygène conduit à la formation de glycérol et d'un mélange d'esters. L'objectif d'une telle étude est l'utilisation des esters obtenus comme carburant diesel [44]. l'étude conduit en même temps à :

- 1) L'élimination totale de la glycérine.
- 2) La diminution du point d'ébullition d'huile.
- 3) La diminution du point éclair de l'huile.
- 4) L'utilisation de la glycérine dans l'industrie chimique.
- 5) L'utilisation des sous-produits dans l'industrie du savon et des détergents.

II.5.5 Mécanisme de la réaction

La réaction de Trans-estérification se fait en trois étapes successives : Les étapes (1) et (2) sont rapides car les fonctions esters primaires sont Trans-estérifiées en premier, l'étape (3) est plus lente [45]. En catalyse basique, le mécanisme est le suivant [46].

On peut illustrer ce mécanisme par le schéma sur la figure II.5.

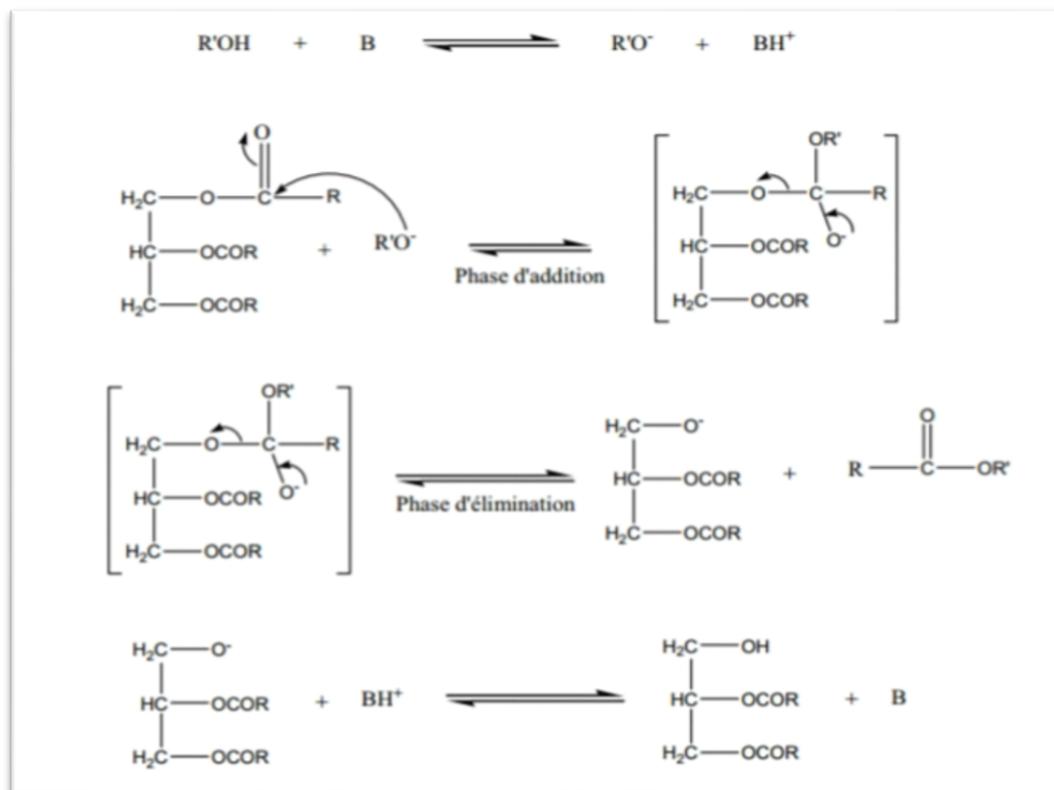


Figure II.5 : Mécanisme de la réaction de Trans-estérification d'huile végétale par le méthanol catalysée par une base.

Il consiste d'abord en une attaque nucléophile du carbonyle (du triglycéride) par l'anion alcoolate pour former un carbanion intermédiaire (phase d'addition). Puis, départ nucléofuge lors du rabattement du doublet de l'oxygène (phase d'élimination). L'alcoolate est régénéré dès l'apparition d'une fonction alcoolate du glycérol. Avec le NaOH, le KOH, le K₂CO₃ ou d'autres catalyseurs similaires, l'alcoxyde formé est souvent identifié comme l'espèce catalytique [47].

La troisième réaction (mono donne l'ester) semble être l'étape déterminante de la réaction car les mono glycérides sont des intermédiaires plus stables que les di glycérides [48].

II.5.6 Les facteurs influençant de la réaction de Trans-estérification

Le procédé de Trans-estérification est influencé par les facteurs dépendant de la condition de la réaction utilisée. Quelques principaux facteurs sont discutés dans la partie suivante. Ce sont :

II.5.6.1 Les types de catalyseurs

Le catalyseur se définit comme une substance (solide, liquide, gaz) qui augmente ou diminue la vitesse d'une réaction chimique ; il participe à la réaction mais est régénéré à la fin de la réaction. Il ne fait donc partie ni des réactifs ni des produits et n'apparaît donc pas dans l'équation bilan [49].

En plus de modifier la vitesse de réaction, le choix d'un catalyseur peut reposer sur d'autres paramètres :

-la sélectivité : un catalyseur sélectif favorise la formation du produit désiré par rapport aux produits secondaires. Par exemple, quand on utilise l'argent métallique pour catalyser la réaction de formation de l'oxyde d'éthylène, à partir d'oxygène et d'éthylène, cette réaction est accompagnée par la formation plus favorable thermodynamiquement de CO₂ et H₂O.

-la durée de vie : le catalyseur doit pouvoir demeurer intact après plusieurs cycles de réaction

La catalyse de la réaction de Trans-estérification peut être homogène, hétérogène, ou enzymatique. Le catalyseur est généralement un acide ou une base au sens de Bronsted et/ou de Lewis (c'est-à-dire, dans le cas des acides, une molécule susceptible d'accepter un doublet électronique [50]).

II.5.6.1.1 Catalyse homogène

La Trans-estérification par catalyse homogène consiste en la mise en contact de l'huile et de l'alcool avec un catalyseur dilué dans la phase alcool. Le catalyseur peut être alcalin, acide ou encore enzymatique.

Des exemples des catalyseurs homogènes [18].

Les catalyseurs basiques : hydroxydes, alcoolates ou savons de métaux ou alcalinoterreux (Li, Na, K, Ca, Ba, Cs...), amines de la famille des guanidines.

-Les catalyseurs acides : acides minéraux (HCl, H₂SO₄), acides sulfoniques, résines échangeuses d'ions (acide fort), zéolithes ; Les catalyseurs enzymatiques ou autres : alcoolates de titane (Ti(OBu)₄, Ti(OiPr)₄...), oxydes de divers métaux tels que Sn, Mg, Zn, Ti, Pb

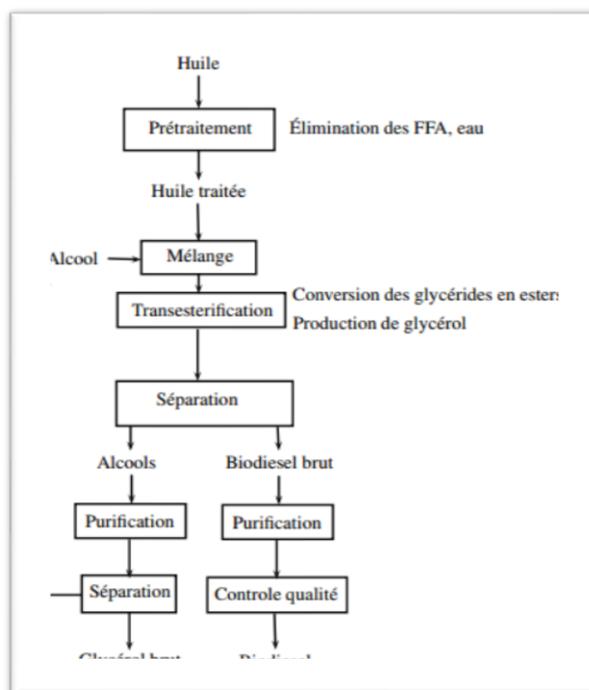


Figure.II.6 : Résumé du procédé de Trans-estérification, applicable aux catalyses acides et basiques, homogènes et hétérogènes et enzymatiques. Le catalyseur est introduit soit avec le méthanol, soit est présent dans le réacteur de Trans-estérification [51].

II.5.6.1.2 Catalyse hétérogène

La catalyse est dite hétérogène lorsque les réactifs et le catalyseur constituent différentes phases. Dans le cas de la Trans-estérification nous avons un système de trois phases composé d'huile végétale, d'alcool et de catalyseur solide [52].

Le développement des procédés de production de biodiesel à bas-prix demande la sélectivité des catalyseurs hétérogènes. Ces catalyseurs sont efficaces pour le déroulement des réactions de Trans-estérification même avec la présence d'acides gras libre et d'eau. Ils permettent une séparation facile du glycérol pur et n'exige pas trop de moyens pour la purification du produit [53].

Les principaux catalyseurs solides utilisés jusqu'à nos jours peuvent être classés en plusieurs catégories : les catalyseurs d'oxyde métallique, les catalyseurs issus de la biomasse,...etc.

II.5.6.1.2.1 Les catalyseurs d'oxyde métallique

Beaucoup d'oxydes métalliques sont testés comme catalyseurs dans les réactions de transestérification pour la production de biodiesel. Par exemple les travaux [52], en réalisant la Trans-estérification de l'huile de soja à 215°C. Un rendement de 85% de biodiesel fut obtenu avec le BaO en 14min pendant que le PbO donna un rendement de 84% en 85min.

II.5.6.1.2.2 Catalyseurs solides issus de la biomasse

La pyrolyse du glycose à 400°C suivi d'une sulfonation sous azote donne du charbon actif et utilisé en proportion de 10% permet de réaliser la Trans-estérification méthanoïque ; elle fut réalisée par [54] pour des rendements respectifs de 90% et 80%. Cependant très peu de chercheurs se sont intéressés à la Trans-estérification éthanoïque en utilisant ce type de catalyseurs.

Le tableau ci-dessous compare les deux types de catalyses pour la Trans-estérification des huiles végétales.

Tableau II.4 : Comparaison des catalyses homogène et hétérogène. [18].

| | Catalyse Homogène | Catalyse Hétérogène |
|--|--|---|
| Conditions de température et de pression | Douces : 45 à 85°C à la pression atmosphérique | Elevées : 180 à 220°C sous 40 à 60 bars |
| Vitesse de la réaction | Elevée | Faible |
| Séparation catalyseur/produits | Pas aisée | Facile |
| Formation de savons, émulsion | Oui | Non |
| Emission de gaz à effet de serre | Plus importante | Moins importante |
| Coût du catalyseur | Faible | Moins faible |
| Durée de vie du catalyseur | Courte | Plus longue |
| Rendement | 98,5 à 99,4% | Peut atteindre 100% |

II.5.6.2 Ratio molaire alcool/huile et type d'alcool !

Une autre variable importante affectant le rendement de conversion en ester est le ratio molaire alcool/huile végétale. Selon la stœchiométrie de la réaction de Trans-estérification, 3 moles d'alcool réagissent avec 1 mole de triglycéride. Cependant, un excès d'alcool est requis pour déplacer l'équilibre de la réaction vers la droite. Le ratio normal utilisé dans le processus industriel est 6. Il n'a pas d'effet sur l'acide, le peroxyde, la saponification et la valeur de l'iode des esters méthyliques [55]. Cependant, un ratio molaire plus grand interfère dans la séparation de la glycérine car il accroît sa solubilité. A cet effet, la glycérine résiduelle ramène l'équilibre de la réaction vers la gauche, du coup, baisse le rendement.

La Trans-estérification éthanolique de l'huile de cynara avec de ratios variant entre 3 :1 et 15 :1, donne de meilleurs résultats pour des ratios compris entre 9 :1 et 12 :1. Pour un ratio molaire moins de 6 :1, la réaction est incomplète. Pour un ratio de 15 :1, la séparation de glycérine est

difficile et le rendement apparent décroît à cause du glycérol résiduel. Alors, le meilleur semble être obtenu pour le ratio 9 :1 [56].

II.5.6.3 Les acides gras libres et l'eau

La teneur en acides gras libres d'huile entrave la transformation de cette dernière, par la réaction de saponification (formation de savon). C'est pourquoi, l'acidité de l'huile doit être inférieure à 3% [55].

En effet, au cours de cette transformation, il s'y déroule au même moment de réactions parasites parallèles. Les acides gras réagissent avec un catalyseur (basique) pour former le savon. De plus, l'eau à son tour, dissocie lorsque la température augmente, les molécules de triglycérides en molécules de glycérides et acides gras [57].

II.5.6.4 Effet du temps de réaction

Augmenter le temps de réaction a un effet positif sur la densité du biodiesel produit. Par exemple, en effectuant une Trans-estérification directe des micro algues *Chlorella* à 30°C en présence de H₂SO₄ ont montré que la densité du biodiesel a diminué de 0,914 à 0,884 lorsque le temps de réaction a augmenté de 0,25 à 12h. [58].

II.5.6.5 Effet de la température de réaction

La température semble avoir moins d'effet sur la production de biodiesel à partir de micro algues que le temps de réaction, sauf pour les températures élevées. Par exemple, Miao et Wu (2006), en utilisant H₂SO₄ (2,25 mol/L), ont trouvé un rendement en biodiesel de 56 et 58% (g biodiesel / g de lipides) à des températures de 30 et 50°C respectivement. À 90°C, le rendement en biodiesel a chuté à 38% (g biodiesel / g de lipides). [58].

II.5.6.6 Effet de la vitesse d'agitation de réaction

L'agitation peut avoir un effet positif sur la qualité du biodiesel. Par exemple, Ehimen et al, (2011) ont observé une diminution de la densité de 0,9032 (agitation à 500 rpm) à 0,8831 (sans agitation) (agitation magnétique, volume du réacteur : 1,5 L). [58].

II.5.7 Différentes opérations de transformation de l'huile (Trans-estérification)

II.5.7.1 Introduction des réactifs

Pour la production du biodiesel, les réactifs mis en jeu sont l'huile, l'alcool (éthanol ou méthanol), le tout en présence de catalyseur pour accélérer la réaction. Ces trois composants peuvent être introduits en même temps dans le réacteur d'estérification. Mais le plus souvent en

présence de catalyseur solide, l'alcool et le catalyseur sont introduits dans un réservoir où le mélange est préchauffé pour la dissolution rapide du catalyseur. L'homogénéisation est assurée par un agitateur. Ce mélange alcool/catalyseur est ensuite conduit au réacteur d'estérification ainsi que l'huile. [59].

II.5.7.2 Réaction de La Trans-estérification

La production de biodiesel nécessite un réactif de type alcool (méthanol ou éthanol) ainsi qu'un catalyseur (homogène ou hétérogène) pour accélérer la réaction. Le catalyseur est dissous dans l'alcool à l'aide d'un agitateur. Le mélange alcool/catalyseur est ensuite placé dans un réacteur fermé dans lequel on ajoute l'huile [60].

