

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département de Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique.

Thème

**Synthèse et caractérisation du biodiesel issu
d'une huile de friture usagée.**

Hamza KELLOU

Rabia MANSOUR

Sous la direction de : M Toudert AHMED ZAÏD professeur

et Mme Afia MEFTI Maitre de conférences A

Présenté et soutenu publiquement le 21 juin 2016

Composition du Jury :

Président	M A. SELATNIA,	Professeur à l'ENP
Rapporteur/ Promoteur	M T. AHMED ZAÏD	Professeur à l'ENP
Rapporteur/ Promoteur	Mme A. MEFTI	Maitre de conférences A à l'ENP
Examineur	Mme S. HADDOUM	Docteur à l'ENP
Examineur	Mme Y. TCHOULAK	Maître-Assistante à l'ENP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département de Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique.

Thème

**Synthèse et caractérisation du biodiesel issu
d'une huile de friture usagée.**

Hamza KELLOU

Rabia MANSOUR

Sous la direction de : M Toudert AHMED ZAÏD professeur

et Mme Afia MEFTI Maitre de conférences A

Présenté et soutenu publiquement le 21 juin 2016

Composition du Jury :

Président	M A. SELATNIA,	Professeur à l'ENP
Rapporteur/ Promoteur	M T. AHMED ZAÏD	Professeur à l'ENP
Rapporteur/ Promoteur	Mme A. MEFTI	Maitre de conférences A à l'ENP
Examineur	Mme S. HADDOUM	Docteur à l'ENP
Examineur	Mme Y. TCHOULAK	Maître-Assistante à l'ENP

ENP 2016

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes parents, pour tous les sacrifices qu'ils ont consentis pour faire de moi ce que je suis maintenant, ma mère qui me dit toujours « tu y arriveras mon fils, qu'Allah te guide dans la bonne voie », « j'y suis maintenant maman ! Le suivant sera encore mieux ! J'espère seulement que j'étais à la hauteur de vos espérances ».

A ma tante Nouara (Lalla) qui était toujours comme une deuxième mère pour moi et à la mémoire de son défunt mari, oncle Mohand (mou3ou), qu'Allah l'accueille dans son vaste paradis.

A ma grande mère, la sage de la famille, qu'Allah le tout-puissant la guérisse.

A mes frères Ghani, qui est comme un père pour moi, et Said, l'artiste, informaticien et topographe surdoué.

A mes très chères sœurs : Saida, Dalila, Ghania et son mari Amer et leurs petits anges Rayane et Mastene, et Rabiàa et son mari Said et leur petite perle Elena.

A toute la famille Bouguerra : oncle Ahmed et toute sa famille, oncle Djamel et toute sa famille et leur adorable mère, tante Fatima.

A mes chers amis Hamza Hadji et Hamza Boumerzoug, trop innocents, simples, sympas et aussi très généreux.

A toutes personnes que je connais et avec lesquelles j'ai partagé des moments inoubliables.

A tous les habitants d'Ath Mansour et spécialement ceux d'Ath Vouali / M'chedallah/Bouira.

A tous mes amis d'Akbou/Bejaïa.

A tous mes amis de Michelet (Ain El Hammam)/Tizi Ouzou.

Je vous dis, merci à toutes et à tous. Merci pour tout, simplement.

Mr MANSOUR Rabia

Dédicaces

Je le dédie Ce modeste travail en tout premier lieu aux personnes sans qui tout cela n'aurait été possible. Les personnes qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui, celles qui ont partagé mes joies, mes rires, mes larmes, et qui ont dû supporter mes humeurs.

Sans leurs encouragements sans limite, leur confiance, leur amour, leur présence et leurs conseils, tout ce que j'aurais accompli dans ma vie n'aurait de sens. A mes modèles dans la vie, Mes très chers parents, c'est dans votre fierté que je puise ma force.

A ma sœur, Wassila, qui m'a éclairée de ses conseils avisés, et n'a cessé de croire en moi et pour son soutien durant toute ma vie.

A mes frères, Youcef, Khaled, Slimane qui ont toujours été là pour moi et pour leur soutien. Vous êtes ma source de motivation.

A ma grande famille, oncles et tantes, cousins et cousines qui ont toujours su répondre présents et qui font que j'ai une famille formidable.

À tous mes amis et camarades.

A tous ceux qui me sont très chers, qui m'ont été d'un grand apport et que je ne saurais jamais oublier.

A toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

Remerciements

Ce projet de fin d'études a été réalisé au sein du département de génie chimique de l'école nationale polytechnique d'Alger/ Algérie, dirigé par Pr Ahmed Zaid et Dr Mefti.

Il serait un sacrilège pour nous, au terme du présent mémoire, de nous dérober à cette tradition de remercier celles et ceux qui ont rendu possible l'aboutissement de ce travail, directement ou indirectement d'une manière ou d'une autre.

Avant toutes choses, Nous remercions notre seigneur Allah, le tout puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la santé pour accomplir ce modeste et passionnant travail. Il nous est difficile de trouver les mots pour remercier Professeur Toudert Ahmed Zaid et Docteur Mefti Afia, qui ont dirigé ce projet. Qu'ils trouvent ici l'expression de nos reconnaissances pour les précieux conseils, l'éclairage d'expert et les discussions fructueuses qu'ils nous prodiguèrent et sans lesquels ce manuscrit n'aurait jamais vu le jour.

Nous remercions particulièrement Pr Ahmed Zaid pour son encadrement et sa grande disponibilité de tous les instants et son exigence constante et solide nous ont permis de passer des moments riches d'enseignements et de découvertes. Nous lui exprimons aussi nos profondes reconnaissances pour sa sympathie et sa gentillesse qu'il nous a fait partager.

Nous tenons en particulier à remercier Dr Mefti pour son encadrement, pour ces conseils scientifiques et pour sa bonne humeur, son soutien, sa patience et tous les encouragements. Honorés d'être le dernier binôme qu'elle encadre avant de partir en retraite.

Mr A.SELATNIA, *Professeur à l'ENP*, vous avez accepté spontanément de juger ce travail et d'être le président de jury. Veuillez agréer nos respectueux remerciements.

M^{me} S. HADDOUM et M^{me} Y.TCHOULAK *Docteur et maitre-assistante* respectivement à l'ENP, nous sommes très reconnaissants d'avoir accepté et honorés que vous ayez accepté et de jugé notre travail et de participer au jury.

Nous tenons à remercier Pr Mouhelbi, chef de département génie chimique pour sa sympathie et ces différents coups de mains.

Nos remerciements chaleureux s'adressent également à tous nos professeurs qui nous ont accompagné dans les études pendant ces trois années et de nous avoir donné le meilleur qu'ils puissent nous donner.

Nous devons beaucoup de remerciements pour nos collègues de la promotion GC 2013-2016, nos amis de 3^{ème} et 4^{ème} et nos amis des autres départements, avec qui nous avons passé de très beaux moments et qui ont rendu notre travail au sein du département un vrai plaisir. Nous leur remercions pour leur support et leur amitié.

Sans oublier Radia, Fadila pour leurs sourires, gentillesse et leurs aides, nous leur dirons merci infiniment.

Nous remercions du fond du cœur nos familles qui nous ont soutenues, encouragées et motivées tout au long de ce projet. Merci pour tout, simplement.

ملخص:

في إطار مشروعنا التخرجي، تتمثل هذه الدراسة في إنتاج وقود الديزل الحيوي باستعمال تقنية أسترة زيوت القلي و التي تتمثل أيضا في البحث عن الظروف المثالية التي تؤدي إلى تحسين جودة و مردود الديزل الحيوي. وخاصة تم البحث عن تأثير درجة الحرارة وتركيز المحفز على الإجابات المدروسة. سرعة التحريك، النسبة المولية كحول/زيت ومدة التفاعل بقيت ثابتة طيلة عملية الإنتاج.

ولقد تم اتباع منهجية تقوم على مخطط تصميم التجارب، والنتائج المتحصل عليها تم تحليلها عن طريق البرامج MODDE6 و STATISTICA. هذه التقنية سمحت بتحديد الظروف المثالية وتصميم مختلف الخصائص المدروسة.

الكلمات الدالة: وقود الديزل الحيوي، الأسترة، زيوت القلي، التحسين والنمذجة.

Abstract:

Our work focuses on the tranesterification of waste cooking oil (WCO) in order to find out the best operating conditions from the biodiesel yield and quality standpoints. In particular, the influence of temperature and catalyst concentration on the studied responses was investigated. The stirring speed, the molar ratio alcohol / oil and the reaction duration were kept constant. A response Surface Methodology was implemented and the results of our tests analyzed using Modde6 and STATISTICA commercial softwares packages. The methodology helped to identify the best operating conditions and to model the different properties (responses) of the product.

Keywords: Biodiesel, Transesterification, WCO, Response surface methodology, Modelization.

Résumé :

Notre travail porte sur l'étude de transtérification d'une huile végétale usagée (HVV) en vue de rechercher les meilleures conditions opératoires qui optimisent le rendement et la qualité du biodiesel produit. En particulier, l'influence de la température et de la concentration en catalyseur sur les réponses étudiées a été recherchée. La vitesse d'agitation, le rapport molaire Alcool/huile et la durée de réaction ont été maintenus constants. Une méthodologie basée sur les plans d'expériences a été mise en œuvre et les résultats de nos essais analysés à l'aide du logiciel Modde6 et STATISTICA. La méthodologie a permis de repérer les meilleures conditions opératoires et de modéliser les différentes propriétés (réponses) étudiées.

Mots clés : Biodiesel, transtérification, HVV, Optimisation et modélisation.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABREVIATIONS

Introduction générale.....	14
Chapitre 1 : Généralités sur les biocarburants	17
1.1. Définition des biocarburants	18
1.2. Historique	18
1.3. Première et deuxième génération	19
1.3.1. Les filières de première génération	20
1.3.1.1. Les huiles pour les véhicules diesel.....	20
1.3.1.2. Le bioéthanol pour les véhicules à essence	21
1.3.2. Les filières de deuxième génération.....	22
Ethanol cellulosique	22
1.3.2.1. Gazole de synthèse ou BTL (Biomass To Liquid)	22
1.4. La filière biogaz	23
1.5. Les filières de troisième génération.....	23
1.6. Généralités sur les Biodiesels.....	24
1.6.1. Définition du biodiesel	24
1.6.2. L'utilité des biodiesel	24
1.6.2 Les matières premières pour la production de biodiesel.....	25
1.6.2.1. Les matières végétales	25
1.6.2.2. Les microalgues, matière première alternative.....	28
1.6.2.3. La production de biodiesel à partir de déchets Lipides : les huiles de fritures usagées	29
1.6.2.4. Caractéristiques des huiles de fritures	30
Chapitre 2 : Les caractéristiques du biodiesel	32
2.1. Caractéristiques physiques et chimiques du biodiesel	33
2.1.1. Densité.....	33
2.1.2. Viscosité	33
2.1.3. Le point d'éclair (flache point).....	33
2.1.4. Point de trouble (Cloud Point)	34
2.1.5. Point d'écoulement (Pour Point)	34
2.1.6. Pouvoir calorifique	34
2.1.7. Indice de cétane	34
2.1.8. L'indice d'acide.....	35
2.1.9. Indice d'iode :	35

2.1.10.	Teneur en esters.....	35
2.1.11.	Teneur en soufre.....	35
2.1.12.	Teneur en eau	35
2.1.13.	Teneur en alcool.....	36
2.1.14.	Filtrabilité CFPP.....	36
2.2.	Influence de la matière première sur les propriétés physiques et chimiques du biodiesel	36
2.3.	Propriétés physiques et chimiques du biodiesel.....	36
2.4.	Utilisation de biodiesel dans les moteurs	38
2.4.1.	Mélanges de biodiesel–pétrodiesel.....	38
2.4.1.1.	Le mélange B100 et mélanges à haute teneur en biodiesel	39
2.4.1.2.	Le mélange B20.....	39
2.4.1.3.	Le mélange B5.....	39
2.5.	Comparaison Gazole-biodiesel	39
2.6.	Avantages et inconvénients du Biodiesel	40
2.6.1.	Avantages	40
2.6.2.	Inconvénients	41
Chapitre 3 :	Les procédés de fabrication du biodiesel	42
3.1.	Procédés de production du biodiesel.....	43
3.1.1.	Procédés de catalyse homogène	43
3.1.2.	Procèdes de catalyse hétérogène	45
3.1.3.	Autre procédés.....	45
3.1.3.1.	Transestérification en phase supercritique	45
3.2.	La transestérification	46
3.2.1.	Historique	46
3.2.2.	Mécanisme de la réaction :.....	48
3.3.	Thermodynamique et cinétique de la réaction de transestérification	49
3.4.	Effet des conditions opératoires sur le rendement de conversion	51
3.4.1.	Influence du rapport molaire alcool/huile et de la nature de l'alcool	51
3.4.2.	L'effet de la température et de la durée de réaction.....	52
3.4.3.	Effet des acides gras libres et de l'humidité	52
3.4.4.	Effet du catalyseur.....	53
3.4.4.1.	Les Catalyseurs alcalins :	53
3.4.4.2.	Les catalyseurs acides.....	54
3.4.4.3.	Les catalyseurs hétérogènes.....	55
3.4.4.4.	Catalyseurs Enzymatiques	57
3.4.5.	Influence de l'agitation du milieu réactionnel.....	57

3.5. Etude du comportement catalytique de KOH comme catalyseur homogène et hétérogène pour la production de biodiesel	58
3.5.1. Effet du rapport molaire du méthanol/l'huile en présence de KOH	58
3.5.2. Effet de la durée de la réaction en présence de KOH.....	59
3.5.3. Effet de la concentration du catalyseur KOH.....	60
3.6. Production de biodiesel dans le monde.....	60
Chapitres 4 : Partie expérimentale	62
4.1. Plan d'expérience.....	63
4.2. Les caractéristiques de la matière première	65
4.3. Synthèse de biodiesel	66
4.3.1. Appareillage	66
4.3.2. Mode opératoire	67
4.3.2.1. Etape réactionnelle	67
4.3.2.2. Etape de séparation.....	67
4.3.2.3. Etape de neutralisation.....	68
4.3.2.4. Etape de lavage ou purification	68
4.3.2.5. Etape de distillation	69
4.4. Caractérisations physico-chimiques du biodiesel	71
4.4.1. Caractérisations physiques	71
4.4.1.1. Densité	71
4.4.1.2. Viscosité :	72
4.4.1.3. Point d'éclair.....	73
4.4.1.4. Point de trouble.....	73
4.4.1.5. Point d'écoulement	73
4.4.1.6. La turbidité	74
4.4.1.7. La couleur	75
4.4.1.8. Pouvoir calorifique (Pc).....	76
4.4.1.9. Indice de cétane	77
4.4.2. Caractérisations chimiques.....	77
4.4.2.1. Indice d'acide (NF ISO 14104)	77
4.4.2.2. Indice de peroxyde (NF EN ISO 3960)	78
4.4.2.3. L'indice d'iode (NF EN ISO 660) :.....	80
4.4.2.4. Indice de saponification (ISO 3657).....	81
4.4.2.5. Indice d'ester	82
4.4.2.6. Indice d'hydroxyle (recommandé par AOCS et WHO Pharmacopoeia Library).....	82
Chapitre 5 : Analyses des résultats et discussions.....	84
5.1. Caractérisations physiques	87
5.1.1. Densité et Viscosité	87

5.1.2.	Point d'éclair	88
5.1.3.	Point de trouble et Point d'écoulement	89
5.1.4.	La turbidité et la couleur	90
5.1.5.	Pouvoir calorifique et indice de cétane	91
5.2.	Caractérisations chimiques.....	92
5.2.1.	Indice d'acide	92
5.2.2.	Indice de peroxyde, indice de saponification et indice d'iode	93
5.2.3.	Indice d'hydroxyle et rendements en EMAG (FAME).....	94
Chapitre 6 : Modélisation et Optimisation		97
6.1.	Modélisation	98
6.1.1.	La densité	99
6.1.2.	La viscosité.....	102
6.1.3.	La couleur.....	104
6.1.4.	Indice d'iode.....	106
6.2.	Optimisation.....	108
Conclusion générale et perspectives		110
Références Bibliographiques		113

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : teneur en gaz pour différentes matières premières.	23
Tableau 1-2: Propriétés physico-chimiques de biodiesels produits à partir de diverses matières premières.....	25
Tableau 1-3: Principales matières végétale et leurs teneurs en acides gras.....	27
Tableau 1-5 : Propriétés physico-chimiques du biodiesel issu de la microalgue <i>Chlorella protothecoides</i>	28
Tableau 2-1 : Les normes EN14214 et ASTM D6751 relative au biodiesel	37
Tableau 2-2: La comparaison de certains paramètres clés pour le carburant B100 par rapport au gazole	40
Tableau 3-1 : les catalyseurs alcalins homogènes.....	54
Tableau 3-2 : Les catalyseurs acides.....	55
Tableau 3-3 : Les catalyseurs hétérogènes	56
Tableau 4-1: les différents niveaux et les valeurs des paramètres considérés	64
Tableau 4-2: plan factoriel a deux niveaux.....	65
Tableau 4-3: Volume du produit obtenu à partir de 500mL de l'huile usagée.	70
Tableau 4-4: les volumes obtenus de biodiesel.....	83
Tableau 5-1: Caractérisations physiques du biodiesel Obtenu par transestérification d'HFU.	85
Tableau 5-2: Caractérisations chimiques du biodiesel Obtenu par transestérification d'HFU	86
Tableau 5-3: les résultats obtenus pour la densité et la viscosité.....	87
Tableau 5-4: les résultats obtenus pour le point d'éclair.	88
Tableau 5-5: les résultats obtenus pour les points de trouble et point d'écoulement.	89
Tableau 5-6: les résultats obtenus pour la turbidité et la couleur.	90
Tableau 5-7: les résultats obtenus pour le pouvoir calorifique, indice de cétane et indice d'ester.	91
Tableau 5-8: les résultats obtenus pour l'indice d'acide.....	92
Tableau 5-9: les résultats obtenus pour l'indice de peroxyde, indice de saponification et indice d'iode.....	93
Tableau 5-10: les résultats obtenus pour l'indice d'hydroxyle et les rendements.	95
Tableau 6-1: Les caractéristiques désirables pour le biodiesel.....	108
Tableau 6-2: les solutions possibles en utilisant logiciel MODDE 6.	109
Tableau 6-3: l'optimum global	109

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Diagramme de synthèse des biocarburants de 1 ^{ère} et 2 ^{ème} génération	20
Figure 1-2 : Schéma du procédé biochimique pour la production d'éthanol à partir de la biomasse lignocellulosique	22
Figure 1-3: Formules chimiques de TG, DG, MG et G.	26
Figure 3-1 : Schéma de principe du procédé discontinu « Esterfip-H » de l'IFP	44
Figure 3-2: Schéma de principe du procédé continu de production d'EMHV (procédé développé par la Société Lurgi GmbH)	44
Figure 3-3 : Schéma de principe d'un procédé continu de production d'EMHV par catalyse hétérogène (procédé IFP)	45
Figure 3-4 : Les trois étapes successives et réversibles de la réaction de transestérification..	47
Figure 3-5: Réaction générale de transestérification de triglycérides avec un alcool (R-OH) avec R1, R2 et R3 des groupements alkyles présents dans les acides gras.....	47
Figure 3-6: la transformation des triglycérides en esters méthylique par méthanolyse.....	49
Figure 3-7 : Effet du rapport molaire du méthanol/l'huile sur le rendement en biodiesel.	59
Figure 3-8 : Effet de la durée de la réaction sur le rendement en biodiesel.....	59
Figure 3-9: Effet de la concentration du catalyseur sur le rendement en biodiesel	60
Figure 3-10 : Les plus grands producteurs de biodiesel en fonction de leur volume de production en 2014	61
Figure 4-1: Photo du montage expérimental	66
Figure 4-2: Phase de décantation biodiesel/ glycérine	68
Figure 4-3: Evolution de l'étape de lavage.....	69
Figure 4-4: Montage de la distillation	69
Figure 4-5: Le biodiesel synthétisé	70
Figure 4-6 : aéromètre pour la mesure de densité.	71
Figure 4-7: Mobiles LV pour le BROOKFIELD	72
Figure 4-8: Viscosimètre Brookfield	72
Figure 4-9: Appareil PENSKEY MARTENS	73
Figure 4-10: Turbidimètre Turb 555 WTW avec les produits d'étalonnage.	75
Figure 4-11: colorimètre model 45.....	76
Figure 4-12: Echantillon témoin et échantillon à analyser.....	76
Figure 5-1: Effet de la quantité de catalyseur sur le rendement de la réaction	95
Figure 5-2 : Effet de la température sur le rendement de la réaction	96

Figure 6-1: Vue d'ensemble des statistiques des différentes réponses.	98
Figure 6-2: Diagramme de Pareto pour la Densité.....	99
Figure 6-3: Surface de réponse pour la densité.	100
Figure 6-4: Courbe d'interaction entre les deux facteurs cat et temp pour la densité.....	101
Figure 6-5: La densité en fonction de la concentration du catalyseur.....	101
Figure 6-6: Valeurs observées de la densité en fonction des valeurs prédites.	102
Figure 6-7: Diagramme de Pareto pour la viscosité.....	102
Figure 6-8: Evolution de la viscosité en fonction de la concentration du catalyseur.....	103
Figure 6-9: Valeurs observées de la viscosité en fonction des valeurs prédites.	104
Figure 6-10: Diagramme de Pareto pour la couleur.....	104
Figure 6-11: Surface de réponse pour la couleur.	105
Figure 6-12: Valeurs observées de la couleur en fonction des valeurs prédites.	106
Figure 6-13: Valeurs observées de l'indice d'iode en fonction des valeurs prédites.....	107

Liste des Abréviations

A% : Acidité (%).

ASTM : American Society for Testing and Materials.

AGL : Acide gras libre (FFA : Free Fatty acids)

AGS : Acides Gras Saturés.

AGI: Acides Gras Insaturés.

BtL : Biomass to Liquid.

BTU: British Thermal Unit.

CFPP : *Cold filter plugging point* (Le point de colmatage du filtre à froid)

DG : Diglycérides.

EEHV : Ester Ethylique des Huiles Végétales.

EMHV : Ester Méthylique des Huiles Végétales.

EMAG : Ester Méthylique d'Acide Gras (FAME : Fatty Acid Methyl Ester).

EtOH : Ethanol.

EN : Européen Normes.

ETBE: Ethyl tertio-Butyl Ether.

G, GL: Glycérine (Glycérol)

GtL: Gas to Liquid.

GES : gaz à effet de serre.

HV : Huiles végétales.

HFU : Huiles de fritures usagées (WCO : waste cooking oil)

HVB : L'huile végétale brute.

IA : Indice d'acide (adimensionnel).

IC : Indice de cétane (CN : Cétane Number).

IFP : Institut français du pétrole.

Ii : Indice d'iode.

IS : Indice de saponification.

ISO: International Organization for Standardization.

JAOCS: Journal of the American Oil Chemists' Society.

MG : Monoglycérides.

MPS : Matière Première Secondaire.

NOx : Oxydes d'azote.

NTU : Nephelometric Turbidity Unit.

PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur.

PCS : Pouvoir Calorifique supérieur.

PM : Poids Moléculaire.

ROH : Formule générale de l'alcool.

TG (TAG) : Triglycérides.

TLF : température limite de filtrabilité.

WHO: world health organization.

Introduction Générale

Introduction générale

Le monde entier est en train de se demander comment satisfaire ses besoins énergétiques dans le futur avec la diminution des réserves mondiales du pétrole et l'instabilité des prix de pétrole. En effet, les scénarios les plus optimistes prévoient que le pic pétrolier sera atteint entre 2028 et 2030 [1]. Les scénarios les plus pessimistes croient qu'on a déjà atteint ce pic depuis l'année 2010 [1] et que la production commence à baisser progressivement.

De plus, la nécessité de lutter contre le réchauffement climatique en limitant les émissions des gaz à effet de serre est une nouvelle motivation pour chercher de nouveaux carburants alternatifs qui peuvent diminuer la dépendance au pétrole. Une diversité de biocarburants peuvent être produits à partir de la biomasse comme l'éthanol qui peut être fabriqué à partir du sucre, de l'amidon ou de la cellulose, le biodiesel à partir des plantes oléagineuses, les liquides de pyrolyse ainsi que le gaz de synthèse à partir du bois et des déchets d'agriculture, l'hydrogène à partir des microorganismes qui décomposent l'eau en hydrogène et oxygène ainsi que le méthane à partir de la fermentation anaérobie de la matière organique.

Ces dernières décennies, la production de biodiesel a été l'objet d'une attention mondiale, la production de biodiesel à partir des matières premières utilisées pour l'alimentation et l'augmentation de la consommation a conduit à une hausse des prix de ces matières premières. Aussi, les biocarburants dits de première génération qui utilisent ces matières premières tendent à être remplacés par ceux de la deuxième génération qui utilise des parties de la plante non comestibles, ou même des déchets.

Parmi ces derniers, les huiles de frites usagées (HFU) possèdent un fort potentiel pour être valorisées en carburants ou en produits chimiques, car elles sont très riches en triglycérides et en acides gras libres. L'utilisation des HFU pour la production de biodiesel vient également résoudre un problème environnemental, car les huiles de friture usagées sont très polluantes. Le biodiesel est obtenu par réaction de transestérification des HFU par différents types de catalyseurs acides, basiques ou enzymatiques, et plusieurs paramètres influencent cette réaction.

Cependant, le procédé de valorisation des huiles de frites usagées fait l'objet de plusieurs recherches mais demeure encore inexploité sur le plan commercial. On peut signaler toutefois qu'une dizaine d'entrepreneurs, agréés par le ministère de l'Environnement, sont impliqués dans l'activité de collecte à travers le territoire national. La quantité récupérée est destinée à l'exportation à l'état brut en raison de l'absence d'installations de recyclage en Algérie [2].

Dans le cadre de notre projet de fin d'études nous nous intéresserons à la synthèse de biodiesel par la transestérification d'huile de friture usagée avec le méthanol en présence d'un catalyseur basique, l'hydroxyde de potassium (KOH). L'influence de différents paramètres opératoires sur le rendement en ester méthylique et la qualité du biodiesel a été recherchée.

Le biodiesel obtenu est caractérisé du point de vue physico chimique. Les caractéristiques recherchées, sont modélisées en fonction de deux paramètres opératoires : concentration en catalyseur et température de la réaction. Les meilleures conditions opératoires permettant d'obtenir un rendement optimal ont été recherchées.

Ainsi, ce travail est articulé autour de six chapitres. Le premier est un tour d'horizon sur les biocarburants, en particulier le biodiesel et les matières premières utilisées pour sa production.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les principales caractéristiques du biodiesel qui doivent assurer un fonctionnement optimal des moteurs auxquels il est destiné.

Le troisième chapitre sera consacré à la production de biodiesel et l'influence des différents paramètres sur la réaction de transestérification (Température de réaction, durée de la réaction, la quantité de catalyseur...).

Le quatrième et le cinquième chapitre seront consacrés à la partie expérimentale qui portera sur l'étude de la synthèse du biodiesel à partir d'HVU à l'échelle laboratoire. Le biodiesel ainsi élaboré sera caractérisé afin de vérifier ses propriétés physiques et chimiques et leurs conformités.

Le sixième chapitre sera consacré à la modélisation et l'optimisation de différentes caractéristiques à l'aide des logiciels Statistica et Modde 6, afin de déterminer les conditions optimales qui maximalisent le rendement et la qualité du produit obtenu.

En fin, nous terminerons par une conclusion et des perspectives de recherche dans ce domaine.

Chapitre 1 :
Généralités sur les biocarburants

Il existe aujourd'hui deux grands types de biocarburants produits à grande échelle à partir de matières premières végétales : L'éthanol pour le moteur à essence, qui est produit à partir de plantes sucrières (canne à sucre et betterave) ou de plantes amylacées (blé ou maïs) et constitue le principal biocarburant en termes de volumes consommés dans le monde, et le biodiesel destiné au moteur diesel est produit par estérification d'huiles végétales (colza, tournesol, palme).

Les biocarburants peuvent être mélangés directement aux carburants conventionnels à des teneurs variables et sans adaptation particulière des moteurs, bénéficiant ainsi des réseaux de distribution existants. De plus ils n'ont pas vocation à se substituer entièrement au pétrole : au-delà d'un certain seuil leur développement se heurte à la concurrence avec les besoins alimentaires.

Pour éviter cet écueil et compléter l'offre, les biocarburants dits de 2^{ème} génération présentent un potentiel intéressant. Encore à l'étude, ces biocarburants valorisent les différents constituants du végétal qui ne sont pas utilisés par ailleurs (résidus de bois, pailles de céréales, déchets forestiers) et différents déchets d'origine végétale, permettant ainsi d'augmenter la disponibilité en biocarburants à surface équivalente et d'améliorer leurs bilans énergétiques et environnementaux.

À plus long terme, la biomasse marine issue des algues, pourrait constituer une autre ressource mobilisable pour la production de biocarburants sous réserve de pouvoir en produire massivement sans conséquence néfaste pour l'environnement et à un coût acceptable [3].

1.1. Définition des biocarburants

L'expression biocarburant indique que ce carburant est obtenu à partir de matière organique (biomasse), par opposition aux carburants issus de ressources fossiles. L'appellation biocarburant a été promue par les industriels de la filière et certains scientifiques. C'est la dénomination retenue par le Parlement européen. L'expression agrocarburant, plus récente (2004), elle indique que le carburant est obtenu à partir de produits issus de l'agriculture. En langue anglaise l'expression « biofuel » qui fait consensus peut être également retrouvée dans des textes francophones [4].

1.2. Historique

À la naissance de l'industrie automobile, le pétrole et ses dérivés n'étaient pas encore très utilisés ; c'est donc très naturellement que les motoristes se tournaient, entre autres, vers ce qu'on n'appelait pas encore des biocarburants : Nikolaus Otto, inventeur du moteur à explosion, avait conçu celui-ci pour fonctionner avec de l'éthanol. Rudolf Diesel (1858-1913) inventeur du moteur diesel (moteur à combustion) qui porte son nom, utilisait l'huile d'arachide comme carburant. Il écrivait vers 1912 : « *l'utilisation d'huile végétale dans les moteurs Diesel peut sembler insignifiante actuellement. Mais ces huiles peuvent devenir avec le temps aussi importantes que le sont aujourd'hui les produits pétroliers ou issus du charbon* ». La disponibilité et les prix bon marché des carburants fossiles ont fait disparaître les biocarburants.

Suite au choc pétrolier de 1973, les biocarburants ont retrouvé leur place en tant que carburants de substitution aux produits pétroliers. Durant les trois dernières décennies, les biocarburants ont connu un développement remarquable [3].

1.3.Première et deuxième génération

On distingue les biocarburants de première et de seconde génération. Plusieurs définitions complémentaires coexistent. Une des plus importantes distingue les carburants issus de produits alimentaires, des carburants issus de source ligno-cellulosique (bois, feuilles, paille, etc.) ou de déchets.

Ainsi la première génération de biocarburants repose sur l'utilisation des organes de réserve des cultures :

- ✓ les graines des céréales (blé, maïs) ou des oléagineux (colza, tournesol, jatropha),
- ✓ les racines de la betterave ou la canne à sucre,
- ✓ les fruits du palmier à huile. Ces organes de réserves des plantes stockent le sucre (betterave et canne), l'amidon (blé, maïs), ou l'huile (colza, tournesol, palme, jatropha).

Ces organes de réserves étant également utilisés pour l'alimentation humaine, la production de biocarburants se fait en concurrence avec la production alimentaire.

Les biocarburants de seconde génération n'utilisent plus les organes de réserve des plantes mais des plantes entières ou des déchets de végétaux. Ce qui est valorisé est la lignine et la cellulose des plantes qui sont contenues dans toutes les cellules végétales. Il est alors possible de valoriser la paille, les tiges, les feuilles, les déchets verts (taille des arbres, etc) ou même des plantes, à croissance rapide dédiées à la production de biofuels. Pour cette raison, certains considèrent que la production de biocarburants de deuxième génération nuit moins aux productions à visée alimentaire. Une autre définition repose sur les moyens utilisés pour produire le carburant avec d'une part les biocarburants produits à partir de processus techniques simples et d'autre part ceux produits à partir de techniques avancées (Figure 1-1).

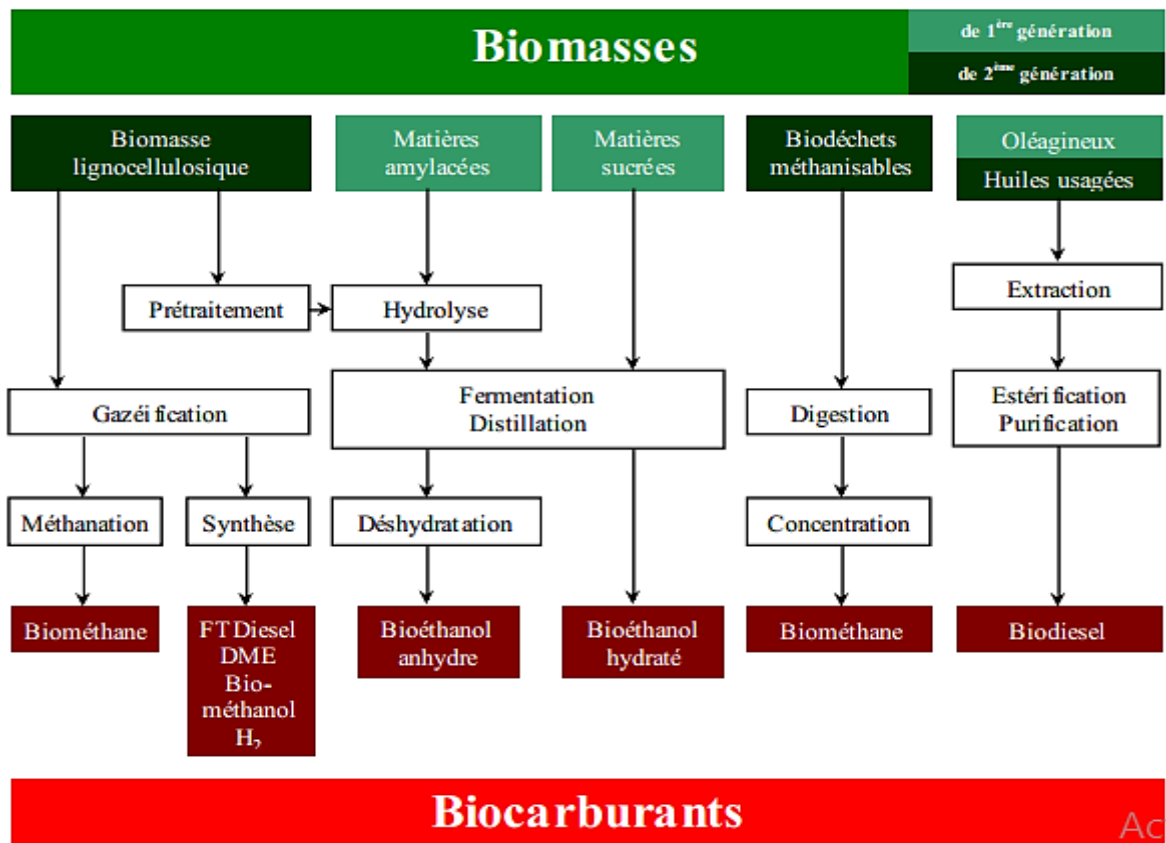


Figure 1-1 : Diagramme de synthèse des biocarburants de 1^{ère} et 2^{ème} génération [5].