La transformation des huiles triglycérides en esters méthyliques ou éthyliques par Trans-estérification permet de réduire la masse moléculaire à un tiers de celle de l'huile, de réduire la viscosité de huit fois et d'accroître la volatilité. La température, le type de catalyseur et sa concentration, le rapport alcool/ester et la vitesse de brassage sont les plus importantes variables qui influent sur le temps de réaction de la Trans-estérification et sur l'efficacité de la transformation. La pureté des agents réactifs, par exemple la présence d'eau, d'acides gras libres et d'autres contaminants qu'on retrouve dans les huiles non raffinées (et autres matières premières) sont aussi des variables très importantes[61].

II.5.7.3 Séparation

La réaction génère deux nouveaux produits, le glycérol et le biodiesel (ester) auxquels demeure mélangé l'alcool en excès utilisé lors de la réaction. Le glycérol étant plus dense que le biodiesel, les deux phases peuvent être séparées de façon gravitaire en soutirant le glycérol par le bas du réservoir de décantation. Un décanteur centrifuge peut aussi être utilisé pour accélérer cette séparation. [62].

II.5.7.4 Filtration de la solution de Trans-estérification

Dans la réaction hétérogène, le catalyseur solide est séparé de la solution de Trans-estérification par un système de filtration sous vide.

Une fois la filtration terminée, l'excès d'alcool qui se trouve dans la solution est évaporé.

II.5.7.4 Phase de lavage ou purification de l'ester

Une étape de purification de l'ester consiste à éliminer les impuretés telles que la glycérine résiduelle, l'excès de méthanol, les traces de catalyseurs, savons et sels formés par la catalyse homogène. Cette opération s'effectue par lavage du biodiesel à l'eau. Une purification poussée des

esters est réalisable par passage sur une colonne remplie d'un absorbant sélectif ou un lit de résines échangeuses d'ions. La distillation de type flash sous vide assure également la pureté de l'ester. Après lavage du biodiesel à l'eau, l'opération de séchage permet d'évacuer l'eau présente. Elle est le plus souvent réalisée par chauffage à une forte température du biodiesel lavé, la température de séchage pouvant atteindre 140°C en procédé continu par catalyse homogène. [59].

II.5.8 Caractéristiques cinétiques et thermodynamiques

II.5.8.1 Cinétique de la réaction de Trans-estérification

La réaction de Trans-estérification est surtout utilisée dans deux grands processus industriels : la production de polyesters et la production de biodiesel [63].

Les trois étapes successives de la réaction de Trans-estérification compliquent la cinétique de cette réaction. De ce fait, la détermination des constantes de vitesse est complexe, car il est généralement admis que les difficultés mathématiques inhérentes à la résolution du système d'équations relatives à des réactions successives, sont souvent difficiles. Ceci explique le nombre limité de travaux concernant les études cinétiques de la Trans-estérification des huiles végétales ou des esters d'acides gras [64].

En outre, les premiers travaux de Trans-estérification d'une huile végétale avec un alcool ont été menés avec de l'huile de soja et du butanol à 117°C, en utilisant un rapport molaire alcool/huile égal à 30 [65].

Tableau II.5 présente les résultats recensés dans la littérature dans le cas des catalyses, acide et basique.

Tableau II.5: Influence de la nature du catalyseur sur les valeurs des constantes de vitesse [65].

| Réaction étudiée | Constante de vitesse .10 ³ | | | Energie d'activation (cal.mol ⁻¹) | | |
|------------------|--|---------------------|-----------------------|--|------------------------|------------------------|
| | 1% H ₂ SO ₄ 77°C | 1% NaOBu 60°C | 0,5% NaOBu 60°C | 1% H ₂ SO ₄ 77-117°C | 1% NaOBu 20-60°C | 1% NaOBu 20-60°C |
| TG→DG | 3 | 3822 | 26626 | 14922 | 15360 | 15662 |
| DG→MG | 8 | 1215 | 3584 | 16435 | 11199 | 13053 |
| MG→GL | 7 | 792 | 2373 | 15067 | 11621 | 13395 |
| DG→TG | 0,02 | 121 | 439 | 19895 | 17195 | 15587 |
| MG→DG | 0,05 | 7 | 8 | 16885 | — | 13336 |
| GL→MG | 0,03 | 11 | 7 | 12196 | — | 13110 |

Dans le cas des réactions directes, les constantes de vitesse sont évaluées en min^{-1} . En revanche, pour les réactions inverses, elles sont évaluées en $\text{ml.mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ (catalyse acide) et en $\text{ml}.\mu\text{mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ (catalyse basique). Dans ces conditions, les réactions directes sont du pseudo-premier ordre et celles inverses, du second ordre pour les deux types de catalyses. En diminuant le rapport molaire butanol/huile à une valeur égale à 6, les réactions consécutives sont plutôt du second ordre, avec utilisation du NaOBu comme catalyseur. La Trans-estérification est une réaction réversible, bien que lors de la production des esters alkyliques d'huiles végétales, ou des biodiesels, la réaction inverse ne s'effectue pas ou à la limite, négligeable du fait que le glycérol formé n'est pas miscible avec les esters formés, ce qui donne lieu à un système biphasé. Dans le cas de l'utilisation d'huile de soja avec le méthanol ou le butanol, la Trans-estérification se déroule avec une cinétique de pseudo-premier ordre ou de second ordre, selon le rapport molaire en alcool/huile de soja de 30:1 (pseudo premier ordre), 6:1 (second ordre avec du NaOBu comme catalyseur). En revanche, la réaction inverse est du deuxième ordre [66].

La méthanolyse de l'huile de tournesol avec un rapport molaire méthanol/huile égal à 3:1, commence par une cinétique de second ordre, qui diminue en raison de la formation du glycérol [55]. Une réaction dite de shunt dans laquelle chacune des trois positions des triglycérides réagissent simultanément pour donner trois molécules d'esters alkyliques et des glycérols, est peu probable en tant que réaction directe ; la miscibilité joue un rôle significatif du fait que les produits de départ (huile végétale et méthanol) ne sont pas suffisamment miscibles [66].

Cette spécificité a pour conséquence un temps de latence dans la formation des esters méthyliques comme le montre qualitativement la Figure II.7. La formation du glycérol à partir des triglycérides s'effectue par étapes, en passant par les diglycérides et les monoglycérides et en formant ainsi une molécule d'ester d'acide gras à chaque étape [67].

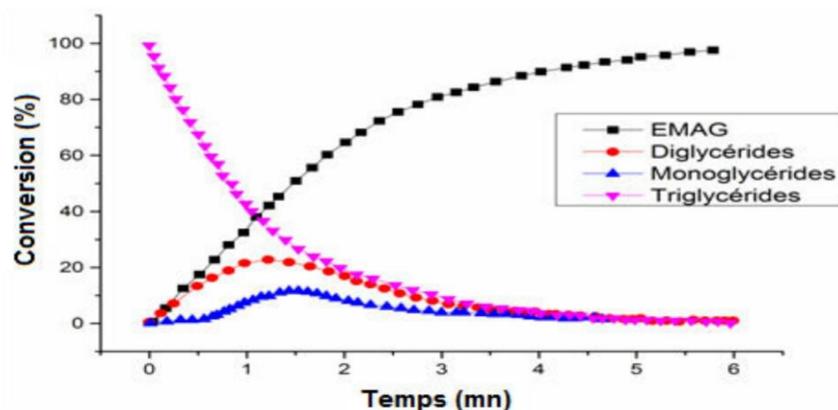


Figure II.7: Progression qualitative des étapes de la réaction de Trans-estérification

Les di glycérides atteignent leur concentration maximale avant les mono glycérides, ce qui permet de conclure que la dernière étape, en l'occurrence la formation du glycérol à partir des mono glycérides, est plus rapide que la formation des mono glycérides et des di glycérides.

II.5.8.2 Les études thermodynamiques

La Trans-estérification des huiles végétales est une réaction qui se déroule en milieu diphasique : les triglycérides et l'alcool ne sont pas totalement miscibles. Suivant la température à laquelle est conduite la réaction de Trans-estérification, l'apparition dès les premiers instants d'ester alkylique peut conduire à une homogénéisation du milieu réactionnel (flèche rouge sur Figure II.8.a.) [68]. Celui-ci est alors constitué d'une seule phase jusqu'à ce que l'avancement de la réaction soit suffisant pour entraîner la formation de deux nouvelles phases (flèche verte sur Figure II.8.b.) : l'une contenant majoritairement de l'ester d'acide gras et l'autre du glycérol. Plusieurs auteurs ont travaillé sur les diagrammes d'équilibre de phase [66]. Par exemple, l'huile de soja, l'éthanol et les EEHV peuvent former un diagramme ternaire, tout comme le mélange réactionnel final composé d'EEHV, de glycérol et d'éthanol (n'ayant pas réagi) [68].

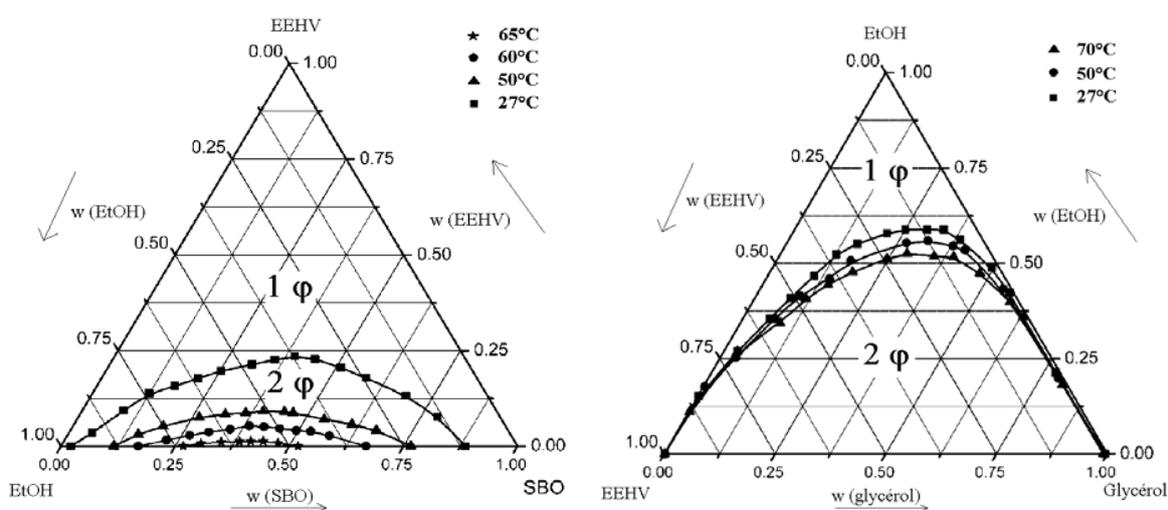


Figure II.8 : Diagrammes ternaires a) du mélange EEHV + Ethanol + SBO (Huile de Soja) pour différentes températures (27°C, 50°C, 60°C et 65°C) et b) du mélange EEHV + Ethanol + Glycérol pour différentes températures (27°C, 50°C et 70°C) [68]

Cette organisation du milieu peut ainsi complexifier les méthodes d'analyse, notamment lorsque des prélèvements d'échantillons sont nécessaires.

II.5.9 Les coproduits de la réaction de Trans-estérification

II.5.9.1 Les mono glycérides et di glycérides et leurs applications

La réaction de Trans-estérification des triglycérides avec de l'alcool n'étant pas totale, quelques intermédiaires réactionnels peuvent se retrouver dans la composition finale du milieu réactionnel.

Des di glycérides (de 0% à 5%) et des mono glycérides (de 1% à 10%) se retrouvent dans la phase enrichie en ester en fin de réaction [69]. Les applications les plus courantes des MG et DG sont alimentaires [69]. On les retrouve dans :

- ✓ **les additifs alimentaires** : plus connus sous le nom d'E471.
- ✓ **les crèmes glacées** : l'emploi de monoglycérides permet d'éviter le risque de déstabilisation de l'émulsion complexe eau/matières grasses/air lors de la congélation.
- ✓ **la biscuiterie/pâtisserie** : leur utilisation permet la confection de produits homogènes sans défaut de gonflement. Ils limitent aussi le raffermissement de la mie et apportent un caractère moelleux aux produits.
- ✓ **les sauces émulsionnées** : les monoglycérides stabilisent l'émulsion eau/huile de la mayonnaise par exemple, et permettent ainsi de réduire la quantité d'œufs à incorporer.

II.5.9.2 Le glycérol

La production d'esters alkyliques par Trans-estérification d'huile végétale génère un autre coproduit, le glycérol (propan-1, 2,3-triol) appelé aussi glycérine. En effet, la stœchiométrie de la réaction donne une mole de glycérol pour chaque mole de triglycéride consommée [69]. Le glycérol végétal est utilisé dans de nombreux domaines d'applications [69], dont les principaux sont :

- ✓ **la pharmacie** : utilisé comme hydratant, il améliore l'onctuosité et la lubrification des préparations pharmaceutiques (ex : suppositoires, sirops contre la toux).
- ✓ **la cosmétique** : il sert d'agent hydratant, solvant et additif de lubrification. Il a meilleur goût et est plus soluble que le sorbitol qu'il remplace souvent (ex : dentifrices, rouges à lèvres, bains de bouche, crèmes hydratantes, produits capillaires et savons à la glycérine comme les savons de Marseille)... etc.

II.5.10 Procédés industriels de Trans-estérification

II.5.10.1 Procédés industriels homogènes

Les procédés industriels peuvent fonctionner en mode discontinu ou continu. Dans le procédé discontinu Esterip TM licencié par Axens, la réaction de Trans-estérification est réalisée dans un seul réacteur agit e. La mise en œuvre de la réaction en mode discontinu permet de limiter les investissements nécessaires et de garantir un contrôle permanent de la conversion de l'huile en EMHV. Alors que la réaction de Trans-estérification est opérée en discontinu, toutes les Opérations aval de purification sont effectuées en continu. Six unités de ce type ont e construites depuis 1992 pour une capacité installée totale de 1,2 Mt/an. Des procédés de Trans-estérification fonctionnant en mode continu sont proposés par Ballestra, Connemann CD ou Lurgi PSI entre autres. [70].