1.3.1. Les filières de première génération

1.3.1.1. Les huiles pour les véhicules diesel

On cherche à adapter l'agrocarburant (par transformation chimique pour obtenir du biodiesel par exemple) aux moteurs actuels, conçus pour fonctionner avec des dérivés du pétrole. C'est la stratégie actuellement dominante mais elle n'a pas le meilleur bilan énergétique ni environnemental. Les huiles végétales s'obtiennent classiquement par simple pressage de graines oléagineuses telles que le colza, le tournesol, le soja, etc. Des graisses animales ainsi que des huiles alimentaires usagées peuvent également être utilisées à cet effet.

Deux grandes voies d'utilisation sont ouvertes :

- ✓ L'huile végétale brute (HVB) qui peut être utilisée directement, dans les moteurs diesels, pure ou en mélange. Cependant, notamment à cause de sa viscosité relativement élevée et d'un indice de cétane (aptitude à l'auto-inflammation) trop faible, l'utilisation d'une fraction d'huile importante nécessite l'adaptation des moteurs.

Le biodiesel est obtenu par la transformation des triglycérides qui constituent les huiles végétales ; la transestérification de ces huiles, avec du méthanol ou de l'éthanol, en présence d'un catalyseur, généralement de l'hydroxyde de potassium (KOH) ou de sodium (NaOH), produit des Esters d'Huile Végétale, respectivement méthyliques (EMHV) et éthyliques

(EEHV). La réaction de transestérification est réalisée à température modérée (20-80°C) et à pression atmosphérique [6].

Le B30 est un mélange composé de 30% d'EMVH et de 70% de gazole. Son utilisation nécessite une modification mineure sur les moteurs diesel. Il est utilisé seulement pour les transports en commun et véhicules d'entreprises.

1.3.1.2. Le bioéthanol pour les véhicules à essence

De nombreuses espèces végétales sont cultivées pour leur sucre ; c'est le cas par exemple de la canne à sucre, de la betterave sucrière, du maïs, du blé ou encore de l'ulve (laitue de mer).

- ✓ Le bioéthanol est obtenu par fermentation de sucres (sucres simples, amidon hydrolysé) par des levures du genre *Saccharomyces*. L'éthanol peut remplacer partiellement ou totalement l'essence. Il existe plusieurs types de carburants contenant de l'éthanol la plupart sont des mélanges d'essence et d'éthanol à différentes proportions. On les désigne par la lettre E suivie du pourcentage d'éthanol dans le mélange : par exemple du E85 représente un carburant contenant 85% d'éthanol et 15% d'essence. On trouve ainsi du E5, E7, E10, E15, E20, E85, E95, E100 en fonction du pays dans lequel on se trouve et de l'utilisation que l'on veut en faire. En France, la commercialisation de l'E85 aux particuliers, légalement nommé Superéthanol, est officielle depuis le 1er janvier 2007.
- ✓ L'éthyl-tertio-butyl-éther (ETBE) est un dérivé de l'éthanol. Il est obtenu par réaction entre l'éthanol et l'isobutène (obtenu lors du raffinage du pétrole) et est utilisé comme additif sans plomb à hauteur de 15 % à l'essence. L'ETBE aurait l'avantage d'être mieux adapté aux moteurs. En effet, l'incorporation directe de l'éthanol à l'essence pose certaines difficultés techniques : le mélange essence/éthanol a une pression de vapeur plus élevée et tolère mal la présence de traces d'eau. Néanmoins, l'ETBE est moins vertueux pour l'environnement, d'où le choix de la France (et de nombreux autres pays) pour l'E85.
- ✓ Le biobutanol (ou alcool butylique) est obtenu grâce à la bactérie *Clostridium acetobutylicum* [7] qui possède un équipement enzymatique lui permettant de transformer les sucres en butanol-1 (fermentation acétonobutylique). Du dihydrogène, et d'autres molécules sont également produites : acide acétique, acide propionique, acétone, isopropanol et éthanol. Les entreprises BP et DuPont commercialisent actuellement le biobutanol ; il présente de nombreux avantages par rapport à l'éthanol (moins volatile et moins agressif vis-à-vis de certains plastiques) et est de plus en plus souvent évoqué comme biocarburant de substitution aux produits pétroliers. Il n'est pour l'instant pas distribué en Europe.

Remarque : le méthanol est aussi utilisable, en remplacement partiel (sous certaines conditions) de l'essence, comme additif dans le gasoil, ou, à terme, pour certains types de piles à combustible. Il est cependant très toxique pour l'homme.

1.3.2. Les filières de deuxième génération

Les biocarburants de 2^{ème} génération sont obtenus à partir de biomasse sans concurrence d'usage avec l'utilisation alimentaire : paille de céréales, miscanthus, bois et résidus forestiers et cultures dédiées. Il y a deux filières de production possibles : la filière biochimique de production d'éthanol cellulosique et la filière thermochimique de production de carburant diesel de synthèse BtL (Biomass to Liquid).

Les principales sources de biomasse lignocellulosique

- Les pailles, parties résiduelles des céréales, représentent environ 50% du poids total de la plante. Historiquement elles ont été principalement utilisées pour l'alimentation animale mais les récents usages incluent les biocarburants du fait de la conversion possible de la lignocellulose en bioéthanol.
- Les arbres à croissance rapide et les herbes comme l'eucalyptus, le chanvre, le miscanthus, la canne de provence. Des travaux de recherche sont actuellement menés en France par l'INRA sur des espèces de peupliers [6].

Ethanol cellulosique

Produit par la voie biochimique. Les procédés de production d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique [8] intègrent plusieurs considérations de base :

- ✓ la lignine ne peut être fermentée en éthanol,
- ✓ la matrice lignocellulosique doit être prétraitée pour rendre cellulose et hémicelluloses hydrolysables,
- ✓ les fractions cellulosiques et hémicellulosiques sont des sources potentielles de sucres fermentescibles.

Par conséquent, le schéma générique du procédé comprend les principales opérations unitaires suivantes : le prétraitement de la matière première, l'hydrolyse, la fermentation éthanolique et la séparation de l'éthanol du moût de fermentation. (Voir figure 1-2) [3].



Figure 1-2 : Schéma du procédé biochimique pour la production d'éthanol à partir de la biomasse lignocellulosique

1.3.2.1. Gazole de synthèse ou BTL (Biomass To Liquid)

Le terme BtL est appliqué aux carburants synthétiques produits à partir de biomasse par voie thermochimique. L'objectif est de produire des carburants similaires à ceux actuels issus de l'énergie fossile et qui pourront donc être utilisés dans les systèmes existants de distribution de carburant et avec des moteurs standard. Les biocarburants de synthèse tels que le diesel Fischer-Tropsch (FT-diesel), le diméthyl-éther (DME) l'hydrogène (H₂) et, dans une moindre mesure,

le biométhanol, figurent parmi les filières de biocarburants liquides les plus prometteuses à moyen-long terme. Ces filières dites "de synthèse" n'ont toutefois pas encore dépassé le stade du pilote, voire de la recherche et du développement (R&D), et il faudra certainement plusieurs années avant qu'elles ne s'imposent sur le marché des biocarburants. Toutefois, plusieurs projets de grande envergure sont actuellement en cours, visant le développement commercial des premières usines de production. Parmi les projets les plus ambitieux, notons le projet RENEW (dont Volkswagen, BP et Total sont partenaires). [9]

1.4. La filière biogaz [9]

Le biogaz est le gaz produit par la fermentation de matières organiques animales ou végétales en l'absence d'oxygène. Cette fermentation appelée aussi méthanisation se produit naturellement (dans les marais) ou spontanément dans les décharges contenant des déchets organiques, on peut aussi la provoquer artificiellement dans des digesteurs (pour traiter des boues d'épuration, des déchets organiques industriels ou agricoles, etc.). Le biogaz est un mélange composé essentiellement de méthane (typiquement 50 à 70%) et de dioxyde de carbone, avec des quantités variables d'eau, et de sulfure d'hydrogène.

Tableau 1-1 : teneur en gaz pour différentes matières premières.

Composants	Ordures ménagères	Boues de STEP	Déchets agricoles	Déchets de l'industrie agro-alimentaire
CH ₄ % Vol	50-60	60-75	60-75	68
CO ₂ % Vol	38-34	33-19	33-19	26
N ₂ % Vol	5-0	1-0	1-0	-
O ₂ % Vol	1-0	<0,5	<0,5	-
H ₂ O % Vol	6 (à 40 °C)	6 (à 40 °C)	6 (à 40 °C)	6 (à 40 °C)
Total % Vol	100	100	100	100
H ₂ S mg/m ³	100-900	1000-4000	1000-4000	400

1.5. Les filières de troisième génération

Les biocarburants à partir de microalgues appelé "Algocarburant" sont souvent présentés comme le biocarburant de troisième génération [10]. C'est probablement à partir des cultures de microalgues, en théorie 30 à 100 fois plus efficaces que les oléagineux terrestres, que des agrocarburants pourront être produits avec les meilleurs rendements, rendant ainsi envisageable une production de masse, sans déforestation massive ni concurrence avec les cultures alimentaires.

Les micro-algues utilisent la photosynthèse pour fabriquer leur matière carbonée réduite, au niveau des chloroplastes. Elles fixent le CO₂ en carbohydrates grâce au pouvoir réducteur accumulé et à une enzyme ; la Ribulose 1,5 biphosphate carboxylase. Le pool de glycérate 3 P ainsi constitué peut être utilisé dans la cellule algale pour biosynthétiser des sucres (saccharose, cellulose, ...) ou des lipides (voie de synthèse des triglycérides). Les recherches menées partent du constant qu'en cas de carence en macro-nutriments (par exemple en silicium pour les Diatomées, ou bien en azote), la croissance est ralentie et la voie de biosynthèse des triglycérides est favorisée. Les algues croissent alors peu et accumulent en proportion beaucoup de lipides. Cependant, d'importants défis subsistent :

- A 10 euros le litre (soit 2060 dollars le baril), taxes non comprises, selon l'équipe Shamash [11] et selon Seed Science Ltd [12], l'huile de microalgue est très loin d'être compétitive sur le marché.
- De plus, la combustion du carburant micro-algal dans un moteur thermique, comme avec n'importe quel carburant, s'accompagne de pertes très importantes (80% de pertes en cycle d'usage ordinaire) [9].

1.6. Généralités sur les Biodiesels

1.6.1. Définition du biodiesel

Le biodiesel est le nom qui a été donné aux huiles végétales transestérifiées. C'est une réaction entre l'huile et l'alcool, formant ainsi les esters méthyliques ou éthyliques d'huiles végétales et du glycérol, désigné sous le nom de glycérine, qui est un produit de grande valeur, sa valorisation est déterminante pour l'équilibre économique de la filière [13].

1.6.2. L'utilité des biodiesel

Le biodiesel présente certains avantages en tant que carburant, issu de produits d'agriculture, qui ont des propriétés proches de celle du gasoil, sont faciles à transporter, disponibles, renouvelables, biodégradables et qui présentent une efficacité à la combustion plus élevée. La faible teneur en soufre et en aromatiques dans le biodiesel a un effet positif sur les gaz à effet de serre. De plus le biodiesel possède des caractéristiques intéressantes à savoir un indice de cétane supérieur et un point d'éclair élevé [14]. Le biodiesel est un solvant léger, il nettoie et maintient les réservoirs, les conduits et le système d'injection propres. Son onctuosité est de loin supérieure à celle du diesel. L'usure du moteur est par conséquent réduite et sa durée de vie prolongée. Les mélanges de biodiesel avec le diesel sont stables sur le plan thermique, ils ne changent pas de façon significative même en étant exposés à des températures supérieures à 70 °C. Parce qu'il est davantage chargé en oxygène (11 %), le biodiesel assure une meilleure combustion du carburant auquel il est mélangé et diminue les émissions d'hydrocarbures (HC), de monoxyde de carbone (CO) et de particules mais augmente les émissions d'oxydes d'azote (NO_x). Actuellement, l'utilisation du biodiesel en mélange avec le diesel à raison de 5%, 10%, et 20 % en volume, montre que les performances du moteur sont presque identiques à celles du diesel pur et que le biodiesel offre également une meilleure sécurité de stockage, de manipulation et d'utilisation par rapport au diesel conventionnel.

La qualité de biodiesel (Tableau I-2) dépend de la matière première et du procédé de production utilisés. Par conséquent, un des principaux défis lors de la production de biodiesel consiste à améliorer ses caractéristiques physico-chimiques, à diminuer sa viscosité et son point de trouble et à augmenter son indice de cétane. Par exemple, la viscosité du biodiesel produit à partir de matières premières telles que les huiles de colza, de soja, de tournesol et d'olive entre autres, varie de 2.83 à 5.12 cSt [16], tandis que la viscosité du pétrodiesel est d'environ 3.0 cSt [17]. Le pouvoir calorifique du pétrodiesel, compris entre 42.5 et 45 MJ/kg, est supérieur à celui du biodiesel [18,19] qui varie entre 35 et 42 MJ/kg [20].

Tableau 1-2: Propriétés physico-chimiques de biodiesels produits à partir de diverses matières premières.

Source	Masse Volumique (g/L)	Viscosité (cSt à 40°C)	Pouvoir Calorifique (MJ/kg)	Point d'éclair (°C)	Point de trouble (°C)	Point d'écoulement (°C)	Références
Huile de palme	880	5,7	34	164	13	/	[21]
Huile de Soja	885	4,1	40	69	-2	-3	[22]
Huile de colza	882	4,5	37	170	-4	-12	[23]
Huile de tournesol	860	4,6	34	183	1	/	[21]
Huile de microalgues <i>Chlorella protothecoides</i>	864	5,2	41	115	-12	-11	[23]

1.6.2 Les matières premières pour la production de biodiesel

1.6.2.1. Les matières végétales

Aujourd'hui, une capacité de près de 30 millions de tonnes de production de biodiesel existe dans le monde. D'autre part, la production annuelle totale d'huiles végétales est d'environ 110 millions de tonnes par an, principalement utilisée à des fins alimentaires. Comme la production d'huiles végétales ne peut pas être augmentée, face à la demande de biodiesel, la concurrence avec le marché alimentaire sera inévitable. De plus, la production non durable de plantes oléagineuses comme le palmier à huile a conduit à de longues discussions menant à la recherche de graines oléagineuses non comestibles [24].

Les pays producteurs de biodiesel au niveau mondial utilisent diverses matières premières en fonction de leur prix et de leur disponibilité. Les principales matières premières utilisées pour la production de biodiesel sont les huiles végétales usagées et les graisses animales [24].

Les huiles végétales sont constituées principalement d'environ 95% de glycérides (triglycérides (TG) majoritaires, mono (MG) et diglycérides (DG)) et 5% de composés mineurs (composés non saponifiables) [25] tels que :

- ✓ des acides gras libres (AGL),
- ✓ des alcools gras : les cires,
- ✓ des composés terpéniques : alcools triterpéniques penta et tétracycliques, des 4 méthylstérois et des stérois, des carotènes, des tétraterpènes (xanthophylles).
- ✓ des vitamines A, D et E (tocophérols et tocotriénols).
- ✓ des hydrocarbures divers : hydrocarbures aliphatiques saturés et insaturés, des squalènes...

Bien évidemment, la composition chimique d'une même huile varie en fonction de l'origine (pays, climat...).

Les glycérides sont des esters formés par la réaction d'acides gras sur les trois fonctions alcools du glycérol (figureI-2).

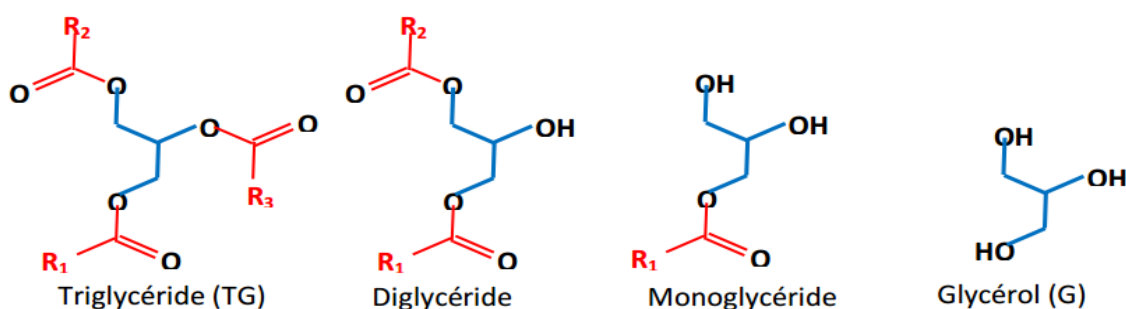


Figure 1-3: Formules chimiques de TG, DG, MG et G. [25]

Pratiquement, toutes les huiles végétales et les graisses animales peuvent être utilisées comme matière première pour la production de biodiesel. La plupart de ces huiles et des graisses ont une composition chimique similaire, elles sont constituées de triglycérides avec différentes quantités d'acides gras individuels. Les principaux acides gras sont ceux ayant une longueur de chaîne de 16 à 18 atomes de carbone, tandis que la chaîne peut être saturée ou insaturée.

Les principales matières premières pour la production de biodiesel d'aujourd'hui sont l'huile de graines de colza (canola), l'huile de soja et l'huile de palme. Les propriétés de combustible des esters méthyliques de ces huiles sont très similaires à l'exception du comportement à basse température de l'huile de palme en raison de la proportion élevée d'acides gras saturés.

Toutefois, en fonction des conditions climatiques d'un pays, un mélange optimal des esters méthyliques de ces charges peuvent être utilisés. Seules l'huile de noix de coco et l'huile de palmiste ont des acides gras ayant 12 ou 14 atomes de carbone comme composants principaux. Par conséquent, les esters méthyliques de ces graisses ont des points d'ébullition plus bas [24].

Le prix du biodiesel dépend de la matière première utilisée et de son rendement en huile ($L_{\text{huile/ha}}$), le coût de la matière première pouvant atteindre 78 % du coût total de production du biodiesel [26]. L'utilisation des matières végétales lors de la production du biodiesel peut entraîner un désapprovisionnement ou une augmentation des prix des produits alimentaires, et créer ainsi un problème de famine dans les pays les moins développés [27]. Chaque huile extraite de la matière végétale possède une composition caractéristique en acides gras influençant les propriétés physico-chimiques du biodiesel telles que la viscosité, la masse volumique, le point éclair et le pouvoir calorifique, déterminant ainsi sa qualité [28].

La teneur en acides gras (AG) et le ratio entre la quantité d'acides gras saturés (AGS) et insaturés (AGI) est caractéristique de chaque huile et influence le procédé de production du biodiesel. En fait, la transestérification des AG avec un degré d'insaturation élevé est plus rapide que celle des AG ayant un degré d'insaturation plus faible [29].

Tableau 1-3: Principales matières végétale et leurs teneurs en acides gras.

Huile végétale	C 16:0 Acide palmitique	C 18:0 Acide stéarique	C 18:1 Acide oléique	C 18:2 Acide linoléique	Ratio AGD/AGI	Références
Palme	45,5	4,1	39	10	51/48	[29]
Soja	12,6	6,9	35	45	20/80	[30]
Tournesol	7,7	4	29	58	12/87	[31]
Colza	6,8	2,3	69	14	9/83	[30]
Microalgues (<i>Chlorella protothecoides</i>)	8	3,2	71	15	11/89	[32,33]

En outre, plus le degré d'insaturation est élevé, plus la température de transestérification est faible : par exemple la température optimale de transestérification de l'huile d'olive (75 % (m/m) C_{18:1}) en présence de méthanol (MeOH) est de 45 °C, tandis que la température optimale de transestérification de l'huile de palme (45 % (m/m) C_{16:0}) est de 65 °C [29]. Les esters alkyliques produits à partir d'AG saturés présentent des points de trouble et d'écoulement plus élevés que ceux des esters alkyliques produits à partir d'AG insaturés, ce qui n'est pas souhaitable pour l'utilisation du biodiesel dans des pays froids. Par exemple, le point de congélation normal du méthyl-stéarate (synthétisé à partir de l'acide stéarique C_{18:0}) est de 39 °C, tandis que celui du méthyl-oléate synthétisé à partir de l'acide oléique (C_{18:1}) est de -20 °C [28]. Bien que les AG polyinsaturés aient une faible température de transestérification et une transformation rapide en esters alkyliques, ils ont un faible indice de cétane (par exemple, le méthyl-stéarate a un indice de cétane de 87, tandis que celui du méthyl-linoléate est de 42). La combinaison « longueur de la chaîne de carbone » (18 carbones) et « degré d'insaturation »

(1 degré) de l'acide oléique ($C_{18:1}$) semble la combinaison la plus appropriée pour la production de biodiesel [28].

Afin de contrer les problèmes à caractère agroalimentaire, les producteurs de biodiesel concentrent leur attention sur l'utilisation d'autres matières premières non comestibles ou les microalgues. Les matières végétales non comestibles comme le ricin, le jatropha, la mangue de mer et la *Pongamia pinnata* [34] sont utilisées présentement dans plusieurs pays. Le ricin ayant une teneur élevée en huile (53 % (m/m)), une croissance rapide et une résistance à la sécheresse, est utilisé au Brésil pour produire du biodiesel. Cependant, le ricin n'est pas une matière première attrayante étant donné son prix (1050 \$US/tonne), le plus élevé parmi toutes les matières végétales [35]. Le jatropha est une autre matière première utilisée en Asie. L'Inde est le principal producteur d'huile de jatropha [36]. De plus, le jatropha a non seulement un rendement élevé en huile (1890 L_{huile}/ha) [36], mais également une teneur élevée en acides oléique ($C_{18:1}$) (41 % (m/m)) et linoléique ($C_{18:2}$) (34 % (m/m)) [37]. Par conséquent, les matières végétales non comestibles sont une alternative intéressante pour remplacer les matières végétales comestibles, mais la problématique de la disponibilité des terrains agricoles demeure. [26]

1.6.2.2. *Les microalgues, matière première alternative*

Les microalgues, sont considérées comme une matière première plus appropriée pour la production de biodiesel. Les microalgues sont des algues microscopiques ayant une teneur élevée en triacylglycérols (57 % (m/m) [38] pouvant être transformés en esters alkyliques (biodiesel). Il existe une grande variété d'espèces de microalgues, mais leur diversité quant à leur composition en AG rend certaines espèces inappropriées pour la production de biodiesel [38]. Certaines microalgues sont utilisées dans les industries pharmaceutiques ou cosmétiques, en raison du type de lipides tels que la β -carotène ou les vitamines du groupe B [39]. De plus, divers composés chimiques tels que des pigments, antioxydants ou polysaccharides peuvent être extraits des microalgues [40]. Par ailleurs, le taux de croissance des microalgues varie largement d'une espèce à l'autre (0.2 à 3700 mg huile/Lculture.j) [41]. Pour la production de biodiesel, les microalgues doivent contenir de grandes quantités d'AG (> 40 % (m/m)), appropriés pour leur transformation en biodiesel. Par exemple, les microalgues riches en AG polyinsaturés ($C_{18:3}$) donnent un biodiesel ayant un faible indice de cétane. Les conditions de culture peuvent modifier la quantité de biomasse et de lipides, mais la proportion d'AG est déterminée par l'espèce de microalgues (Tableau 1-4). Certaines microalgues, ayant des teneurs en huiles similaires, ont une productivité en huile différente, cette dernière dépendant de 2 facteurs : la teneur en huile de l'espèce et la capacité des microalgues à croître [41].

Tableau 1-4 : *Propriétés physico-chimiques du biodiesel issu de la microalgue *Chlorella protothecoides**

Microalgue	Masse Volumique (g/L)	Viscosité (cSt à 40°C)	Pouvoir Calorifique (Mj/kg)	Point d'éclair (°C)	Point de trouble (°C)	Point d'écoulement (°C)	Référence
<i>Chlorella protothecoides</i>	5,2	41	115	-12	-11	864	[23]

1.6.2.3. La production de biodiesel à partir de déchets Lipides : les huiles de fritures usagées

Le besoin de nouvelles ressources énergétiques ne cesse d'augmenter, non seulement en raison de l'industrialisation et de la croissance démographique, mais aussi en raison des fluctuations des prix du pétrole, de la diminution des ressources fossiles et de la situation géopolitique plutôt instable et des régions productrices de pétrole et de gaz naturel dans le monde. En outre, dans certaines régions, l'approvisionnement en énergie nucléaire est sous la pression politique très sévère. De plus, l'utilisation du pétrole, du charbon et du gaz est une source de préoccupation environnementale du fait d'émission croissante de CO₂ et des effets de gaz à effet de serre. Les carburants issus du pétrole sont les principales sources de contaminants atmosphériques comme le SO₂, le CO, les NO_x, les poussières fines et les composants organiques volatils.

Tous les facteurs mentionnés plus haut montrent la nécessité de l'utilisation de ressources alternatives pour l'énergie. La biomasse est certainement l'une des sources d'approvisionnement en énergie à côté de vent, du solaire et de l'hydro-énergie. Le principal avantage de la transformation de la biomasse en énergie est son potentiel de réduction des émissions de CO₂. De cette façon, un bilan CO₂ presque neutre est obtenu et ne conduisant pas à un effet de serre supplémentaire et au réchauffement climatique.

L'utilisation d'huiles végétales traitées comme carburant de transport n'a pas eu beaucoup de succès dans le passé en raison de la viscosité élevée qui est à l'origine des problèmes de moteur tels que l'encrassement des injecteurs, et la formation de dépôts. Des modifications coûteuses dans les moteurs diesel sont nécessaires pour pouvoir utiliser les huiles végétales comme carburant. Cependant, les huiles végétales et / ou graisses animales, pures ou en mélange avec du carburant diesel, est une bonne alternative pour la production combinée de chaleur et d'électricité.

Les biocarburants et le biodiesel ne seront pas en mesure de résoudre la demande croissante d'énergie. Outre les biocarburants dérivés des ressources naturelles, de nouveaux procédés de conversion de la biomasse doivent être mis au point. La valorisation intégrale dans les centrales de cogénération produit déjà de l'électricité et de la vapeur à partir d'huile de palme et de déchets lipidiques.

Les huiles de friture usagées sont parmi les matières premières les plus intéressantes du point de vue économique pour la fabrication du biodiesel [24].

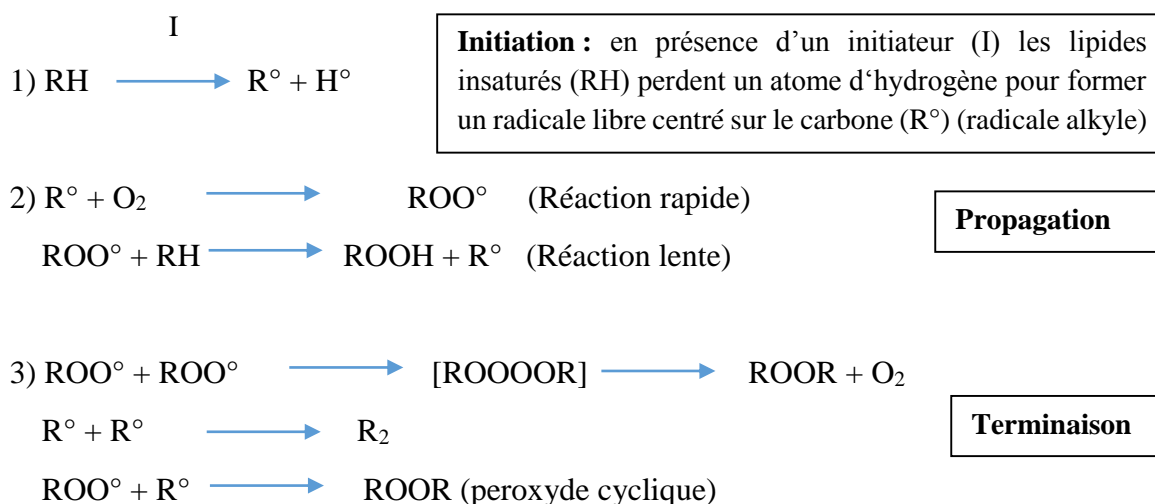
Néanmoins, cette perspective ne résoudra pas le problème de l'énergie, parce que seule une fraction infime de la demande pourra être satisfaite par cette source. Elle réduira quelque peu la dépendance au pétrole tout en réglant un problème environnemental [42].

1.6.2.4. Caractéristiques des huiles de fritures

A des températures élevées (entre 160 °C et 180 °C), en présence d'eau et d'oxygène, les triglycérides subissent un grand nombre de réactions complexes qui peuvent être classées en trois grandes familles : oxydation, polymérisation et hydrolyse [43].

A. Réactions d'oxydation

Au contact de l'oxygène de l'air, ces réactions provoquent l'apparition d'arômes et des changements de couleur, souvent indésirables, dans les huiles de friture ou dans les produits frits. Les composés d'oxydation indésirables dérivent des hydroperoxydes, composés primaires de l'oxydation. Les réactions en chaînes responsables de leur formation sont autocatalysées, car initiées par l'apparition de composés radicalaires, eux-mêmes issus de l'oxydation des triglycérides du bain. Les cations métalliques comme le fer ou le cuivre peuvent aussi initier et accélérer les réactions d'oxydation. Le mécanisme réactionnel se fait en trois étapes [44] :



B. Réactions de polymérisation

Elles sont responsables de réarrangements inter et intra-moléculaires qui sensibilisent l'huile de friture à l'oxydation et conduisent à l'augmentation de la viscosité apparente des huiles. Des composés semblables à des résines peuvent alors mousser à la surface du bain de friture et sur les parois.

C. Réactions d'hydrolyse

Elles sont de loin les plus nombreuses dans les conditions normales de friture. Elles conduisent, au contact de la vapeur d'eau, à la formation d'acides gras libres, de monoglycérides, de diglycérides, voire de glycérol. Ces composés sont alors très sensibles aux réactions d'oxydation et de polymérisation, et les produits qui en dérivent sont responsables de l'altération du goût et de l'odeur de l'huile. La présence de résidus de produits de nettoyage caustique favorise également les réactions d'hydrolyse. Au fur et à mesure de leur dégradation, les corps gras du bain deviennent de plus en plus volatils et le bain d'huile commence à fumer. Le point de fumée est la température à partir de laquelle le bain « fume » régulièrement et signale une dégradation continue et importante des matières grasses du bain. Les corps gras usuels ont des points de fumée initialement compris entre 180 et 230 °C. La dégradation des corps gras conduit à un abaissement significatif du point de fumée (170 °C et en deçà), augmente la viscosité des huiles et accroît la teneur en tensioactifs responsables de la formation de mousse à la surface du bain [45].

D. Valorisation des huiles alimentaires usagées

Les huiles usagées sont collectées dans de nombreux pays par des organismes indépendants afin de protéger l'environnement. Après collecte, les huiles usagées issues de diverses sources sont mélangées entre elles et présentent suivant les approvisionnements, une composition chimique ainsi que des qualités nutritionnelles et sanitaires extrêmement variables. Après collecte, ces matières grasses sont débarrassées de l'eau et des éléments solides. Le produit ainsi obtenu est appelé Matière Première Secondaire (MPS). Cette Matière Première Secondaire sert de combustible, par exemple en cimenterie, voire de biocarburant pour les moteurs diesel (après transestérification).

Ainsi la valorisation des MPS permet une traçabilité complète des huiles alimentaires usagées qui, n'étant plus considérées comme des déchets, sont ensuite transformés en biodiesel ou en autres ressources utiles à grandes valeurs ajoutées. Un litre de Matière Première Secondaire permet de produire un litre de biodiesel [46].

Chapitre 2 :
Les caractéristiques du biodiesel

Le biodiesel doit subir de nombreux tests de caractérisation afin de déterminer ses propriétés physiques et chimiques. Des normes spécifiques doivent être respectées dans chaque pays et suivant chaque type de biocarburant.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les principales caractéristiques du biodiesel. Ces propriétés sont dictées par ses fonctions d'usage, pour assurer un fonctionnement optimal des moteurs Diesel auxquels il est destiné. Le biodiesel peut être utilisé pur ou en mélange avec le pétrodiesel. La différence entre le biodiesel et le pétrodiesel et les avantages de biodiesel seront aussi traitées dans ce chapitre.

2.1. Caractéristiques physiques et chimiques du biodiesel

Tenant compte de son utilisation comme carburant dans un moteur diesel, les caractéristiques du biodiesel les plus intéressantes à étudier sont :

2.1.1. Densité

Il est connu que la densité du biodiesel dépend principalement de sa teneur en esters méthyliques et la quantité résiduelle de méthanol [47]. La densité d'un biodiesel a un effet important sur les performances du moteur. En effet, les pompes d'injection du biodiesel sont des pompes volumétriques et le dosage se fait en calculant la masse du volume injecté en passant par la densité. Un carburant ayant une densité élevée conduit à une masse de carburant injectée plus importante et augmente la consommation. Cette propriété est influencée principalement par le type d'huile végétale utilisée [48], et dans une certaine mesure par les étapes de production appliquées.

2.1.2. Viscosité

La viscosité est la plus importante propriété de biodiesel, elle joue un rôle très important dans la combustion et affecte les performances du moteur et ses émissions polluantes. La viscosité élevée conduit à une mauvaise pulvérisation, ce qui réduit la surface de contact air biodiesel. Cette mauvaise pulvérisation liée à une mauvaise volatilité provoque une combustion incomplète dans le moteur. Cette mauvaise combustion se traduit par des performances dégradées du moteur et des émissions polluantes plus élevées (suies, monoxydes de carbone et hydrocarbures imbrûlés). Plus la viscosité est dans les normes, plus il sera facile de pomper le carburant et de le pulvériser en fines gouttelettes. La conversion des triglycérides en esters méthyliques ou éthyliques à travers le processus de transestérification réduit le poids moléculaire au tiers de celui du triglycéride et réduit la viscosité par un facteur d'environ huit [49]. Le biodiesel a une viscosité proche de celle des carburants diesel.

2.1.3. Le point d'éclair (flache point)

Le point d'éclair est la température la plus basse où la concentration des vapeurs émises est suffisante pour s'enflammer en présence de l'air au contact d'une flamme pilote, il sert à classer les liquides en fonction de leurs risques d'inflammation. En d'autres termes, il est un indice de

la présence des matières volatiles et inflammables dans le biodiesel. Un point d'éclair élevé indique que la matière présente moins de risques à s'enflammer lors du stockage ou de la manipulation.

2.1.4. Point de trouble (Cloud Point)

Le point de trouble est la température à partir de laquelle apparaît un début de cristallisation se traduisant par une altération de la limpidité. Le point de trouble fait partie des propriétés à froid du biocarburant comme le point d'écoulement où la température limite de filtrabilité (TLF). A basse température (en hiver) la formation des cristaux peut conduire au colmatage du filtre à carburant et à une panne d'alimentation du moteur.

2.1.5. Point d'écoulement (Pour Point)

Le point d'écoulement est la température à partir de laquelle le liquide cesse de s'écouler. A partir de cette température, on estime que le pompage du carburant n'est plus possible. Le biodiesel a des points de trouble et d'écoulement supérieurs par rapport à ceux du pétrodiesel.

2.1.6. Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique mesure la quantité de chaleur libérée lors de la combustion d'une masse donnée du biodiesel. Elle s'exprime en kJ/kg. Cette valeur permet de comparer différents produits de natures différentes.

2.1.7. Indice de cétane

L'indice de cétane est l'un des indicateurs les plus couramment cités pour définir la qualité du carburant et exprime son aptitude à l'auto-inflammation sous l'effet de la température de l'air comprimé à l'intérieur du cylindre. L'indice de cétane est donc une mesure de la capacité du biodiesel à s'enflammer et de la qualité de la combustion dans un moteur diesel.

Le zéro de l'échelle de cet indice est donné par la valeur du méthylnaphtalène qui a une forte résistance à l'inflammation, ce dernier a été remplacé par le heptaméthylnonane comme une nouvelle référence et la valeur 100 est donnée par le cétane qui s'enflamme facilement.

L'indice de cétane est généralement fonction de la composition du biodiesel. Il dépend de la distribution des acides gras de l'huile ou de la graisse à partir de laquelle il a été produit. L'indice de cétane croît avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée des acides gras et diminue avec leur degré d'insaturation. La teneur en insaponifiables ne semble pas avoir un impact sur l'indice de cétane du biodiesel [50].