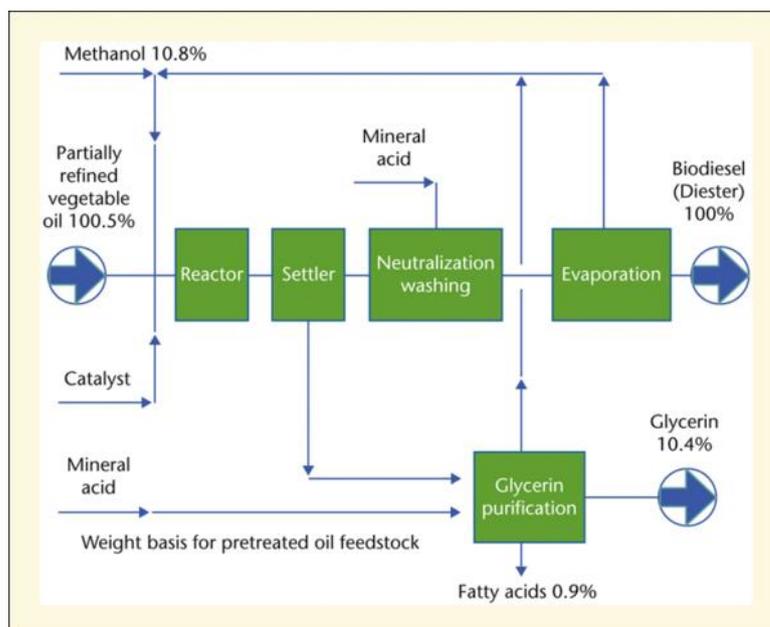


Figure II.9 : Schéma simplifié d'une unité de production d'EMHV par catalyse homogène [71].

Ces procédés continus nécessitent deux ou trois réacteurs opèrent en série, avec élimination d'une phase glycérique par décantation ou centrifugation entre chaque étape de catalyse. De manière générale, les procédés de Trans-estérification par catalyse homogène sont rendus intéressants par la forte activité du catalyseur, la faible consommation énergétique et la gamme de capacité possible, qui peut s'étendre de 10 à 250 kt/an. Ces procédés sont toutefois pénalisés par l'utilisation de bases et d'acides forts et la production d'un glycérol de pureté médiocre, car contenant les sels résultants de la neutralisation du catalyseur basique par un acide. [70].

II.5.10.2 Procédés industriels hétérogènes

Des inconvénients du procédé homogène listés ci-dessus : utilisation de bases et d'acides forts, glycéline de qualité appauvrie par la présence de 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. [70]. Le schéma simplifié du procédé Esterfip-HTM est présenté sur la figure II.10.

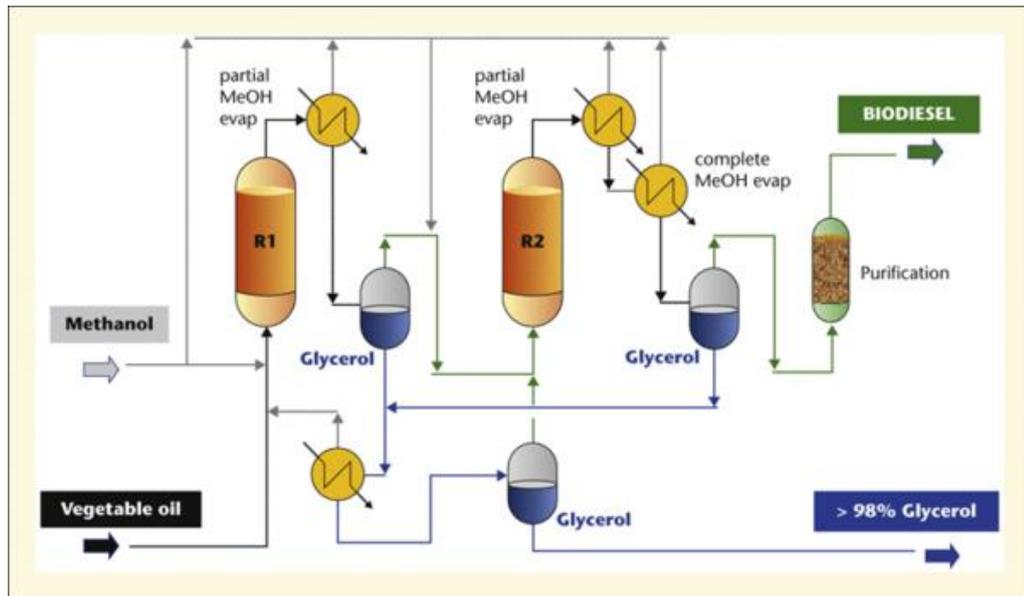


Figure II.10 : Schéma simplifié d'une unité de production d'EMHV par catalyse hétérogène (crédit OGST, Bloch et al. 2008) [71].

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 Trans-estérification 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. [70].

II.6 Charbons actifs

II.6.1 Définition

Le charbon actif est une dénomination généralement utilisée pour caractériser des matériaux inertes à structure carbonée possédant une surface spécifique très développée et un haut degré de porosité [72].

Ce sont des carbones que l'on active afin d'accroître leur pouvoir adsorbant. Ce dernier a subi une préparation particulière et de ce fait possède à un haut degré la propriété de fixer et de retenir les fluides amenés à son contact [73].

Les Charbons Actifs se caractérisent en général par une grande surface spécifique pouvant dépasser 1500 m²/g avec des volumes poreux très importants [74]. Cette porosité, ainsi que la nature chimique de la surface permettent d'adsorber certains composés de manière préférentielle, dans une phase liquide ou gazeuse. Les CAs peuvent être obtenus à partir de tout type de matériaux solides à

base de carbone qui peuvent être d'origines variées : soit i) végétale (les bois, les coques de fruits ou de noyaux ...) soit ii) minérale (houille, coke, tourbe) [74].

Le charbon actif est préparé par carbonisation et activation de ces matériaux précurseurs afin d'augmenter sa porosité et de développer sa surface spécifique. Ces deux caractéristiques lui confèrent un pouvoir adsorbant marqué. En effet, le charbon actif est l'un des meilleurs adsorbants les plus utilisés dans plusieurs domaines [75].

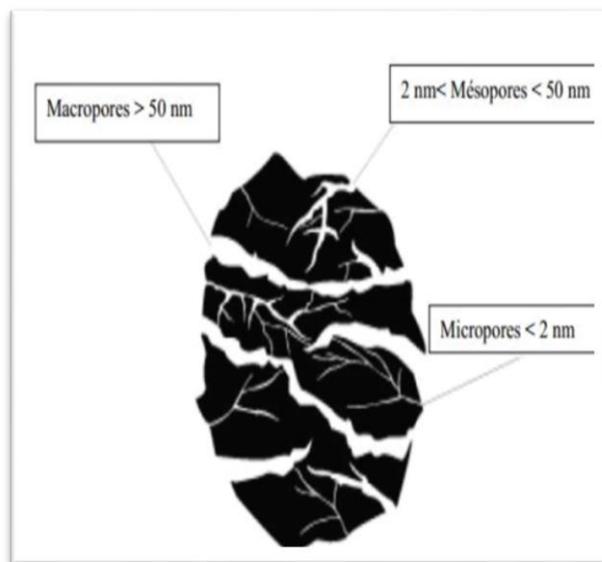


Figure II.11: Représentation de la structure poreuse de charbon actif.

II.6.2 Composition de la biomasse

Il existe plusieurs types de biomasses parmi lesquels il y'a les bois, les déchets agricoles, déchets de la biomasse herbacés. Ces biomasses sont constituées principalement des métaux alcalins, alcalino-terreux tels que le potassium, le calcium, et le magnésium etc...La composition de ces inorganiques varie suivant la biomasse, par exemple pour l'écorce de l'eucalyptus, l'oxyde de calcium est le composé principal, suivi de l'oxyde de silice, de magnésium et de l'alumine, d'autres éléments présent sont en très faible proportion. Par ailleurs les biomasses telles que la coque de karité est plus riche en potassium [76].

II.6.3 Préparation du charbon actif :

L'augmentation du temps de séjour réduit la teneur en matières volatiles, et augmente la teneur en carbone fixe progressivement. En général, le charbon actif doit posséder à la fois une grande surface spécifique et une grande porosité, ce qui permet une grande capacité d'adsorption. Il existe deux principales voies d'activation : L'activation physique et l'activation chimique.

L'activation physique se compose donc de deux étapes : la carbonisation du produit de départ à température élevée, suivi de l'activation du charbon proprement dite ; qui consiste à calciner le charbon sous l'atmosphère du gaz oxydant. Dans l'activation chimique, la matière première est imprégnée avec un agent d'activation (base (NaOH) et acide fort (H₃PO₄) et chauffée dans une atmosphère inerte. L'étape de carbonisation et l'étape d'activation procèdent simultanément et des pores sont développés par déshydratation et d'oxydation [77]. Dans notre travail, nous n'effectuons que l'activation chimique.

II.6.3.1 Activation chimique du Charbon par NaOH, H₃PO₄ :

Le charbon utilisé dans ce travail est un charbon commercial. Qui a subi plusieurs opérations (brûlage, tamisage, pyrolyse, lavage), Le travail qui reste pour nous est le processus d'activation chimique.

L'activation détruit les hydrocarbures lourds de type goudrons restant fixés dans le charbon, elle permet aussi de développer les pores, par conséquent augmente la surface de la substance activée.

La calcination permet d'éliminer la matière volatile afin de ne conserver que le squelette carboné.

II.6.4 Utilisation du charbon actif

Les charbons actifs sont utilisés dans la plupart des procédés industriels. Ils interviennent dans les industries chimiques, pharmaceutiques et agro-alimentaires pour purifier les produits. Les charbons actifs destinés à l'adsorption des gaz, comme ceux qui sont utilisés dans les cartouches de masque à gaz, comportent un réseau très développé de micropores. Pour la récupération des solvants, les charbons utilisés sont ceux qui ont des micropores plus larges. En effet, si l'adsorption a lieu en phase vapeur, les micropores doivent être assez gros pour que la rétention soit faible et la désorption soit aisée. La matière première utilisée est souvent le bois. Dans le cas de l'adsorption en phase liquide qui permet par exemple de décolorer certaines solutions, ce sont les méso pores qui jouent le rôle le plus important. La nature de la surface est également un facteur déterminant du pouvoir adsorbant, principalement vis-à-vis des électrolytes. Le charbon actif peut être utilisé dans plusieurs applications [76]. Telles que la réduction des contaminants dangereux, la récupération de métaux précieux, la purification de sang, la décoloration des sucres [72].

Chapitre III :
Parie
expérimentale

III.1 Introduction

La Trans-estérification est la méthode de notre choix pour transformer les huiles dans notre cas, car étant plus adaptée au contexte de carburant de remplacement. Tous les essais ont été réalisés avec un montage de chauffage à reflux.

Le montage réactionnel fut très simple. Il s'agit d'un ballon de 250 ml équipé d'un réfrigérant, l'agitation est assurée par un agitateur et barreau magnétique. Le ballon est plongé dans un bain d'eau.

En effet, les tests de caractérisation d'huiles, ainsi que les matériels utilisés et les méthodes appliquées, dans ce travail sont présentés dans ce chapitre.

III.2 Matériels et produits utilisés

Tableau III.1 : Les produits et les matériels utilisés

| Produits | Matériels |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none">- Huile normale (floréal)- Ethanol 98%- Hydroxyde de potassium NaOH-CA-H: charbon activé par H_3PO_4-CA-N :charbon activé par NaOH- HCL- Indicateur coloré (phénolphtaléine) | <ul style="list-style-type: none">- Ballon de 250 ml- Réfrigérant à reflux- Ampoule a décanté- Une éprouvette graduée- Une béccher - Une balance - Une burette de 50 ml - 4 un erlenmeyer de 250 ml- Eprouvette 100mL- Entonnoir-2 pycnomètre- Thermomètre- Matériel de protection : blouse, lunettes et gants |

III.1.3.Activation chimique du charbon par NaOH, H_3PO_4

Dans cette partie expérimentale peut être scindée en deux parties : la première partie porte sur l'activation des charbons et la deuxième partie est analysé par DRX.

III.1.3.1. Mode opératoire :

Un échantillon de 2g de charbon pyrolysata été mélangé avec une solution contenant 10 cm³ d'eau et 4g de l'agent actif, pendant 2h, chaque fois on répète l'expérience avec les trois agents actifs (H₃PO₄, NaOH)

Les échantillons ont été séchés à 110°C pendant 24h dans une étuve. Les mélanges secs ont été traités thermiquement dans un four. La température d'activation était 700°C, pendant 2h.

Les échantillons activés ont été lavés avec une solution de 5M de HCl puis, avec de l'eau distillée jusqu'à épuration d'ions chlorures. Enfin, l'échantillon a été séché à 110°C pendant 12h.

Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide ; dite aussi analyse structurale. L'analyse des matériaux par diffraction des rayons X, est réalisée grâce au diffractomètre dont le principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg [3] : $\lambda = 2d \sin \theta$

Où :

λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$)

d : La distance inter réticulaire entre les plans diffractant.

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant. Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 10 et 80°.

III.3 Caractéristiques de l'huile utilisée

III.3.1 Caractères chimiques

III.3.1.1 Calcul la masse molaire de l'huile

L'huile qu'on a utilisée est huile marque (Fleurial) de Cévital contient 100% de l'huile tournesol [78]. cet huile est constitué des acides : Acides linoléique, acides oléique, acides palmitique, acide stéarique, Ci-dessous le pourcentage des acides gras dans l'huile tournesol est extrait de référence [79]. et nous allons présenter ces pourcentages sur la figure (III.1).

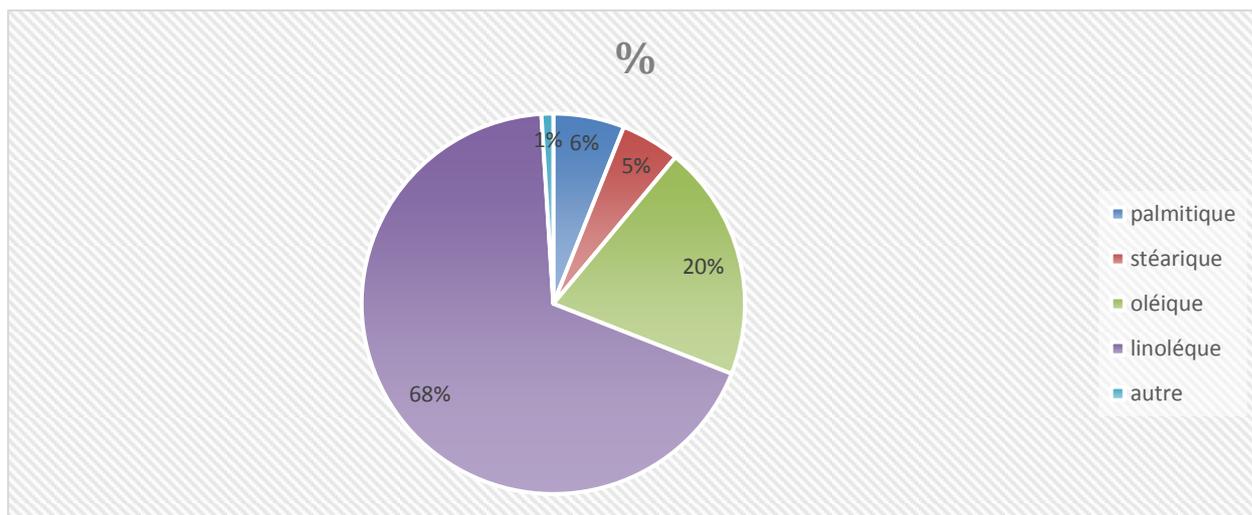


Figure III.1 Composition acides gras des huiles de tournesol classique

Formule brute du triglycéride correspondant Huile de tournesol hautement linoléique : $C_{57}H_{98}O_6$

La masse d'huile Fleurial : $M_{\text{huile de Fleurial}} = 57(M_C) + 98(M_H) + 6(M_O)$

$$M_{\text{huile de Fleurial}} = 878 \text{ g/mol}$$

III.3.1.2 L'indice d'acidité

Cet indice est déterminé à température ambiante.

Dans notre travail. On considère que les acides libres sont représentés par le seul acide linoléique, L'IA est donnée par la relation suivant [80].

$$IA = \frac{M_{KOH} \cdot V \cdot N}{P}$$

Où :

P : Masse (g) de la prise d'essai.

M_{KOH} : Masse molaire, exprimée en g/mole, d'hydroxyde de potassium.

V : Volume en ml de KOH (0,1 N) nécessaire au titrage.

N : Normalité de la solution de potasse (0,1 N).

Détermination de l'indice d'acidité

Le protocole suivant, comporte les étapes à suivre en vue la détermination de l'indice d'acidité (Figure III.2.) :

- Peser à l'aide d'une balance 1 g des huiles dans un masse avec précision.
- Prélever 10 ml d'éthanol 98° à l'aide d'une pipette et les ajouter dans le bicher et bien mélanger.
- Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine dans la solution comme indicateur coloré. Titrer par la solution éthanolique de KOH (0,1N) jusqu'à l'obtention d'une couleur rose persistante.
- On note le volume de la solution éthanolique de KOH ajoutée.

III.3.1.3 Indice de saponification

Cette valeur est d'autant plus élevée que les acides gras sont de faible poids moléculaire [81].

L'IS est donnée par la relation [80] :

$$IS = \frac{(v' - v) \times M_{KOH} \times N}{P}$$

V' : volume en ml de la solution d'acide chlorhydrique (HCL) à 1M pour le titrage du blanc

V : volume en ml de la solution d'acide chlorhydrique (HCL) à 1M pour le titrage d'échantillon.

M_{KOH} : Masse molaire, exprimée en g/mole, d'hydroxyde de potassium.

N : normalité exacte de la solution chlorhydrique égal 1.

P : la masse d'échantillon en gramme.

Détermination de l'indice de saponification

La détermination de l'indice de saponification a été réalisée selon le protocole décrit ci-dessous. La figure(III.3) représente le montage de la réaction de saponification.

- Peser à l'aide d'une balance 1,5 g des huiles dans un ballon de 250 ml, et noter la masse pesée avec précision.
- Ajouter dans un ballon 20 ml de la solution éthanolique de KOH (1N). Chauffer le contenu de ballon à reflux au bain marie pendant 30 minutes à partir de l'ébullition.
- Après refroidissement, titré en retour par la solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl, 1N) en présence de phénolphtaléine, à l'équivalence, la solution vire au rose.
- Noter avec précision le volume de HCl utilisé lors du titrage.
- Dans les mêmes conditions opératoires on faire le titrage du témoin (ou blanc de la réaction) et doser jusqu'au virage à l'incolore de la phénolphtaléine.

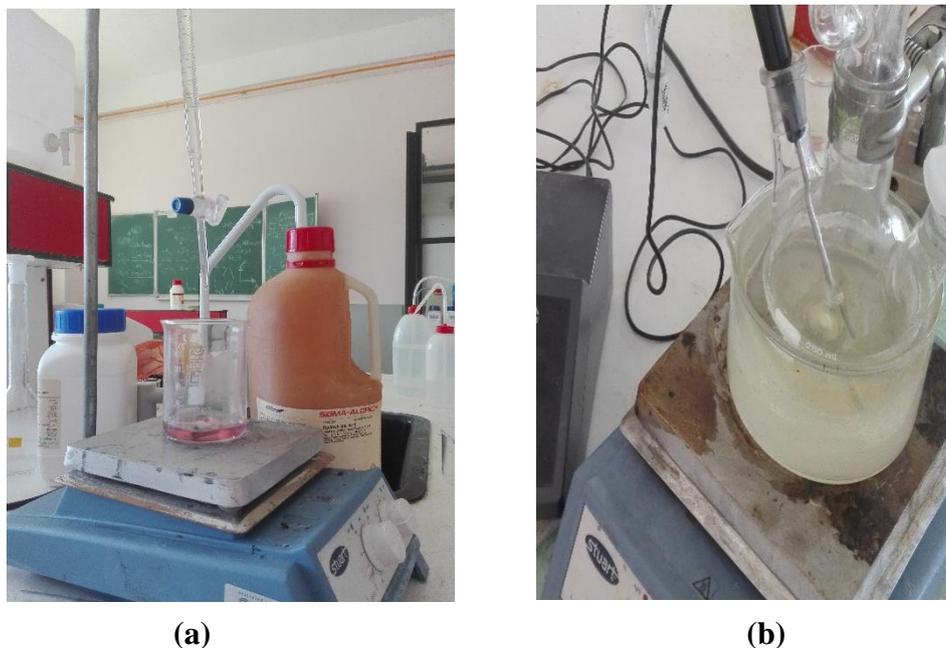


Figure III.3 : Photo : (a) montage de la réaction saponification et (b) de titrage

III.3.1.4 Indice d'ester

On détermine cet indice par la relation suivant :

$$I.E = I.S - I.A$$

III.3.1.5 Taux d'impuretés

Ainsi, on calcule taux d'impuretés par relation suivant :

$$\% \text{ d'impuretés} = I.A / I.S \times 100$$

III.3.2 Caractères physiques

III.3.2.1 Variation de la Densité

C'est le rapport de la masse d'un certain volume d'huile, et la masse d'un volume égal d'eau distillée à la même température (Lion, 1955[81]).

Principe

A l'aide d'une balance analytique, effectuer de pesées successives de volume égal et d'eau à certain température.

Mode opératoire

- Nettoyer soigneusement le pycnomètre au moyen d'éthanol puis d'acétone et le sécher en faisant passer un courant d'air sec, si nécessaire.

- Déterminer la masse m_0 du pycnomètre vide.
- Peser 2g d'eau distillée et laisser 30 mn dans un bain marie et chaque fois modifier la température.
- Déterminer la masse m_1 de pycnomètre rempli d'eau distillée à certain température.
- Nettoyer et sécher le pycnomètre.
- Peser 2g d'huile et laisser 30 mn dans un bain marie avec la variation de la température.
- Déterminer la masse m_2 de pycnomètre contenant l'huile à certain température.



Figure III.2 : photo du montage pour mesurer la densité

Méthode de calcul

La densité relative est donnée par la formule ci-dessous [80] :

$$d_t^t = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

d_t^t : La densité à certain température

m_0 : Masse (g) du pycnomètre vide.

m_1 : Masse (g) du pycnomètre rempli d'eau.

m_2 : Masse (g) du pycnomètre rempli d'huile.

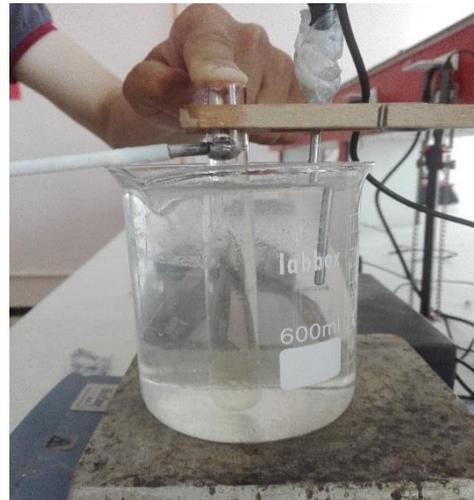
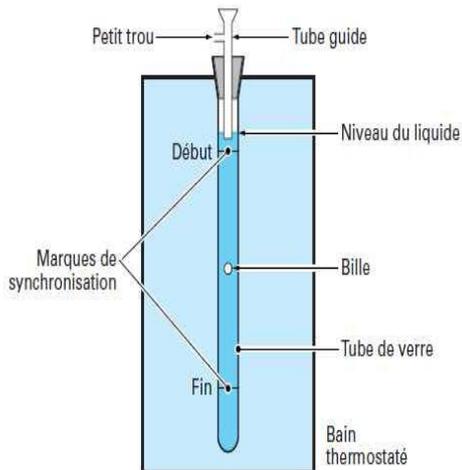
D'après les valeurs enregistrées dans les tableaux ci-dessus, il est très remarquable que la densité d'huiles diminue avec l'augmentation de la température.

III.3.2.2 Variation de la viscosité

Il s'agit de la résistance interne d'un fluide par rapport à son écoulement.

Mode opératoire

La viscosité de l'huile en fonction de la température (20 à 80°C) a été suivie à l'aide d'un viscosimètre à chute de bille, dont le dispositif est illustré figure(III.4), mais malheureusement, il l'a trouvé désactivé, nous avons donc dû créer une installation similaire, aussi une sphère (bille De stainless steel) se déplace sous l'action de la pesanteur dans un tube en verre qui contient le fluide à expérimenter. La bille atteint rapidement une vitesse limite, ce qui permet de calculer la viscosité du liquide.



(a)

(b)

Figure III.4 : Photo(a) est schéma du viscosimètre (b) est le montage

On mesure le temps nécessaire à la bille pour parcourir la distance entre deux traits gravés sur le tube en verre.

On calcule avec la relation suivant la viscosité dynamique :

$$\eta = k. (\rho_b - \rho_h). t$$

k : Constante viscosimètre 3.3 pour une bille⁶

ρ_b : la masse volumique de bille (8.03 g/cm³) ρ_h : la masse volumique de huile (g/cm³) t : le temps (s)

L'unité de viscosité obtenu est centpoise (1cp= mPa.s)

On calcule la viscosité cinématique par la relation suivante :

$$\vartheta = \eta / \rho_h$$

III.3.8. Point d'éclair

Il existe plusieurs appareils qui ont été mis au point par les industriels du pétrole pour mesurer le point éclair. L'appareil qu'a utilisé est présenté sur la figure III.5. Nous n'avons pas cette machine mais nous avons créé un montage similaire.



(a)



(b)

Figure III. 5 : (a) Appareil de mesure point d'éclair et (b) montage similaire

III.3.9 Point d'inflammation

C'est la température à laquelle il faut chauffer un fluide afin que les vapeurs émises s'enflamment au contact d'une flamme et que la combustion amorcée demeure entretenue au moins 5 s.

La détermination expérimentale du point de feu consiste à mesurer, en « coupe ouverte », Les mesures sont réalisées consécutivement, à l'aide d'un même montage (Figure III.5.b).

Les résultats de calculs sont regroupés dans le tableau IV.6.

III.4 Synthèse de biodiesel au laboratoire

III. 4. 1. La réaction de la synthèse :

Les ester éthylique sont obtenus par la réaction de Trans-estérification de triglycérides avec éthanol selon figure (III.6).

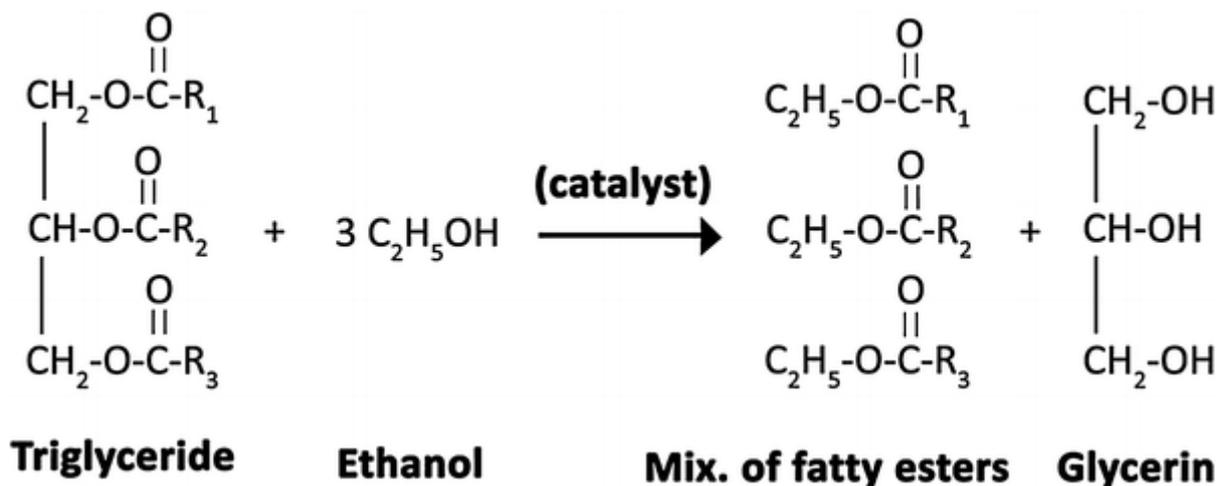


Figure III.6 : Réaction de transestérification de triglycéride

III.4.2 Calculs de la quantité de réactifs

La réaction homogène

Une prise de d'huile de tournesol «fleurial» de Cévitall est mise dans un ballon tricol, à laquelle on ajoute éthanol (alcool/huile, 1 :6) et NaOH (soude/huile = 1% en masse). Le tout est chauffé rapidement jusqu'à la température choisie, 70°C, pour la réaction sous agitation mécanique vigoureusement.

Nous avons pris le rapport (1 :6) pour pouvoir observer l'excès d'éthanol en fin d'expérience pour une réaction homogène.

La masse molaire d'éthanol : $M(\text{éthanol}) = 46 \text{ g/mol}$

$$n(\text{éthanol}) = \text{rapport} \times n(\text{huile}) = 6 \times n(\text{huile})$$

$$n(\text{huile}) = \frac{100\text{g}}{878 \text{ g/mol}} = 0.113 \text{ mol}$$

$$n(\text{éthanol}) = 6 \times 0,113\text{mol}$$

$$\begin{aligned}
 m(\text{éthanol}) &= M(\text{éthanol}) \times n(\text{éthanol}) \\
 m(\text{éthanol}) &= 46 \text{ g/mol} \times 0.678 \text{ mol} \\
 &= 31.2\text{g}
 \end{aligned}$$

Catalyseur (NaOH) 1% masse d'huile alors :

$$m(\text{catalyseur}) = 1 \text{ g}$$

La réaction hétérogène

Les mêmes conditions opératoires sont utilisées pour la Trans-estérification hétérogène de l'huile ; excepté la température, rapport alcool/huile et rapport catalyseur (CA-Na et CA-P)/huile qui sont respectivement 65-75°C, 1:12 et 0,5%.