Un faible indice de cétane est responsable :

- de délais d'allumage élevés.
- de l'accroissement des émissions polluantes.
- de l'augmentation du niveau de bruit.

En revanche, un indice trop élevé (>60), réduit le bruit du moteur mais entraîne un mauvais rendement thermodynamique du moteur.

2.1.8. L'indice d'acide

L'acidité ou l'indice d'acide est mesurée par la quantité d'hydroxyde de potassium en mg nécessaire pour neutraliser un gramme de biodiesel. Il indique la teneur du liquide en acides organiques. Les hautes teneurs en acides organiques favorisent la corrosion des pièces du moteur. L'indice d'acide permet aussi de juger leur état de détérioration.

On distingue deux formes d'acidité :

- Acidité totale : c'est la quantité de base, nécessaire pour neutraliser tous les constituants acides présents dans un gramme de matière grasse.
- Acidité forte : c'est la quantité de base, nécessaire pour neutraliser les constituants à acidité forte présentes dans un gramme de matière grasse.

2.1.9. Indice d'iode :

C'est la masse d'iode (en grammes) absorbée par 100 grammes de biodiesel par réaction d'addition. L'indice d'iode permet de mesurer le nombre de liaisons doubles ou triples qui se trouvent dans le biodiesel, c'est-à-dire son degré d'insaturation. La présence de liaisons multiples favorise les réactions d'oxydation et de formation de gommages suite à des phénomènes de polymérisation lors du stockage.

L'indice d'iode dépend de l'origine des matières premières et influence grandement la tendance à l'oxydation du biodiesel. Par conséquent, afin d'éviter l'oxydation, des précautions particulières doivent être prises lors du stockage de biodiesel. Des antioxydants sont ajoutés au biodiesel ayant des indices d'iode élevés.

2.1.10. Teneur en esters

Théoriquement le biodiesel est composé d'esters éthyliques ou méthyliques d'acides gras. Mais en pratique, le biodiesel contient aussi des impuretés qui viennent soit de l'huile qui n'est pas complètement convertie en esters, d'où la génération des mono, di et triglycérides. D'autre part, des quantités résiduelles d'alcool, de glycérine, et des impuretés peuvent se retrouver dans le biodiesel.

2.1.11. Teneur en soufre

La présence du soufre dans le biodiesel provoque la formation des produits dangereux comme les oxydes de soufre qui forment des acides lors de leur contact avec l'eau, ils corrodent les pièces du moteur et favorisent la formation de suies dans les gaz d'échappement.

2.1.12. Teneur en eau

La teneur en eau est considérée comme un indicateur de pureté du carburant. Dans le biodiesel, l'eau peut se retrouver sous deux formes, dissoute ou dispersée sous forme de gouttelettes [51].

Le biodiesel doit être séché avant son injection dans le moteur, l'eau pouvant provoquer la corrosion des pièces du système d'injection de carburant. La présence d'eau favorise aussi la croissance microbienne qui peut encrasser le filtre à carburant [51].

Dans les procédés d'estérification, la présence d'eau a des effets négatifs sur les rendements en esters méthyliques. Ce paramètre est donc étroitement surveillé et dépendra de l'humidité de la graine et des conditions de stockage de l'huile.

2.1.13. Teneur en alcool

La présence d'alcool résiduel dans le biodiesel réduit son point d'auto-inflammation qui risque de tomber en au-dessous des seuils recommandés par les normes.

2.1.14. Filtrabilité CFPP

Le point de colmatage du filtre à froid est la température à partir de laquelle un volume de liquide n'arrive pas à passer à travers un filtre dans des conditions définies par la norme.

2.2. Influence de la matière première sur les propriétés physiques et chimiques du biodiesel

Les biocarburants peuvent provenir d'une grande variété de sources de matière premières, qui elles-mêmes peuvent être transformées de diverses manières pour donner différents produits.

Le choix des huiles ou des graisses destinées la production de biodiesel est un aspect important du processus de prise de décision. Les huiles végétales brutes contiennent des acides gras libres et des phospholipides. La teneur en acides gras libres de l'huile de départ aura une incidence sur le choix du procédé de fabrication du biodiesel, et sur le rendement et la qualité du carburant produit par ce procédé.

L'alcool primaire le plus couramment utilisé dans la production de biodiesel est le méthanol, Un facteur clé de la qualité de l'alcool primaire est sa teneur en eau. L'eau interfère avec les réactions de transestérification et peut se traduire par des rendements médiocres et des niveaux élevés de savon.

D'autres facteurs peuvent affecter les caractéristiques physiques et chimiques du biodiesel. Ainsi, l'indice de cétane, le paramètre le plus important pour la combustion dans les moteurs diesel, croît avec la longueur de la chaîne carbonée des acides gras et avec leur degré d'insaturation. La stabilité à l'oxydation diminue avec la présence des liaisons doubles et triples dans les acides gras, par exemple, le biodiesel de soja présente une faible stabilité à l'oxydation tandis que les biodiesels des huiles de palme et d'olive présentent les meilleures stabilités. D'autre part, l'huile de lin a un point d'écoulement assez bas mais, son indice de cétane n'est pas conforme avec les normes.

Les matières premières ayant les meilleures caractéristiques sont ceux ayant des fortes concentrations en acides gras mono insaturés comme l'acide oléique. Parmi ces matières premières : les huiles d'olive, d'amende, de maïs, de colza et de tournesol [52].

2.3. Propriétés physiques et chimiques du biodiesel

Qu'il soit à l'état pur ou en mélange, le biodiesel doit satisfaire aux normes de qualité établies pour assurer un fonctionnement optimal et sécuritaire des moteurs Diesel auxquels il est destiné.

Il existe des spécifications concernant les propriétés physiques et chimiques du biodiesel, en Amérique du Nord, fixées par la norme ASTM D6751. L'ASTM a également publié des normes pour le mélange fini B6-B20 (ASTM D7467) et la norme pour le mélange fini B0-B5 (ASTM D975). En Europe, le Comité européen de normalisation sur les esters méthyliques a développé en 2002 la norme EN 14214 pour le biodiesel. Cette norme, plus sévère que celle en vigueur en Amérique du Nord, resserre les règles concernant la production et le contrôle de la qualité du biodiesel (en tenant compte notamment de la nature des matières premières) et redéfinit les standards touchant les problématiques liées à l'oxydation.

Tableau 2-1 : Les normes EN14214 et ASTM D6751 relative au biodiesel [53].

Norme	ASTM D6751 (United States)		EN 14214 (Europe)	
	Limites	Méthode d'essai	Limites	Méthode d'essai
Densité à 15°C (kg/m ³)	-	-	860-900	EN ISO 3675, EN ISO 12185
Indice de cétane	47 min	D 613	51 min	EN ISO 5165
Viscosité cinématique à 40°C (mm ² /s)	1.9-6.0	D 445	3.50-5.00	EN ISO 3104
Point d'éclair (°C)	130 min	D 93	120 min	ISO / CD 3679
Point d'écoulement (°C)	0 max	-	0 max	-
Résidu de carbone (sur 10% du résidu de distillation)	0.050 max	D 4530	0.3 max	EN ISO 10370
Stabilité à l'oxydation à 110°C (heures)	3 min	-	6 min	pr EN 14112
Corrosion à la lame de cuivre (3h à 50°C)	Classe 3	D 130	Classe 1	EN ISO 2160
Esters % m/m	-	-	96.50 min	EN 14103
Eau mg/kg	500 max	-	500 max	EN ISO 12937
Cendres sulfatées (% m/m)	-	-	0.02 max	ISO 3987
Soufre (mg/kg)	0.0015 max (% m/m)	D 5453	10 max	-
Indice d'acide (mg KOH/g)	0.80 max	D 664	0.50 max	pr EN 14104
Indice d'iode	-	-	120 max	pr EN 14111

Linoléate de méthyle (% m/m)	-	-	12.00 max	pr EN 14103
Esters méthyliques poly insaturés (% m/m)	-	-	1.00 max	-
Méthanol (% m/m)	0.20 max	-	0.20 max	pr EN 14110
Monoglycérides(% m/m)	-	-	0.8 max	
Diglycérides (% m/m)	-	-	0.2 max	
Triglycérides (% m/m)	-	-	0.2 max	
Glycérol libre (% m/m)	0.02 max	D 6584	0.02 max	
Glycérol total (% m/m)	0.24 max	D 6584	0.25max	pr EN 14105
Métaux alcalins (Na, K) (mg/kg)	-	-	5 max	pr EN 14108, pr EN 14109
Phosphore (mg/kg)	0.001 max (% m/m)	D 4951	10 max	pr EN 14107
Contamination totale	-	-	24 max	EN 12662

2.4.Utilisation de biodiesel dans les moteurs

On peut utiliser le biodiesel pour les moteurs diesel dans plusieurs secteurs, comme carburant alternatif ou comme complément du gazole. Plusieurs études ont porté sur l'utilisation du biodiesel en mélanges avec le gazole ou bien sous forme pure. En général, la plupart des recherches montrent que les performances du moteur diesel avec le biodiesel sont similaires à celles du gazole, mais avec une augmentation de la consommation spécifique en raison de son pouvoir calorifique plus bas.

Meng et al, ont étudié l'effet de l'utilisation du biodiesel de l'huile de friture usagée sur un moteur diesel. Pour cela, ils ont utilisé des mélanges contenant 20% et 50% de biodiesel. Les mélanges non lavé donnaient des performances inférieures à celles du biodiesel lavé qui étaient très proches de celles du gasoil. En termes d'émissions polluantes, les mélanges du biodiesel non lavé ont conduit à des émissions de CO et des imbrûlés non satisfaisantes aux normes. Par contre le mélange du biodiesel lavé a diminué les imbrûlés, le CO et le NOx. Les auteurs ont attribué cette différence de performances à la présence de l'excès d'alcool et des traces de glycérine dans le biodiesel non lavé [54].

2.4.1. Mélanges de biodiesel–pétrodiesel

Le biodiesel peut être mélangé à différentes proportions avec le gazole. Les plus courants sont : B100 (biodiesel pur), B20 (20% de biodiesel, 80% de gazole), B5 (5% de biodiesel, 95% de gazole) et B2 (2% de biodiesel, 98% de gazole).

2.4.1.1. Le mélange B100 et mélanges à haute teneur en biodiesel

Le « B100 » et d'autres mélanges à haute teneur en biodiesel sont moins fréquents que le mélange B20 en raison d'un manque d'incitations réglementaires et les prix. Les mélanges à haute teneur en biodiesel nécessitent des modifications majeures du moteur, L'utilisation de biodiesel pur (B100) accroît les émissions d'oxydes d'azote, mais réduit considérablement les autres émissions toxiques. Le « B100 » a un pouvoir solvant élevé, pouvant nettoyer les dépôts accumulés lors de l'utilisation du gazole [55].

2.4.1.2. Le mélange B20

Le B20 est le mélange de biodiesel le plus utilisé aux Etats-Unis. Il représente en effet, un bon compromis entre les coûts, les émissions, les performances par temps froid, la compatibilité des matériaux et la capacité à agir en tant que solvant. Généralement le B20 est le mélange qui ne nécessite pas de modifications du moteur. Les moteurs fonctionnant au B20 développent une puissance similaire à celle des moteurs fonctionnant au gazole. Les consommations en carburant sont également similaires. Le B20 doit répondre aux normes de qualité prescrites par la norme ASTM D7467.

2.4.1.3. Le mélange B5

La plupart des fabricants de moteurs nord-américains acceptent désormais les mélanges de biodiesel jusqu'à une teneur de 5%. L'utilisation de B5 ne devrait pas causer de problèmes pour le système d'alimentation ou le moteur. Le B5 doit être conforme aux spécifications du gazole, norme ASTM D975 pour être commercialisé.

2.5. Comparaison Gazole-biodiesel

Le biodiesel a des propriétés chimiques qui sont voisines de celles du gazole. Le biodiesel est un carburant 100% renouvelable, et contribue à réduire de manière significative les niveaux de polluants nocifs et les émissions de gaz à effet de serre. Le biodiesel est également plus efficace que le gazole lorsqu'on analyse son cycle de vie total. Selon une étude récente menée par le Département américain de l'énergie, le rendement énergétique du biodiesel est de 280% supérieur à celui du carburant diesel. Le biodiesel peut également apporter une contribution significative à la sécurité énergétique.

Le biodiesel a de meilleures propriétés lubrifiantes que le gazole, ce qui améliore la durée de vie du moteur diesel. Le biodiesel a également un indice de cétane plus élevé, ce qui signifie qu'il a une meilleure aptitude à l'auto-inflammation tout en réduisant le niveau de bruit du moteur. Comme le montre le tableau 2-2 ci-dessous le point d'éclair du biodiesel est significativement plus élevé que le diesel (130 ° C comparé à 60 ° C pour le gazole, ce qui en fait un carburant plus sûr). L'inconvénient majeur du biodiesel comparé au gazole est son coût plus élevé.

Tableau 2-2: La comparaison de certains paramètres clés pour le carburant B100 par rapport au gazole [56].

Propriété	Diesel	Biodiesel (B100)	Unités
La norme	ASTM D975	ASTM D6751	
pouvoir calorifique inférieur	~129,050	~118,170	Btu/gal
Viscosité Cinématique à 40 ° C	1.3 - 4.1	1.9 - 6.0	mm ² /s
Densité à 60 ° C	0.85	0.88	kg/l
Densité	7.079	7.328	lb/gal
L'eau et les sédiments	0.05 max	0.05 max	% volume
Carbone	87	77	% masse.
Hydrogène	13	12	% masse.
Oxygène	0	11	% masse.
Soufre	0.0015 max	0.0 to 0.0024	% masse.
Point d'ébullition	180 - 340	315 - 350	° C
Point d'éclaire	60 - 80	130 - 170	° C
point de trouble	-15 – (5)	-3 – (12)	° C
point d'écoulement	-35 – (-15)	-15 - 10	° C
indice de cétane	40 -55	47 - 65	
Lubrifiant SLBOCLE	2,000 - 5,000	>7,000	grams
Lubrifiant HFRR	300 to 600	<300	microns

2.6. Avantages et inconvénients du Biodiesel

2.6.1. Avantages

Il est vrai que le biodiesel constitue une alternative intéressante sur le plan environnemental. Son premier avantage est qu'il pollue moins et a un bilan carbone à peu près neutre. Il peut être aussi fabriqué à partir des déchets comme les huiles de friture et les graisses animales, ce qui permet de régler un problème environnemental. Un carburant qui n'aggrave pas les émissions de gaz à effet de serre est indispensable aujourd'hui pour la sauvegarde de notre planète, le biodiesel est facile à manipuler et à transporter.

La viscosité plus élevée que celle du gazole lui offre un meilleur pouvoir lubrifiant dans la chambre de combustion réduisant le travail des frottements et l'usure des pièces mécaniques,

le biodiesel a également un indice de cétane plus élevé, lui offre une combustion plus rapide et moins bruyante [57].

En termes de composition chimique, le biodiesel est essentiellement composé d'esters (éthyliques ou méthyliques) La présence d'oxygène combinée avec l'absence de soufre et de composés aromatiques lui offre l'avantage de réduire les émissions d'hydrocarbures imbrûlés et des particules ainsi que d'oxydes de soufre lors de sa combustion dans le moteur [58].

Le biodiesel est non-toxique et se dégrade quatre fois plus rapidement que le gazole, grâce à sa teneur en oxygène qui améliore le processus de biodégradation. Il améliore la performance environnementale du transport routier et il réduit les émissions des gaz à effet de serre.

D'autre part, tous les produits générés par les réactions chimiques lors de la production du biodiesel sont réutilisables, soit pour d'autres réactions chimiques, soit dans d'autres secteurs industriels. Par exemple le glycérol peut être utilisé comme lubrifiant dans les moteurs de véhicules.

2.6.2. Inconvénients

À côté de ces avantages, le biodiesel comporte quelques inconvénients comme son point de fusion, son point trouble et point d'écoulement élevés qui rendent son utilisation en hiver sous forme pure difficile sur les véhicules dans les pays à climats froids.

Une solution probable de ce problème consiste à l'utiliser sous forme de mélanges ou de le préchauffer avant son injection au moteur, cette deuxième solution est possible sur les moteurs stationnaires à cogénération, une troisième solution consiste à séparer la fraction des esters méthyliques à longues chaînes saturées qui ont des points de fusion et des points troubles élevés.

Un autre problème de biodiesel est sa stabilité lors du stockage à longue durée, en fait les liaisons doubles et triples présentes dans les acides gras, sont instables et ont tendance à s'oxyder ou à former des gommages. Ce type de problème est résolu soit par l'addition des antioxydants, soit par l'utilisation directe après la production. La teneur en acides gras libres peut aussi conduire à des problèmes de corrosion dans le circuit d'alimentation et d'injection des moteurs diesel [59] si elle dépasse un certain seuil. Aussi, il faut bien respecter les normes concernant l'indice d'acide afin d'éviter ce type de problèmes. La présence d'oxygène améliore la combustion du carburant mais entraîne des températures plus élevées dans la chambre de combustion, ce qui favorise la formation des NOx [60, 61].

Le principal inconvénient du biodiesel est lié à son prix élevé provenant du prix des huiles végétales constituant de 70 à 95% du prix total. Un autre problème associé est la compétition entre l'alimentation et la production des carburants. D'où la nécessité d'utiliser les déchets comme matière première de production du biodiesel (l'huile de friture usagée).

Chapitre 3 :
Les procédés de fabrication du
biodiesel

La production et l'utilisation de biodiesel à l'échelle mondiale ont connu une forte croissance en raison des préoccupations environnementales accrues. La fabrication du biodiesel est une alternative de production de combustibles propres, biodégradables, non toxiques et renouvelables. Le biodiesel est produit à partir d'huiles végétales, de graisses animales ou de déchets de graisses de cuisson, combinés avec de l'alcool. La transformation de ces produits donne du biodiesel (mélange d'esters) et de la glycérine brute comme produit secondaire. Plusieurs procédés sont utilisés pour produire le biodiesel. Ils diffèrent par le choix du catalyseur, des rapports molaires (alcool/huiles), des conditions opératoires (température et pression).

3.1. Procédés de production du biodiesel

On trouve dans la littérature beaucoup de travaux portant sur la transformation d'huiles végétales en vue de produire des substances dérivées ayant des propriétés et performances assez voisines de celles du gazole [62, 63, 54, 46].

Pour la production du biodiesel à partir des huiles végétales (première génération) le procédé le plus courant reste celui de la transestérification. Il s'agit d'un procédé dans lequel les huiles végétales sont mélangées avec un alcool (éthanol ou méthanol) en présence d'un catalyseur, la transformation des huiles donne alors des esters éthyliques ou méthyliques. Le principal intérêt de ce procédé est d'abaisser la viscosité de l'huile de départ, trop élevée pour pouvoir être injectée convenablement dans le moteur Diesel.

La réaction de transestérification est influencée par différents facteurs, Les principaux sont : le rapport molaire de l'alcool par rapport à l'huile, le temps et la température de la réaction, la quantité et le type de catalyseur. La composition de l'huile de départ influence également la qualité du produit final.

Les procédés de production du biodiesel par transestérification se définissent par rapport à deux éléments clés que sont le mode de catalyse et le fonctionnement du procédé. Deux techniques de catalyse sont utilisées à savoir la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. Deux techniques de fonctionnement du réacteur sont possibles, le fonctionnement en discontinu et le fonctionnement en continu. Nous distinguons ainsi donc les procédés de production du biodiesel par transestérification à savoir :

- Le procédé par catalyse homogène (discontinu ou continu)
- Le procédé par catalyse hétérogène (discontinu ou continu)

3.1.1. Procédés de catalyse homogène [3]

À l'heure actuelle, la catalyse homogène est la technique la plus généralement utilisée dans les procédés de production de biodiesel. La transestérification peut être réalisée par catalyse basique ou acide. Une plus grande réactivité est généralement obtenue en milieu basique.

Le schéma de principe du procédé fonctionnant en discontinu est illustré sur la figure 3-1.

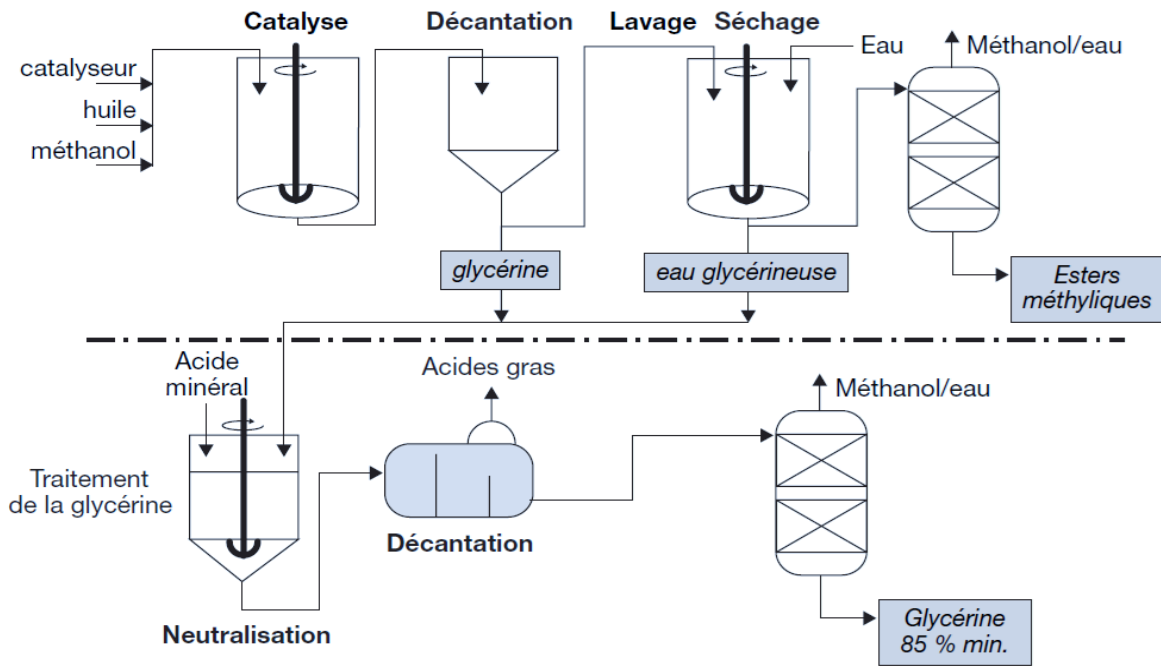


Figure 3-1 : Schéma de principe du procédé discontinu « Esterfip-H » de l'IFP [3].

Les procédés en continu sont actuellement les plus répandus. Leurs principaux avantages résident, d'une part, dans la réduction sensible de la taille des équipements. Le schéma de principe du procédé est illustré sur la figure 3-2..

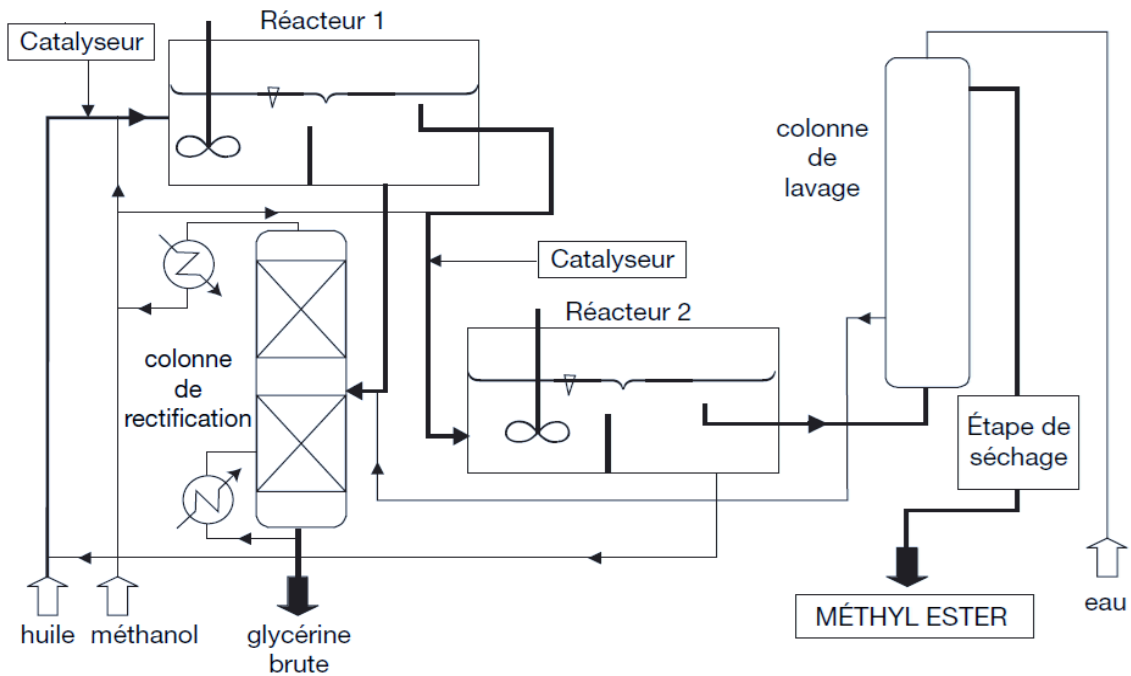


Figure 3-2: Schéma de principe du procédé continu de production d'EMHV (procédé développé par la Société Lurgi GmbH) [3].

3.1.2. Procèdes de catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène présente des avantages significatifs en matière de respect de l'environnement. Elle répond aux critères associés aux nouveaux concepts de «chimie verte». Le schéma de principe du procédé fonctionnant en discontinu est illustré sur la figure 3-3.

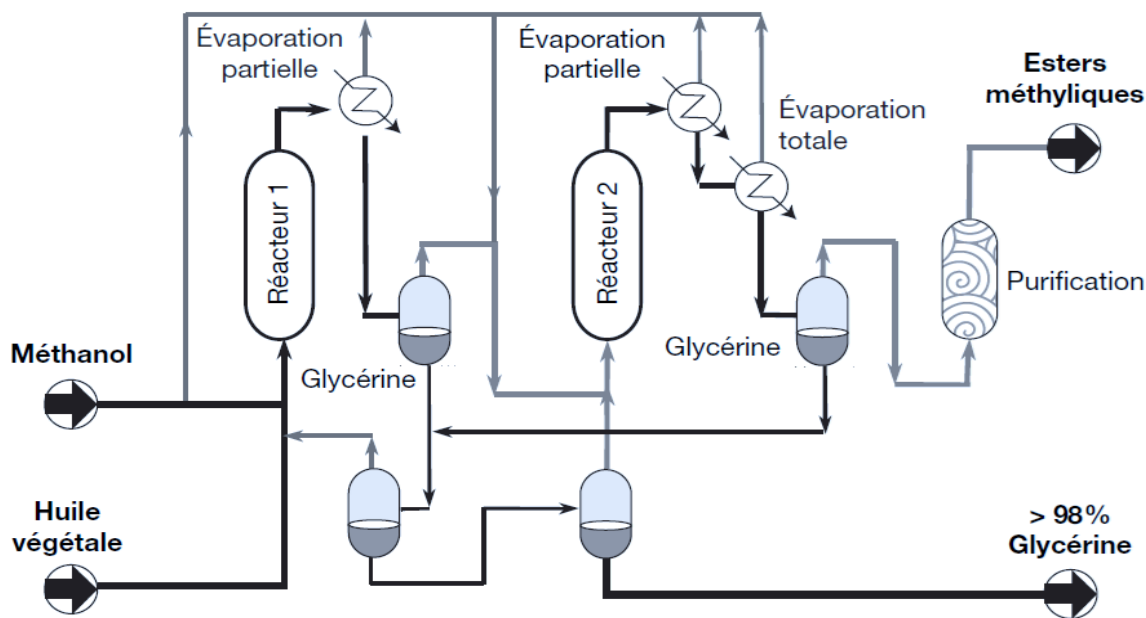


Figure 3-3 : Schéma de principe d'un procédé continu de production d'EMHV par catalyse hétérogène (procédé IFP) [3].

3.1.3. Autre procédés

3.1.3.1. Transestérification en phase supercritique

Récemment, quelques études ont été faites sur la réaction de transestérification sans catalyseur par le méthanol en phase supercritique [65]. Comparé au processus catalytique sous pression, le processus non catalytique avec du méthanol supercritique paraît plus simple pour purifier les produits avec des temps de réaction courts (2 à 4 min). C'est un processus plus respectueux de l'environnement sur ces critères. Cependant, la réaction nécessite une température de 525-675 K et une pression de 45-65 MPa, températures et pressions supérieures au point supercritique de l'alcool considéré [66].

A priori, l'eau qui nuit à la transestérification catalytique, influencerait positivement la formation des esters en milieu supercritique [67]. En effet, en présence d'eau, trois réactions pourront avoir lieu : la transestérification des triglycérides, l'hydrolyse de ces derniers et l'estérification des acides gras libres. D'autre part, l'eau ajoutée permet une séparation plus facile du glycérol du mélange réactionnel, étant donné qu'il est plus soluble dans l'eau que dans

le méthanol. En plus, le milieu supercritique est très tolérant aux acides libres, car ils sont estérifiés. On obtient une conversion de 95.8 % avec les déchets de l'huile de palme ayant une teneur en acides de 20 %. Par contre, avec cette même huile, il n'y a pas de réaction possible en catalyse acide ou basique conventionnelles.

3.2. La transestérification

3.2.1. Historique

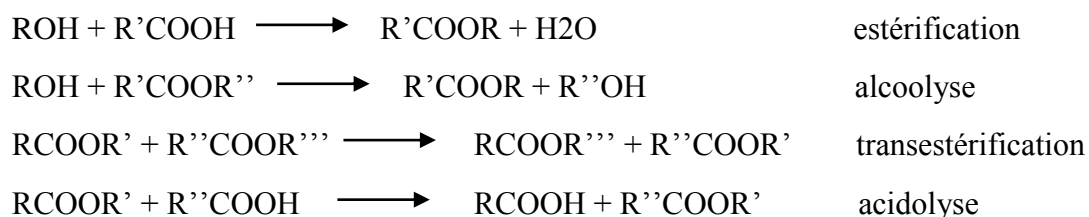
La transestérification des triglycérides n'est pas un processus nouveau. Elle date de 1853 lorsque Patrick et Duffy ont mené cette réaction bien avant que le premier moteur Diesel soit fonctionnel [68].

Cette réaction a fait l'objet de recherches intensives en raison des utilisations diverses de ces produits : synthèse des polyesters ou PET dans l'industrie des polymères [69], synthèse des intermédiaires pour l'industrie pharmaceutique [70], durcissement des résines dans l'industrie des peintures et enfin la production du biodiesel en tant que carburant alternatif.

Le choix des huiles ou graisses à utiliser comme charge pour la production de biodiesel est à la fois une décision de la chimie du procédé et une décision économique. En ce qui concerne la chimie du procédé, la plus grande différence entre le choix des graisses et les huiles est la quantité d'acides gras libres qui sont associés aux triglycérides.

La plupart des huiles végétales ont un faible pourcentage d'acides gras libres associés. Les huiles végétales brutes contiennent des acides gras libres et des phospholipides. Les phospholipides sont enlevés dans l'étape de "dégommage", et les acides gras libres peuvent être retirés durant le raffinage. On peut avoir l'huile sous sa forme brute, dégommée, ou raffinée. La sélection du type et de la qualité de l'huile, a une incidence sur la technologie de production de biodiesel [71].

La formation d'esters constitue l'une des plus importantes classes de réactions dans le traitement des graisses animales et des huiles végétales à valeur ajoutée. Les schémas typiques pour la formation d'esters comprennent :



A l'échelle industrielle, les esters d'alkyle d'acide gras (FAAEs) sont fabriqués soit par estérification directe des acides gras ou par transestérification (également appelé alcoolyse) des triglycérides (TG). L'estérification est réalisée de manière discontinue à 473-573 K sous pression ; l'eau de réaction doit être éliminée en continu afin d'obtenir des rendements élevés. L'estérification peut aussi être réalisée en continu dans une colonne de réaction à contre-courant en utilisant un alcool surchauffé [72]. Cependant, le procédé prédominant pour la production

des esters d'alkyle d'acide gras (FAAEs) est la transestérification de TGs avec l'alcool, à la température de reflux et à la pression atmosphérique en présence d'un catalyseur.

La transestérification des huiles végétales et des graisses animales est une réaction d'équilibre consistant en un certain nombre de réactions réversibles et consécutives dans lesquelles un triglycéride est converti par étapes en diglycéride (DG), monoglycéride (MG) et enfin le glycérol (GL). A chaque étape, une molécule d'esters d'acide gras est formée, comme suit [73]:

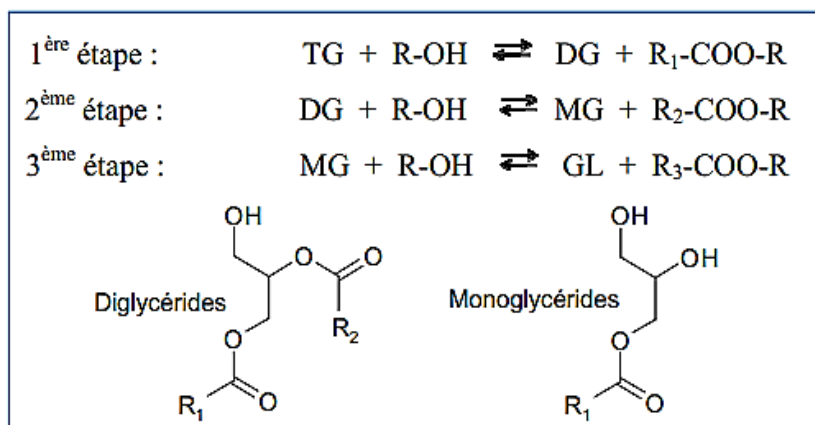


Figure 3-4 : Les trois étapes successives et réversibles de la réaction de transestérification [73].