Le rapport (1 :12) pour une réaction hétérogène on obtient :

$$m(\text{huile}) = 100\text{gm}(\text{éthanol}) = 62.38\text{ g}$$

Catalyseur CA-(NaOH) et CA-(H₃PO₄)0.5 % masse d'huile alors : $m(\text{catalyseur}) = 0.6\text{ g}$

Toutes les quantités des produits résumées dans le tableau (III.6)

| Huile | Ethanol | Catalyseur |
|-------|---------|-----------------|
| 100g | 31.2g | 1 g |
| 100g | 62.38 g | 0.6 g pourCA-Na |
| 100g | 62.38 g | 0.6 g pourCA-P |

III.4.3 Protocole de la réaction de Trans-estérification

La réaction de Trans-estérification permet, dans le cadre de ce travail de tester l'efficacité de différents catalyseurs préparés précédemment.

A / La réaction

Dans le ballon sont introduits l'éthanol (31.2g) et les catalyseurs (1g), ainsi qu'un barreau aimanté pour assurer l'agitation du milieu réactionnel. Le ballon est chauffé à reflux au bain marie pendant 10 min sous agitation, ensuite est ajoutée de l'huile de (100 g), le tout est chauffé sous agitation à pression atmosphérique pendant 2h (figure III.7). La température du bain marie est de 70°C (la température d'ébullition de l'éthanol et comprise entre 70- 78°C). Ce choix a été motivé par l'objectif de mettre au point un procédé à des températures modérées pour une plus grande facilité de mise en œuvre et un moindre coût opérationnel (énergétique). Pour la réaction hétérogène le même principe de la réaction homogène sauf la masse d'éthanol (62.38g), catalyseur (0.6 g), chauffé le mélange et agite pendant 4h (figure III.8), pour donner un bon rendement.



Figure III.7 : Photo de réaction de transestérification homogène



Figure III.8 : Photo de réaction de transestérification hétérogène

B/ La séparation des phases

Le succès d'une réaction de Trans-estérification est matérialisé par la présence deux phases. Le glycérol qui a une densité plus grande que l'ester est situé en bas de l'ampoule a décanté après plusieurs heures de décantation. On voit nettement sur la figure III.9. La séparation des deux phases.



Figure III.9: Photo de séparation deux phases.

Filtration de la solution de Trans-estérification

Pour la réaction hétérogène, le catalyseur solide est séparé de la solution de Trans-estérification par un système de filtration. Une fois la filtration terminée, l'excès d'éthanol qui se trouve dans la solution est évaporé.



Figure III.10 : photo de filtration de biodiesel

C/ Le lavage :

Le biodiesel obtenu doit être lavé pour éliminer l'excès d'alcool et de catalyseur. Placer le biodiesel dans une ampoule à décanter et verser lentement l'eau pour le rinçage (environ 100ml). Cette opération est délicate, elle doit être réalisée très doucement avec le moins d'agitation possible car l'agitation provoque la formation d'une émulsion qui diminue le rendement de la synthèse (FigureIII.10).

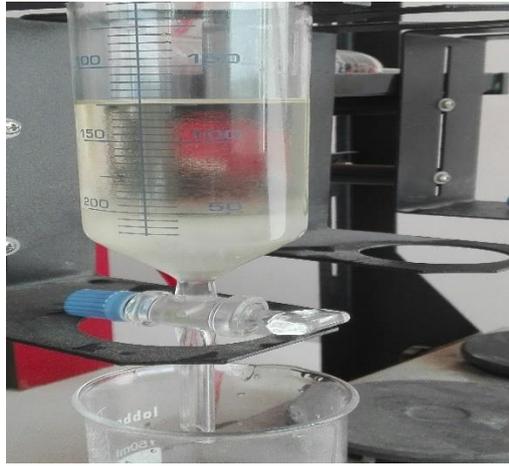


Figure III.11: Photo lavage du biodiesel

Chapitre IV :

Résultats et

discussion

IV Résultats et interprétations :

IV.1 Calculs du charbon actif

Calculs de rendement de CA :

Les résultats de ces expériences sont indiqués dans le (tableau IV.1).

Tableau IV.1 : Valeurs de rendement du charbon activé.

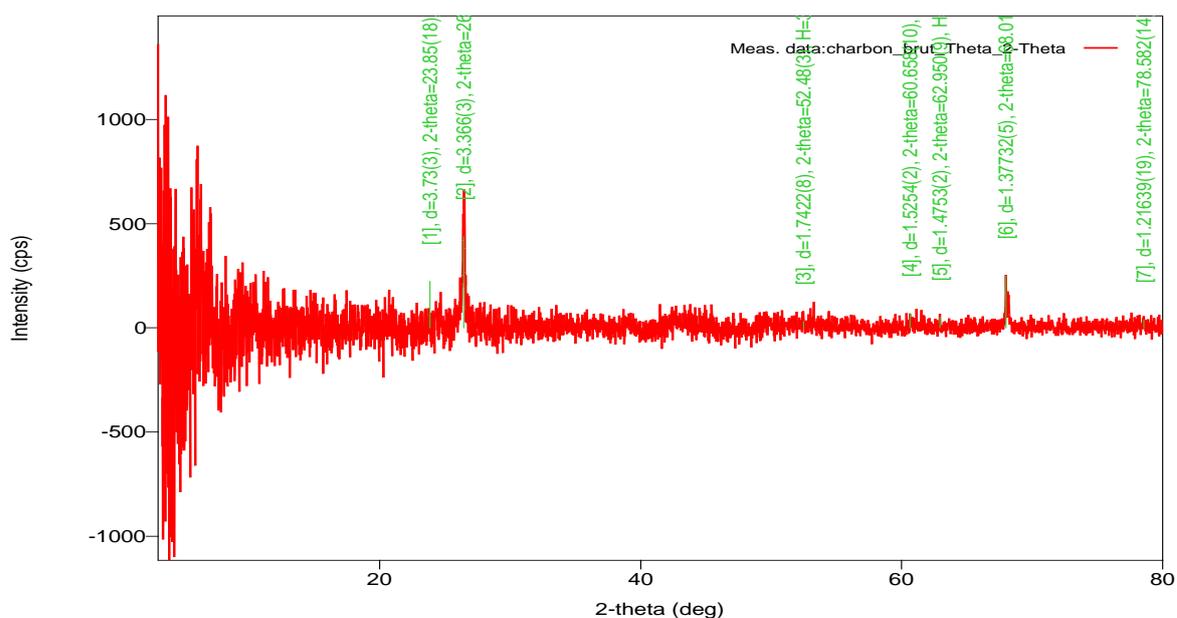
| Masse Initial 2g | Masse Finale | Rendements de charbon |
|---|--------------|-----------------------|
| Charbon activé par NaOH | 1.65 | 82 % |
| Charbon activé par H ₃ PO ₄ | 1.75 | 87% |

Rendement de charbon de houille activé par H₃PO₄ > Rendement de charbon activé par NaOH.

L'acide orthophosphorique est le meilleur agent activant car le rendement de cendre de charbon activé par H₃PO₄.

Les analyses de DRX :

Le spectre DRX sur la figure la courbe intensité en fonction de l'angle 2 théta du charbon actif en poudre. La Figure IV.1 montre le patron de diffraction de rayon-X du charbon brut .Ce diffractogramme a montré des pics larges indiquant la présence d'une forme amorphe du carbon.L'absence des pics majeurs pourrait être due au manque de substance inorganiques dans le charbon .



La Figure IV.1 : Le patron de diffraction de rayon-X du charbon brut

Le charbon est préchauffé à haute température (700 °C) pendant 24 h pour enlever l'humidité. La Figure montre les patrons de diffraction de rayons-X des échantillons de charbon traité par NaOH.

Résultats et discussion

Les structures de charbon ne sont pas encore bien définies, mais un pic entre 20° et 40° correspond aux petites cristallites à caractère turbostatique.

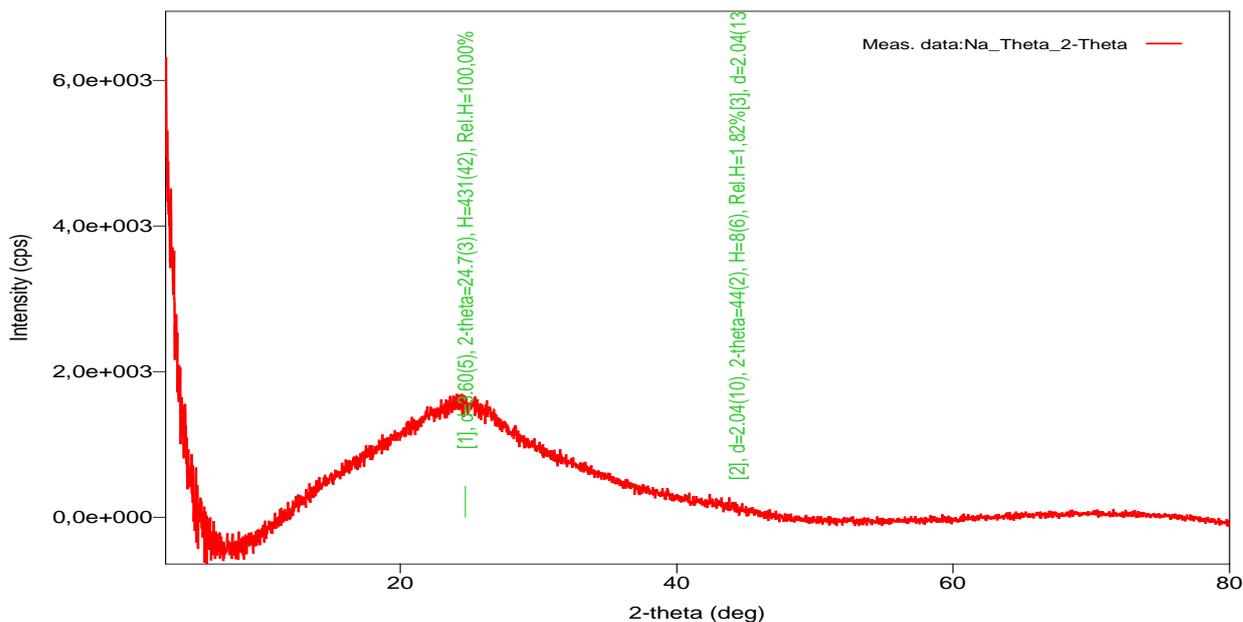


Figure IV.2 : Patron XRD du charbon activé par NaOH.

La Figure 3 montre les patrons de diffraction de rayons-X des échantillons broyés après traitement par H₃PO₄. Le pic à 28-26.5° correspond au graphite cristallin

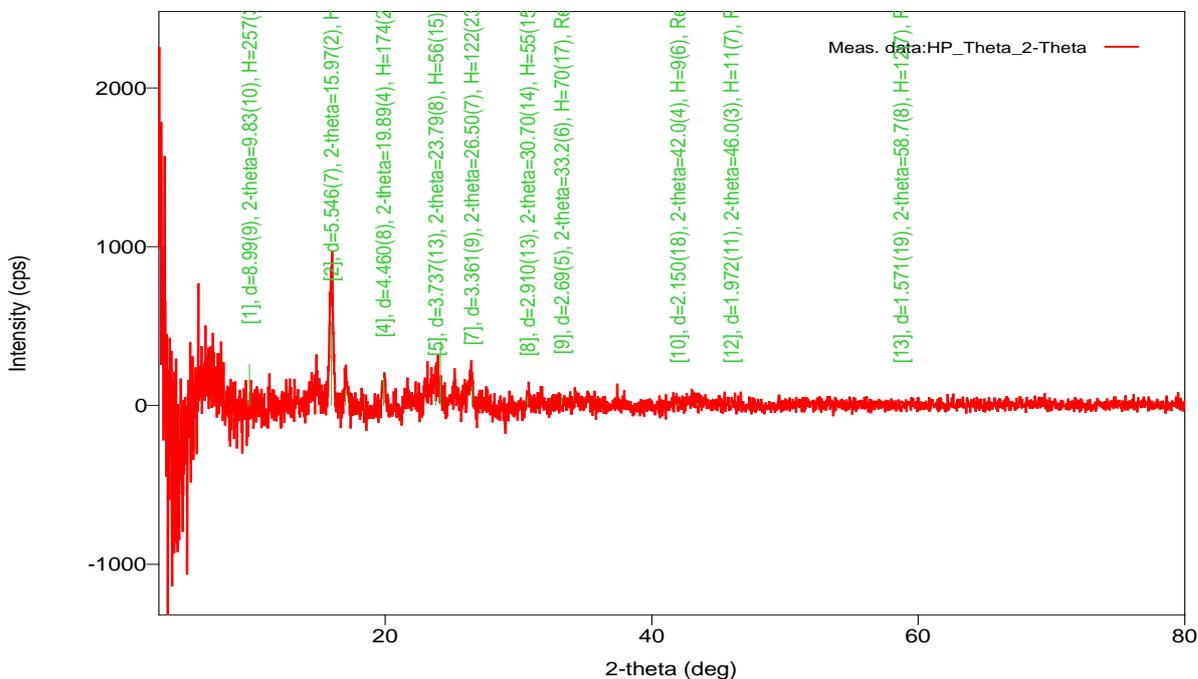


Figure IV.3 : Patron DRX du charbon activé par H₃PO₄.

D'après la structure du spectre on peut conclure que la structure du carbone activé (charbon actif) prend la même structure amorphe que dans la figure 1 mais complète, c.-à-d. les pores du carbone sont activés par H₃PO₄. Donc, toutes les particules présentent des phases amorphes mais avec des

impuretés. Le pic présent dans environ $2\theta = 20^\circ$ est en accord avec la structure du carbone, et la surface du pic est plus large que celle du noir de carbone.

La surface après l'activation est plus grande que la surface avant l'activation, le grand pic dans l'intervalle de [10-30] représente le charbon.

VI.2 Résultat de Propriétés physico-chimique et caractéristiques d'huile

Tableau IV.2 : Propriétés physico-chimique et caractéristiques des huiles

| Les caractéristiques d'HF | HF |
|---------------------------|--------|
| IA | 0.49 |
| IS | 191.6 |
| IE | 191.11 |
| I d'impuretés% | 0.02 |
| point d'éclair(°C) | 178 |
| Point l'inflammation(°C) | 321 |

D'après le tableau (IV. 2) on remarque que les valeurs des indices d'acidité, et de saponification pour HF est respect les normes de CODEX STAN 210-1999 ANNEXE A. Et qu'il y n'a pas un écart important entre les deux, ceci est due d'une part, que les huiles raffinées alimentaire (FLURUIEL) ont été traitées pour diminuer leur acidité et éliminés les constituants indésirables (AGL, Phospholipides,...), ajoutée une matière insaponifiable.

En ce qui concerne les autres propriétés (.point d'éclair. Point l'inflammation) citer au tableau, on compare avec les valeurs de biodiesel.

VI.3 Rendement de réaction de Trans-estérification

Calcul de rendement de la réaction

On doit calcul le rendement de biodiesel avec 3 les type de catalyseur.

$$\eta = \frac{\text{masse expérimentale de biodiesel}}{\text{masse théorique de biodiesel}}$$

Théoriquement 1 kg de huile donne 1 kg de biodiesel par la réaction de Trans-estérification alors la masse théorique de biodiesel est la masse d'huile que nous avons utilisée dans la réaction.

Résultats et discussion

Les résultats résumés dans le tableau IV.3 et la (figure IV.4)

Tableau IV.3 : le rendement de biodiesel avec le type du catalyseur

| | Catalyseur | | |
|------------|------------|-------|-------|
| | NaOH | CA-Na | CA-P |
| $\eta(\%)$ | 98.67 | 23.72 | 15.38 |

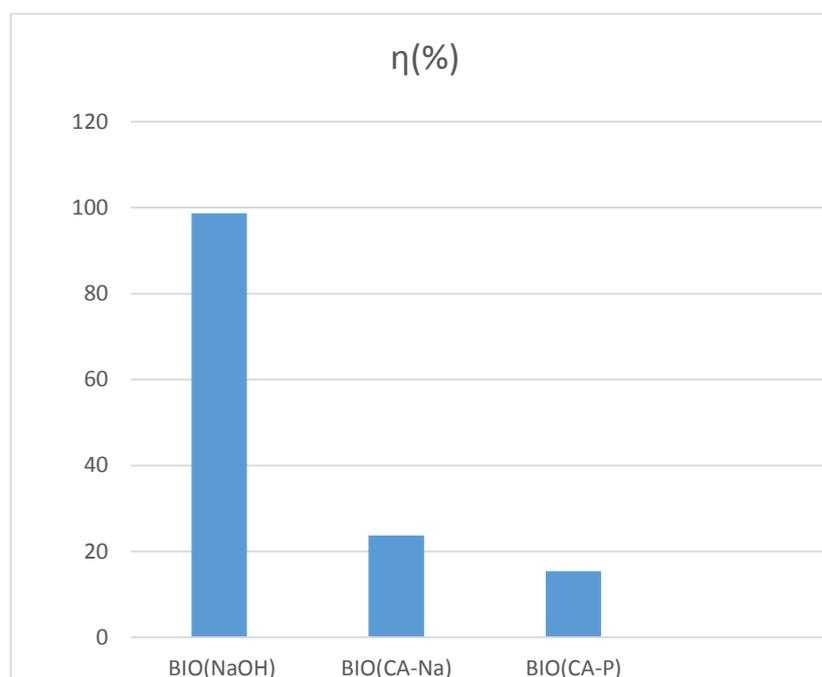


Figure IV.4 : Le rendement de biodiesel avec le type du catalyseur

D'après la graphique de la figure (IV.4) on remarque que le rendement de réaction avec le catalyseur NaOH est supérieur à autre catalyseur. C.-à-d. le catalyseur homogène est plus réponde pendant 2h.

IV.4 Caractéristiques de biodiesel

L'ester méthylique d'huile consiste de trois acides gras principaux : Acides linoléique, acides Oléique, Acides palmitique et les autres acides sont présents sous forme des traces.

A/Analyse spectrale par infrarouge à transformée de Fourier

Le spectre de l'huile de tournesol «fleurial» (figure IV.5) présente la bande de vibration des liaisons libres O-H à $3470,11\text{cm}^{-1}$ (\square O-H), la bande d'absorption du carbonyle à $1738,39\text{cm}^{-1}$

Résultats et discussion

($\text{C}=\text{O}$) ; les bandes à $3011,23$ et $2852,81 \text{ cm}^{-1}$ sont dues aux vibrations ($\text{C}-\text{H}$) des liaisons CH . Les groupements CH_2 sont caractérisés par les bandes d'absorption à $2918,36 \text{ cm}^{-1}$ (CH_2), à $1465,25 \text{ cm}^{-1}$ (CH_2) et à $722,31 \text{ cm}^{-1}$ (CH_2). Les bandes à $1650,99 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{O}$, faible) et celles à $1088,32$ et à $1235,18$ correspondent aux vibrations de la liaison $\text{C}-\text{O}$. La bande intense à $1164,80 \text{ cm}^{-1}$ est due aux vibrations des liaisons $\text{C}-\text{C}$.

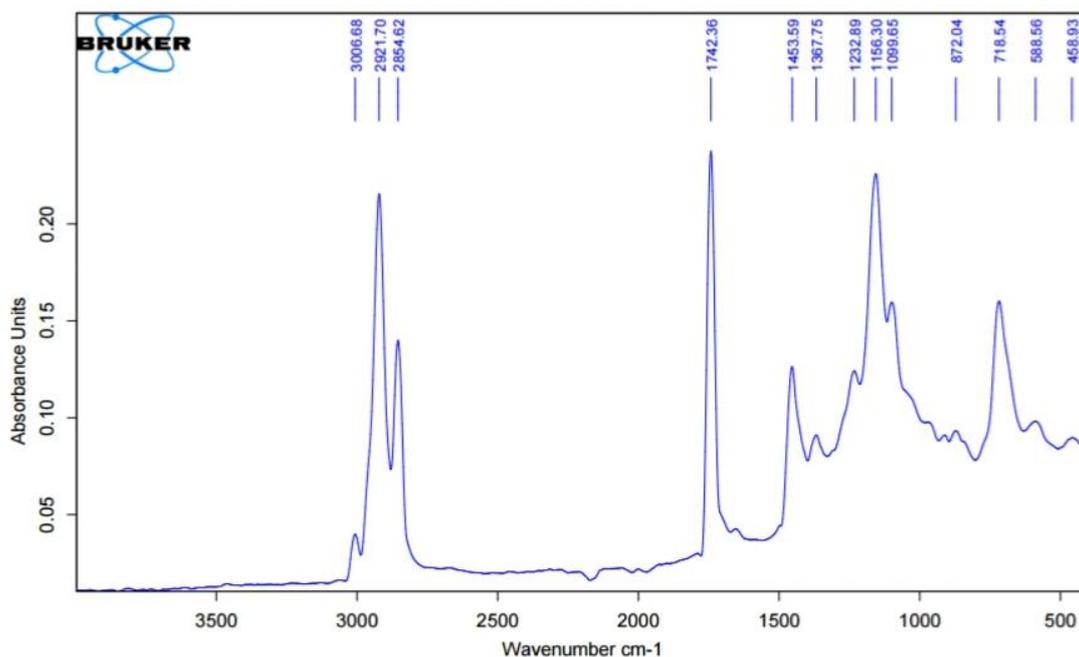


Figure IV.5 : Analyse spectrale par infrarouge à transformée de Fourier de l'HF

Les Figures IV.6 et IV.7 montrent les spectres infrarouges de deux échantillons de biodiesel issus de l'huile de tournesol : les esters éthyliques.

Les spectres obtenus reflètent parfaitement la structure des esters méthyliques et éthyliques de l'huile de tournesol et présentent des pics caractéristiques : un pic intense vers 1740 cm^{-1} , attribué au groupement carbonyle $\text{C}=\text{O}$ de la fonction ester et puis une forte bande d'absorption localisée vers 1175 cm^{-1} associée à l'élongation asymétrique des groupes fonctionnels $\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

Les spectres obtenus présentent également d'autres pics attribués à une présence éventuelle du réactif huile de lentisque, ce qui est tout à fait normal car le biodiesel dérive de cette huile ; la conversion et la purification ne sont jamais parfaites

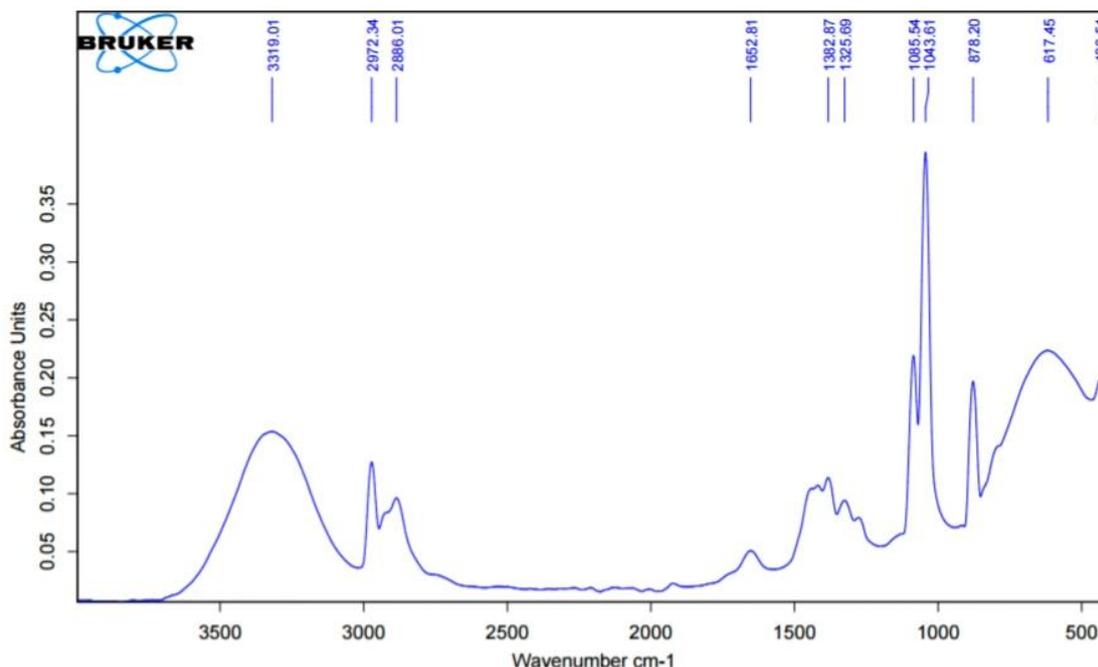


Figure IV.6 : Analyse spectrale par infrarouge à transformée de Fourier de BIO (CA-Na)

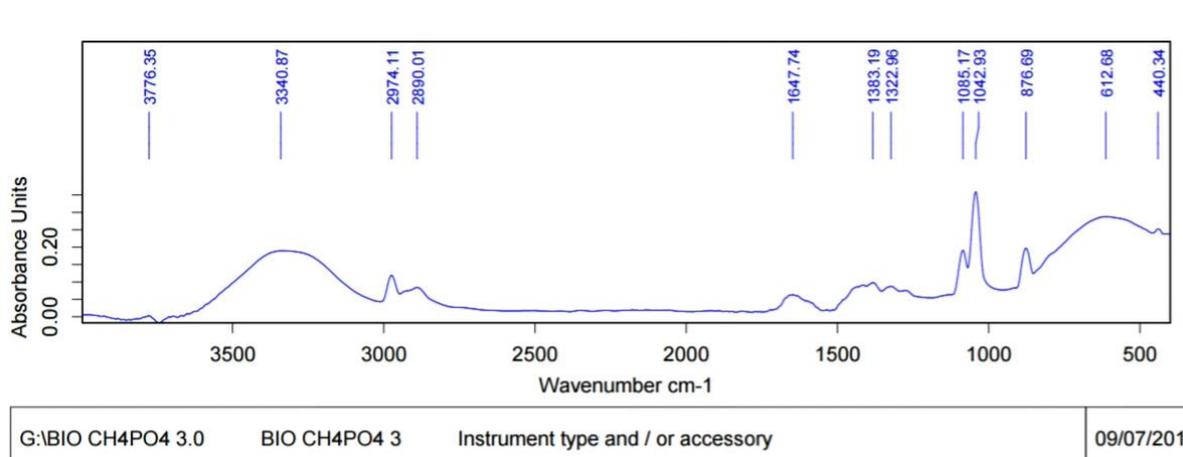


Figure IV.7 : Analyse spectrale par infrarouge à transformée de Fourier de BIO (CA-P)

B/ Variation de densité

La densité constitue une caractéristique importante, principalement pour les biocarburants, car elle conditionne le dimensionnement et les particularités technologiques des organes d'alimentation (pompes, injecteurs) ; de plus, sur un système installé, une utilisation de biocarburants de densité largement différentes, entraînerait des modifications de réglages de combustion avec des répercussions sur la puissance maximale, le rendement et les émissions de polluant. On compare la densité bio (NaOH, CA-Na,) et l'huile de fluriel.

Les résultats des mesures sont représentés sur le tableau IV.4 et la figure IV.8.

Résultats et discussion

Tableau IV.4 : Variation de densité de HF et BIO (NaOH, CA-NA) en fonction de température.

| T(C°) | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Densité d'h (Fleural) | 0.914 | 0.908 | 0.904 | 0.897 | 0.889 | 0.879 | 0.868 |
| Densité de Bio(NaOH) | 0.879 | 0.875 | 0.871 | 0.862 | 0.853 | 0.844 | 0.839 |
| Densité de Bio (CA-Na) | 0.872 | 0.868 | 0.863 | 0.854 | 0.841 | 0.834 | 0.827 |

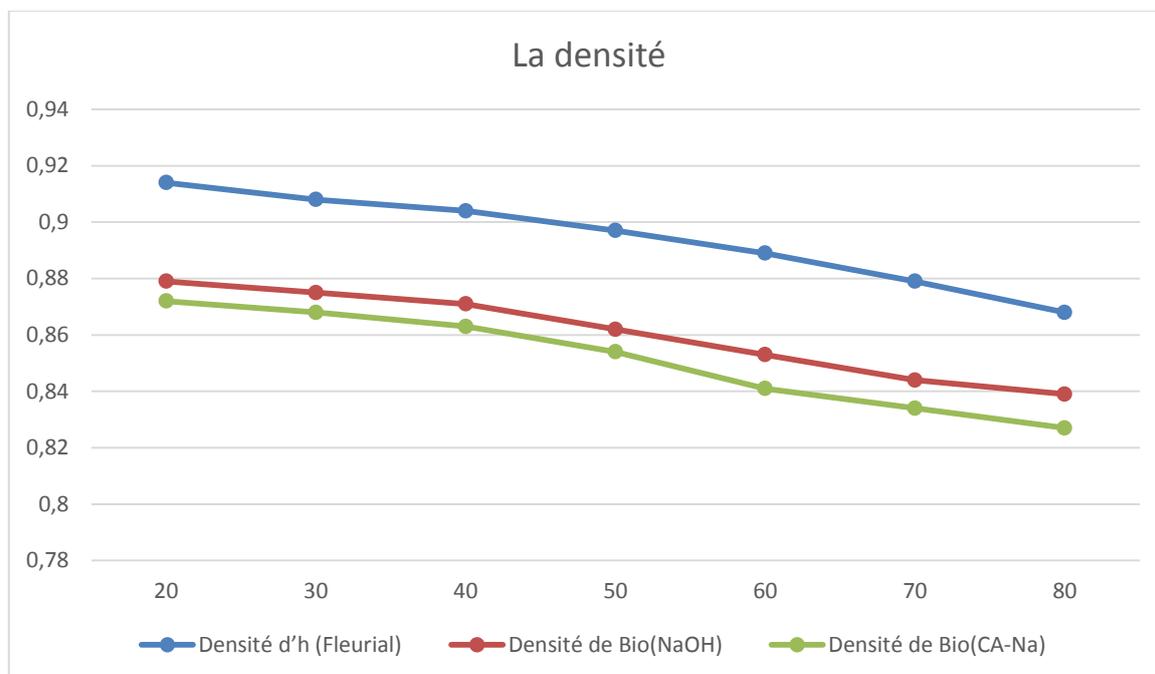


Figure IV.8 : Variation de densité du HF et BIO (NAOH , CA-NA) en fonction de température

D'après les résultats du tableau IV.4 et la figure IV.8. On remarque les valeurs des densités des deux biodiesels sont inférieure à ce d'huile. Ainsi qu'elles sont diminuée avec l'augmentation de la température.