La réaction globale est donc :

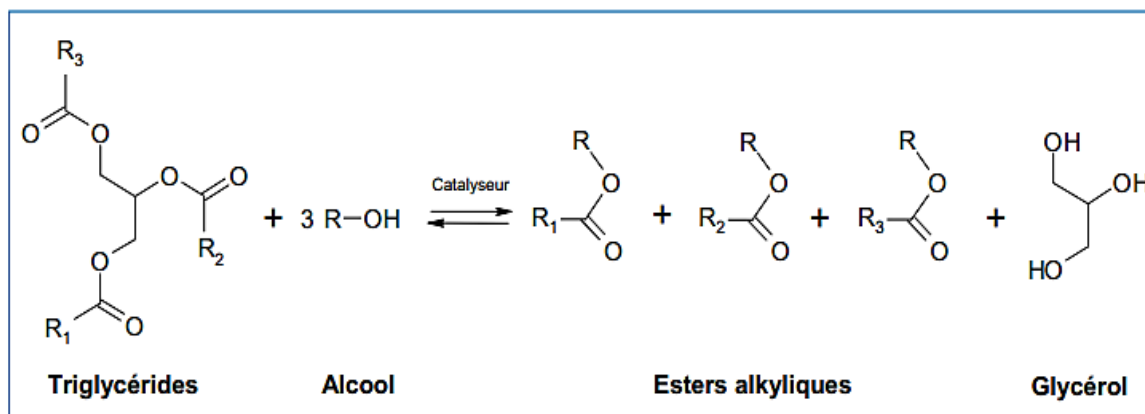
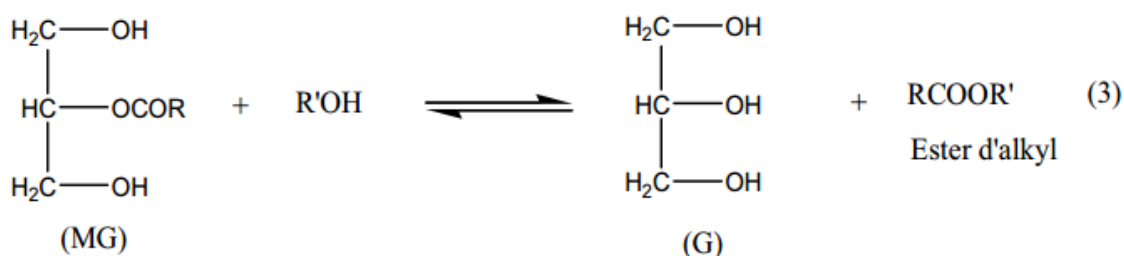
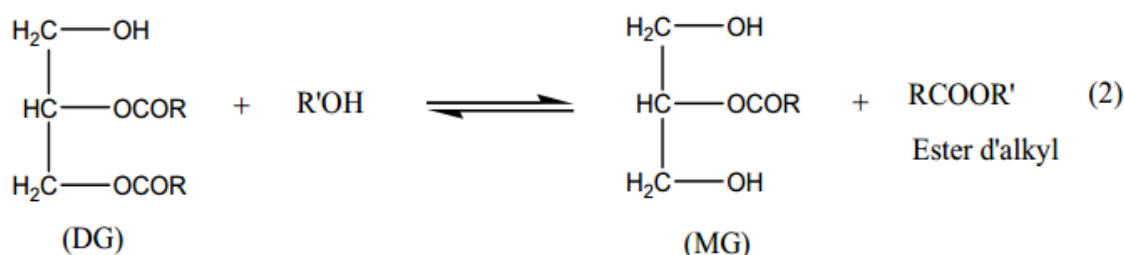
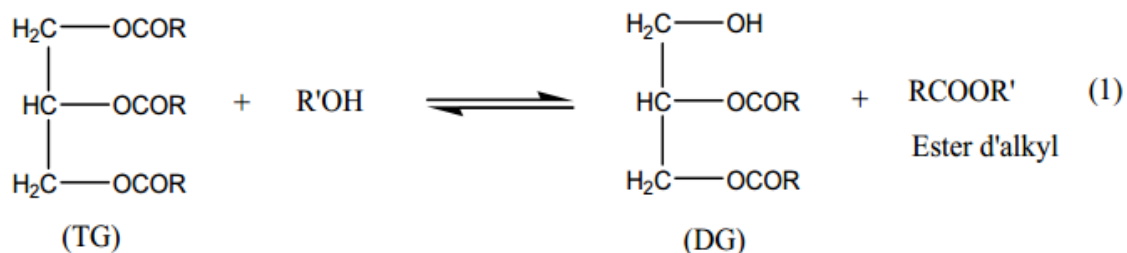


Figure 3-5: Réaction générale de transestérification de triglycérides avec un alcool ($R-OH$) avec R_1 , R_2 et R_3 des groupements alkyles présents dans les acides gras [73].

3.2.2. Mécanisme de la réaction :

La réaction de transestérification se fait en trois étapes successives :



La réaction de transestérification est chimiquement équilibrée. Les étapes (1) et (2) sont rapides car les fonctions esters primaires sont transestérifiées en premier, l'étape (3) est plus lente [73].

D'une manière générale, il existe deux procédés pour la réaction de transestérification, à savoir, avec ou sans catalyseur. Après transestérification (catalytique) des triglycérides, les produits sont un mélange d'esters, d'alcool (catalyseur), tri-, di- et monoglycérides, glycérol (sous-produits) et leurs sels. La transestérification ne modifie pas la composition des acides gras des charges. Par conséquent, le biodiesel reflète la composition de l'huile végétale de départ, en particulier la teneur en acides gras. [74]

La transestérification peut être réalisée selon un procédé discontinu, selon un procédé continu ou semi-continu. Selon les conditions opératoires et le type de procédé choisi, un catalyseur hétérogène peut être mis en suspension dans le mélange réactionnel ou peut être utilisé dans un lit fixe.

Les pistes de recherche pour l'alcoolyse (transestérification) comprennent [74] :

- ✓ l'optimisation de la technologie actuelle
- ✓ l'utilisation de matières premières alternatives, non comestibles ;
- ✓ le développement de nouveaux catalyseurs

- ✓ la conception d'unités de production à petite échelle fiable (intensification des procédés)
- ✓ la valorisation du glycérol
- ✓ l'amélioration de la stabilité à l'oxydation de biodiesel ; et
- ✓ le développement d'améliorants des propriétés à froid du carburant.

La réaction de transestérification se déroule bien en présence de certains catalyseurs homogènes tels que l'hydroxyde de potassium (KOH) et de l'hydroxyde de sodium (NaOH) et de l'acide sulfurique, ou des catalyseurs hétérogènes tels que des oxydes ou des carbonates métalliques. L'hydroxyde de sodium est très bien accepté et largement utilisé en raison de son faible coût et rendement élevé du produit obtenu [75]. Pour parvenir à un rendement élevé de l'ester, l'alcool doit être utilisé en excès [76].

La figure 3-6 illustre la conversion des triglycérides par la réaction de méthanolyse. La concentration de triglycérides en tant que matière de départ diminue, et la quantité des esters méthyliques comme produit désiré, augmente tout au long de la réaction. Les concentrations des glycérides partiels (à savoir les mono- et diglycérides) atteignent un optimum, comme indiqué dans la figure [24].

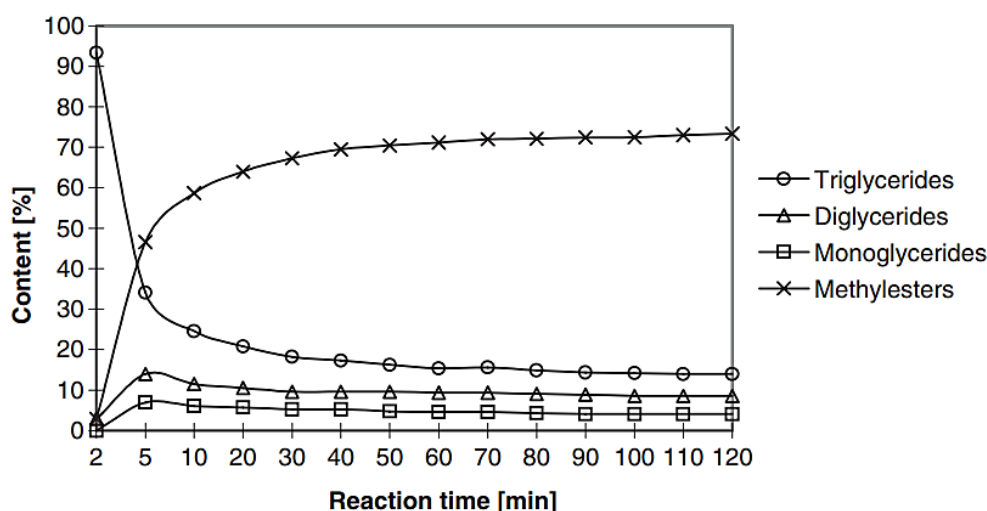
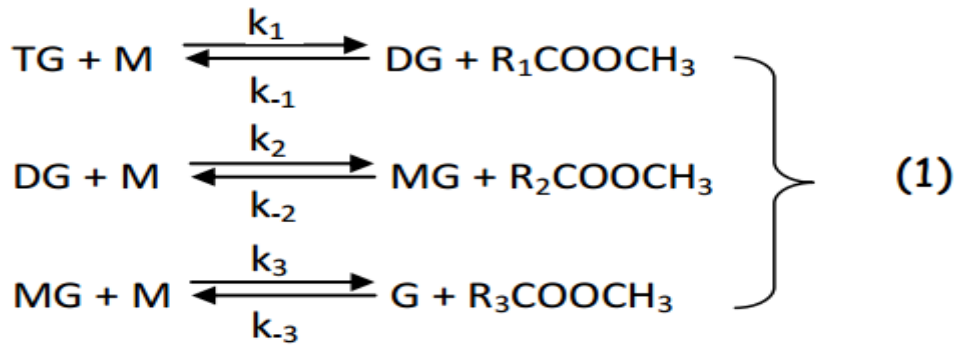


Figure 3-6: la transformation des triglycérides en esters méthyliques par méthanolyse [77].

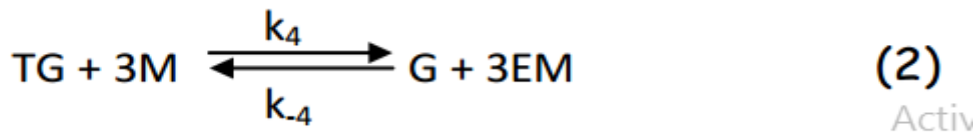
Conditions : huile de tournesol / méthanol = 3 :1 (mol/mol), 0,5 % KOH, $T=25^{\circ}\text{C}$

3.3. Thermodynamique et cinétique de la réaction de transestérification :

La cinétique de la méthanolyse des huiles est la plus étudiée [78, 79]. Si l'on désigne le triglycéride, le méthanol, le glycérol, les diglycérides et les monoglycérides respectivement par **TG**, **M**, **G**, **DG** et **MG**. **DG** et **MG** étant les intermédiaires de la réaction de transestérification ; on obtient les équations chimiques suivantes :



Si l'on désigne les méthylesters (R_1COOCH_3 , R_2COOCH_3 et R_3COOCH_3) par EM, la réaction globale est donc :



Donc le modèle cinétique [78] est composé de six équations différentielles suivantes :

a) Les vitesses de disparition de réactifs (TG et M) sont :

$$\frac{d[\text{TG}]}{dt} = -k_1[\text{TG}].[M] + k_{-1}[\text{DG}].[EM] - k_4[\text{TG}].[M]^3 + k_{-4}[\text{G}].[EM]^3$$

$$\frac{d[\text{M}]}{dt} = -\frac{d[\text{EM}]}{dt}$$

b) Les vitesses d'apparition des produits (G et EM) sont :

$$\frac{d[\text{G}]}{dt} = k_3[\text{MG}].[M] - k_{-3}[\text{G}].[EM] + k_4[\text{TG}].[M]^3 - k_{-4}[\text{G}].[EM]^3$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{EM}]}{dt} = & k_1[\text{TG}].[M] - k_{-1}[\text{DG}].[EM] + k_2[\text{DG}].[M] - k_{-2}[\text{MG}].[EM] \\
 & + k_3[\text{MG}].[M] - k_{-3}[\text{G}].[EM] + k_4[\text{TG}].[M]^3 - k_{-4}[\text{G}].[EM]^3
 \end{aligned}$$

c) Les vitesses d'apparition et de disparition des intermédiaires :

$$\frac{d[\text{DG}]}{dt} = k_1[\text{TG}].[M] - k_{-1}[\text{DG}].[EM] - k_2[\text{DG}].[M] + k_{-2}[\text{MG}].[EM]$$

$$\frac{d[\text{MG}]}{dt} = k_2[\text{DG}].[M] - k_{-2}[\text{MG}].[EM] - k_3[\text{MG}].[M] + k_{-3}[\text{G}].[EM]$$

La formation des esters méthyliques est favorisée à températures élevées. Des constantes de vitesses ont été déterminées à différentes températures. Beaucoup de travaux publiés montrent qu'une huile distillée et un rapport huile/alcool élevé augmentent d'une manière très significative les vitesses de transestérification. La cinétique serait du premier ordre pour les triglycérides [23]. En effet, l'équation de la vitesse de disparition de TG peut être écrite sous la forme :

$$\frac{1}{[M]} \frac{d[TG]}{dt} = -k_1[TG] + k_{-1} \frac{[DG].[EM]}{[M]} - k_4[TG][M]^2 + k_{-4} \frac{[G].[EM]^3}{[M]}$$

Si l'alcool est en excès par rapport à l'huile, les deux derniers termes du second membre deviennent négligeables devant le premier et par suite on a :

$$\frac{1}{[M]} \frac{d[TG]}{dt} \approx -k_1[TG] \quad (4)$$

Soit une vitesse apparente égale à $-k_1 [TG]$, et donc un pseudo ordre de 1.

D'autres travaux ont porté sur l'étude cinétique de différentes réactions de transestérification d'huiles végétales avec le méthanol : dans les cas de l'huile de palme [80] ou encore de l'huile d'olive [81], les cinétiques sont du second ordre. Pour la réaction de méthanolyse de l'huile d'olive, Dorado et coll. mettent en évidence l'influence de l'alcool et du catalyseur utilisés sur la cinétique de réaction. En effet, l'utilisation d'éthanol et de NaOH engendre des cinétiques plus lentes que celles obtenues en présence de méthanol et de KOH [81]. Enfin, la transestérification de l'huile de tournesol avec de l'éthanol en milieu basique (NaOH comme catalyseur) a été étudiée [82]. La cinétique est du pseudo-second ordre et l'énergie d'activation de la réaction est comprise entre $3,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $43,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ suivant les conditions opératoires.

3.4.Effet des conditions opératoires sur le rendement de conversion

Les principaux facteurs qui ont une influence sur la réaction de transestérification sont : le rapport molaire Alcool/Huile et la nature de l'alcool, la température (et la pression) et la durée de la réaction, la composition de l'huile, le type du catalyseur, et enfin l'agitation du milieu réactionnel.

3.4.1. Influence du rapport molaire alcool/huile et de la nature de l'alcool

L'un des facteurs les plus importants qui influent sur le rendement en ester est le rapport molaire alcool/huile. Bien que le rapport molaire stœchiométrique méthanol/ triglycéride pour la transestérification est de 3: 1, des rapports molaires plus élevés sont utilisés pour augmenter la solubilité et pour augmenter le contact entre les molécules de triglycérides et d'alcool [83], et aussi pour déplacer la réaction d'estérification vers la formation de l'ester (en vertu du principe de Le Chatelier). En outre, la recherche de l'effet du rapport molaire lors de la

transestérification d'huile de tournesol avec du méthanol a montré que 98 pour cent d'ester sont obtenus pour un rapport molaire de 6:1 [84]. En outre, il a été rapporté que le rapport molaire n'a pas d'effet sur l'indice d'acide, l'indice de peroxyde, l'indice de saponification et l'indice d'iode des esters méthyliques produits [85].

Une autre variable importante affectant le rendement en esters méthyliques est le type d'alcool. D'une manière générale, les alcools tels que le méthanol, l'éthanol, le propanol et le butanol sont largement les plus utilisés dans la réaction de transestérification pour obtenir des rendements élevés en esters méthyliques [75, 86]. Çanakçi et Van Gerpen [87], ont constaté que l'augmentation des rapports molaires alcool/huile engendre l'augmentation de la vitesse de la réaction, et le rendement en biodiesel a atteint 98,4 pour cent pour un rapport molaire de 30:1; mais l'effet a fortement diminué au-delà des rapports 6:1 où la conversion est de 90 pour cent. L'effet de l'augmentation du poids moléculaire et des points d'ébullition des alcools utilisés a été étudié par Nye et al [88]. Ils ont comparé les chaînes linéaires des alcools, y compris le méthanol, l'éthanol, le propanol et le butanol dans la réaction de transestérification des huiles de fritures usagées catalysée par un acide (acide sulfurique à 0,1 pour cent) et catalysée par une base. Les alcools à chaîne plus longue ont montré des vitesses de réaction plus élevées pour des réactions catalysées par un acide ; cependant, pour des réactions catalysées par une base, un effet inverse a été observé. Par conséquent, la solubilité de l'alcool a joué un rôle plus important pour les réactions catalysées par un acide étant donné que les alcools à chaîne plus longue sont nettement plus solubles dans l'huile de départ que le méthanol [89].

3.4.2. L'effet de la température et de la durée de réaction

La transestérification peut se faire à diverses températures en fonction du type d'huile utilisée [90]. Quelques travaux ont même rapporté des réactions de transestérification à température ambiante [91, 92, 93].

L'effet de la température sur la transestérification enzymatique d'huiles végétales a été examiné dans une plage de température comprise entre 40 et 70 °C en présence de la lipase *P. fluorescens* lipase [94]. Le taux de conversion le plus élevée a été observé à 60 °C, tandis que l'activité de l'enzyme diminue fortement à partir de 70 °C.

Le taux de conversion augmente avec le temps de réaction. La transestérification de l'huile de son de riz avec du méthanol a été étudiée à des rapports molaires de 4:1, 5:1 et 6:1 [95]. A des rapports molaires de 4:1 et 5:1, il y a une augmentation significative du rendement lorsque le temps de réaction a été augmenté de 4 à 6 heures. Parmi les trois rapports molaires étudiés, le rapport 6:1 a donné les meilleurs résultats.

3.4.3. Effet des acides gras libres et de l'humidité

Les teneurs en acides gras libres et en humidité sont des paramètres clés pour déterminer la viabilité du procédé de transestérification des huiles végétales [96]. Dans la transestérification, les acides gras libres et l'eau produisent toujours des effets négatifs, car la présence d'acides gras libres et de l'eau provoquent la formation de savon, consomment le

catalyseur, et réduisent l'efficacité du catalyseur, qui entraînera une faible conversion [97]. Ces acides gras libres réagissent avec le catalyseur alcalin pour produire des savons qui inhibent la séparation du biodiesel, la glycérine et l'eau de lavage [98]. Pour envisager une transestérification avec catalyseur basique, la teneur en acide gras ne doit pas dépasser 3 pour cent [96].

La présence d'eau a un effet négatif encore plus grand sur la réaction de transestérification. Dans la transestérification du suif de bœuf catalysée par l'hydroxyde de sodium (NaOH) la teneur en eau et d'acides gras libres doivent être maintenus à des niveaux très bas [67, 99, 100].

3.4.4. Effet du catalyseur

Les catalyseurs utilisés pour la transestérification de triglycérides sont : catalyseurs alcalins, catalyseurs acides, et catalyseurs enzymatiques. La transestérification catalysée par une base est beaucoup plus rapide que la transestérification catalysée par un acide ; elle est le plus souvent utilisée à l'échelle industrielle [90]. Souvent, la transestérification catalysée par une base donne de meilleurs rendements lorsque le catalyseur est utilisé en faible concentration, aux alentours de 0,5 pour cent en poids / poids d'huile [102]. D'autre part, les données montrent que, pendant la production de l'ester éthylique libre et lié (FAEE) à partir de l'huile de ricin, l'acide chlorhydrique est beaucoup plus efficace que l'hydroxyde de sodium, à des températures de réaction plus élevées [103].

3.4.4.1. Les Catalyseurs alcalins :

Les composés alcalins (ou basiques) sont, de loin, les catalyseurs les plus utilisés pour la production de biodiesel. Le principal avantage de ces catalyseurs par rapport aux catalyseurs acides, est le taux de conversion élevé qu'ils permettent d'atteindre dans des conditions ambiantes et les courtes durées de la réaction [103]. Ainsi, dans les conditions de température et de concentrations de catalyseur identiques, la méthanolyse (transestérification avec le méthanol) est 4000 fois plus rapide en présence d'un catalyseur alcalin [101]. En outre, les catalyseurs alcalins sont moins corrosifs pour les équipements industriels, de sorte qu'ils permettent d'utiliser des matériaux moins coûteux. Le principal inconvénient de cette technologie est la sensibilité des catalyseurs basiques pour les acides gras libres contenus dans la matière première. Cela signifie que la transestérification par les catalyseurs alcalins fonctionne de manière optimale avec des huiles végétales à faible teneur en acides gras libres. Avec des matières premières de moindre qualité (huiles usagées par exemple), moins coûteuses, et contenant des quantités élevées d'acides gras libres, une étape supplémentaire de désacidification ou de pré estérification est indispensable [24].

La quantité de catalyseur alcalin dépend de la qualité de l'huile, en particulier de la teneur en acides gras libres. Sous catalyse alcaline, les acides gras libres sont immédiatement transformés en savons, qui peuvent empêcher la séparation du glycérol et qui peuvent conduire à une saponification totale des acides gras de la matière. La catalyse alcaline est limitée à des charges dont la teneur en acides gras libres n'excède pas 3% [105].

Il existe également des catalyseurs alcalins tels que les guanidines ou les résines échangeuses d'anions décrites dans la littérature ; toutefois, aucune application industrielle n'est connue. Dans le cas de la catalyse avec du carbonate de guanidine, ce dernier n'est pas régénéré et se décompose lors de la distillation du glycérol en ammoniac et en dioxyde de carbone [106]. L'ammoniac peut être piégé dans l'acide phosphorique ou sulfurique en donnant des sels d'ammonium qui peuvent être utilisés comme engrais. Mais dans tous les cas, les catalyseurs homogènes ne peuvent être réutilisés (voir le tableau 3-1) [24].

Tableau 3-1 : les catalyseurs alcalins homogènes

Type du catalyseur	commentaires
Hydroxyde de sodium	Pas cher, l'élimination des sels résiduels nécessaires
Hydroxyde de potassium	Réutiliser comme engrais possible, vitesse de réaction rapide, une meilleure séparation du glycérol
Méthylate de sodium, Méthoxyde de sodium ou Méthanolate de sodium	Aucune dissolution du catalyseur est nécessaire, l'élimination des sels nécessaires
Méthylate de potassium	Aucune dissolution du catalyseur est nécessaire, utiliser comme engrais possible, une meilleure séparation du glycérol, prix élevé
Guanidines	Prix plus élevé, purification de glycérol plus facile

3.4.4.2. Les catalyseurs acides

La catalyse acide présente l'avantage d'estérifier les acides gras libres contenus dans les graisses et les huiles, et donc elle est bien adaptée à la transestérification des matières grasses contenant de fortes proportions d'acides gras.

Cependant, les transestérifications catalysées par un acide, sont généralement beaucoup plus lentes que les réactions catalysées par une base et elles nécessitent des températures et des pressions plus élevées, et des quantités d'alcool beaucoup plus élevées. Les conditions typiques des réactions de transestérification catalysées par des acides homogènes sont des températures allant jusqu'à 100 °C et des pressions jusqu'à 5 bars, afin de maintenir l'alcool dans son état liquide [107]. Un autre inconvénient de la catalyse acide - probablement provoquée par les températures de réaction plus élevées - est une formation accrue de produits secondaires indésirables, tels que les dialkyléthers ou les éthers de glycérol [108].

En raison des vitesses de réaction lentes et des températures élevées nécessaires pour la transestérification, les catalyseurs acides ne sont utilisés que pour des réactions d'estérification. Ainsi, pour les huiles végétales ou graisses animales avec des teneurs en acides gras libres supérieurs à 3%, deux voies sont possibles : les acides gras libres peuvent soit être d'abord éliminés par un traitement alcalin ou être estérifiés en milieu acide avant la transestérification catalysée par une base. Cette pré-estérification a l'avantage de conduire à des rendements en

esters très élevés puisque les acides gras libres présents initialement dans la charge auront été convertis en esters d'alkyl d'acides gras (FAME).

Le catalyseur le moins cher et plus répandu pour les réactions d'estérification par catalyse acide est l'acide sulfurique concentré. Les principaux inconvénients de ce catalyseur sont la possibilité de formation de produits d'oxydation de couleur noire. Comme composé organique, l'acide sulfonique p-toluène peut être utilisé. Cependant, son prix élevé limite son application à grande échelle. En tant que catalyseur hétérogène, les résines échangeuses d'ions cationiques peuvent être utilisées dans des colonnes de réaction en continu. Cependant, cette approche n'a été utilisée que dans des installations pilotes. L'estérification d'acides gras libres avec du méthanol à des températures élevées et supérieures au point d'ébullition du méthanol à la pression atmosphérique a été réalisée en introduisant le méthanol dans un mélange réactionnel préchauffé, contenant des acides gras libres et un catalyseur acide [109]. Les vitesses de réaction sont significativement plus élevées qu'à la température de reflux.

Tableau 3-2 : Les catalyseurs acides

Type du catalyseur	Commentaires
Acide sulfurique concentré	Pas cher, décomposition des produits, corrosion
acide p-toluène sulfonique	Prix élevé, recyclage nécessaire
Les résines échangeuses d'ions acides	Prix élevé, réaction continue possible, faible stabilité

3.4.4.3. Les catalyseurs hétérogènes

Alors que la catalyse homogène offre une série d'avantages, son inconvénient majeur est le fait que les catalyseurs homogènes ne peuvent pas être réutilisés. En outre, les résidus de catalyseur doivent être éliminés de l'ester produit, ce qui nécessite généralement plusieurs étapes de lavage, ce qui augmente les coûts de production. Ainsi, il y a eu diverses tentatives de simplification de la purification du produit par l'application des catalyseurs hétérogènes, qui peuvent être récupérées par décantation ou filtration, ou utilisés dans un système de catalyseur à lit fixe. Les catalyseurs hétérogènes alcalins les plus fréquemment cités sont : carbonates alcalins métalloplastiques, oxydes métalliques, alcoolates de métaux alcalino-terreux (tableau). Pour la production de biocarburants dans les pays tropicaux, Graille et al, ont recommandé l'utilisation des déchets végétaux (par exemple des fibres de noix de coco, des coquillages et cosses) [110].

Parmi les catalyseurs énumérés dans le tableau l'application de carbonate de calcium peut sembler particulièrement prometteuse, car c'est une substance facilement disponible et à faible coût. En outre, le catalyseur n'a montré aucune diminution de l'activité, même après plusieurs semaines d'utilisation [111]. Cependant, les températures de réaction et des pressions élevées et les volumes élevés d'alcool requis dans cette technologie sont susceptibles d'empêcher son application commerciale. En outre, les conditions de réaction décrites sont parfois si drastiques, que la conversion pourrait avoir lieu sans utilisation de catalyseur.

Des inconvénients existent dans le cas de l'utilisation de métaux alcalins ou sels de métaux alcalino-terreux d'acides carboxyliques. L'utilisation de résines échangeuses d'ions alcalins, d'autre part, est limitée par leur faible stabilité à des températures supérieures à 40°C et par le fait que les acides gras libres de la charge neutralisent les catalyseurs même à faible concentration. Enfin, le glycérol libéré au cours du procédé de transestérification a une forte affinité pour le matériau composant la résine polymérique, ce qui peut entraîner une imperméabilité complète des catalyseurs [112]. Plusieurs réactions de transestérification de la trioléine avec l'éthanol sur diverses résines échangeuses d'ions ont été réalisées. Les expériences ont montré que des résines échangeuses d'anions de densité de réticulation plus faible et de tailles de particules plus faibles permettent d'obtenir des taux de conversion plus élevés [113].

Plus récemment, des procédés utilisant des catalyseurs hétérogènes tels que des oxydes ou aluminates de zinc, sont utilisés en France et aux Etats-Unis [114].

Tableau 3-3 : Les catalyseurs hétérogènes [115].

Type du catalyseur	Exemples
carbonates de métaux alcalins,	Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃
hydrogénocarbonates	K ₂ CO ₃ , KHCO ₃
les oxydes de métaux alcalins	K ₂ O (produite par la combustion des déchets de pétrole)
sels de métaux alcalins d'acides carboxyliques	Cs-laurate
Les alcoolates de métaux alcalino-terreux	mélanges d'oxydes et alcoolates de métaux d'alcalino-terreux
Les carbonates de métaux alcalino-terreux	CaCO ₃
Les Oxydes des métaux <i>alcalino-terreux</i>	CaO, SrO, BaO
Hydroxydes des métaux <i>alcalino-terreux</i>	Ba(OH) ₂
Sels de métaux alcalino-terreux d'acides carboxyliques	Ca- et Ba-acetate
Les résines échangeuses d'anions	Amberlyst A 26, A 27
Oxydes, hydroxydes et carbonates de métaux de transition	Fe ₂ O ₃ (+ Al ₂ O ₃), Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeOOH, NiO, Ni ₂ O ₃ , NiCO ₃ , Ni(OH) ₂ Al ₂ O ₃
sels de métaux de transition d'acides gras	Zn et Mn palmitates et stéarates
Silicates et minéraux argileux stratifiés	Na- / K-silicate Zn-, Ti ou Sn-silicates et aluminates
Les catalyseurs zéolitiques	la zéolithe à base de titane et faujasite

3.4.4.4. *Catalyseurs Enzymatiques*

En plus des catalyseurs inorganiques ou métallo-organiques connus à ce jour, l'utilisation de lipases provenant de divers micro-organismes est devenue un sujet d'actualité pour la production de biodiesel. Les lipases sont des enzymes qui catalysent à la fois le clivage hydrolytique et la synthèse de liaisons ester dans les esters de glycérol. Leur application dans la production d'esters méthyliques d'acides gras (FAME) remonte à Choo et Ong [116]. Par rapport à d'autres types de catalyseurs, les biocatalyseurs présentent plusieurs avantages. Ils permettent la conversion dans des conditions douces de température, pression et de pH. Ni l'ester produit, ni la phase de glycérol ne doit être purifié des résidus de catalyseurs basiques ou des savons. Cela veut dire que la séparation des phases est plus facile, le glycérol de qualité supérieure peut être vendu en tant que sous-produit, et les problèmes environnementaux dus aux eaux usées alcalines sont éliminés [117]. En outre, la transestérification des triglycérides et l'estérification des acides gras libres se produisent, à la fois en une seule étape du procédé. En conséquence, les matières grasses fortement acides (forte teneur en acides gras), tels que les huiles de palme ou de déchets lipides, peuvent être utilisées sans traitement préalable [118]. Enfin, de nombreuses lipases montrent une activité considérable dans la catalyse de la réaction de transestérification avec des alcools à chaîne longue ou ramifiée, qui peut difficilement être convertis en esters alkyliques d'acides gras en présence de catalyseurs alcalins classiques.

Cependant, les réactions de transestérification catalysées par la lipase comportent aussi une série d'inconvénients. Par rapport à la catalyse alcaline classique, l'efficacité de la réaction a tendance à être faible, de sorte que le biocatalyseur nécessite de longues durées de réaction et des concentrations de catalyseur plus élevées. Le principal obstacle pour l'application de lipases dans la production industrielle de biodiesel est leur prix élevé, en particulier si elles sont utilisées sous forme de préparations enzymatiques, hautement purifiées, qui ne peuvent être récupérées à partir des produits de réaction. Une stratégie pour surmonter cette difficulté est l'immobilisation de lipases sur un support, de sorte que les enzymes peuvent être éliminés du mélange réactionnel et peuvent théoriquement être réutilisés pour des transestérifications ultérieures. L'immobilisation offre également l'avantage que dans de nombreux cas, les lipases fixes ont tendance à être plus actives et plus stables que les enzymes libres. Des matières de support classiques (tels que les résines échangeuses d'anions ou de polyéthylène) peuvent être remplacées par des substances renouvelables, facilement disponibles tels que les épis de maïs granulés [119].

3.4.5. **Influence de l'agitation du milieu réactionnel**

Selon la nature de l'alcool (par exemple MeOH, EthOH, BuOH), une ou deux phases peuvent se former lorsqu'on les mélange à l'huile. Une mauvaise diffusion entre les phases se traduit par une diminution de la vitesse de réaction lorsque la réaction est contrôlée par la diffusion. L'effet de l'intensité de l'agitation du mélange sur le déroulement de la réaction de transestérification continue a été étudié par Noureddini et al [78, 83]. Une agitation vigoureuse du mélange a un effet favorable sur la conversion globale. Il existe néanmoins une limite supérieure à l'intensité de mélange. L'effet de mélange est plus important dans la région où il y a diminution de la vitesse de la réaction de transestérification. Pour la réaction de transestérification de l'huile de soja par le méthanol (SBO/MeOH) à 343 K et à des vitesses

élevées de mélange (600 tr/min), la résistance au transfert de masse est presque inexistante [78]. Dans le cas de la méthanolyse, une fois les esters méthyliques formés, ils agissent comme solvant mutuel pour les réactifs, permettant la formation d'un système monophasé ; l'effet de mélange devient alors négligeable. La compréhension des effets de l'agitation sur la cinétique de la transestérification est d'une importance capitale dans la conception des procédés [74].

La réaction de transestérification permet de raffiner l'huile puisque la plus grande partie des phospholipides et des acides gras libres seront éliminés. Les acides gras libres sont éliminés complètement avec les catalyseurs basiques. En catalyse acide, l'ester reste encore acide, ce qui risque de poser des problèmes. L'indice d'iode des esters méthyliques est pratiquement le même que celui des huiles brutes ; l'indice de saponification ne change pas. L'indice de peroxyde et l'acidité doivent être mesurés à nouveau. Lorsque la réaction est incomplète, il peut y avoir présence de mono et diglycérides dans les esters. Il faut alors éliminer les monoglycérides par filtration. Si l'alcool reste dans les esters, certaines de leurs caractéristiques peuvent être améliorées (qualité à froid, courbe de distillation, viscosité), mais au détriment de l'indice de cétane et du point éclair [120].

3.5. Etude du comportement catalytique de KOH comme catalyseur homogène et hétérogène pour la production de biodiesel

Dans notre cas, nous allons travailler avec le KOH comme catalyseur basique pour la transestérification de l'huile de friture usagée. Ainsi, une recherche bibliographique [121] a été effectuée pour voir comment le KOH se comporte dans la transestérification et quels résultats ont été déjà trouvés par les travaux récents. Cette partie, rassemble les différents effets du catalyseur KOH à savoir : le rapport molaire huile/alcool en présence du KOH, la durée de la réaction, et la concentration du KOH. Les résultats trouvés vont nous servir en comparaison avec les résultats dans notre partie expérimentale trouvés dans nos expériences.

3.5.1. Effet du rapport molaire du méthanol/l'huile en présence de KOH

En présence de KOH comme catalyseur, le rendement en biodiesel augmente avec le rapport molaire alcool/huile et atteint 98,5% pour un rapport de 6:1, puis diminue de façon continue ; pour un rapport molaire 10:1, le rendement diminue jusqu'à 94,1%. Dans le cas du catalyseur hétérogène KOH/Alumine, le rendement en biodiesel augmente avec le rapport molaire alcool/l'huile jusqu'à 9:1 en raison d'augmentation de la force motrice d'adsorption du méthanol. Le rendement maximal de 96,8% est obtenu avec un rapport molaire méthanol/huile de 9:1. Au-delà de ce rapport, l'excédent de méthanol n'a plus aucun effet significatif sur le rendement en biodiesel. Cependant, les études [93, 122] ont montré que, lorsque le rapport méthanol/huile est supérieur à 9:1, la séparation du glycérol devient plus difficile, ce qui entraîne une diminution du rendement en biodiesel.

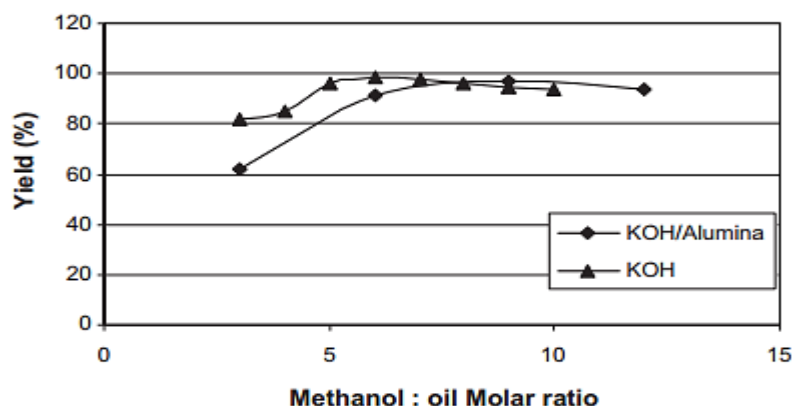


Figure 3-7 : Effet du rapport molaire du méthanol/l'huile sur le rendement en biodiesel [121].

Conditions de réaction ; pour KOH : huile de friture usagée de 100 g, la quantité de catalyseur à 1%, un temps de réaction de 1 h, la température 70 °C ; pour KOH/alumine : huile de friture usagée de 100 g, la quantité de catalyseur à 5%, le temps de réaction de 2 h, la température réactionnelle 70 °C.