Le système d'injection de carburant fait appel à un dispositif débit métrique, si le biodiesel a une densité plus élevée, il faudra injecter une masse de carburant légèrement plus élevée.

C/ Variation Viscosité

La viscosité est une autre propriété importante du biodiesel puisqu'elle influe sur le fonctionnement du système d'injection.

La variation de viscosité en fonction de température de les deux biodiesel est résume dans le tableau (IV.5) et la figure(IV.9).

Tableau IV.5 : Variation de la viscosité de HF et BIO (NaOH , CA-NA) en fonction de température.

| T (°C) | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| $\vartheta(\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ d'huile F | 55.36 | 43.68 | 30.47 | 26.53 | 18.96 | 16.9 | 15.56 |
| ϑ de bio(NaOH) | 5.67 | 4.45 | 4.02 | 3.21 | 2.49 | 2.38 | 2.27 |
| ϑ de bio(CA – Na) | 4.65 | 3.70 | 3.12 | 2.40 | 1.78 | 1.25 | 0.92 |

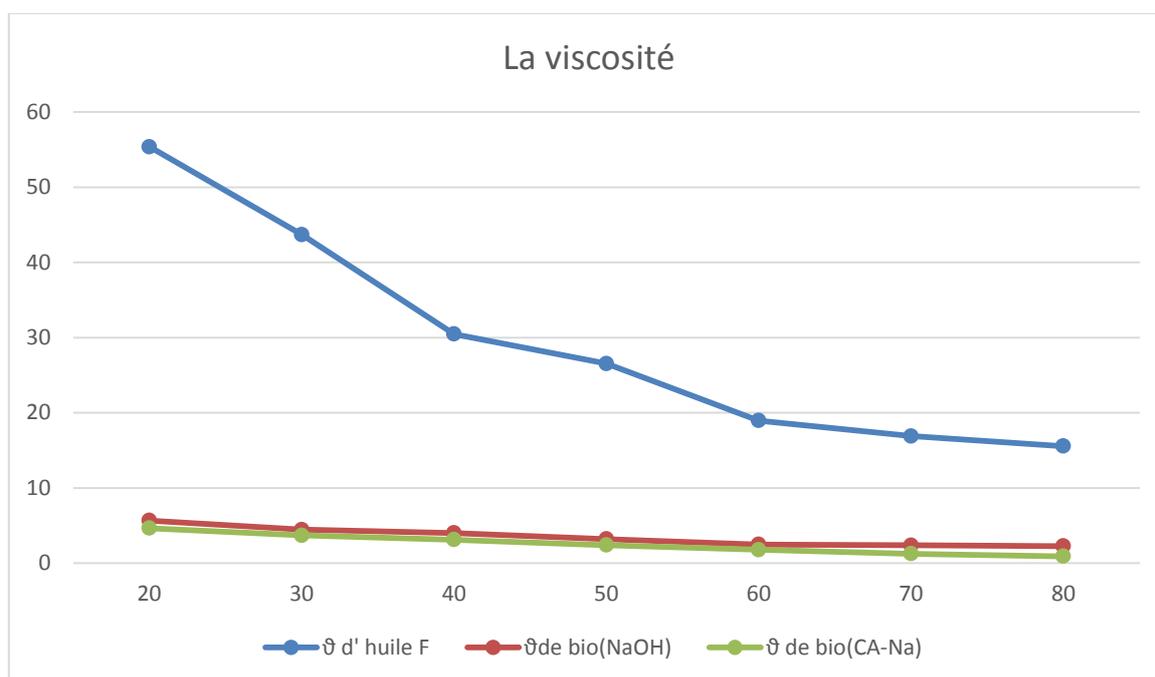


Figure IV.9 : Variation de la viscosité du HF et BIO (NaOH, CA-NA) en fonction de température.

Dans le tableau (IV.5), et la figure IV.9. On remarque on remarque que la viscosité diminue avec l'augmentation de température, et la chose la plus intéressante est que la viscosité des biodiesels synthétisés est plus inférieurs par rapport à ce des huile utilisées dans cette étude.

Résultats et discussion

Cependant, les pompes d'injection diesel étant toujours des pompes volumétriques, la densité du carburant influe directement sur la masse injectée

Les autres caractéristiques de biodiesel obtenu à partir d'huiles résumées dans tableau(IV.6)

Tableaux IV.6 : Les autres caractéristiques de biodiesel Bio (NaOH) Bio (CA-Na) et son l'huile.

| Les Caractéristique d'HF ET Biodiesel | HF | Bio(NaOH) | Bio (CA-Na) |
|---------------------------------------|-----|-----------|-------------|
| Point d'éclair (°C) | 178 | 69 | 61 |
| Point inflammation (°C) 198 - | 321 | 200 | 192 |

Les valeurs mesurées pour le point d'éclair et le point d'inflammation, nous montre qu'il ne y a pas un écart significatif entre les deux types de biodiésel, le bio(NaOH) à des valeurs un peu supérieurs à le bio (CA-Na), mais les deux ces type est plus inférieur à ce l'huile.

D/ Vérification de qualité de biodiesels

Afin de voir si nos diesels synthétisés présentes des propriétés conformes avec ceux des normes internationales, une comparaison entre les deux types de biodiesels synthétisés et ceux des normes est indispensable, le tableau IV.7 regroupe certains paramètres utilisés pour la comparaison.

Tableau IV.7. : Vérification de qualité des biodiesels

| Propriétés | biodiesel | Norme Européenne de biodiesel | Gazole |
|-------------------------------|--|-------------------------------|-------------|
| Densité à 15°C | 0.879 pour BIO(NaOH) à 20 0.872 pour BIO (CA-Na) à 20°C | 0.86-0.9 | 0.820-0.850 |
| Viscosité cinématique à 40 °C | 4.02 pour BIO(NaOH) 3.12 pour BIO(CA-Na) | 3.5-5 | 2-4.5 |
| Point d'éclair °C | 69 pour BIO(NaOH) 61 pour BIO (CA-Na) | 101 | 55Min |
| Point inflammation (°C) | 200pour BIO(NaOH) 192 pour BIO (CA-Na) | - | - |

Résultats et discussion

Vue le manque, de tous les valeurs nécessaires pour la comparaison, on est limité notre comparaison que à certain propriétés, à savoir : la densité, la viscosité.

Cependant, nos biodiesels présentent des densités et des viscosités dans les normes (voir annexe B).

Conclusion générale

V. Conclusion générale

Le biodiesel est l'une des sources d'énergie renouvelable les plus importantes. Il est non toxique, biodégradable, son pouvoir calorifique est important, sa teneur en soufre est faible et son utilisation réduit l'émission des imbrûlés et des suies. Il peut être aussi utilisé dans les moteurs diesel sans leur faire introduire de modifications. Par contre, il y a des problèmes techniques liés à ses propriétés d'écoulement à basse température, à l'émission des NOx, et sa stabilité lors du stockage.

Cependant, le biodiesel est synthétisé par transestérification, qui est la technique la plus utilisée pour la synthèse de biodiesel. Elle est une réaction chimique qui consiste à substituer l'alcool d'un ester pour le remplacer par un autre. Ce procédé est largement utilisé pour réduire la viscosité de triglycérides. La transestérification est une réaction réversible, qui consiste à mélanger les réactifs, la présence d'un catalyseur favorise largement cette réaction.

Dans cette étude on a appliqué cette technique, afin de synthétiser des biodiesels à partir l'huile normale fleurial. Nous avons aussi utilisés d'alcool à courte chaîne (éthanol), pour la réaction et le NaOH comme catalyseur homogène et CA-NaOH ou CA-H₃PO₄ Comme catalyseur hétérogène.

Une étude d'optimisation a été également effectuées, dont le but est d'optimiser la quantité d'alcool (rapport molaire huile / alcool) de la réaction pour élaborer le maximum du biodiesel. L'analyse des résultats d'optimisation nous montrent que le catalyseur homogène (NaOH) est très bonne pour notre cas, et elles nous permettent d'obtenir un rendement de l'ordre de 98.67% pour l'huile fleurial. Mais les catalyseurs CA-NaOH ou CA-H₃PO₄ nous ont donné une bonne qualité de biodiesel.

La caractérisation de nos biodiesel a été entamée par la suite, On a utilisé la spectroscopie infrarouge pour identifier le biodiesel retenu, chose qui nous confirme que les biodiesels synthétisés sont bien des esters éthyliques des acides gras.

D'autres paramètres sont aussi vérifier pour l'huile et les biodiesels, à savoir : l'indice d'acidité, l'indice de saponification, indice des ester et indice des impuretés et aussi la variation de la densité et de la viscosité en fonction de la température. L'analyse de ces paramètres et leurs comparaisons avec les normes nous permet de tirer les conclusions suivantes:

- ✓ L'indice d'acide et l'indice saponification d'huile relativement faible c- à- d l'indice d'ester est plus élevé et taux d'impuretés est faible, permettant le processus de transestérification.
- ✓ La densité et la viscosité des biodiesels sont faibles par rapport à celle d'huile et surtout la densité de BIO (CA-P).

Conclusion générale

- ✓ Point d'éclair et le point d'inflammation de biodiesel sont approximations à ceux de gazole.

Finalement et comme recommandation de cet étude on proposer d'étudier les paramètres influençant de la réaction de transestérification, et il faut faire des caractérisations complètes sur les biodiesels obtenus.

Annexe

Annexe A : CODEX STAN 210-1999

| | Oléine de palme ¹ | Stéarine de palme ² | Superoléine de palme ² | Huile de colza | Huile de colza (à faible teneur en acide érucique) | Huile de son de riz | Huile de carthame | Huile de carthame (à forte teneur en acide oléique) | Huile de sésame | Huile de soja | Huile de tournesol |
|---|------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|--|---------------------|-----------------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Densité relative (x °C/eau à 20 °C) | 0.899-0.920 x=40°C | 0.881-0.891 x=60°C | 0.900-0.925 x=40°C | 0.910-0.920 x=20°C | 0.914-0.920 x=20°C | 0.910-0.929 | 0.922-0.927 x=20°C | 0.913-0.919 x=20°C; 0.910-0.916 x=25°C | 0.915-0.924 x=20°C | 0.919-0.925 x=20°C | 0.918-0.923 x=20°C |
| Densité apparente (g/ml) | 0.896-0.898 à 40°C | 0.881-0.885 à 60°C | 0.897-0.920 | | | | | 0.912-0.914 à 20°C | | | |
| Indice de réfraction (ND 40 °C) | 1.458-1.460 | 1.447-1.452 à 60°C | 1.463-1.465 | 1.465-1.469 | 1.465-1.467 | 1.460 - 1.473 | 1.467-1.470 | 1.460-1.464 à 40°C; 1.466-1.470 à 25°C | 1.465-1.469 | 1.466-1.470 | 1.461-1.468 |
| Indice de saponification (mg KOH/g d'huile) | 194-202 | 193-205 | 180-205 | 168-181 | 182-193 | 180-199 | 186-198 | 186-194 | 186-195 | 189-195 | 188-194 |
| (i) Indice d'iode | ≥ 56 | ≤ 48 | ≥ 60 | 94-120 | 105-126 | 90-115 | 136-148 | 80-100 | 104-120 | 124-139 | 118-141 |
| Insaponifiable (g/kg) | ≤ 13 | ≤ 9 | ≤ 13 | ≤ 20 | ≤ 20 | ≤ 65 | ≤ 15 | ≤ 10 | ≤ 20 | ≤ 15 | ≤ 15 |

Annexe B : Norme Européenne EN 14214 / Biodiesel

| Propriétés | Unités | Min. | Max. | Méthodes d'essai |
|---|--------------------|----------|-------|---------------------------|
| Densité à 15°C | kg/m ³ | 860 | 900 | EN ISO 3675, EN ISO 12185 |
| Indice de cétane mesuré | - | 51,00 | - | EN ISO 5165 |
| Viscosité cinématique à 40°C | mm ² /s | 3,50 | 0 5,0 | EN ISO 3104 |
| Point d'éclair | °C | 101 | - | ISO / CD 3679 |
| Résidu de carbone (sur 10% du résidu de distillation) | % m/m | - | 0,30 | EN ISO 10370 |
| Stabilité à l'oxydation à 110°C | hrs | 6 | - | pr EN 14112 |
| Corrosion à la lame de cuivre (3h à 50°C) | classification | Classe 1 | | EN ISO 2160 |
| Esters | % m/m | 96,50 | - | EN 14103 |
| Eau | mg/kg | - | 500 | EN ISO 12937 |
| Cendres sulfatées | % m/m | - | 0,02 | ISO 3987 |
| Soufre | mg/kg | - | 10 | - |
| Indice d'acide | mg KOH/g | - | 0,50 | pr EN 14104 |
| Indice d'iode | - | - | 120 | pr EN 14111 |
| Linoléate de méthyle | % m/m | - | 12,00 | pr EN 14103 |
| Esters méthyliques polyinsaturés | % m/m | - | 1,00 | - |
| Méthanol | % m/m | - | 0,20 | pr EN 14110 |
| Glycérides | | | | |
| Monoglycérides | % m/m | - | 0,80 | pr EN 14105 |
| Diglycérides | % m/m | - | 0,20 | |
| Triglycérides | % m/m | - | 0,20 | |
| Glycérol libre | % m/m | - | 0,02 | |
| Glycérol total | % m/m | - | 0,25 | |
| Métaux alcalins (Na, K) | mg/kg | - | 5 | pr EN 14108, pr EN 14109 |
| Phosphore | mg/kg | - | 10 | pr EN 14107 |
| Contamination totale | mg/kg | - | 24 | EN 12662 |