3.5.2. Effet de la durée de la réaction en présence de KOH

La durée de la réaction est un facteur important pour la réaction de transestérification. La relation entre la durée de la réaction et le rendement du biodiesel est représentée sur la Figure 3-10. On peut constater que quand le temps augmente, le rendement augmente aussi, et après un certain temps de réaction, il devient presque constant en raison de la réversibilité de la réaction. Pour le catalyseur KOH homogène, comme la montre la Figure, le rendement atteint 96,4% dans les 15 minutes. Après 60 min temps, le rendement diminue avec la durée de réaction. Dans le cas du catalyseur hétérogène KOH / alumine, le rendement diminue avec la durée de réaction. Dans le cas du catalyseur hétérogène KOH / alumine, le rendement augmente durant les deux premières heures puis reste à peu près constant à 95% (Figure 33-10).

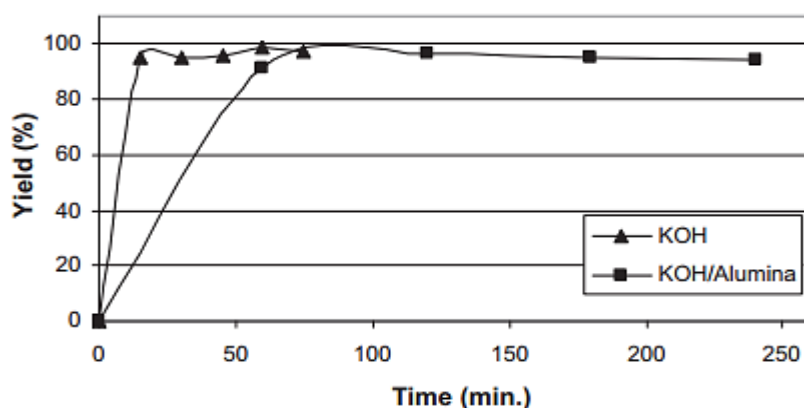


Figure 3-8 : Effet de la durée de la réaction sur le rendement en biodiesel [121].

Conditions de réaction ; pour KOH : huile de friture usagée de 100 g, la quantité de catalyseur à 1%, rapport molaire huile/méthanol 6 :1, la température 70 °C ; pour KOH/alumine : huile de friture usagée de 100 g, la quantité de catalyseur à 5%, rapport molaire huile/méthanol 9 :1, la température réactionnelle 70 °C.

3.5.3. Effet de la concentration du catalyseur KOH

Comme on peut le voir sur cette figure, le rendement augmente rapidement avec la concentration du catalyseur pour atteindre 98,7% à une concentration de 1% de KOH. Au-delà de cette concentration, le rendement a tendance à baisser tout en restant supérieur à 90%. Cela pourrait être expliqué par le fait que la formation de savon entravé la séparation de la phase ester de méthyle au cours de l'étape de lavage [123]. Les particules de savon forment d'émulsions avec de l'eau, ce qui a entraîné une augmentation de la viscosité. La baisse de rendement est due à la formation de savon à une concentration plus élevée de catalyseur.

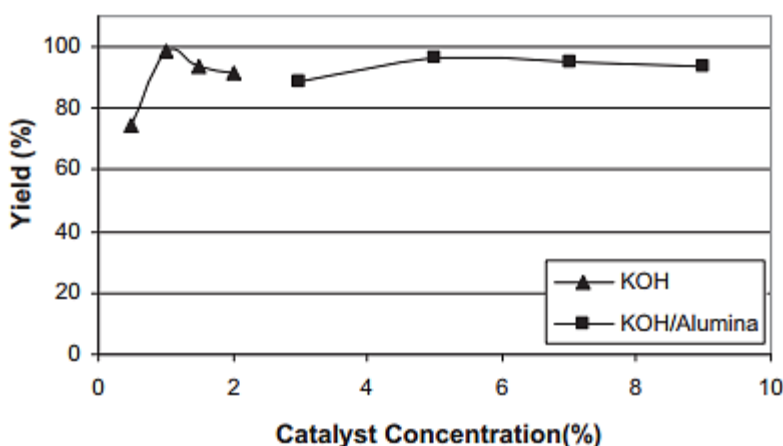


Figure 3-9: Effet de la concentration du catalyseur sur le rendement en biodiesel

Conditions de réaction ; pour KOH : huile de friture usagée de 100 g, durée de la réaction 1h, le rapport molaire huile/méthanol 6 :1, la température 70 °C ; pour KOH/alumine : huile de friture usagée de 100 g, durée de la réaction 2h, la température réactionnelle 70 °C.

3.6. Production de biodiesel dans le monde

Actuellement, le biodiesel est le deuxième biocarburant utilisé dans le monde après l'éthanol, mais sa contribution est encore modeste, avec une production mondiale de 28 milliards de litres en 2014 [124].

Les États-Unis sont le premier producteur mondial de biodiesel avec 4.7 milliards de litres. La majorité du biodiesel est produite à partir d'huile de soja vierge, d'huiles usagées et de graisses animales. Le biodiesel est fréquemment utilisé en mélange avec du gazole, en proportions variables allant de 2 à 20% d'esters dans du gazole. L'Indonésie a été classée quatrième en 2014 après les États-Unis, l'Allemagne et la France comme le montre la figure N : avec un volume d'environ 3,1 milliards de litres [122].

L'Allemagne est le premier producteur et consommateur du biodiesel en Europe. Le biodiesel est utilisé sous sa forme pure, c'est-à-dire sans être mélangé (B100) en Allemagne et en Autriche dans des moteurs de voitures, de bus, de camions, de tracteurs et autres engins

agricoles. Cette voie offre un grand potentiel d'économie d'énergie, la réduction des émissions de CO₂, ce que implique la protection de l'environnement.

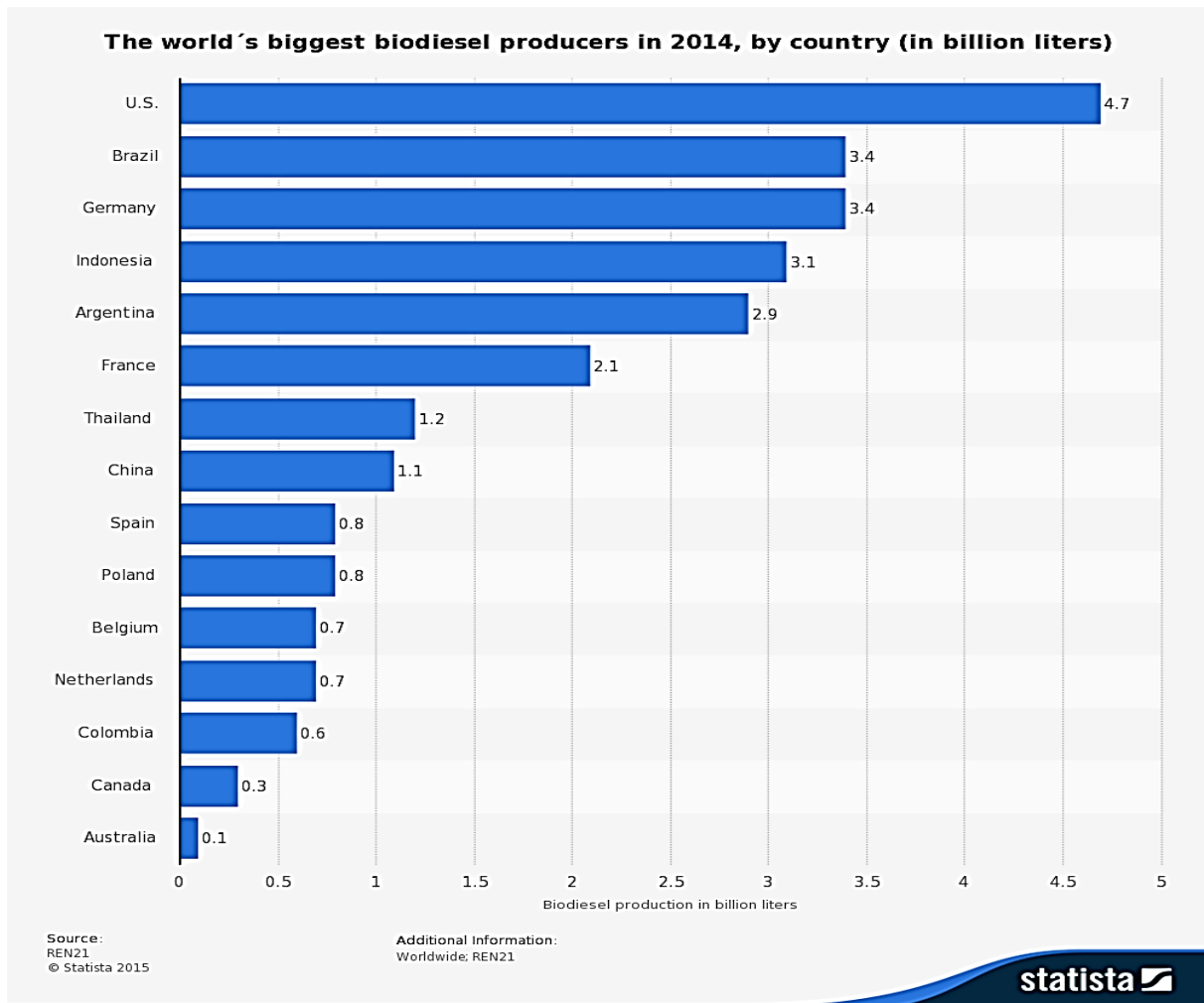


Figure 3-10 : *Les plus grands producteurs de biodiesel en fonction de leur volume de production en 2014 [122].*

En Algérie, les énergies renouvelables sont actuellement au cœur des préoccupations. Consciente de leur intérêt grandissant et de leur enjeu, l'Algérie a intégré le développement des énergies renouvelables dans sa politique énergétique par l'adoption d'un cadre juridique favorable au développement de ces énergies. Le biodiesel est une voie prometteuse pour faire face à l'incertitude concernant la sécurité des réserves de pétrole brut, la politique gouvernementale concernant les prix des carburants, les préoccupations environnementales accrues. Dans le cadre d'une éventuelle mise en place d'un plan de développement de traitement et de valorisation énergétique des déchets pour la production de biocarburants en Algérie, la réalisation d'un inventaire des déchets s'impose.

Chapitre 4 :
Partie expérimentale

Dans cette partie, nous allons étudier la réaction de transestérification en vue de la synthèse de biodiesel à partir d'huile de friture usagée d'une part, et d'autre part, nous allons procéder aux analyses physico-chimiques du biodiesel obtenu. Plusieurs paramètres expérimentaux influencent le rendement en esters et la qualité du produit obtenu :

- ✓ La température de la réaction ;
- ✓ La concentration du catalyseur ;
- ✓ Le rapport molaire alcool/huile ;
- ✓ La teneur en acide gras de l'huile de départ ;
- ✓ La durée de la réaction ;
- ✓ L'agitation... etc.

Dans le présent travail, nous étudierons l'influence de deux paramètres opératoires, température et concentration en catalyseur sur le rendement en esters méthyliques et la qualité du produit.

Les paramètres maintenus constants durant les manipulations sont :

- ✓ La durée de la réaction (90 min) ;
- ✓ La vitesse d'agitation (600 tr/min) ;
- ✓ Le rapport molaire méthanol/huile (6 :1).

Pour cette étude, nous avons mis en œuvre un plan de surface (plan composite centré) et utilisé la méthodologie des surfaces de réponses pour rechercher les niveaux des paramètres opératoires (facteurs étudiés) qui conduisent aux meilleurs résultats. Il s'agit donc d'une optimisation du rendement et de la qualité du biodiesel obtenu.

4.1. Plan d'expérience

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [126].

Les plans d'expériences permettent d'obtenir le maximum d'informations avec le minimum d'expériences. Pour cela, il convient de suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse [127].

Environ 80 % des applications courantes utilisent les plans dont les facteurs prennent deux niveaux et dont le modèle mathématique de la réponse est du premier degré. Mais il arrive assez souvent que le modèle du premier degré soit insuffisant pour expliquer les réponses mesurées. Dans ce cas, il faut passer à un modèle du second degré.

Il existe plusieurs types de plans du second degré, mais ils permettent tous de trouver les mêmes surfaces de réponse.

Pour 2 facteurs, on peut représenter la surface de réponse dans un espace à 3 dimensions. Il y a 2 dimensions pour les facteurs et 1 pour la réponse.

En général, l'objectif des plans du second degré est la modélisation du phénomène.

Parmi les plans du second degré les plus employés citons :

- ✓ Les plans de composites ;
- ✓ Les plans de Box-Behnken ;
- ✓ Les plans de Doehlert.

Dans notre travail, nous avons opté pour un plan composite centré. Ce plan est le plus fréquemment utilisé lorsque l'objectif de l'étude consiste à optimiser un processus. Il est constitué par une matrice de 2^k observations (où k est le nombre de facteurs), à laquelle sont ajoutés 2^k points axiaux et un certain nombre de points centraux (indispensable pour apprécier l'erreur expérimentale). (Dans notre cas, $k = 2$).

Les plans composites présentent trois parties :

- ✦ *Le plan factoriel* : c'est un plan factoriel complet ou fractionnaire à deux niveaux par facteurs. Les points expérimentaux sont aux sommets du domaine de l'étude : carré, cube ou hyper cube.
- ✦ *Le plan en étoile* : les points du plan en étoile sont sur les axes qui représentent les facteurs et ils sont, en général, tous situés à la même distance du centre du domaine d'étude. Cette distance particulière est appelée alpha (α). Elle joue un rôle important pour la qualité du modèle et ne doit pas être choisie au hasard.
- ✦ *Les points au centre du domaine d'étude* : on ajoute toujours des points expérimentaux situés au centre du domaine d'étude, et cela aussi bien pour les plans factoriels que pour les plans en étoile. Ces points servent, d'une part à contrôler qu'il n'y a pas de glissement entre le plan factoriel et le plan en étoile, d'autre part à obtenir une estimation de l'erreur expérimentale.

Tableau 4-1: les différents niveaux et les valeurs des paramètres considérés

Facteurs étudiés	Domaine d'étude		
	Niveau -1	Niveau 0	Niveau +1
La température de la réaction	35	45	55
La quantité du catalyseur en % (g de catalyseur / g d'HFU)	0,5	1	1,5

Nombre total d'essais : 8 plus trois points centraux

Tableau 4-2: *plan factoriel a deux niveaux*

Exp No	Exp Name	cat	temp
1	N1	-1	-1
2	N2	1	-1
3	N3	-1	1
4	N4	1	1
5	N5	-1,414	0
6	N6	1,414	0
7	N7	0	-1,414
8	N8	0	1,414
9	N9	0	0
10	N10	0	0
11	N11	0	0

4.2. Les caractéristiques de la matière première

A. Huile de friture usagée

L'huile de friture usagée utilisée dans cette étude a été collectée auprès de différents restaurants à Alger. Elle date de 4 ans. Le restaurant utilise l'huile de deux façons différentes : la première est utilisée dans la préparation des frites et la deuxième est utilisée à la cuisson de la viande et du poisson. La friture normalement se fait à des températures comprises entre 180 et 200°C, à ces températures et en présence de l'humidité provenant des aliments à frire, l'huile va subir une hydrolyse. L'hydrolyse d'une molécule est sa décomposition en présence d'eau lors de sa réaction avec les ions H_3O^+ et OH^- . Dans le cas des triglycérides (huile végétale), ces derniers vont se décomposer en acides gras libres et glycérides [128]. De plus, les doubles liaisons très réactives à haute température sont le siège de réactions d'oxydation d'où la formation de composés polaires. L'huile de friture a été prétraitée et débarrassée de toutes les particules ayant une taille supérieure à 5 microns par passage à travers une poche filtrante.

B. Méthanol

- Température d'ébullition : 65 °C
- Masse molaire : 32 g.mol⁻¹
- Masse volumique à 25 °C : 0,79 g.cm⁻³
- La pureté > 99,5 %
- Toxique
- Nom de fabricant : Fluka .

C. Hydroxyde de potassium (KOH)

- Température de fusion : 380°C
- Solubilité dans l'eau à 25°C : 1100 g.L⁻¹
- Masse volumique : 2,04 g.cm⁻³
- Nom de fabricant : Fluka Chemika.

4.3.Synthèse de biodiesel

4.3.1. Appareillage

L'appareil utilisé durant nos expériences, consiste en un réacteur en verre de 1 L de capacité, muni d'un réfrigérant, et d'un thermomètre. Le réacteur est immergé dans un bain marie qui est chauffé à l'aide d'une plaque chauffante avec agitation magnétique.



Figure 4-1: *Photo du montage expérimental*

4.3.2. Mode opératoire

4.3.2.1. Etape réactionnelle

- Mettre à chauffer un bain marie sur une plaque chauffante ;
- Immerger le réacteur dans le bain marie ;
- Introduire 500 mL de l'huile de friture usagée et mettre en route le chauffage ;
- dissoudre le catalyseur dans un peu d'alcool jusqu'à dissolution totale pour obtenir un mélange alcoxyde ;
- Le mélange alcoxyde obtenu sera versé dans le ballon contenant l'huile de friture chaude ;
- Le mélange est agité à l'aide du barreau magnétique préalablement introduit dans le ballon (600 tr/min) tout en chauffant jusqu'à la température de consigne ;
- Maintenir la température consigne pendant 90 minutes puis arrêter la réaction.

Exemple de calcul

a) Volume du méthanol

Volume de l'huile de friture usagée (HFU) = 500 mL

$$d_{\text{HFU}} = 0,925 \text{ (25°C)}$$

$$m_{\text{HFU}} = 500 * 0,925 = 462,5 \text{ g ; } M = 879 \text{ g.mol}^{-1} \text{ (assimilée à du trilinoléate de glycéryle)}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{462,5}{879} = 0,526 \text{ mol.}$$

$$d_{\text{méthanol}} = 0,7918 \quad M_{\text{méthanol}} = 32 \text{ g.mol}^{-1}$$

Rapport molaire huile/méthanol est de 1/6

$$0,526 * 6 = 3,156 \text{ mol}$$

$$32 * 3,156 = 100,99 \text{ g}$$

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\rho} = \frac{100,99}{0,7918} \Rightarrow \boxed{V_{\text{méthanol}} = 127,5 \text{ mL}}$$

b) Masse du catalyseur

$$m_{\text{catalyseur}} = m_{\text{HFU}} * \% \text{ Catalyseur}$$

% catalyseur : c'est le rapport massique catalyseur / huile usagée (m/m).

4.3.2.2. Etape de séparation

A la fin de la réaction, le contenu du ballon sera versé dans une ampoule à décantation et laisser au repos pour quelques heures. Durant ce temps-là, la glycérine qui est immiscible avec les esters se dépose au fond de l'ampoule en gardant la majorité de catalyseur. La phase supérieure contenant les esters ou le biodiesel contenant des traces d'alcool, sera récupéré.



Figure 4-2: *Phase de décantation biodiesel/ glycérine*

4.3.2.3. Etape de neutralisation

Après récupération du biodiésel, ce dernier sera neutralisé avec une solution d'acide acétique jusqu'à pH neutre. Le pH est contrôlé à l'aide de papier pH.

4.3.2.4. Etape de lavage ou purification

L'étape de lavage de biodiésel est destinée à éliminer les impuretés du biodiesel telles que la glycérine résiduelle et l'excès du méthanol, les traces du catalyseur, savons et sels formés par le catalyseur. Le lavage se fait en ajoutant l'eau au biodiesel dans une ampoule à décantation. Agiter d'une manière à créer un vortex pour assurer un rinçage optimal, et répéter cette étape jusqu'à ce que l'eau de lavage soit claire (voir la figure IV-3 ci-dessous).



Figure 4-3: *Evolution de l'étape de lavage*

4.3.2.5. *Etape de distillation*

Pour éliminer les traces d'alcool et les quantités d'eaux restantes pendant le lavage, l'étape de distillation est primordiale pour améliorer les caractéristiques du biodiesel obtenues.

La distillation consiste à chauffer l'échantillon lentement jusqu'à température d'ébullition de l'eau, ainsi on s'assure que l'eau et le méthanol sont évaporés (T_{eb} du méthanol = 65°C).



Figure 4-4: *Montage de la distillation*

La figure suivante montre le produit final après séparation, neutralisation et lavage.



Figure 4-5: *Le biodiesel synthétisé*

Tableau 4-3: *Volume du produit obtenu à partir de 500mL de l'huile usagée.*

Expériences N°	Quantité de catalyseur en %	Température de la réaction (°C)	Volume du produit récupéré (mL)
0	1	50	468
1	0,5	35	238
2	1,5	35	380
3	0,5	55	382
4	1,5	55	465
5	0.293	45	365
6	1.707	45	462
7	1	30,86	500
8	1	59,14	476
9	1	45	476
10	1	45	482
11	1	45	450
12	2	45	411

Remarque :

- ✓ Pendant la synthèse des biodiesel, nous avons remarqué que l'essai N°1 a nécessité beaucoup de lavage par rapport aux autres et la formation d'une grande couche de savon.
- ✓ Dans l'essai 5, nous avons remarqué que la quantité du glycérol formé est petite par rapport aux autres essais, sa densité est également plus élevée.
- ✓ Pour les essais effectués en présence de faibles quantités de catalyseur, la décantation est obtenue au bout d'un temps beaucoup plus long
- ✓ Il faut mentionner que les volumes des biodiesels obtenus ne représentent pas les rendements de la réaction de transestérification. Le véritable rendement tel que défini par la norme ASTM D 6751 et EN 14214 se mesure par la teneur en esters méthyliques (FAME).
- ✓ Notons que les essais N°0 et N°12 sont optionnels. Nous les avons ajoutés pour voir l'influence du catalyseur et la température hors les niveaux pris.

4.4. Caractérisations physico-chimiques du biodiesel**4.4.1. Caractérisations physiques****4.4.1.1. Densité*****Appareillage :***

- Un aéromètre ;
- Un thermomètre ;
- Une éprouvette d'essai.

Mode opératoire :

Il est possible de mesurer la densité en utilisant des aéromètre suivant la norme : NF T60- 101, ASTM D 1298).

Pour ce faire, il faut verser 200 mL de l'échantillon dans une éprouvette de 250 mL, puis immerger l'aéromètre dans l'éprouvette. Une fois l'aéromètre s'est stabilisé, lire la valeur de la graduation correspondante à la surface du liquide (Figure ...).

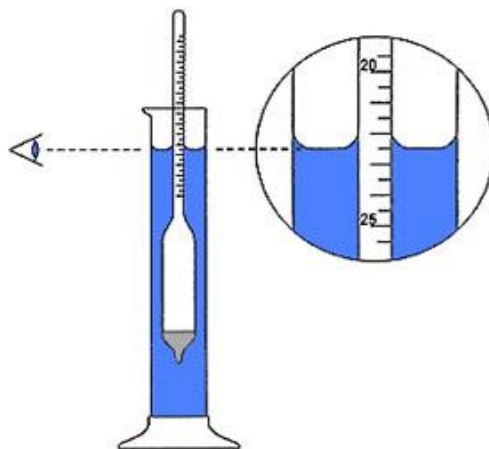


Figure 4-6 : aéromètre pour la mesure de densité.

4.4.1.2. Viscosité :

La viscosité peut être définie comme la résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière.

Mesure de viscosité à l'aide du rhéomètre Brookfield :

Le principe de mesure de la viscosité retenu par Brookfield est d'appliquer une force de mouvement à un produit en mettant en rotation à vitesse fixe, un mobile de taille fixe. La résistance du produit au mouvement de rotation du mobile est enregistrée à l'aide d'un ressort spiralé interne, puis convertie en unité viscosimétrique. Afin d'élargir les plages viscosité mesurables, plusieurs mobiles, vitesses et types de ressort sont utilisés. Les viscosimètres de types LV sont livrés avec un jeu de quatre mobile. Les modèles RV, HA et HB avec un jeu de 6 mobiles [129].

Mode opératoire

- Mettre en marche le viscosimètre Brookfield ;
- Choisir le mobile approprié et étalonner l'appareil. Pour notre cas, il a été plus approprié de travailler avec le mobile LV 4 avec 60 tr/min ;
- Prendre dans un bécher une quantité de l'échantillon à mesurer ;
- Immerger le mobile de Brookfield jusqu'au trait du mobile et mettre en marche ;
- Lire la valeur indiquée sur l'écran de l'appareil.



Figure 4-8: Viscosimètre Brookfield



Figure 4-7: Mobiles LV pour le BROOKFIELD

4.4.1.3. Point d'éclair

Le point d'éclair (en anglais : *flash point*) est la température minimale à laquelle il faut porter la prise d'essai pour que les vapeurs émises s'allument momentanément en présence d'une flamme, dans les conditions normalisées (NF M 07-019).

Appareillage :

Appareil PENSKY MARTENS (vase fermé), (pour point d'éclair > 50°C)



Figure 4-9: Appareil PENSKY MARTENS

Mode Opérateur

Nettoyer et sécher soigneusement toute les parties de vase et les accessoires ;

- Remplir le vase avec le biodiesel jusqu'au niveau indiqué par la marque de remplissage ;
- Poser le couvercle sur le vase et mettre à chauffer ;
- Actionner l'agitateur à une vitesse de 90 à 120 tr/min ;
- Allumer la flamme d'essai et ajuster à grosseur de la perle ;
- Appliquer la flamme d'essai et prendre comme point d'éclair la température indiquée par le thermomètre au moment où la flamme d'essai produit une lueur distincte dans le vase.

4.4.1.4. Point de trouble

Le point trouble du biodiesel ou Cloud point et la température à laquelle le biodiesel commence à se solidifier lorsqu'il est refroidi dans des conditions normalisées.

4.4.1.5. Point d'écoulement

Le point d'écoulement est la température la plus basse à laquelle le produit coule encore dans des conditions normalisées.

La mesure de ces deux températures sont régies par la norme NF T60-105. La connaissance de ces points nous renseigne sur les limites de températures à respecter lors du pompage du produit, particulièrement en période d'hiver.

Appareillage :

- Un tube à essai ;
- Un thermomètre ;
- Sel ;
- Un bain réfrigérant.

Mode opératoire :

- On place un échantillon de biodiesel dans une éprouvette à fond plat. Cette éprouvette est munie d'un bouchon portant un thermomètre et est placée dans un bain de glace additionnée de chlorure de sodium, servant de réfrigérant.
- On observe l'état du produit et la température qui baisse progressivement jusqu'à apparition du trouble, on note la température d'apparition de ce trouble.
- On retire l'éprouvette du bain de glace, on l'incline horizontalement pendant 5 secondes. Si le produit s'écoule durant cet intervalle de temps, on note la température.

4.4.1.6. La turbidité

La turbidité est une caractéristique optique des liquides, à savoir sa capacité à diffuser la lumière incidence. La turbidité est due à la présence dans les liquides de particules solides en suspension.

Appareillage

Turbidimètre Turb 555 de marque WTW

Mode opératoire

La turbidité peut être déterminée par la mesure de l'atténuation d'un faisceau lumineux lors de son passage à travers le liquide ou par la mesure de l'intensité du rayonnement diffusé. Le rayonnement diffusé qui est une propriété des liquides est utilisé pour obtenir les mesures de turbidité.

- Après étalonnage de l'appareil avec une série d'étalons, on verse l'échantillon dans la cellule que l'on introduit dans le turbidimètre ;
- Lire et noter la valeur affichée sur le turbidimètre une fois stabilisée.



Figure 4-10: Turbidimètre Turb 555 WTW avec les produits d'étalonnage.

4.4.1.7. La couleur

Elle est mesurée à l'aide d'un colorimètre 'Colorimeter model 45 - Fischer science'. En chimie, le colorimètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance ou le pourcentage de transmission d'une solution pour un petit nombre de longueurs d'ondes prédéterminées. La valeur de l'absorbance peut être reliée à la concentration de l'entité colorée soit grâce à une courbe d'étalonnage (loi de Beer-Lamber).

Principe

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le soluté. L'intensité de la lumière transmise I est donc inférieure à I_0 .

On définit l'absorbance comme :

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{Équation 4-1}$$

On parle aussi de transmittance qui est définie par la relation suivante :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Équation 4-2}$$

Alors : $A = -\log T$

Appareillage

Colorimeter model 45 - Fischer science

Mode opératoire

- Mettre l'instrument en marche en appuyant sur le bouton Marche/Arrêt ;
- Sélectionner la longueur d'onde requise en tournant la molette située sur le côté latéral de l'instrument ;
- Sélectionner le mode Abs ou %T ;

- Placer un témoin dans la chambre des pipettes et appuyer et relâcher le bouton R (témoin). Sur l'affichage apparaîtra 0.00 Abs ou 100%T ;
- Enlever l'échantillon témoin et remplacer-le par la solution d'essai contenue dans une pipette ou dans un tube ;
- Appuyer et relâcher le bouton T (essai). Le résultat s'affiche en unités d'absorbance ou en % de transmission ;



Figure 4-11: colorimètre model 45



Figure 4-12: Echantillon témoin et échantillon à analyser.

4.4.1.8. Pouvoir calorifique (Pc)

Le pouvoir calorifique est la quantité de chaleur libérée dans certaines conditions par la combustion d'un kilogramme de produit. Il s'exprime en Méga.Joule/Kg. Les normes ASTM D 240 et NF 07-030 décrivent une méthode de mesure de cette propriété en brûlant un échantillon de produit dans une bombe à oxygène appelée calorimètre. Le pouvoir calorifique est dit supérieur (PCS) si l'on suppose ramenés à 25°C tous les produits de la combustion, la vapeur d'eau étant alors condensée. Le pouvoir calorifique est inférieur lorsque tous les produits sont à l'état vapeur. Les huiles végétales ont de 5 à 18% moins d'énergie que le gazole. Une équation empirique a été utilisée pour évaluer la chaleur de combustion en kcal/kg, à partir des indices de saponification (IS) et d'iode (Ii) [120] :

$$Pc = 11380 - Ii - 9.15 * IS \quad \text{Équation 4-3}$$

Pc = pouvoir calorifique supérieur en kcal/kg (avec 1 kcal/kg = 4.18 kJ/kg),

Ii = indice d'iode,

IS = indice de saponification.

4.4.1.9. Indice de cétane

L'indice de cétane évalue l'aptitude à l'auto inflammation d'un carburant sur une échelle de 0 à 100. Il est important pour les moteurs Diesel où le carburant doit s'auto-enflammer sous l'effet de la compression. Le Biodiesel a, généralement un indice de cétane plus élevé (en moyenne 50) par rapport au carburant diesel, ce qui rend le biodiésel un carburant plus propre [71]. Les valeurs de l'indice de cétane sont déterminées selon la norme ASTM D976, et à partir de la distillation simulée à la valeur de 50% (ASTM D2887).

La façon la plus rapide pour détermination de l'indice de cétane est l'utilisation de l'équation de Klopfenstein [130]. Cette équation peut également s'obtenir à partir des indices d'iode et de saponification des esters méthyliques déterminés expérimentalement [120].

$$I_{\text{cétane}} = 58,1 + 2,8 * \frac{n-8}{2} - 15,9 * N \quad \text{Équation 4-4}$$

$$I_{\text{cétane}} = 46,3 + \frac{5458}{x} - 0,225 * y \quad \text{Équation 4-5}$$

n = nombre de carbone

N = nombre de doubles liaisons

x = indice de saponification

y = indice d'iode

L'indice de saponification et l'indice d'iode seront traités dans la partie caractéristiques chimiques.

Récemment, des études sur les corps gras ont été menées en utilisant un testeur de qualité d'allumage IQT (Ignition Quality Tester). La méthode IQT qui est à la base de la procédure ASTM D6890, donne des résultats reproductibles comparables à ceux obtenus par la norme ASTM D613 [131].

$$CN_{IQT} = 83.99 (ID - 1.512)^{0.658} + 3.547 \quad \text{Équation 4-6}$$

CN : indice de cétane

ID : (Ignition Delay) retard d'allumage = le temps entre l'injection du carburant dans le cylindre du moteur et le début d'allumage

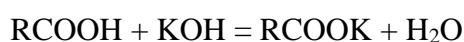
4.4.2. Caractérisations chimiques

4.4.2.1. Indice d'acide (NF ISO 14104)

C'est la quantité, en milligrammes de KOH nécessaire à la neutralisation des acides gras libres contenus dans 1 gramme de matière grasse.

Principe :

Neutraliser les acides libres dans la matière grasse par une solution standard de KOH :



Matériels utilisés :

- Burette 25 ml.
- Erlen Meyer 250ml.
- Pipete en verre.
- Eprouvette de 50ml.

Solutions utilisées :

- Phénolphtaléine.
- Solution KOH 0,1N.
- Solvants : mélange volume à volume 25 ml d'éther di-éthylique + 25 ml d'éthanol.

Mode opératoire

- Peser 20g de biodiesel sur une balance analytique ;
- Ajouter 50 ml du mélange d'éther di-éthylique + éthanol ;
- Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine ;
- Titrer gouttes à gouttes avec une solution de KOH 0,1N, jusqu'à l'obtention d'un virage (couleur rose).

Pour exprimer les résultats l'indice d'acidité se calcule par la relation suivante :

$$\text{Indice d'acidité} = \frac{56,1 * V(\text{KOH}) * C(\text{KOH})}{m} \quad \text{Équation 4-7}$$

Ou :

m : masse de biodiesel.

C : Concentration de KOH.

V : Volume du titre.

Finalement, l'acidité se calcule par la relation suivante :

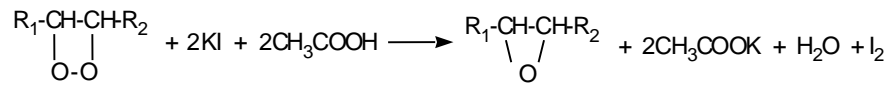
$$\text{Acidité} = \frac{\text{Indice d'acidité}}{2} \quad \text{Équation 4-8}$$

4.4.2.2. **Indice de peroxyde** (NF EN ISO 3960)

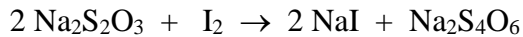
C'est la quantité d'iode exprimée en grammes qui peut réagir avec l'hydrogène actif des peroxydes présents dans 100g de matière grasse. Autrement dit, l'indice de peroxyde est la quantité d'iode en g libéré par la réaction de KI avec des peroxydes présents dans 100g de matière grasse.

Principe :

Les peroxydes (issus de la décomposition de matière grasse) peuvent réagir avec KI en milieu acide en libérant I₂ :



L'iode formé est titré par une solution standard de Na₂S₂O₃ :

**Matériels utilisés :**

- Erlenmeyer de 250 mL
- Burette
- Pipette
- Eprouvette graduée
- Balance analytique

Solutions utilisées :

- Acide acétique glaciale
- Chloroforme
- Solution de thiosulfate de sodium 0,01 N
- Empois d'amidon

Mode opératoire :

Dans un erlenmeyer contenant une prise d'essai de 2 gramme ,10 millilitre (ml) de chloroforme et 15 mL d'acide acétique préalablement dégazés y sont introduit. A ce mélange, 1 ml d'iodure de potassium est ajouté. Ce mélange est mis à l'obscurité pendant 5 minutes.75 ml d'eau distillée dégazée est ajoutée et le mélange est mis sous agitation. On titre l'iode libéré par les peroxydes avec une solution de thiosulfate de sodium 0,01N pour passer de couleur jaune orangée à jaune pale. Enfin, en présence de 0,5 mL d'empois d'amidon comme indicateur coloré ; poursuivre le titrage jusqu'au virage du violet à l'incolore. Arrêter le titrage dès que la solution est incolore pendant 30 secondes.

Répéter la même manipulation avec l'échantillon témoin (test à blanc).

Expression des résultats

Exprimé en milliéquivalents d'oxygène actif par kg d'échantillon est égal à :

$$\text{Indice de peroxyde} = \frac{V_1 - V_0}{m} * T * 1000 \quad \text{Équation 4-9}$$

V₀ : Volume en mL, de la solution titrée de thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai à blanc ;

V₁ : Volume en mL de la solution titrée de thiosulfate de sodium utilisé pour la détermination ;

T : normalité de la solution de thiosulfate de sodium utilisée ;

m : masse en gramme de la prise d'essai.

4.4.2.3. *L'indice d'iode* (NF EN ISO 660) :

C'est la quantité en grammes d'iode fixée par addition par 100g de matière grasse en solution chloroformique (les doubles liaisons des acides gras insaturés sont capables de subir une réaction d'addition soit avec I_2 , soit avec d'autres halogènes). L'indice d'iode fournit un moyen pour mesurer le degré d'insaturation de la matière grasse.

La détermination de l'indice d'iode peut s'exécuter d'après 3 méthodes :

- méthode Vijs utilisant le réactif acétique de monochlorure d'iode ;
- méthode Hanus utilisant le réactif bromure d'iode ;
- méthode Hübl, utilisant le réactif iode alcoolique en présence du catalyseur $HgCl_2$.

Principe

Le principe de ces trois méthodes est de faire réagir une solution non-aqueuse de matière grasse avec un excès connu de réactif, à l'abri de la lumière, pendant le temps nécessaire. L'excès de réactif (qui, en général, doit être égal à la moitié de la quantité introduite) est ensuite titré par une solution standard de $Na_2S_2O_3$ et on en déduit la quantité d'iode qui a été fixée par le biodiesel.

Matériels utilisés

- 2 erlenmeyers de 250 mL
- Pipette jaugée de 10 mL
- Burette graduée
- Eprouvette graduée de 50 mL
- Balance analytique.

Solutions utilisées

- Réactif de Wijs ; solution de chlorure d'iode de concentration molaire $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'acide acétique.
- Solution d'iodure de potassium de concentration massique 100 g.L^{-1} (10%).
- Solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Empois d'amidon.
- Cyclohexane

Mode opératoire

- Peser 0,2g du biodiesel et verser dans un Erlenmeyer ;
- Ajouter 25ml de la solution de Wijs + 10ml de cyclohexane ;
- Mélanger le tout, fermer l'Erlenmeyer avec un bouchon et le laisser dans l'obscurité pendant 1 heure.
- Après ce temps, ajouter 20 ml de la solution d'iodure de potassium et 150 ml d'eau ;
- Titrer avec la solution de thiosulfate de sodium jusqu'à ce que la couleur jaune due à l'iode ait presque disparu. Ajouter quelques gouttes de l'empois d'amidon et poursuivre le titrage jusqu'au moment où la couleur bleu disparaît après avoir agité très vigoureusement ;
- Effectuer, en même temps, un essai à blanc dans les mêmes conditions.

Expression des résultats

$$L'indice d'iode = 12,69 * \frac{V_0 - V_1}{m} * T_1 \quad \text{Équation 4-10}$$

Où :

T_1 est la normalité exacte de la solution de thiosulfate de sodium utilisée ;

V_3 est le volume, en millilitres, de la solution de thiosulfate de sodium, utilisé pour essai à blanc ;

V_4 est le volume, en millilitres, de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour la détermination ;

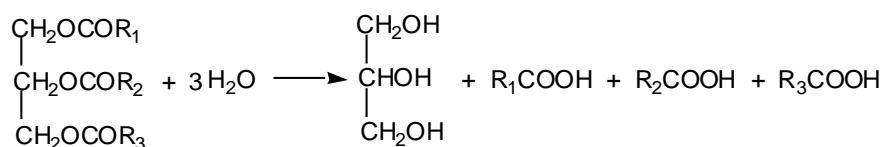
m : est la masse, en grammes, de la prise d'essai.

4.4.2.4. **Indice de saponification** (ISO 3657)

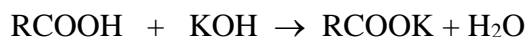
C'est la quantité en milligrammes de KOH nécessaire à la saponification des glycérides et à la neutralisation des acides gras libres présents dans 1 gramme de matière grasse. De cet indice, on peut déduire la quantité des acides totaux, à l'état libre et à l'état combiné contenus dans le biodiesel.

Principe

Faire bouillir le lipide avec un volume précis et en excès de la solution standard de KOH :



Les acides gras libérés réagissent avec KOH :



L'excès de KOH est titré par une solution titrée de HCl.

Mode opératoire

- Peser 2g du biodiesel et verser dans un Erlenmeyer ;
- Ajouter 25 ml de la solution basique (cette solution contient 40g de KOH pour 1l d'éthanol) ;
- Mettre le tout dans un ballon et le placer dans un bac rempli d'eau ; Chauffer le bain ;
- Placer un réfrigérant en forme de serpentín au-dessus du ballon pour éviter l'évaporation de l'éthanol ;
- Laisser le tout chauffer entre 80 et 90 °C pendant une heure ;
- Après une heure de chauffage, on ajoute 3 à 5 gouttes de phénolphtaléine et on titre avec du HCl 0,5 N pour déterminer le volume de titration V.

Expression des résultats

$$\text{Indice de saponification} = \frac{V_0 - V}{P} * 56,1 * N \quad \text{Équation 4-11}$$

V_0 : le volume d'acide chlorhydrique nécessaire pour l'essai à blanc.

V : le volume d'acide chlorhydrique nécessaire pour l'échantillon.

P : la prise d'essai en gramme.

N : la normalité de la solution d'acide chlorhydrique.

4.4.2.5. Indice d'ester

C'est la quantité en milligrammes de KOH nécessaire à la saponification des glycérides présents dans 1 gramme de matière grasse. En fait, c'est la différence entre l'indice de saponification et l'indice d'acidité.

$$\text{Indice d'ester} = \text{Indice de saponification} - \text{indice d'acide}$$

4.4.2.6. Indice d'hydroxyle (recommandé par AOCS et WHO Pharmacopoeia Library)

L'indice d'acétyle exprime le nombre de milligrammes de potasse caustique nécessaires pour la neutralisation de l'acide acétique libéré par la saponification de 1 gramme de graisse ou de cire préalablement acétylée. Il donne une mesure de la teneur d'une graisse en oxyacides gras ou en alcools supérieurs. Tout groupe oxhydryle alcoolique présent dans une graisse, par ébullition avec de l'anhydride acétique, absorbe quantitativement un groupe acétyle avec déplacement d'hydrogène. En saponifiant ensuite le composé acétylé, l'acide acétique qui avait ainsi été fixé, sera libéré.

Mode opératoire

Peser avec précision la quantité de substance à examiner indiquée dans le tableau ci-dessous. L'introduire dans un flacon d'acétylation de 150 ml muni d'un condenseur à air et ajouter le volume correspondant de mélange de pyridine / acide acétique anhydride (50/50, m/m).

Tableau 4-4: *les volumes obtenus de biodiesel*

L'indice d'hydroxyle présumé	Quantité de la substance (g)	Volume de pyridine/ anhydride acétique (mL)
10-100	2.0	5.0
100-150	1.5	5.0
150-200	1.0	5.0
200-250	0.75	5.0
250-300	0.60 ou 1.20	5.0 ou 10.0
300-350	1.0	10.0
350-700	0.75	15.0
700-950	0.5	15.0

Chauffer le ballon à une température voisine de 100 °C pendant 1 heure dans un bain d'eau, en maintenant le niveau de l'eau de 2 à 3 cm au-dessus du niveau du liquide contenu dans le flacon. Retirer le flacon et le condenseur, laisser refroidir et ajouter 5 ml d'eau par le haut du condenseur. Si un trouble apparaît, ajoutez suffisamment de pyridine pour obtenir un liquide clair, en notant le volume ajouté. Agiter le flacon, le placer dans un bain-marie pendant 10 minutes, retirer et laisser refroidir. Rincer le condenseur et les parois de la fiole avec 5 ml d'éthanol neutralisé. Titrer avec l'hydroxyde de potassium / éthanol (0,5 mol / l), en utilisant 0,2 ml de phénolphtaléine/éthanol comme indicateur. Répétez la procédure, en omettant la substance en cours d'examen (essai à blanc).

Expression des résultats

L'indice d'hydroxyle est donné par la formule suivante :

$$IH = \frac{56,1 * T * (V_0 - V)}{m} + AV \quad \text{Équation 4-12}$$

Où V : est le volume en mL de la solution d'hydroxyde de potassium éthanolique normalisée utilisée pour la prise d'essai ;

V₀: est le volume en mL de la solution d'hydroxyde de potassium éthanolique standardisé utilisée pour l'essai à blanc ;

T : est la normalité exacte de la solution éthanolique d'hydroxyde de potassium utilisée ;

m : est la masse, en g. de la portion d'essai ;

A.V. est l'indice d'acide (Acid Value) de l'échantillon.

Chapitre 5 :
Analyses des résultats et
discussions

	Densité	Viscosité (en Cp à T=11 °C)	Point d'éclair (°C)	Point trouble (°C)	Point d'écoulement	La couleur (filtre 440 nm) « Absorbance »	Pouvoir calorifique (MJ/kg)
N°0	0.884	14	> 150	+6	-8	0,33	39,72
N°1	0.901	27,5	> 150	+6	-5	0,72	39,51
N°2	0.844	11,5	> 150	-3	-8	0,28	39,45
N°3	0.895	19	> 150	+4	-7	0,42	38,78
N°4	0.899	9,5	> 150	+6	-6	0,46	39,29
N°5	0.911	56	> 150	+13 (la T au labo est 13 °C, on remarque des troubles)	-10 (-9)	0,52	40,18
N°6	0.882	10,5	> 150	+4	-6	0,47	39,81
N°7	0.884	11	> 150	+7	-9	0,38	40,08
N°8	0.885	11	> 150	+1	-8	0,17	39,49
N°9	0.883	11	> 150	+4	-7	0,23	39,54
N°10	0.883	11,5	> 150	+4	-6	0,17	39,55
N°11	0.881	11	> 150	+3	-6	0,15	39,40
N°12	0.861	6 (T=20°C)	205	/	-6	/	39,48
HUILE	0.923	94	> 250	-5	-10	0,20	39,76

Tableau 5-1: Caractérisations physiques du biodiesel Obtenue par transestérification d'HFU.

	Indice d'acide (mg de KOH/ g)	Acidité (%)	Indice de peroxyde (mécq d'O₂/1000g)	Indice d'iode (mg I₂/100 g)	Indice de saponification (mg de KOH/ g)	Indice de cétane
N°0	1,15	0,58	28,00	107,87	193,55	50,23
N°1	1,56	0,78	27,25	117,38	197,75	47,49
N°2	1,51	0,76	20,50	106,60	200,56	49,53
N°3	1,78	0,89	26,50	112,31	217,39	46,14
N°4	0,97	0,48	14,75	105,96	204,77	49,11
N°5	0,77	0,39	22,25	124,36	179,52	48,72
N°6	1,32	0,66	18,25	111,67	190,74	49,79
N°7	1,14	0,57	15,00	111,04	183,73	51,02
N°8	1,01	0,50	11,00	111,04	199,16	48,72
N°9	0,79	0,39	19,00	111,04	197,75	48,92
N°10	0,98	0,49	18,00	109,13	197,75	49,35
N°11	1,09	0,55	19,00	118,97	200,56	46,75
N°12	1,26	0,63	21,50	125,95	197,75	45,56
HUILE (HFU)	1,82	0,91	35,00	123,73	190,74	47,08

Tableau 5-2: *Caractérisations chimiques du biodiesel Obtenu par transestérification d'HFU*

5.1. Caractérisations physiques

5.1.1. Densité et Viscosité

Tableau 5-3: les résultats obtenus pour la densité et la viscosité.

Expériences N°	Quantité de catalyseur en % (m/m)	Température de la réaction (°C)	Densité	Viscosité (en Cp à T=11 °C)
0	1	50	0,884	14
1	0,5	35	0,901	27,5
2	1,5	35	0,884	11,5
3	0,5	55	0,895	19
4	1,5	55	0,899	9,5
5	0.293	45	0,911	56
6	1.707	45	0,882	10,5
7	1	30,86	0,884	11
8	1	59,14	0,885	11
9	1	45	0,883	11
10	1	45	0,883	11,5
11	1	45	0,881	11
12	2	45	0,861	6 (T=20°C)
HFU	/	/	0,923	94

a) Densité

Les densités obtenues après transestérification sont inférieures à celle de l'huile friture de départ ce qui nous indique que la réaction de transestérification a bien réduit la longueur des chaînes moléculaire des triglycéride.

La densité est un paramètre important pour l'injection du carburant diesel dans le système, les différentes densités que nous avons trouvées, sont en général dans les normes [0,860-0,900] selon la norme européenne EN 14214. À l'exception des deux essais 1 et 5 pour lesquels les densités se rapprochent de celle de l'huile de départ.

Pour ces deux essais, la valeur de la température de réaction ou de la concentration en catalyseur est à un niveau faible.

On remarque que les densités des biodiesels obtenues sont toutes supérieures à celle Gazole qui est de 0,840.

b) Viscosité

La viscosité des biodiesels est néanmoins nettement inférieure à celle de l'huile de départ (en général, une réduction d'un facteur de neuf).

Les essais 1 et 5 présentent des valeurs de viscosités très grandes, est ceci peut être expliqué par le fait que la réaction de transestérification n'est pas complète, ce que montre la teneur en ester, calculée ultérieurement, qui est de 80% seulement.

5.1.2. Point d'éclair

Tableau 5-4: les résultats obtenus pour le point d'éclair.

Expériences N°	Quantité de catalyseur en % (m/m)	Température de la réaction (°C)	Point d'éclair (°C)
0	1	50	> 150
1	0,5	35	> 150
2	1,5	35	> 150
3	0,5	55	> 150
4	1,5	55	> 150
5	0.293	45	> 150
6	1.707	45	> 150
7	1	30,86	> 150
8	1	59,14	> 150
9	1	45	> 150
10	1	45	> 150
11	1	45	> 150
12	2	45	205
HFU	/	/	> 250

On remarque que les points d'éclair des biodiesels dépassent tous 150 °C ; ils sont donc conformes aux normes (130 °C min selon ASTM D6751 et 120 °C min selon EN 14214). Les points d'éclair des biodiesels obtenus sont supérieurs à ceux du gasoil, ainsi le biodiesel présente moins de risques que le gasoil. D'autre part, les points d'éclair des biodiesels obtenus sont inférieurs à celui de l'huile de départ.

5.1.3. Point de trouble et Point d'écoulement

Tableau 5-5: les résultats obtenus pour les points de trouble et point d'écoulement.

Expériences N°	Quantité de catalyseur en % (m/m)	Température de la réaction (°C)	Point de trouble (°C)	Point d'écoulement (°C)
0	1	50	+6	-8
1	0,5	35	+6	-5
2	1,5	35	-3	-8
3	0,5	55	+4	-7
4	1,5	55	+6	-6
5	0.293	45	+13	-10
6	1.707	45	+4	-6
7	1	30,86	+7	-9
8	1	59,14	+1	-8
9	1	45	+4	-7
10	1	45	+4	-6
11	1	45	+3	-6
12	2	45	/	-6
HFU	/	/	-5	-10

(Exp 5 : (La T au labo est 13 °C, on remarque déjà des troubles) et l'Exp 12 est totalement trouble)

L'essai N°5 donne un point de trouble élevé (+13°C) pour une faible concentration du catalyseur qui est de 0,293 % massique. De même, l'essai N°7 donne un point de trouble de +7°C pour une faible température de la réaction qui de 30,86 °C.

Le point de trouble des biodiesels obtenus est nettement supérieur à celui de HFU et nous remarquons que l'essai 5 n'est pas en conformité avec les normes. Le point de trouble des biodiesel dépend de la composition en ester et il varie de -3 °C à +11 °C. A très basse température, le biodiesel devient solide ce qui crée des problèmes dans les filtres et injecteurs des moteurs et reste l'un des inconvénients des biodiesels. C'est pour cela qu'il est préconisé d'utiliser ces produits en mélange avec le gazole. On incorpore en plus des additifs antigél [132].

Le point d'écoulement trouvé est dans les normes, selon ASTM D6751 et EN 14214 (0°C au maximum), ce qui permet de dire que les biodiesels obtenus peuvent être pompés sans risque de congélation même à très basse température.

5.1.4. La turbidité et la couleur

Tableau 5-6: *les résultats obtenus pour la turbidité et la couleur.*

Expériences N°	Quantité de catalyseur en % (m/m)	Température de la réaction (°C)	Turbidité (NTU)	La couleur (filtre 440 nm) « Absorbance »
0	1	50	32,80	0,33
1	0,5	35	130	0,72
2	1,5	35	4,30	0,28
3	0,5	55	17,55	0,42
4	1,5	55	40,30	0,46
5	0.293	45	15,50	0,52
6	1.707	45	25	0,47
7	1	30,86	2,40	0,38
8	1	59,14	1,80	0,17
9	1	45	3,60	0,23
10	1	45	2,45	0,17
11	1	45	2,35	0,15
12	2	45	2910	/
HFU	/	/	2	0,20

La turbidité nous renseigne sur la présence de matières en suspensions. Mis à part l'essai N°12 qui enregistre une turbidité élevée de 2910 NTU, les autres échantillons présentent des valeurs faibles de la turbidité. Une turbidité élevée peut être expliquée par la présence des particules du savon ou d'autres impuretés en suspension.

En comparant avec le diesel, la couleur des biodiesels produits est presque similaire. La couleur souvent un attribut esthétique du produit mais donne des indications précieuses sur la pureté de celui-ci.

5.1.5. Pouvoir calorifique et indice de cétane

Tableau 5-7: les résultats obtenus pour le pouvoir calorifique, indice de cétane et indice d'ester.

Expériences N°	Quantité de catalyseur en % (m/m)	Température de la réaction (°C)	Pouvoir calorifique (MJ/kg)	Indice de cétane
0	1	50	39,72	50,23
1	0,5	35	39,51	47,49
2	1,5	35	39,45	49,53
3	0,5	55	38,78	46,14
4	1,5	55	39,29	49,11
5	0.293	45	40,18	48,72
6	1.707	45	39,81	49,79
7	1	30,86	40,08	51,02
8	1	59,14	39,49	48,72
9	1	45	39,54	48,92
10	1	45	39,55	49,35
11	1	45	39,40	46,75
12	2	45	39,48	45,56
HFU	/	/	39,76	47,08

Le pouvoir calorifique obtenu est semblable à celui trouvé dans la littérature [133,134], il est dans la fourchette de 38-40 Mj/kg.

L'indice de cétane est l'un des principaux indicateurs de la qualité du gazole. Il caractérise l'aptitude à l'auto-inflammation du carburant lors de son injection dans la chambre de combustion.

On remarque d'après ce tableau que l'indice de cétane varie entre 45 et 52. Différentes spécifications existent selon les régions : 47, 49, et 51, respectivement aux USA (ASTM D 6751), en Allemagne (DIN V 51606) et en Europe (EN 14214) [132].

En général, l'indice de cétane des biodiesels produits est dans les normes. Cependant l'essai N°12 présente un indice faible, seul indice en notre possession où la concentration en catalyseur était élevée (2%). Pour une grande concentration du catalyseur qui est de 2% massique. On peut avancer que l'excès du catalyseur a favorisé la réaction de saponification (d'où la grande

valeur de la turbidité enregistrée pour cet essai) sachant que l'indice de cétane et inversement proportionnel par rapport à l'indice de saponification comme l'indique la corrélation utilisée pour sa détermination. L'indice de cétane des biodiesels est supérieur à celui du gasoil.

5.2. Caractérisations chimiques

5.2.1. Indice d'acide

Tableau 5-8: les résultats obtenus pour l'indice d'acide.

Expériences N°	Quantité de catalyseur en % (m/m)	Température de la réaction (°C)	Indice d'acide (mg de KOH/ g)	Acidité (%)
0	1	50	1,15	0,58
1	0,5	35	1,56	0,78
2	1,5	35	1,51	0,76
3	0,5	55	1,78	0,89
4	1,5	55	0,97	0,48
5	0.293	45	0,77	0,39
6	1.707	45	1,32	0,66
7	1	30,86	1,14	0,57
8	1	59,14	1,01	0,50
9	1	45	0,79	0,39
10	1	45	0,98	0,49
11	1	45	1,09	0,55
12	2	45	1,26	0,63
HFU	/	/	1,82	0,91

Notre huile de friture usagée a une teneur en acides gras libres un peu élevée, 1,82 mg de KOH/g de huile. En générale, l'huile de friture usagée doit avoir une teneur en acides gras libres inférieure à 1% [73]. Une teneur en AG libres élevée favorise la formation de savons qui compliquera l'étape de séparation du biodiesel. Les hautes teneurs en acides organiques favorisent la corrosion les pièces des moteurs.

L'indice d'acide a diminué après la réaction de transestérification des HFU et ceci peut être expliqué par la réaction de la base forte avec les acides gras libres ce qui réduit teneur en AG libres. Notons que l'HFU utilisée a séjourné longtemps au Laboratoire puisqu'elle a été collectée en 2012.

L'indice d'acidité trouvé permet de faire une première estimation de la quantité de catalyseur alcalin pouvant être consommée lors de la réaction de transestérification de l'huile de friture usagée.

5.2.2. Indice de peroxyde, indice de saponification et indice d'iode

Tableau 5-9: les résultats obtenus pour l'indice de peroxyde, indice de saponification et indice d'iode.

Expériences N°	Quantité de catalyseur en % (m/m)	Température de la réaction (°C)	Indice de peroxyde (még d'O ₂ /1000g)	Indice de saponification (mg de KOH/g)	Indice d'iode (mg I ₂ /100 g)
0	1	50	28,00	193,55	107,87
1	0,5	35	27,25	197,75	117,38
2	1,5	35	20,50	200,56	106,60
3	0,5	55	26,50	217,39	112,31
4	1,5	55	14,75	204,77	105,96
5	0.293	45	22,25	179,52	124,36
6	1.707	45	18,25	190,74	111,67
7	1	30,86	15,00	183,73	111,04
8	1	59,14	11,00	199,16	111,04
9	1	45	19,00	197,75	111,04
10	1	45	18,00	197,75	109,13
11	1	45	19,00	200,56	118,97
12	2	45	21,50	197,75	125,95
HFU	/	/	35,00	190,74	123,73

L'indice de peroxydes révèle l'état d'oxydation des acides gras insaturés d'une substance. Les peroxydes s'obtiennent par fixation d'oxygène sur les doubles liaisons des acides gras insaturés.

Le degré d'oxydation de L'HFU est supérieur aux degrés d'oxydation de biodiesel.

Nous remarquons aussi que l'indice de saponification de biodiesel est plus élevé que celui d'huile de friture usagé de départ.

Notons que la valeur de saponification a été déterminée dans cette étude aux seuls fins de calcul de l'indice de cétane selon Krisnangkura [135].

La valeur de l'indice de saponification n'est pas une propriété spécifiée pour le biodiesel restreinte selon l'UE.

Selon Zlatica J. Predojevic l'explication adéquate de la valeur élevée de l'indice saponification de biodiesel produit par rapport à l'huile de friture usagée ne peut être établie à l'heure actuelle [47].

L'indice d'iode permet de mesurer le nombre de doubles liaisons qui se trouvent dans le biodiesel, la présence de ces liaisons favorise les réactions d'oxydation.

Les résultats enregistrés pour l'indice d'iode sont dans les normes, inférieures à 120 mg I₂/100 g selon la norme EN 14214 à l'exception des essais N° 5 et 12 pour lesquels des quantités de catalyseur de 0.5% et 2 % respectivement ont été utilisées.

5.2.3. Indice d'hydroxyle et rendements en EMAG (FAME)

Le rendement du biodiesel dépend de la matière première. Le rendement en ester méthylique d'acide gras (FAME), la consommation du méthanol et de production de glycérol / eau peuvent être calculés à l'aide de corrélations pour une matière première donnée [74]. Les paramètres de base sont l'indice d'acide (AV), l'indice de saponification (SV), l'indice d'ester (EV) et l'indice d'hydroxyle (HV), l'indice d'ester (EV) représente le nombre de groupes hydroxyle qui sont estérifiés et l'indice d'hydroxyle (HV) indique le nombre de groupes hydroxyle libres. Par conséquent, leur somme représente le total nombre de groupes hydroxyle.

Toute matière première utilisée pour la production de biodiesel peut être évaluée à partir des paramètres suivant : l'AV, SV, EV et HV. Il a été démontré que le rendement en ester méthylique (FAME) peut être calculée comme suite [74] :

$$\text{FAME (kg)} = \frac{W}{3000 K} (3000 K + 4SV + 38AV - 92HV)$$

Équation 5-1

Où :

W : La masse en (Kg)

K : Masse molaire du KOH (K= 56,1 g.mol⁻¹)

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 5-10: les résultats obtenus pour l'indice d'hydroxyle et les rendements.

Expériences N°	Quantité de catalyseur en % (m/m)	Température de la réaction (°C)	Indice d'hydroxyle	Rendement en FAME (%)
0	1	50	116,85625	94
1	0,5	35	366,771	80
4	1,5	55	4,47625	100
6	1.707	45	307,626	84
8	1	59,14	319,097	83
10	1	45	377,972	79,8

a) Effet du catalyseur :

La figure ci-dessous montre l'évolution du rendement en ester méthylique en fonction de la concentration en catalyseur.

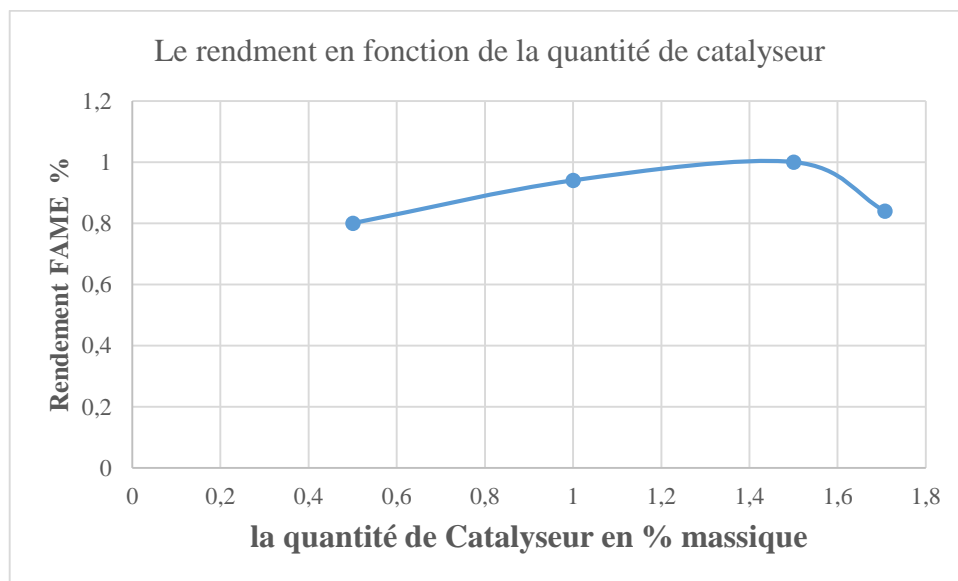


Figure 5-1: Effet de la quantité de catalyseur sur le rendement de la réaction

Comme on peut le voir sur cette figure, le rendement augmente pour arriver à 100% avec l'augmentation de la concentration du catalyseur, mais après une certaine concentration de catalyseur (1,5%), il commence à diminuer.

La concentration du catalyseur est un paramètre essentiel pour l'optimisation des processus pour les rendre réalisable. Comme on le voit dans la figure, l'augmentation continue de la concentration du catalyseur conduit à des rendements bas en biodiesel. D'après les résultats

expérimentaux, le rendement en biodiesel maximal a été obtenu sous la forme de 100% en poids avec du KOH à 1,5%. Il se peut que l'addition d'une quantité excessive de catalyseur favorise la formation de savons (par réactions de saponification et de salification) et provoque ainsi la formation d'une émulsion, les savons se réorganisant en structures micellaires, « emprisonnant » ainsi le reste de la phase organique grasse à l'intérieur des micelles [136]. Ce phénomène augmente la viscosité du milieu réactionnel et peut même mener à la formation de gels [68]. Et une baisse des rendements de biodiesel. Ce résultat est en accord avec les travaux précédents trouvés dans la littérature [137, 138].

b) Effet de la température :

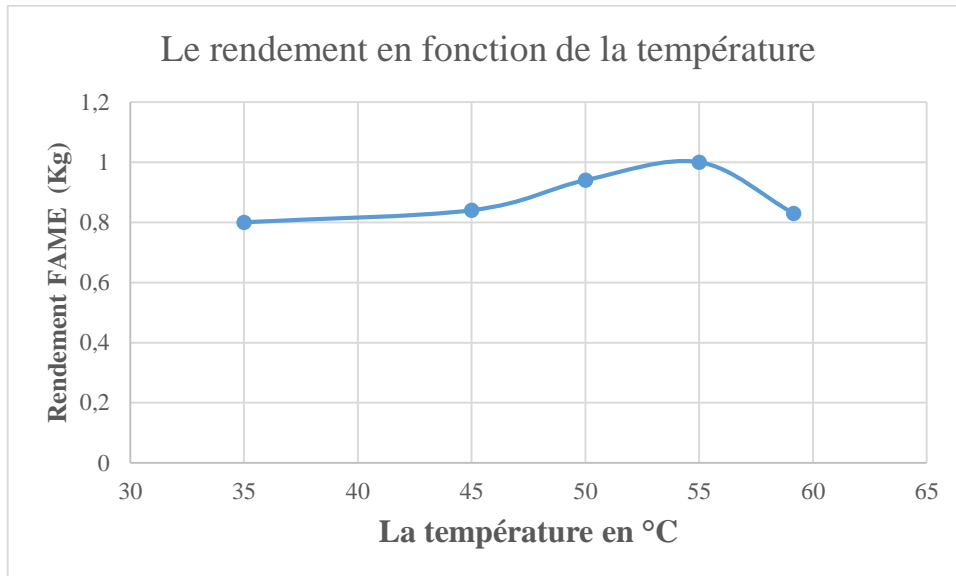


Figure 5-2 : *Effet de la température sur le rendement de la réaction*

Nous remarquons que le rendement de la réaction est faible à basse température, il croît avec son augmentation jusqu'à atteindre la température optimale de la réaction qui est de 55°C. Après ce point, il y avait une légère diminution des rendements de biodiesel. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que la température de réaction proche du point d'ébullition de l'alcool tend à accélérer la saponification de glycérides par le catalyseur alcalin avant la fin de l'alcoololyse, ce qui est un résultat indésirable [139].

D'un point de vue cinétique, ce comportement peut s'expliquer comme suit : à basse température, l'énergie d'activation de la réaction n'est pas atteinte, et la viscosité élevée de l'huile joue en défaveur d'un mélange parfait de la phase liquide. En augmentant la température de la réaction, l'énergie d'activation est atteinte et la viscosité de l'huile augmente favorisant un meilleur avancement de la réaction. En augmentant d'avantage cette température, la réaction de saponification pourrait atteindre son énergie d'activation et arrêter la transestérification ou la limiter [137]. Dans notre cas, ce comportement est peut être renforcé à cause de la présence d'acides gras libres et des impuretés qui peuvent altérer la cinétique des réactions chimiques établies pour l'huile pure.

Les résultats expérimentaux sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature [137,140].

Chapitre 6 :
Modélisation et Optimisation

6.1. Modélisation

L'analyse des résultats est effectuée à l'aide du logiciel MODDE6. Pour chaque réponse, MODDE 6 affiche 4 barres colorées traduisant chacune une statistique.

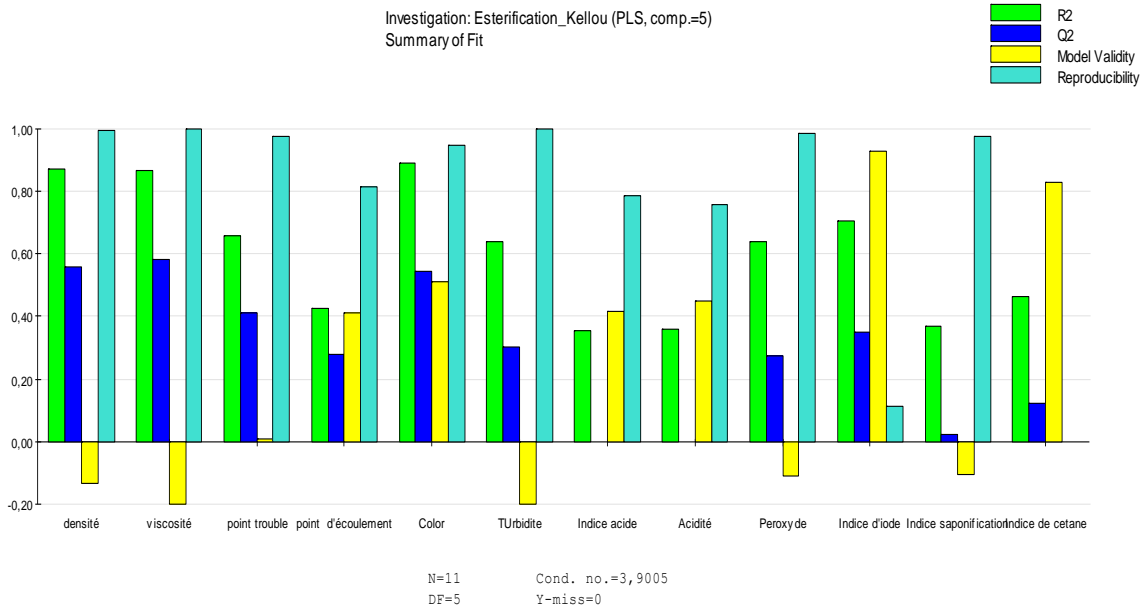


Figure 6-1: Vue d'ensemble des statistiques des différentes réponses.

La barre verte (R2) représente le % de variation de la réponse qui est expliquée par le modèle. R2 est donc une mesure de l'ajustement. Notons qu'une mauvaise reproductibilité des mesures entraîne toujours un ajustement médiocre.

La barre bleue (Q2) traduit le % de variation de la réponse prédite par le modèle en fonction de la validation croisée. Q2 est une mesure du pouvoir de prédiction du modèle.

La barre jaune traduit la validité du modèle. Une valeur de 1 signifie un modèle parfait. Une valeur inférieure à 0,25 indique un manque d'ajustement (Lack Of Fit). Lorsqu'on est en présence d'un manque d'ajustement, il faut vérifier que la « reproductibilité » est bien représentative de l'erreur expérimentale. En général, lorsqu'il y a un manque d'ajustement, les valeurs de R2 et Q2 sont faibles.

Les valeurs « aberrantes » (outliers) sont aussi responsables du manque d'ajustement. Il suffit de les éliminer de la matrice des résultats. Nous sommes en présence d'un manque d'ajustement pour la réponse densité. La même constatation est à faire pour la viscosité, le pt de trouble, la turbidité, les indices de peroxyde et de saponification. Ces réponses ont des valeurs inférieures à 0,25 pour la barre jaune (validité du modèle).

La barre vert émeraude traduit enfin la reproductibilité des résultats. Celle-ci est généralement estimée à l'aide des valeurs de la réponse au centre du domaine étudié (points du centre).

6.1.1. La densité

Le diagramme de Pareto obtenu avec le logiciel STATISTICA :

La figure 6-2 ci-dessous représente le diagramme de Pareto pour la densité. Notons que le diagramme de Pareto représente l'histogramme des effets des facteurs classés par ordre décroissants. Le trait vertical en pointillé rouge « coupe » les effets significatifs au seuil de signification spécifié (ici, valeur de 5 % par défaut).