Référence bibliographique

- [1] Lang X, Dalai AK, Reaney MJ, Hertz PB. Biodiesel esters as lubricity additives: effects of process variables and evaluation of low-temperature properties. *Fuels International*.pp 207-227(2001).
- [2] D.Mesbahi ; « la transesterification hétérogène de l'huile de tournesol sous l'alumine :production du biodiesel EEHV » ; mémoire de magister ; université Abou Baker Belkaid de Tlemcen ; (2012).
- [3] J. Boucher « Etude des possibilités de production d'éthanol Hémicellulosique dans le cadre d'une bioraffinerie papetière », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble. (2006).
- [4] H. CHERISEY, (2010) Panorama et potentiel de développement des bioraffineries ",Etude réalisée pour le compte de l'ADEME, Contrat n° 1001C0005.
- [5] ME.DERBALI, (2012) Conception d'une bioraffinerie de seconde génération » ;Mémoire de master ;université Kasdi Marbah de Ouargla
- [6] Laurent P., Roiz J. & Wertz J.-L. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 2011 15(4), p 597-610
- [7] Vallee, j. et Behaghel, R. (2008), Biocarburants de deuxième génération, institut national de pétrole France. <http://cerig.efpg.fr/mémoire/2008/biocarburant.htm>
- [8] Institut Français de Pétrole(2009)
- [9] Lettre de politique agricole de la CMA/AOC (LEPAC). (2007), Développement des biocarburants et formulation des politiques agricoles futures Afrique de l'ouest et du centre, http://www.unido.org/fileadmin/user_media/UNIDO_Header_Site/Subsites/Green_Industry_Asia_Conference__Maanila_/GC13/African_Ministers_Agriculture_FR.pdf
- [10] DOMINICIS A. *Les Biocarburants*. Paris : Le Cavalier Bleu Editions, 2011
- [11] Pierre, P. (2011), Biocarburants de deuxième génération : ou en est la recherche ? Institut français de pétrole.
- [12]. Daphné, L. (2011), les biocarburants à partir de micro-algues, institut Français de pétrole
- [13] Naik S.N., Goud V.V., Rout P.K. & Dalai A.K., 2010. Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 14(2), 578-597
- [14] Chisti, Y., *Biotechnology Advances*, 2007. 25: p. 294–306
- [15] Institut Français de Pétrole(2010)
- [16] NGUYEN VAN CUONG, Maîtrise de l'aptitude technologique des oléagineux par modification structurale ; applications aux opérations d'extraction et de transestérification in-situ, Thèse doctorat, 2010, p : 8-50

Référence bibliographique

- [17] E. NDIAYE, (2012) « Caractérisation Thermo physique des Biodiesels : vitesse de son, densité, compressibilité », Thèse de Doctorat, L'université de PAU et des PAYS de l'ADOUR
- [18] BALLERINI. D et ALAZARD-TOUX. N, les Biocarburants, Etats de lieux, Perspectives et enjeux du développement. Institut Français du Pétrole (IFP). France. Technip, 2006, 348p
- [19] ENERS Energy Concept Production mondiale de biodiesel 2007. Rapport 2008 publié sur le site: <http://www.eners.ch>.
- [20] REFAAT.A.A, ATTIA.N.K, SIBAK.H.A, EL SHELTAWY.S.T, ELDIWANI.G.I, (2008),
Production optimization and assessment quality biodiesel from waste vegetable oil. Int. J. Environ. Sci. Tech., 5(1), 75-82.
- [21] MEHER L.C, VIDYA.S.S, DHARMAGADDA, NAIK.S.N, Optimization of alkali catalyzed transesterification of pongamia pinnata oil for production of biodiesel. Bioresour Technol 2006, 97:1392-7.
- [22] ALAMU.O.J, WAHEED. M.A, JEKAYINFA.S.O, AKINTOLA.T.A, Optimal transesterification duration for biodiesel production from Nigeria palm kernel oil. Agricultural engineering international: the CIGR E journal. Manuscript EE 07 018. Vol. XI. December, 2007.
- [23] TINT.T.K, MYA.M.O, Production of biodiesel from jatropha oil in plant pilot. Proceedings of world academy of science, engineering and technology. Volume 28, February 2009, ISSN2070-3740.
- [24] site consulter le : <http://www.energiesrenouvelable.fr/biocarburant.php>.
- [25] La production de biodiesel à partir de cultures oléagineuses, Publication no EVC 031 Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec, 2008.pp 26-28
- [26] CHAIB Faiza et KHENFER Afaf ; Synthèse de biodiesel par la transestérification des huiles commercialisées, mémoire master Génie Chimique ; université kasdi merbah Ouargla Algérie , 2013.
- [27] Pinto, A.C., Guarieiro, L.L.N., Rezende, M.J.C., Ribeiro, N.M., Torres, E.A., Lopes, W.A., de P. Pereira, P.A., de Andrade, J.B., J. Braz. Chem. Soc., 2005. 16(6B): p. 1313-1330
- [28] T. PLASSARD, M. Rouchet (2002), « Rouler à l'huile de tournesol », Photocopie sur papier recyclé, par mes soins, p 29.
- [29] Stern, R., Hillion, G., Rouxel, J.J., Leporq, S., (1999), "PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ESTERS FROM VEGETABLE OILS OR ANIMAL OILS ALCOHOLS", US patent 5,908,946.

Référence bibliographique

- [30] P. HUGUES, 2015, « Stratégies technologique et réglementaire de déploiement des filières bioénergies françaises », Thèse doctorat, p 41-43.
- [31] B. Hamad, Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique, Thèse de doctorat, université Claude Bernard Lyon I, 2009
- [32] A. KARLESKIND "Manuel des corps gras, tome II, édition Lavoisier.
- [33] J.L. PERRIN, Rev. Fr. Corps Gras, 1992.
- [34] Stern, R., Guibet, J.C., Graille, J., Rev. IFP, 1983. 38(1): p. 121-136.
- [35] Filières, R., Université Claude Bernard-Lyon1, 1995
- [36] BARKA. A, (2016) « Evaluation des indices de nature physico-chimiques de quelques huiles alimentaires de friture et impact sur la santé du consommateur », Diplôme de MASTER, p 56.
- [37] Srinivasa, P., Gopalakrishnan, K.V., Indian Journal of Technology, 1991. 29: p. 292-297.
- [38] Albuquerque, M.C.G.M., Y.L. Torres, A.E.B., Azevedo, D.C.S., Cavalcante Jr, C.L., Firmiano, L.R. Parente Jr, E.J.S., Renewable Energy, 2009. 34: p. 857–859.
- [39] K. Khiari, « Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques des biocarburants de seconde génération et leur influence sur le comportement des moteurs », Génie des procédés. Ecole des Mines de Nantes, 2016. Français.
- [40] Ramadhas, S., Jayaraj, S. et Muraleedharan, C. (2004), Use of vegetable oils as I.C. engine fuels - a review. Renew. Energy, volume 29, p. 727-742.
- [41] Kimura M. Kamigaito, I. Onishi, S, Y. Kotani, M. Sawamoto, Chem. Commun., (2002) 23394-2695.
- [42] M. Kouzu, J-S. Hidaka, Fuel, 93 (2012) 1-12.
- [43] M. Ahmad, M.A. Khan, M. Zafar, Practical Handbook on Biodiesel Production and Properties: CRC Press, 2012.
- [44] M.Diop, « Production de biodiesel à partir de l'huile de Jatorpha », l'obtention du diplôme d'ingénieur, Université Cheikh Anta Diop de DAKAR, 2009;
- [45] Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts, T. L., JAOCS, 1984. 61(10): p. 1638
- [46] Poré, J., Oléagineux, 15ème année, 1960(3): p. 165-172.
- [47] Sridharan, R., Mathai, I.M. , J. Scient. Ind. Res., 1974. 33: p. 178-187.
- [48] Demirbas, A., Energy Conversion and Management, 2009. 50: p. 14-34
- [49] Hakan, D. Iknur, D. Belgin, K. Fatma, T. Production of activated carbon olive bagasse by physical activation, Chemical Engineering Research and Design, 89, (2011): p.206-213
- [50] Alexandre, P., Etude de la pyrolyse de composés lignocellulosique de lorraine, thèse

Référence bibliographique

Institut polytechnique de Lorraine, (2007): p. 140.

[51] D.Y.C. Leung, X. Wu, and .K.H. Leung. A review on biodiesel production using catalysed transesterification.

[52] Fernando, S.A.K.a.S.D., Transesterification of Soybean Oil Using Heterogeneous Catalysts. *Energy & Fuels*, 2008. 22: p. 2067–2069.

[53] Di Serio M. , M.C., M. Giordano, R. Tesser, P. Patrono, and E. Santacesaria*, From Homogeneous to Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007. 46: p. 6379-6384

[54] Zong Min-Hua , Z.-Q.D., a Wen-Yong Lou, Thomas J. Smith and Hong Wua, Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel. 2007

[55] MURUGESAN.A et.al, Production analysis of biodiesel from non-edible oil. A review. February 2008

[56] ENCIAN.J.M, GONZALIZ.J.F, RODRIGUEZ.J.J, TAJEDOR.A. Biodiesels fuels from vegetable oils, transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. *Energy fuel* 2002 ; 16 :443-50.

[57] NTSOUKPOE.K.E, Modélisation phénoménologique d'un réacteur de transesterification pour la production de biodiesel comme combustible pour les moteurs diesel. Mémoire de fin d'études du cycle d'ingénieur du 2^{ie}. 2008.

[58] M.CHAMOUMI, « Optimisation de la production du biodiesel à partir d'huiles de microalgues et d'huiles usées »Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, 2013.

[59] J. Lompo, « Analyse et dimensionnement des procédés de production des carburants du futur : Les procédés d'esterification », Mémoire de fin de formation d'ingénieur, 2^{IE}, 2008

[60] Rendement moyen selon les données de la financière agricole du québec, 2007

[61] R. LAMARTINE ,J.Pierre SCHARFF, « ESTERIFICATION » Ces auteurs ont travaillé sur les réactions d'estérification, la mise en œuvre industrielle par les méthodes d'obtention des esters, l'université Claude Bernard de Lyon.

[62] H. Annou, A. Chibani, « synthèse de biodiesel d'une algue verte », Mimeoire master academique, Universite Kasdi Merbah Ouargla, 2016.

[63] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA:Weinheim, Germany, 2000.

[64] G. Pannetier, P. Souhay, Chimie générale: Cinétique chimique, Masson, 1964.

[65] B. Freedman, R.O. Butterfield, E.H. Pryde, Transesterification kinetics of Soybean oil 1, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 63, n° 10, 1986

[66] M. Lanza, W.B. Neto, E. Batista, Liquid–liquid equilibrium data for reactional systems

Référence bibliographique

- of ethanolysis at 298.3 K, *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 53, n° 1, 2007.
- [67] A.C. Cotes, L. Wenzel, Kinetics of the transesterification of castor oil, *Latin American Journal of Chemical Engineering and Applied Chemistry*, Vol. 4, 1974.
- [68] Liu X.J., Piao X.L., Wang Y.J. and Zhu S.L., 2008. Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of (Fatty Acid Ethyl Esters + Ethanol + Soybean Oil and Fatty Acid Ethyl Esters + Ethanol + Glycerol). *Journal of Chemical and Engineering Data*; 53(2), 359362.
- [69] Richard Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs: Transposition du batch au continu, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2011
- [70] A. Daudin, S, Maury et C, Vallée « Production de biocarburants à partir de la ressource oléagineuse », Issue OCL, Vol 19, N°1, 2012 , P 29 - 38
- [71] Bloch M, Bournay L, Casanave D, et al. *Oil & Gas Science and Technology. Rev IFP* 2008 ; 63 : 405. doi: 10.2516/ogst.2008034
- [72] Long-Yue, M., Soo-Jin, P., MgO-templated porous carbons-based CO₂ adsorbents produced by KOH activation, *Materials Chemistry and Physics* 137, (2012): p. 91-96.
- [73] Elena, F., Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse, Université de Neuchatel, (2002): p. 147.
- [74] M.GUEYE, « Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau », Thèse de doctorat, 2iE, 2015.
- [75] Saeid, B. , Mohamed, K. et al, Potassium hydroxide catalyst supported on palm shell activated carbon for transesterification of palm oil, *fuel processing technology* 91, (2010): p. 1378-1385.
- [76] Chiche, P., Coue, J., Durif, S. et Pregermain, S., Développement de la texture poreuse des coques de houille au cours de la gazeification par la vapeur d'eau, *Carbon* Vol 7, (1969): p. 297-305.
- [77] Romero-Anaya, A.J. , Ouzzine, M. , Lillo-Rodenas, M. , Linares-Solano, A., Spherical carbons, Synthesis, characterization and activation processes, *Engineering Journal, Carbon* 68 (2014): p. 296–307.
- [78] (Service de la Protection de la Consommation, 2002). Service de la Protection de la Consommation, 2002. Les huiles de friture Département de l'Action Sociale et de la Santé genève. P1-4c
- [79] Gunstone, 2002. Production and trade of vegetable oils. In Ed. *Vegetable Oils in Food Technology*, Oxford Blackwell Publishing, pp. 297-326.,
- [80] Wolff, 1968 Manuel d'analyse des corps gras. Ed. Azoulay, Paris
- [81] Lion Ph., 1955. Travaux pratiques de chimie organique. Ed. Dunod, Paris

Résumé :

La production de biodiesel par transestérification d'huile a été réalisée dans cette étude. À travers des matières premières qui sont : huile végétale (fleural) commercial, alcool (éthanol 98%) et deux types du catalyseur sont utilisés pour ce travail, le premier type set catalyseur homogène (NaOH), tandis que le second est catalyseur hétérogène (CA-Na ou CA-P). L'étude de quelque propriétés physique-chimique des huiles et biodiesel obtenus a été également effectuée, en fin de cette étude une comparaison de nos résultats avec la norme Européen, nous a montré que nos biodiesel ont des propriétés très proches avec ceux cité dans les normes.

Mots clés : biodiesel, transestéification, huile végétale.

الملخص:

في دراستنا هذه قمنا بتصنيع وقود الديزل الحيوي من خلال استرة الزيت. من خلال المواد الاولية التي هي: الزيت النباتي التجاري (فلوغيال)، الكحول (98 ٪ من الإيثانول) ونوعان من المحفز لهذا العمل، النوع الأول من المحفز هو المحفز المتجانس (هيدروكسيد الصوديوم)، في حين أن النوع الثاني هو محفز غير متجانس (الفحم النشط ب هيدروكسيد الصوديوم او الفحم المنشط بحمض السولفريك). كما أجريت دراسة لبعض الخواص الفيزيائية والكيميائية للزيوت والديزل الحيوي الذي تم الحصول عليه، وفي نهاية هذه الدراسة، أظهرت لنا مقارنة لنتائجنا مع المعيار الأوروبي، أن لدينا وقود الديزل الحيوي لدينا خصائص قريبة جدا من تلك المذكورة في المعايير الكلمات الرئيسية: وقود الديزل الحيوي، استرة، الزيوت النباتية.

Abstract:

The production of biodiesel by transesterification of oil was carried out in this study. Through raw materials that are: vegetable oil (floral) commercial, alcohol (ethanol 98%) and two types of catalyst are used for this work, the first type set homogeneous catalyst (NaOH), while the second is heterogeneous catalyst (CA-Na or CA-P). The study of some physical-chemical properties of the oils and biodiesel obtained was also carried out, at the end of this study a comparison of our results with the European standard, showed us that our biodiesel have properties very close to those cited in the standards.

Key words: biodiesel, transesterification, vegetable oil.