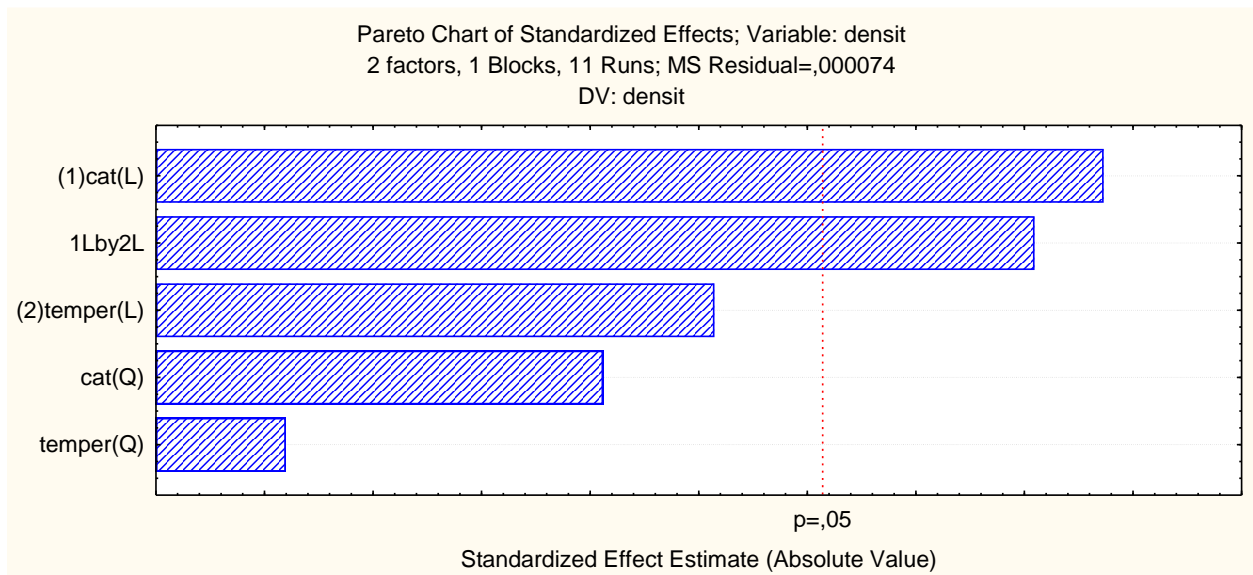


Figure 6-2: Diagramme de Pareto pour la Densité

Nous remarquons que seuls les termes CAT (linéaire) et CAT*TEMP (conjugué) sont significatifs au seuil de signification de 5%. En éliminant les termes non significatifs du modèle décrivant la densité, nous obtenons le modèle suivant :

$$\text{Densité} = 0,886 - 0,0105.CAT + 0,0056. TEMP + 0,01220 CAT.TEMP \quad \text{Équation 6-1}$$

Avec un coefficient de détermination multiple $R^2 = 0,874$.

Les facteurs CAT et TEMP sont exprimés en variables réduites (codées).

En analysant les termes de cette équation, on peut constater que la quantité du catalyseur à un effet linéaire sur la réaction et son signe négatif indique que son augmentation diminue la densité. Par contre, la température influence d'une manière contraire que le catalyseur ce qui contredit à la réalité mais le terme temp qui n'est pas vraiment significatif est affecté d'un coefficient très faible (Figure 6-5).

La surface de réponse obtenue avec STATISTICA est donnée sur la figure 6-3 :

Cette figure montre que le quadrant inférieur droit prévoit valeurs de densité les plus intéressantes et conformes à la norme : $0,600 < d < 0,900$ pour des couples (température, catalyseur) compris entre (-1 ; 0,5) et (0 ; 1,5).

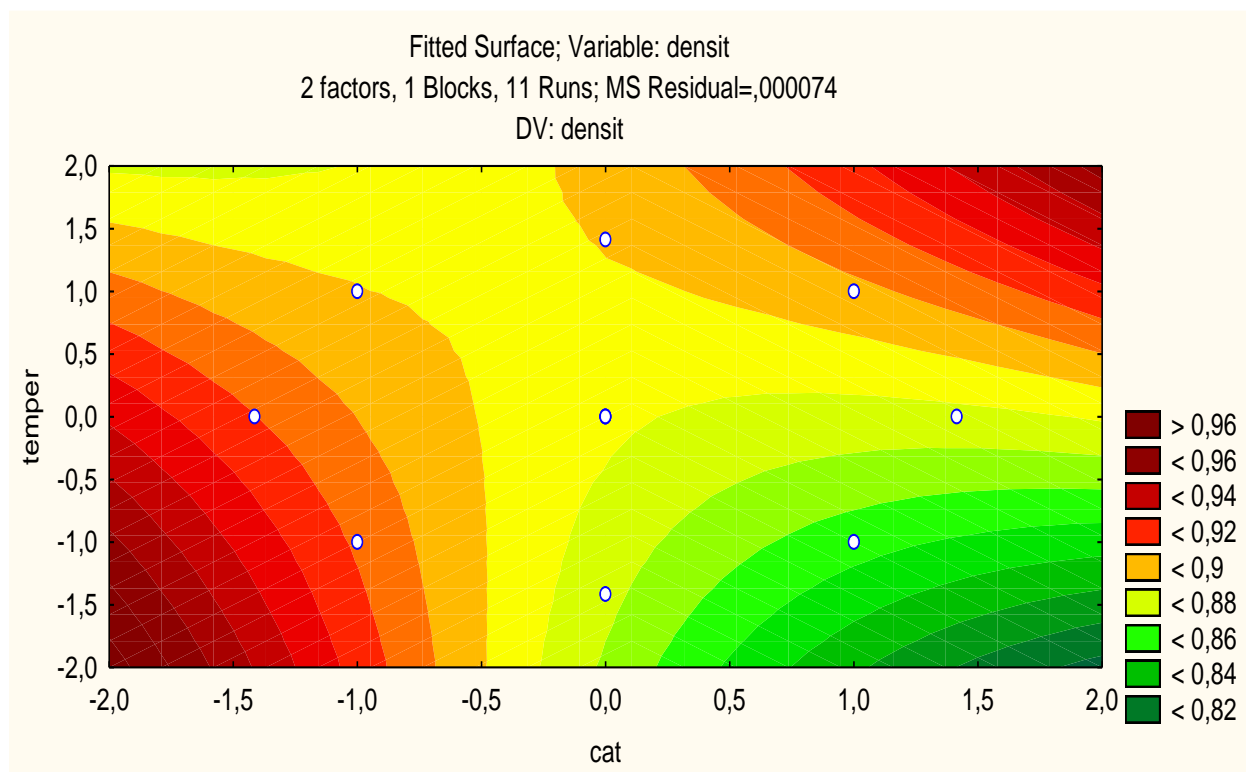


Figure 6-3: Surface de réponse pour la densité.

La figure 6-4 : ci-dessous montre qu'il y a une forte interaction entre les deux facteurs TEMP et CAT qui engendre la formation du savon ainsi l'augmentation de la densité (voir figure VI-5). En effet les deux courbes se croisent.

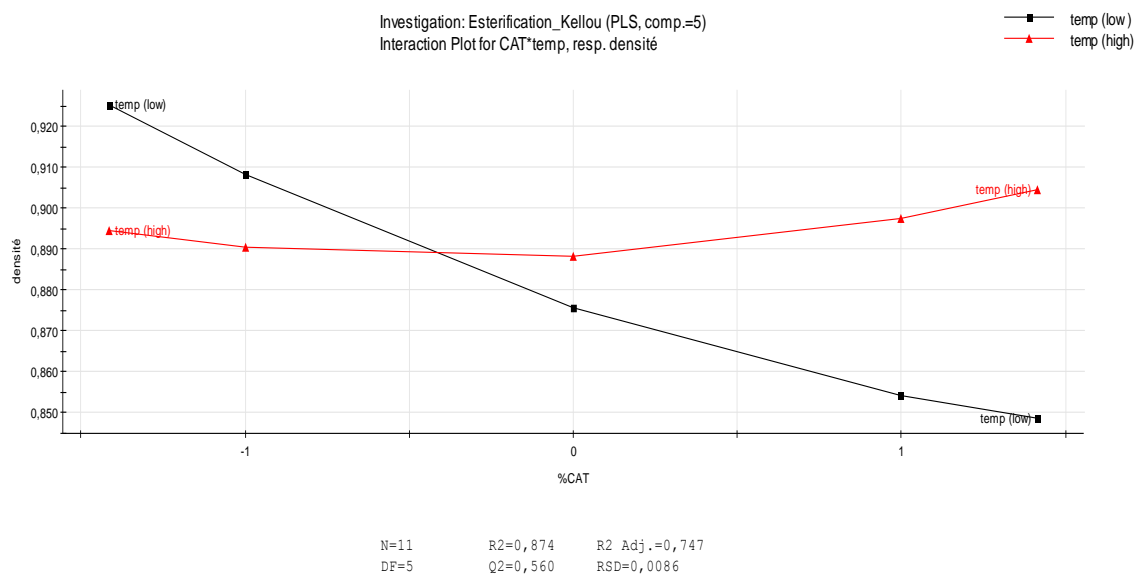


Figure 6-4: Courbe d'interaction entre les deux facteurs cat et temp pour la densité.

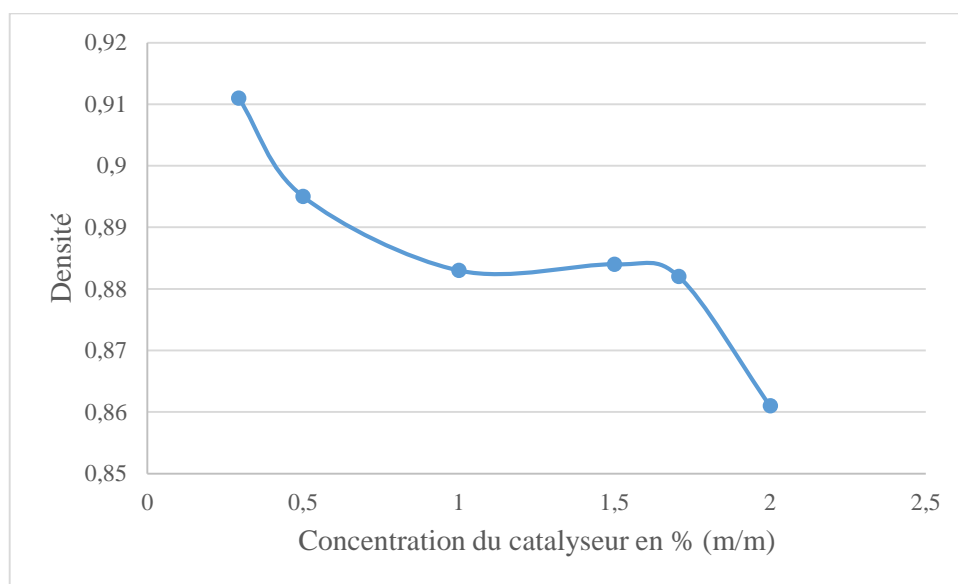


Figure 6-5: La densité en fonction de la concentration du catalyseur.

La courbe n° 6-6 suivante obtenue par le logiciel MODDE 6, donne des valeurs prédites par rapport aux valeurs observées s'écartent de la bissectrice (courbe à 45°), elle indique la précision du model avec un coefficient $R^2 = 0,802$.

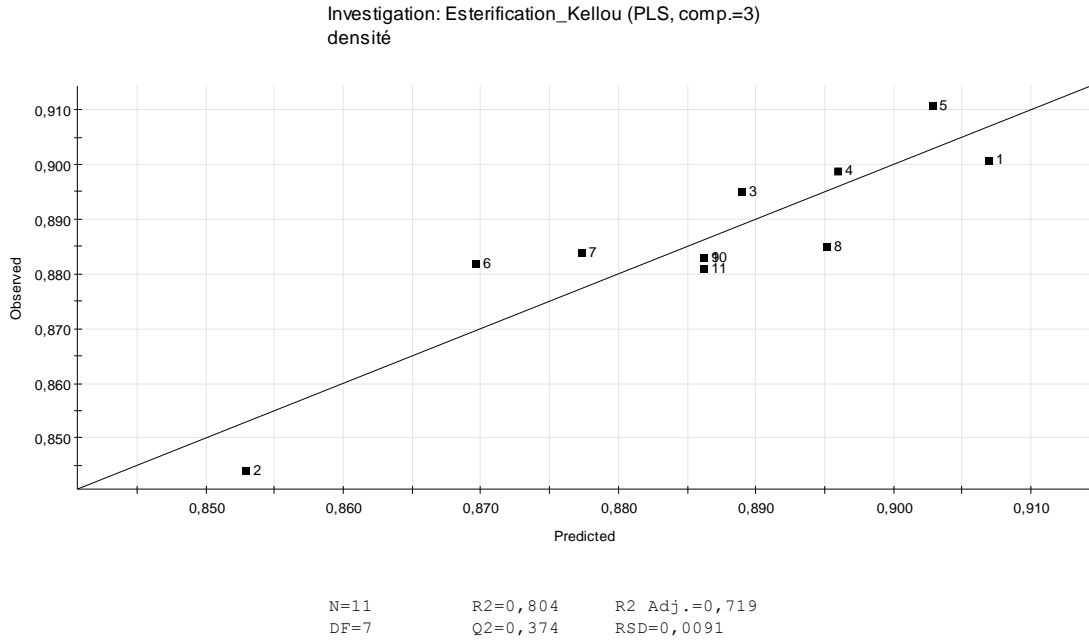


Figure 6-6: Valeurs observées de la densité en fonction des valeurs prédites.

6.1.2. La viscosité

Le diagramme de Pareto pour la viscosité, nous donne les résultats suivants où seuls les termes CAT et CAT² sont significatifs au seuil de signification de 5%.

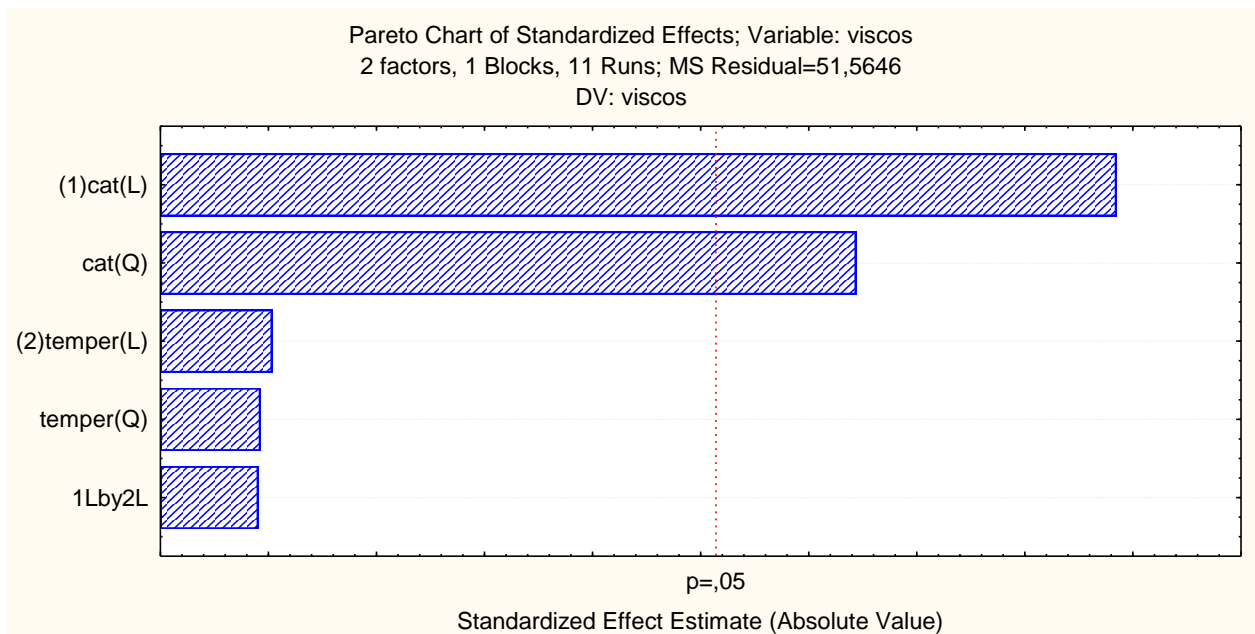


Figure 6-7: Diagramme de Pareto pour la viscosité.

En éliminant les termes non significatifs, nous obtenons le model suivant :

$$\text{Viscosité} = 11,1677 - 10,0448.\text{CAT} - 7,78.\text{CAT}^2 \quad \text{Équation 6-2}$$

Avec un $R^2 = 0,867$.

Le catalyseur joue un rôle signification sur la cinétique de la réaction, qui engendre une augmentation de l'énergie d'activation afin d'accomplir la réaction de transestérification. La quantité du catalyseur à un double effet (linéaire et quadratique) et les signes négatifs indique que son augmentation diminue la viscosité (figure 6-8). Seulement, une augmentation excessive du catalyseur peut induire à la réaction de saponifications qui augmente la viscosité du biodiesel.

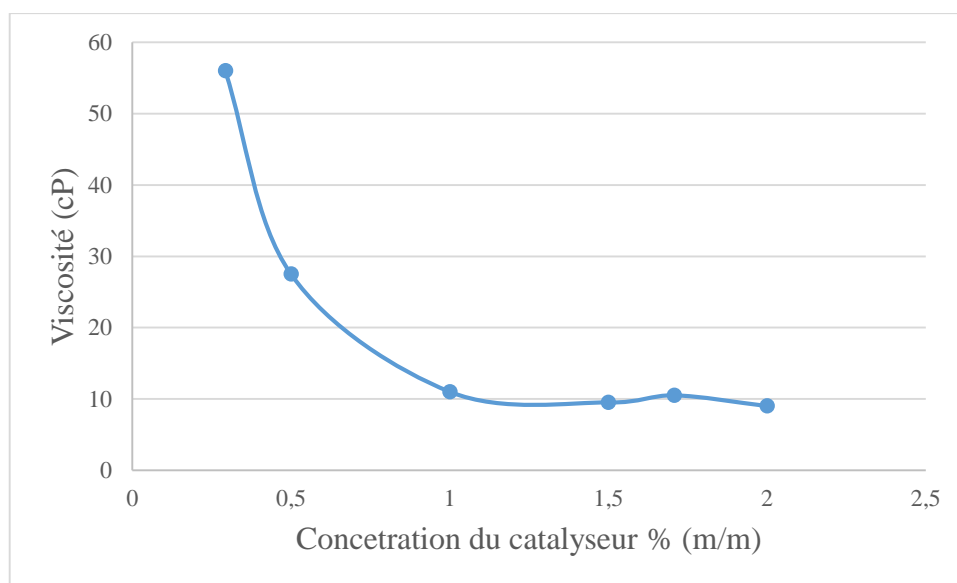


Figure 6-8: Evolution de la viscosité en fonction de la concentration du catalyseur.

La courbe 6-9 ci-dessous, donne des valeurs prédites par rapport aux valeurs observées. Celle-ci permet de se faire une idée de la précision du modèle dont le coefficient de détermination multiple R^2 vaut 0,867.

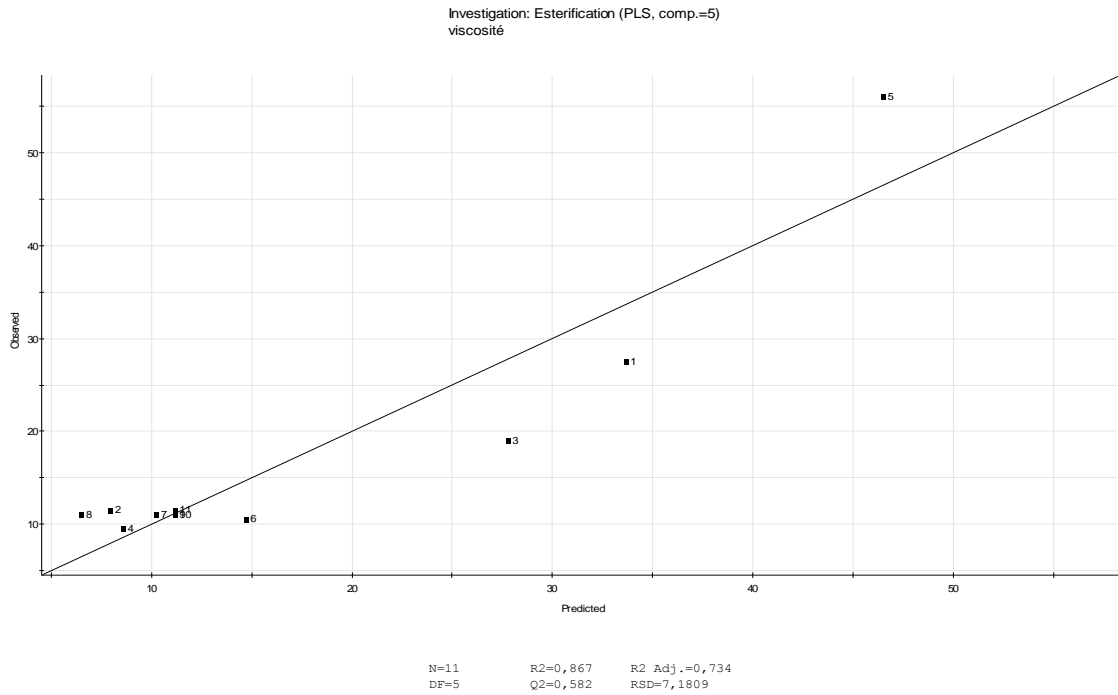


Figure 6-9: Valeurs observées de la viscosité en fonction des valeurs prédites.

6.1.3. La couleur

Le diagramme de Pareto pour la couleur, est donné sur la figure VI-10. Seuls les termes CAT² et CAT*TEM sont significatifs au seuil de signification de 5%.

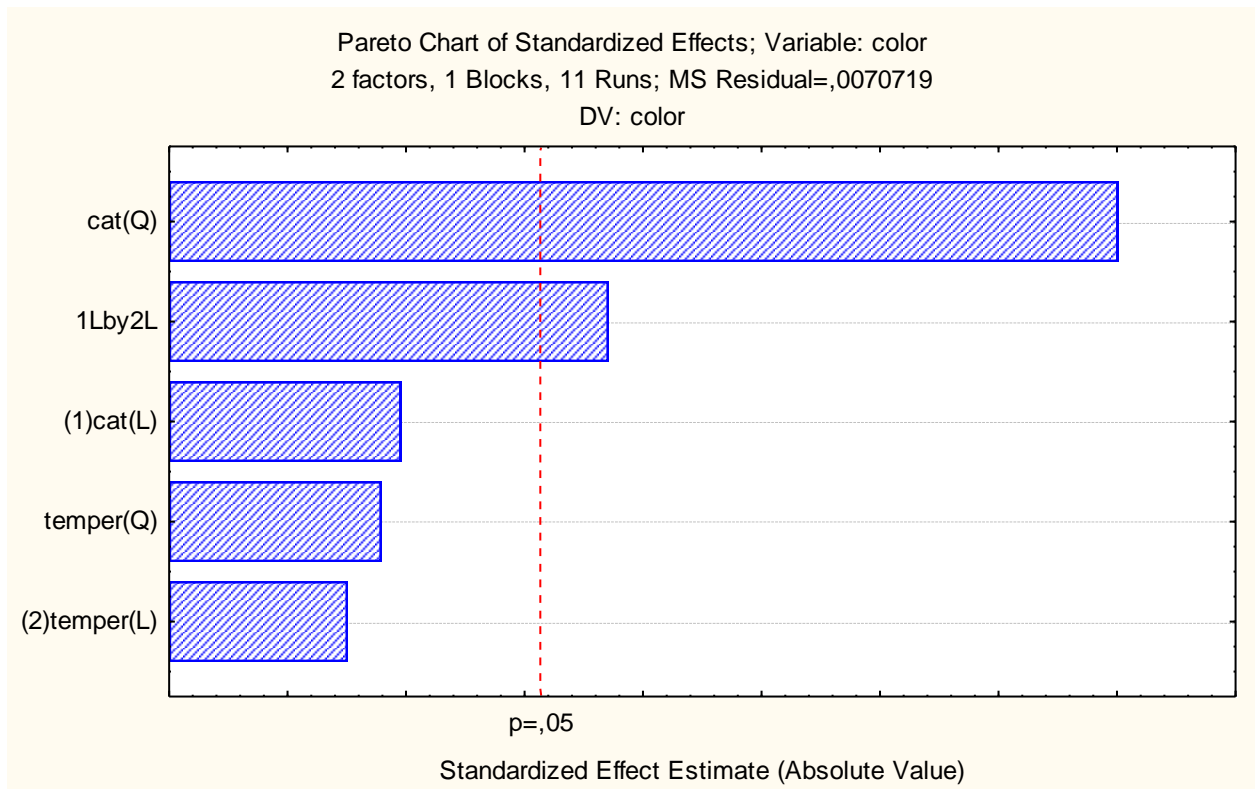


Figure 6-10: Diagramme de Pareto pour la couleur.

En éliminant les termes non significatifs du modèle décrivant la couleur, nous obtenons l'équation :

$$\text{Couleur} = 0,183 - 0,142 \cdot \text{CAT}^2 - 0,096 \cdot \text{CAT} \cdot \text{TEM} \quad \text{Équation 6-3}$$

Dont le coefficient de détermination multiple R^2 vaut **0,890**

La surface de réponse pour la couleur, nous indique que les meilleurs résultats sont obtenus en se rapprochant au centre du domaine exploré pour des couples de (température, catalyseurs) voisins de (0,0) en valeurs réduites.

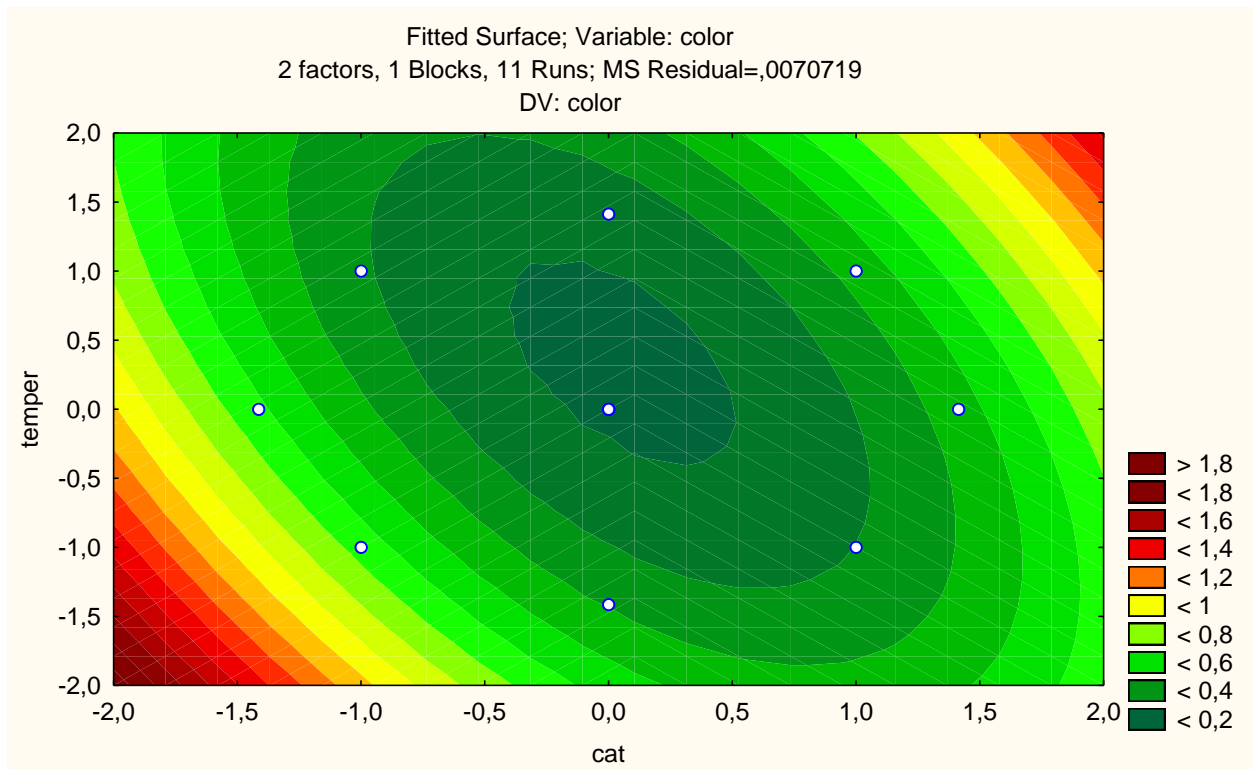


Figure 6-11: Surface de réponse pour la couleur.

La courbe 6-12 ci-dessous donne les valeurs prédites par le modèle par rapport aux valeurs observées. Celle-ci permet de se faire une idée de la précision du modèle dont le coefficient de détermination multiple R^2 vaut **0,89**.

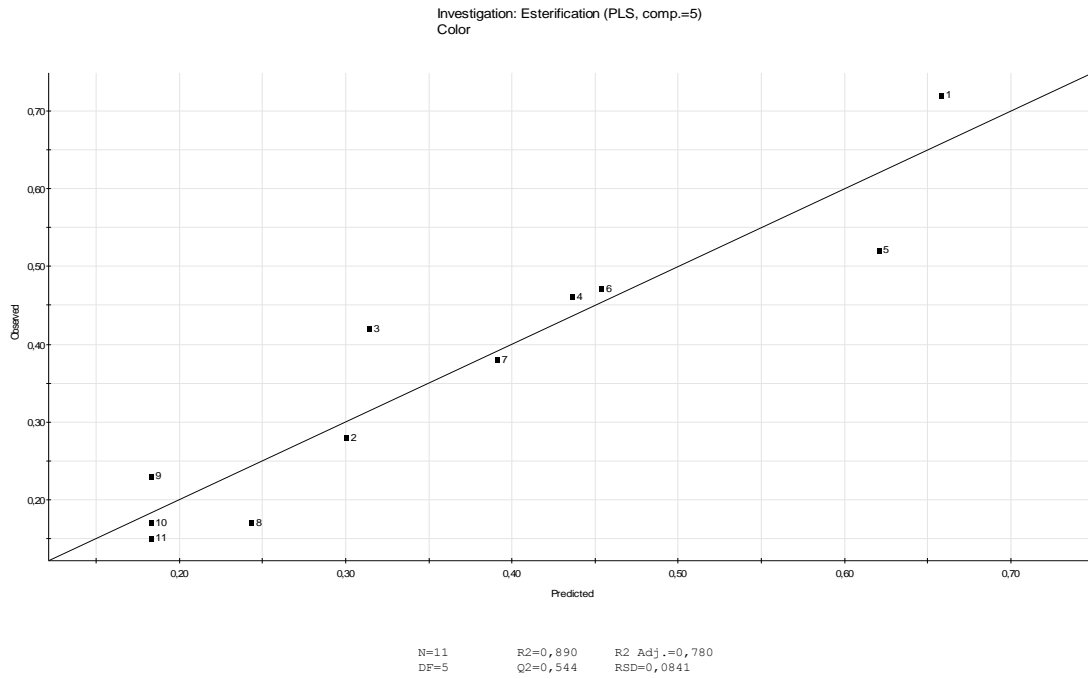


Figure 6-12: Valeurs observées de la couleur en fonction des valeurs prédites.

6.1.4. Indice d'iode

Le diagramme de Pareto pour la l'indice d'iode, indiqué sur la figure 6-13, montre que seul le terme CAT est significatif au seuil de 5%.

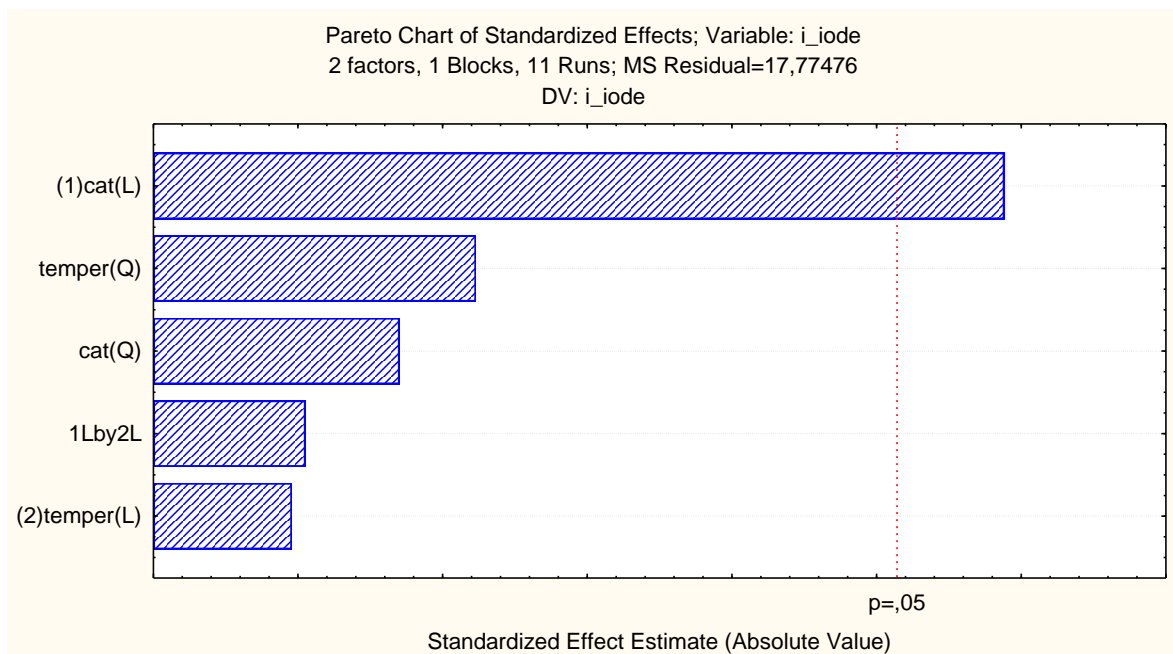


Figure VI-13 : Diagramme de Pareto pour l'indice d'iode.

En éliminant les termes non significatifs du modèle décrivant l'indice d'iode, nous obtenons l'équation :

$$\text{Indice d'iode} = 113,014 - 3,92165.CAT \quad \text{Équation 6-4}$$

Dont le coefficient de détermination multiple R^2 vaut **0,705**

Nous remarquons que le coefficient de détermination multiple R^2 est très médiocre, ce que veut dire que le pouvoir prédictif du modèle est faible.

D'après l'équation, plus la quantité de catalyseur augmente, plus l'indice d'iode diminue.

La courbe 6-14 ci-dessous donne les valeurs prédites par le modèle par rapport aux valeurs observées Celle-ci permet de se faire une idée de la précision du modèle dont le coefficient de détermination multiple R^2 vaut **0,705**.

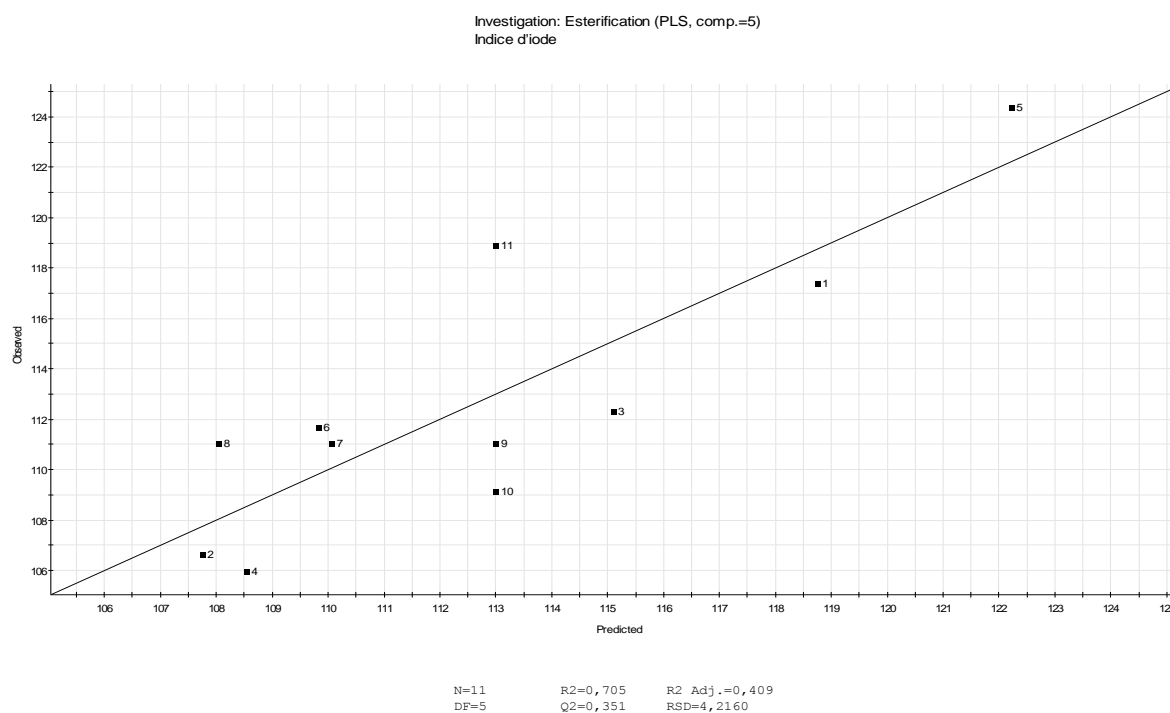


Figure 6-13: Valeurs observées de l'indice d'iode en fonction des valeurs prédites.

6.2.Optimisation

Dans cette partie, nous n'avons tenu compte que des réponses qui sont influencées de manière significative par les facteurs étudiés

Nous avons utilisé le module « optimizer » du logiciel MODDE 6 pour rechercher la solution offrant le meilleur rendement en ester et des caractéristiques désirables pour le produit (valeurs respectant les normes en vigueur). L'optimiseur de ce module utilise une procédure simplexe de Nelder Mead avec les modèles calculés pour chaque réponse pour optimiser la fonction désirabilité globale en tenant compte des contraintes du système. Les propriétés désirées pour le produit sont les suivantes :

- Une densité comprise entre 0,875 et 0,900 ;
- Une faible viscosité (minimum) avec une fourchette allant de 10 à 20 centipoise (11°C).
- Une acidité minimale comprise entre 0,46% et 0,49%.
- Un indice de saponification minimal compris entre 185 et 190
- Un indice d'iode minimal compris entre 110 et 120
- Un indice de cétane maximal.

Tableau 6-1: Les caractéristiques désirables pour le biodiesel

Réponse	Critère	Min	Valeur ciblé	Max
Densité	Minimiser		0,875	0,900
Viscosité	Minimiser		10	20
Point de trouble	Exclu			
Point d'écoulement	Exclu			
Couleur	Exclu			
Turbidité	Exclu			
Indice d'acide	Minimiser		0,925903	1
Acidité	Minimiser		0,462764	0,49049
Peroxyde	Exclu			
Indice d'iode	Minimiser		110	120
Indice de saponification	Minimiser		185,137	190
Indice de cétane	Maximiser	48	50,0822	

Nous n'avons pas pu modéliser la teneur en esters (rendement de la réaction) car nous n'avions pas suffisamment de réactifs pour mesurer l'indice d'hydroxyle pour tous nos échantillons. Les mesures effectuées pour 5 échantillons ont permis toutefois d'utiliser la corrélation donnant la

teneur en esters et celle-ci a permis de trouver des valeurs comprises entre 80 et 100% pour le rendement en esters (figures 5-1 et 5-2)

Le module d'optimisation fournit un ensemble de solutions possibles reliées à un paramètre (Log D) qui mesure la distance (ou l'écart) globale avec la réponse ciblée (Target).

Tableau 6-2: les solutions possibles en utilisant logiciel MODDE 6.

CAT	Temp	densité	Viscosité	Indice d'acide	Acidité	I.i	I.S	I.C	Log(D)
-0,56	-1	0,89	21,45	1,12	0,56	115,33	190,03	49,06	0,71
0,88	-1	0,85	7,32	1,45	0,72	108,07	195,65	49,81	1,32
-0,21	-0,52	0,88	14,49	1,02	0,50	113,97	195,13	48,62	0,71
1	0,93	0,89	8,76	0,99	0,49	108,81	199,06	49,23	0,45
0,98	0,76	0,89	8,99	0,98	0,48	109,31	198,67	49,16	0,46
0,98	0,76	0,89	8,99	0,98	0,48	109,31	198,67	49,16	0,46
0,98	0,76	0,89	8,99	0,98	0,48	109,31	198,67	49,16	0,46
0,98	0,76	0,89	8,99	0,98	0,48	109,31	198,67	49,16	0,46

L'optimiseur indique la solution la plus proche de l'optimum global indiquée par une valeur de log(D) la plus faible. La solution renvoyée par le module d'optimisation est :

Tableau 6-3: l'optimum global

CAT	Temp	densité	Viscosité	Indice d'acide	Acidité	I.i	I.S	I.C	Log(D)
1	0,93	0,89	8,76	0,99	0,49	108,81	199,06	49,23	0,45

C'est-à-dire une quantité de catalyseur de 1 en valeur réduite qui correspond à **1,5%** (m/m) et une température de 0,93 en valeur réduite qui correspond à **54,3 °C**. On retrouve des valeurs très proches des conditions optimales pour la transestérification par catalyse basique des huiles végétales.

Le passage des variables réelles A aux variables codées (réduites) X se fait comme suite (A_0 est la valeur centrale en unité courante et le « pas » est égal à la moitié de la différence entre le niveau haut et le niveau bas) :

$$X = \frac{A - A_0}{pas}$$

Ainsi :

$$A = x * pas + A_0$$

Conclusion générale et Perspectives

Conclusion générale et perspectives

Dans le cadre de la gestion et de la valorisation des déchets dans le cadre d'un développement durable nous avons proposé de valoriser les huiles de fritures usagées (HFU) pour la production du biodiesel. Les données bibliographiques indiquent clairement que la transestérification paraît être la méthode la plus indiquée pour le traitement de ces HVU.

Dans notre étude, nous avons mis l'accent sur l'importance des caractéristiques de l'huile de départ qui ont une incidence sur la qualité du biodiesel produit.

La transestérification des huiles végétales est une réaction catalytique constituée par trois étapes réversibles consécutives au cours desquelles les triglycérides sont convertis en glycérol en un mélange de trois esters : le biodiesel. La méthanolyse qui donne des esters méthyliques huiles végétales (EMHV), est la plus largement répandue en présence d'un catalyseur basique, beaucoup plus économique et qui conduit à des rendements plus élevés.

La transestérification de triglycérides avec un alcool et les différents procédés existants montrent que la production d'esters via cette réaction est une opération complexe en raison de ses caractéristiques intrinsèques : milieu diphasique, plusieurs réactions consécutives équilibrées avec plusieurs intermédiaires réactionnels, réactions compétitives (formation de savons)... La maîtrise des paramètres réactionnels qui peuvent influencer cette réaction de transestérification est donc essentielle.

Dans notre partie expérimentale, la transestérification d'un échantillon d'huile de friture usagée a été mise en œuvre en présence d'un catalyseur homogène (KOH) et de méthanol avec un rapport molaire Alcool/huile fixé à 6 :1 et une durée de réaction de 90 min. Les différents produits obtenus sont analysés du point de vue de leurs propriétés physicochimiques.

Nous avons pu constater que la densité des biodiesels obtenus est inférieure à celle de l'huile de départ et la viscosité a été réduite d'un rapport de 9. Le pouvoir calorifique calculé à l'aide d'une corrélation est voisin de 40 MJ/kg tandis que l'indice de cétane calculé est proche de 49. Notre huile de friture usagée a une acidité un peu élevée, 0,91% mais les biodiesels obtenus ont des acidités dans les normes. S'agissant des rendements, nous avons obtenus des teneurs en esters (calculées) relativement élevées atteignant 100% pour certains essais.

Globalement, les caractéristiques physiques et chimiques mesurées du biodiesel produit à partir de cette huile sont conformes aux normes Européennes (EN 14214) pour les caractéristiques contrôlées. Le biodiesel synthétisé est par ailleurs destiné à être utilisé en mélange à hauteur de 20% avec du gazole.

Les réponses que nous avons pu modéliser sont : la densité, la viscosité, la couleur et l'indice d'iode. Les autres propriétés étudiées ne sont pas influencées par les deux facteurs étudiés (Température et concentration en catalyseur).

Les modèles obtenus sont :

$$\text{Densité} = 0,886 - 0,0105.CAT + 0,0056. TEMP + 0,01220 CAT.TEMP$$

$$\text{Viscosité} = 11,1677 - 10,0448.CAT - 7,78.CAT^2$$

$$\text{Couleur} = 0,183 - 0,142.CAT^2 - 0,096.CAT.TEM$$

$$\text{Indice d'iode} = 113,014 - 3,92165.CAT$$

Dans la phase optimisation, nous avons obtenu les résultats suivants :

Une concentration en catalyseur de **1,5%** (m/m)

✦ Une température **optimale de 54,3 °C**

Pour cet optimum, nous avons obtenu un rendement élevé proche de 100% (**99,8%**)

Les huiles friture usagées sont une alternative économique pour la production de biodiesel. Il faut tenir compte des bénéfices environnementaux associés au recyclage de ces huiles usagées qui, rejetées à l'égout, nuisent au bon fonctionnement des systèmes de traitement des eaux résiduaires et en accroissent le coût.

On peut prévoir qu'en raison de la diminution des réserves de pétrole, les huiles de fritures usagées vont jouer un rôle croissant dans la production de biodiesel.

Perspectives

Il aurait été souhaitable d'effectuer une analyse chromatographique pour mieux caractériser quantitativement et qualitativement les produits obtenus (mélange d'esters et produits secondaires). Dans notre travail, nous avons utilisé une corrélation pour évaluer approximativement la teneur en ester.

Il est nécessaire d'effectuer des essais sur le moteur en utilisant des mélanges de biodiesel-Gazole pour déterminer les performances et les émissions polluantes.

En Algérie, les énergies renouvelables sont actuellement au cœur des préoccupations. Mais rien n'est fait jusqu'à maintenant pour encourager la production de biocarburants pour faire face à la demande croissante en carburants dont une partie est actuellement importée. Le biodiesel est une voie prometteuse pour faire face à l'incertitude concernant la sécurité des réserves de pétrole brut en sachant qu'un mélange d'un gasoil avec biodiesel à 20 % (B20) représente également une économie de 20% des émissions de gaz à effet de serre.

Dans le cadre d'une éventuelle mise en place d'un plan visant à valoriser du point de vue énergétique les déchets, la valorisation des HVU est une voie privilégiée en raison du potentiel que représente ce déchet.



Références bibliographiques

- [1] Peak Oil News and Message Boards : [En ligne] [consulté le 10 juin 2016]. Disponible sur <www.peakoil.com>
- [2] Portail Algérien des énergies renouvelables : Le recyclage des huiles industrielles usagées : une activité inexploité en Algérie. [En ligne] [consulté le 13 juin 2016]. Disponible sur <<http://portail.cder.dz/spip.php?article4633>>
- [3] Daniel Ballerini avec la collaboration de Nathalie Alazard-Toux. Les biocarburants, Etat des lieux, perspectives et enjeux du développement, IFP Ed. Technip, Paris, 2006. 348 p. Le raffinage du pétrole. ISBN 2-7108-0869 2.
- [4] INRA Sciences Sociales – 1/2012 – Mars 2012. Les biocarburants de première génération AgEcon Search. [En ligne]. [Dernière Consultation : le 13 juin 2016]. Disponible sur <ageconsearch.umn.edu/bitstream/140189/2/iss12-01.pdf>
- [5] Biocarburants. [En ligne]. [consulté le 05 juin 2016]. Disponible sur : <biotech.spip.ac.rouen.fr/IMG/pdf/Biocarburants.pdf>
- [6] Pierre Jacquet, Rajendra K. Pachauri & Laurence Tubiana, *Regards sur la Terre 2009, l'annuel du développement durable - La gouvernance du développement durable*, Presses de Sciences Po, février 2009
- [7] Revue Environnement et stratégie, n° 233, 24 oct 2007, page 1
- [8] USDA, Rural Development, From Grass to Gas - On the road to energy independence, how soon will cellulosic ethanol be a factor? [En ligne]. Septembre 2006. [consulté le 05 juin 2016]. Disponible sur : <<http://www.rurdev.usda.gov/rbs/pub/sep06/grass.htm>>
- [9] Patrick MONASSIER. Biocarburant. [En ligne]. [Consulté le 05 juin 2016] Disponible sur : <[Patrick.monassier.free.fr/energies/biocarburants/biocarburants.pdf](http://patrick.monassier.free.fr/energies/biocarburants/biocarburants.pdf) <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>.
- [10] Les énergies renouvelables marines - page 1. [En ligne]. [consulté le 05 juin 2016]. Disponible sur <http://wwz.ifremer.fr/institut/content/download/30751/252906/file/Ifremer_synthese-etude-prospective-EnRM.pdf>
- [11] Des microalgues pour faire rouler les voitures. Article sur Le Figaro [En ligne] [consulté le 05 juin 2016]. Disponible sur : <<http://www.lefigaro.fr/vert/2009/01/07/>>.

- [12] A Sober Look at Biofuels From Algae. [En ligne] [consulté le 05 juin 2016].
<http://www.biodieselmagazine.com/article.jsp?article_id=3313>.
Disponible sur : *www.biodieselmagazine.com*.
- [13] ALLOUNE Riadh. Le biodiesel : une source d'énergie propre et prometteuse. [En ligne]. [consulté le 05 juin 2016]. Disponible sur :
<www.cder.dz/vlib/bulletin/pdf/bulletin_022_08.pdf. (CDER)>.
- [14] Ayhan Demirbas. «Biofuels,Securing the Planet's Future Energy Needs». Springer.2009.
- [15] Amish P. Vyas, Jaswant L. Verma, N. Subrahmanyam. «A review on FAME production processes». *Fuel* 89 1–9.2010.
- [16] Demirbas, A. Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. *Fuel*, volume 87, n° 8-9, 2008. p. 1743-1748.
- [17] Pereira, R.G., Oliveira, C.D., Oliveira, J.L., Oliveira, P.C.P., Fellows, C.E., Piamba, O.E. Exhaust emissions and electric energy generation in a stationary engine using blends of diesel and soybean biodiesel. *Renewable Energy*, volume 32, n° 14, 2007. p. 2453-2460.
- [18] Qi, D.H., Chen, H., Geng, L.M., Bian, Y.Z., Ren, X.C. Performance and combustion characteristics of biodiesel-diesel-methanol blend fuelled engine. *Applied Energy*, volume 87, n° 5, 2010. p. 1679-1686.
- [19] Kulkarni, M.G., Dalai, A.K., Bakhshi, N.N. Transesterification of canola oil in mixed methanol/ethanol system and use of esters as lubricity additive. *Bioresource Technology*, volume 98, n° 1, 2007. p. 2027-2033.
- [20] Srivastava, A., Prasad, R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, volume 4, n° 2, 2000. p. 111-133.
- [21] Bo, X., Guomin, X., Lingfeng, C., Ruiping, W., Lijing, G. Transesterification of palm oil with methanol to biodiesel over a KF/Al₂O₃ heterogeneous base catalyst. *Energy and Fuels*, volume 21, n° 6, 2007. p. 3109-3112
- [22] Ramadhas, A.S., Jayaraj, S., Muraleedharan, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel*, volume 84, n° 4, 2005. p. 335-340
- [23] Miao, X., Wu, Q., (2006). Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. *Bioresource Technology*, volume 97, n° 6, p. 841-846.
- [24] WIM SOETAERT & ERICK J. VANDAMME BIOFUELS. Ed, John Wiley & Sons, Ltd. Grande Bretagne, 2009. 242 p. ISBN 978-0-470-02674-8.

- [25] MESBAHI Dalila. La transestérification hétérogène de l'huile de tournesol sous alumine : Production du biodiesel EEHV. 90 p.
Mémoire de magister. Spécialité : chimie, option : catalyse et chimie fine. Université abou bekr belkaid de Tlemcen. octobre 2012.
- [26] Chisti, Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*, volume 25, n° 3, 2007. p. 294-306.
- [27] Johnston, M. et Holloway, T. A global comparison of national biodiesel production potentials, *Environmental Science and Technology*, volume 41, n° 23, 2007. p. 7967-7973.
- [28] Knothe, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid esters. *Fuel Processing Technology*, volume 86, n° 10, 2005. p. 1059-1070.
- [29] Pinzi, S., Gandía, L.M., Arzamendi, G., Ruiz, J.J., Dorado, M.P. Influence of vegetable oils fatty acid composition on reaction temperature and glycerides conversion to biodiesel during transesterification. *Bioresource Technology*, volume 102, n° 2, 2011. p. 1044-1050.
- [30] Vlad, E., Bildea, C.S., Pleșu, V., Marton, G., Bozga, G. Process design of biodiesel production from rapeseed oil. *Chemical Engineering Transactions*, n° 21, 2010. p.1267-1272.
- [31] Yazdi, Z.K., Alemzadeh, I. Improvement of palm oil and sunflower oil blends by enzymatic interesterification. *International Journal of Food Science and Technology*, volume 46, n° 5, 2011. p. 1093-1099.
- [32] Xiong, W, Li, X., Xiang, J., Wu, Q. High-density fermentation of microalga *Chlorella protothecoides* in bioreactor for microbio-diesel production. *Applied Microbiology and Biotechnology*, volume 78, n° 1, 2008. p. 29-36.
- [33] Day, A.G., Brinkmann, D., Franklin, S., Espina, K., Rudenko, G., Roberts, A., Howse, K.S. Safety evaluation of a high-lipid algal biomass from *Chlorella protothecoides*. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, volume 55, n° 2, 2009. p. 166-180.
- [34] Siddiqui, M., Kumar, A., Farooqui, A., Kesari, K., Arif, J. Biodiesel production from crude oil of *jatropha curcas* and *Pongamia pinnata* by transesterification process. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, volume 4, n° 2, 2011. p. 192-206
- [35] Jatropha World. Castor bean - a fuel source for the future. *Jatropha World* [En ligne]. (2011). [consulté le 05 juin 2016]. Disponible sur : <www.jatrophabiodiesel.org/castor/index.php>.

- [36] Report of the Committee on the Development of Bio-fuel. Planning Commission.Planning commission, *Government of India, New Delhi*. [En ligne]. [consulté le 05 juin 2016]. Disponible sur : <planningcommission.nic.in/reports/genrep/cmtt_bio.pdf>.
- [37] Khani, M., Awang, R.M., Omar, D., Rahmani, M., Rezazadeh, S.Tropical medicinal plant extracts against rice weevil, *Sitophilus oryzae L. Journal of Medicinal Plant Research*, volume 5, n° 2, 2011. p. 259-265.
- [38] Miao, X., Wu, Q. High yield bio-oil production from fast pyrolysis by metabolic controlling of *Chlorella protothecoides*. *Journal of Biotechnology*, volume 110, n° 1, 2004. p. 85-93.
- [39] Huang, J.J., Cheung, P.C. +UVA treatment increases the degree of unsaturation in microalgal fatty acids and total carotenoid content in *Nitzschia closterium (Bacillariophyceae)* and *Isochrysis zhangjiangensis (Chrysophyceae)*. *Food Chemistry*, volume 129, n° 3, 2011. p. 783-791.].
- [40] Mata T., Martins A., Caetano N. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n° 14, 2010. p. 217–232.
- [41] Chen, C., Yeh, K., Aisyah, R., Lee, D., Chang, J. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. *Bioresource Technology*, volume 102, n° 1, 2011. p. 71-81.
- [42] Ahindra Nag. Biofuel refining and performance. McGraw-Hill. 2008. 312 p. ISBN : 0-07-148970-3 (eBook).
- [43] Dobarganes C. Formation and analysis of high molecular-weight compounds in frying fats and oils. *OCL*, Vol. 5, n°1, 1998. p. 41-47
- [44] Yaacoub, R, Impact nutritionnel et sanitaire de la torréfaction des fruits et grains oléagineux ; l'intérêt de la fluorescence comme outil de contrôle des composés néoformés ; thèse de doctorat ; Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (agro paris tech), N° 2009AGPT 0048.
- [45] Blumenthal MM. The science and technology of frying. *Food Technology International*, 1997. p. 69-70.
- [46] JULIEN G.transformation par voie thermique de triglycerides et d'acides gras. application a la valorisation chimique des dechets lipidiques. 320 p. these doctorat, génie des procédés. E.N.S.I.C. – Nancy.2006.

- [47] Predojević Z. J., The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps, 2008, p. 3524.
- [48] Mittelbach M., Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel. *Bioresour Techno*, 1996, p. 56:7–11.
- [49] Demirbas A., Biodiesel :A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines , Chapter 6 Fuel Properties of Biodiesels, 2008, p. 141.
- [50] J. V. Gerpen, Cetane Number Testing of Biodiesel, 1996.
- [51] Knothe G. et Steidley K. R., Kinematic Viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. influence of compound structure and comparison to petro-diesel fuel components, *Fuel* 84., 2005, p. 1059–1065.
- [52] Ramos M. J., Fernández C. M., Casas A., Rodríguez L. et Pérez A., Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology*, 2009, p. 100:261–268.
- [53] Knothe G., Gerpen J. Van et Krahl J., *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press 2005. 303 p. ISBN 0-000000-00-00 (acid-free paper)
- [54] Meng X., Chen G. et Wang Y., Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test, *Fuel processing technology*, 2008, p. 89: 851 – 857.
- [55] «Energy Efficiency & renewable Energy, Alternative Fuels Data centre.,» [En ligne]. Available: ww.afdc.energy.gov/fuels/biodiesel_blends.
- [56] *U.S. Department of Energy, Biodiesel Handling and Use Guidelines.*
- [57] Knothe G., *Biodiesel and renewable diesel : A comparison, Progress in Energy and Combustion Science*, 2010, p. 36: 364–373.
- [58] Balat M. et Balat H., *A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel, Energy Conversion and Management*, 2008, p. 49: 2727–2741.
- [59] Bozbas K., *Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union, Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, p. 12:542–552.
- [60] Singh S. P. et Singh D., *Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, p. 14: 200–216.

- [61] Karabektas M., *The effects of turbocharger on the performance and exhaust emission of a diesel engine fuelled with biodiesel*, *Renewable Energy*, 2009, p. 34: 989–993.
- [62] Alves C. T., de Oliveiraa A. S., Carneiroa S. A. V., et al, Transesterification of waste frying oils using ZnAl₂O₄ as heterogeneous catalyst, 2012.
- [63] Rénal B., Biocatalyseurs enzymatiques supportés dédiés à la production en continu de biodiesel., 2012.
- [64] Encinar J., Gonzales J. et Rodriguez- reinares A., Ethanolysis of used frying oil: biodiesel preparation and characterization. *Fuel Process Technol*, 2007.
- [65] Demirbas A., *Progress in Energy and Combustion Science*, 31:, 2005, pp. 466-487.
- [66] Demirbas A., *Energy Conversion and Management*, 48:, 2007, pp. 937-941.
- [67] Kusdiana D. et Saka S., *Bioresource Technology*, 91:, 2004, p. 289–295.
- [68] Demirbas, A., Springer-Verlag (London), 2008.
- [69] Meyer, U., Hoelderich, W.F., *Appl. Catal. A*, 1999. 178 : p. 159-166.
- [70] (Barrault, J., Pouilloux, Y., Clacens, J.M., Vanhove, C., Bancquart, S., *Catal. Today*, 2002. 75 : p. 177-181.)
- [71] Anju Dahiya-Bioenergy_ Biomass to Biofuels. Academic Press, 2014. 641 p. ISBN : 978-0-12-407909-0
- [72] U.R. Kreutzer (to Henkel KGaA), Manufacture of fatty alcohols based on natural fats and oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61(2) (1984) 343–8.
- [73] Romain Richard. transestérification éthanolique d’huile végétale dans des microréacteurs : transposition du batch au continu. 262 p.
Thèse de doctorat. Sciences des Agroressources. INP Toulouse. Le mardi 13 décembre 2011.
- [74] Jan C.J. Bart, Natale Palmeri and Stefano Cavallaro. Biodiesel science and technology- From soil to oil. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC. British Library Cataloguing in Publication Data. UK. 2010. 840 p. ISBN 978-1-84569-776-1 (e-book).
- [75] Demirbas, A. “Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: A survey.” *Energy Conversion and Management*. 2003. 44:2093–2109.

- [76] Schuchardt, U., Ricardo Sercheli, R., Vargas, R.M. Transesterification of vegetable oils: a review. *J Braz Chem Soc* 9.1998:199–210.)
- [77] M. Mittelbach and B. Trathnigg. Kinetics of alkaline catalysed methanolysis of sunflower oil. *Fat Science and Technology* 92: 1990: 145–8.)
- [78] Nouredдини H. and D. Zhu, “Kinetics of Transesterification of Soybean Oil”. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74, 1997. pp. 1457-1463
- [79] Narvaez, P. C., S. M. Rincon, and F. J. Sanchez, “Kinetics of palm oil methanolysis”. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 84, 2007. pp. 971-977
- [80] Darnoko D. and Cheryan M. *Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor*. Journal of the American Oil Chemists' Society; 77(12), 2000. 1263-1267
- [81] Dorado M.P., Ballesteros E., Mittelbach M. and López F.J. *Kinetic Parameters Affecting the Alkali-Catalyzed Transesterification Process of Used Olive Oil*. Energy & Fuels; 18(5), 2004. 1457-1462.
- [82] Marjanovic A.V., Stamenkovic O.S., Todorovic Z.B., Lazic M.L. and Veljkovic V.B. *Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis*. Fuel; 89(3), 2010. 665-671
- [83] (Nouredдини, H., D. Harkey, and V. Medikonduru: “A Continuous Process for the Conversion of Vegetable Oils into Methyl Esters of Fatty Acids,” *JAACS*, 75, 1998, pp. 1775–1783.)
- [84] Freedman, B., R. O. Butterfield, and E. H. Pryde. “Transesterification kinetics of soybean oil.” *JAACS*. 63: 1986 : 1375–1380.
- [85] Tomasevic AV, Siler-Marinkovic SS. Methanolysis of used frying oil. *Fuel Process Technol* 81(1) 2003: 1–6
- [86] Fukuda, H., A. Kondo, and H. Noda. “Biodiesel fuel production by transesterification of oils.” *J Biosci Bioeng*. 92(5): 2001: 405–416.
- [87] Canakci, M., and J. Van Gerpen. “Biodiesel production via acid catalysis.” *Trans ASAE*. 1999: 42:1203–1210
- [88] Nye, M. J., et al. “Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: preliminary test.” *J Am Oil Chem Soc*. 60: 1983: 1598–1601.
- [89] Caye M. Drapcho, Ph.D ; Nghiem Phu Nhuan, Ph.D. ;Terry H. Walker, Ph.D *Biofuels Engineering Process Technology*. McGraw-Hill. USA, 2008. 371 p. ISBN 0-07-148749-2

- [90] Ma, F., and M. A. Hanna : “Biodiesel Production : A Review,” *Bioresource Technology*, 70, 1999, pp. 1–15
- [91] Marinetti, G. V.: “Hydrolysis of Lecithin with Sodium Methoxide,” *Biochemistry*, 1, 1962, pp. 350–353.
- [92] Graboski, M. S. and R. L. McCormick: “Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engines,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, 24, 1998, pp. 125–164
- [93] Encinar, J. M., J. F. Gonzalez, J. J. Rodriguez, and A. Tejedor: Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of *Cynara Cardunculus* L. Oils with Ethanol,” *Energy and Fuel*, 16, 2002, pp. 443–450.
- [94] Iso, M., B. Chen, M. Eguchi, T. Kudo, and S. Shrestha: “Production of Biodiesel Fuel from Triglycerides and Alcohol Using Immobilized Lipase,” *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 16, 2001, pp. 53–58
- [95] Gupta, P. K., R. Kumar, P. S. Panesar, and V. K. Thapar: Parametric Studies on Bio-diesel prepared from Rice Bran Oil, *Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal*, Manuscript EE 06 007, vol. 9, Apr. 2007.
- [96] Meher, L. C., D. V. Sagar, and S. N. Naik: “Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification— A Review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, 2006b, pp. 248–268.
- [97] Demirbas, A. and S. Karshoglu: “Biodiesel Production Facilities from Vegetable Oils and Animal Fats,” *Energy Sources*, part A 29, 2007, pp. 133–141.
- [98] Çanakçı, M., and J. van Gerpen: “A Pilot Plant to Produce Biodiesel from High Free Fatty Acid Feedstocks,” *Trans. ASAE*, 46, 2003, pp. 945–955
- [99] F. Ma, L. D. Clements and M. A. Hanna, “The Effects of Catalysts, Free Fatty Acids, and Water on Transesterification of Beef Tallow,” *Transactions of American Society of Agricultural and Engineers*, Vol. 41, No. 5, 1998, pp. 1261-1264.
- [100] Bala, B. K.: “Studies on Biodiesels from Transformation of Vegetable Oils for Diesel Engines,” *Energy Edu. Sci. Technol.*, 15, 2005, pp. 1–43.)
- [101] Stavarache, C., M. Vinatoru, R. Nishimura, and Y. Maed: “Fatty Acids Methyl Esters from Vegetable Oil by Means of Ultrasonic Energy,” *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 2005, pp. 367–372.
- [102] Meneghetti, P. S. M., M. R. Meneghetti, C. R. Wolf, E. C. Silva, G. E. S. Lima, D. A. Coimbra, et al.: “Ethanolysis of Castor and Cottonseed Oil: A Systematic Study Using Classical Catalysts,” *JAOCS*, 83, 2006, pp. 819–822.

- [103] B. Freedman, W.F. Kwolek and E.H. Pryde. Quantitation in the analysis of transesterified soybean oil by capillary gas chromatography. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 63(10): 1986 : 1370–5
- [104] M.W. Formo. Ester reactions of fatty materials, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 31(11): 1954: 548–59
- [105] MURUGESAN.A et.al, *Production analysis of biodiesel from non-edible oil*. A review. February 2008.
- [106] M. Mittelbach, A. Silberholz and M. Koncar (1996) Novel aspects concerning acid catalyzed alcoholysis of triglycerides, *Oils Fats-Lipids. Proceedings of the 21st World Congress of the International Society for Fat Research (ISF)*. The Hague. October 1–6, 1995. Volume 3, 497–9.
- [107] G. Vicente, M. Mart'inez and J. Aracil. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogenous catalysts systems, *Bioresource Technol.* 92: 2004: 297–305.
- [108] S. Peter and E. Weidner. Methanolysis of triacylglycerols by organic basic catalysts, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 109: 2007: 11–16.
- [109] T. Kocsisova, J. Cvenegros and J. Lutisan (2005) High-temperature esterification of fatty acids with methanol at ambient pressure, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 107: 2005 : 87–92.
- [110] J. Graille, P. Lozano, D. Pioch, P. Geneste and A. Guida. Esters methyliques ou ´ ethyliques ´ comme carburant diesel de substitution, *Oleagineux ´* 37(8–9) : 1982 : 421–4.
- [111] G.J. Suppes, K. Buchwinkel, S. Lucas, J.B. Botts, M.H. Mason and J.A. Heppert. Calcium carbonate catalysed alcoholysis of fats and oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 78(2): 2001. 139–45.
- [112] P. Bondioli. The preparation of fatty acid esters by means of catalytic reactions, *Topics in Catalysis* 27(1–4): 2004: 77–82.
- [113] N. Shibasaki-Kitakawa, H. Honda, H. Kuribayashi, T. Toda, T. Fukumura and T. Yonemoto. Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogenous catalyst, *Bioresource Technol.* 98: 2007: 416–21.
- [114] R. Stern, G. Hillion and J. Rouxel (2000) IFP; US 6,147.196 et <http://www.ifp.fr/IFP/en/ifp/ab13_02.htm>
- [115] M. Mittelbach and C. Remschmidt. *Biodiesel, the Comprehensive Handbook*, ed.: M. Mittelbach, Graz. 2006. ISBN: 3-200-00249-2.

- [116] Y.M. Choo and S.H. Ong. Transesterification of fats and oils, *British Patent GB 2 188 057 A*. 1986.
- [117] W.H. Wu, T.A. Foglia, W.N. Marmer and J.G. Phillips. Optimizing production of ethyl esters of grease using 95 % ethanol by response surface methodology, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 76(4): 1999: 517–21.
- [118] H. Fukuda, A. Kondo and H. Noda. Review. Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 92(5): 2001: 405–16.
- [119] R. Uitz (2006) Dissertation, Karl-Franzens-University Graz
- [120] Valorisation d'une huile végétale tropicale : l'huile de pourghère : Mémoire de maîtrise des sciences appliquées ; Spécialité Génie chimique par Aliou Ousmane Haidara. Sherbrooke (Quebec), Canada. Aout A996.
- [121] Madhu Agarwal, Garima Chauhan, S.P. Chaurasia, Kailash Singh. Study of catalytic behavior of KOH as homogeneous and heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43 (2012) 89–94
- [122] Noiroj K, Intarapong P, Luengnaruemitchai A, Jai-In S. A comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. *Renewable Energy* 2009 ; 34:1145–50
- [123] Chhetri AB, Watts KC, Islam MR. Waste cooking oil as an alternate feedstock for biodiesel production. *Energies* 2008 ; 1:3–18
- [124] OCDE/FAO « *Perspectives Agricoles de l'OCDE et de la FAO* », *Statistiques agricoles de l'OCDE.*, 2015.
- [125] «Statista,». [En ligne]. 2015. [consulté le 13/06/2016] Available: <http://www.statista.com/statistics/271472/biodiesel-production-in-selected-countries>>.
- [126] GOUPY Jacques : « Introduction aux Plans d'expériences ». Dunod. Paris. 303 pages, année 2001.
- [127] (BOX George.E. P., HUNTER William G., HUNTER J. Stuart: «Statistics for Experimenters» deuxième édition. John Wiley and Sons. New-York. 633 pages. (2005).).
- [128] Lam M. K., Lee K. T., Mohamed A., Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review, *Biotechnology Advances* 2010; 28: 500–518

- [129] LABOMAT instrument et spécialités. Viscosité / Rhéologie. Viscosimètres Brookfield. [En ligne]. [Dernière Consultation : le 13 juin 2016]. Disponible sur <http://www.labomat.eu/?page=CAT&sc=6>
- [130] Klopfenstein W.E. - JACKS Vol.59, n°12 (décembre 1982). p.533
- [131] G. Knothe, A. C. Matheaus, and T. W. Ryan III. Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester, *Fuel* 82, 971–975, 2003
- [132] Bhale PV, Deshpande NV, Thombre SB. Improving the low temperature properties of biodiesel fuel. *Renewable Energy* 2009 ; 34:794–800.
- [133] Enweremadu CC, Mbarawa MM. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil. *Renew Sustain Energ Rev* 2009; 13: 2205e24.
- [134] Al-Widyan MI, Al-Shyoukh AO. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. *Bioresour Technol* 2002 ; 85 : 253e6.
- [135] Krisnangkura K. A simple method for estimation of cetane index of vegetable oil methyl esters. *JAACS* 1986 ; 3:552–3.
- [136] Fillières R. *Les esters éthyliques d'huile de colza : un biocarburant potentiel d'origine agricole. Etude de l'influence de l'hydratation relative de l'éthanol sur la réaction de transestérification*. Thèse PhD. Université de Toulouse. 1995.
- [137] Phan AN, Phan TM. Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel* 2008 ; 87:3490–6.
- [138] Utlu Z. Evaluation of biodiesel fuel obtained from waste cooking oil. *Energy Sources A Recov Util Environ Effects* 2007 ; 29:1295–304.
- [139] Basak Burcu Uzun, Murat Kılıç, Nurgül Özbay, Ayşe E. Pütün, Ersan Pütün. Biodiesel production from waste frying oils: Optimization of reaction parameters and determination of fuel properties. *Energy* 44 (2012) 347-351
- [140] Ilgen O, Akin AN. Development of alumina supported alkaline catalysts used for biodiesel production. *Turk J Chem* 2009; 33:281–7.