

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE
DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT
SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : **GENIE CHIMIQUE**

Projet de Fin d'Etudes
pour l'obtention du diplôme
d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Thème

L'étude de la fabrication du biodiesel à partir des huiles alimentaires

Proposé et dirigé par :
Mr T. AHMED ZAID

Présenté par :
**MERABTI Rafik
ZELLAGUI Sami**

Soutenu le 26 juin 2012 devant le jury composé de:

Mr A. SELATNIA,
Mme S. CHARCHARI,
Mme A. MEFTI,
Mr T. AHMED ZAID,

Professeur (ENP)
Professeur (ENP)
Maitre de conférence (ENP)
Professeur (ENP)

Président
Examinatrice
Examinatrice
Directeur du Mémoire

Promotion : juin 2012

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة انتاج الديزل الحيوي أو البيوديزل عن طريق تحويل الزيوت النباتية الموجهة للإستهلاك، الطريقة المستعملة هي الأسترة بوجود محفز أساسي متجانس مع كحول الميثانول، نقوم بدراسة تأثيرات المحفز (هيدروكسيد البوتاسيوم) و المدة الزمنية المستغرقة لهذا التفاعل على جودة البيوديزل.

من بين العراقيل التي واجهناها في هذا العمل، صعوبة تثبيت و التحكم في درجة الحرارة أثناء التفاعل، بالإضافة إلى صعوبة إستخراج البيوديزل من المزيج بعد التفاعل.

الكلمات المفتاحية: البيوديزل، الزيوت النباتية، الأسترة، الطاقات المتجددة.

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude de la fabrication de biodiesel à partir d'une huile végétale alimentaire. Le procédé utilisé est celui de la transesterification par catalyse homogène basique utilisant le méthanol. L'influence de la quantité de catalyseur (KOH) et de la durée de la réaction sur la qualité du biodiesel a été recherchée.

Les principales difficultés rencontrées sont relatives au maintien d'une température constante durant la synthèse et à la séparation du biodiesel du mélange réactionnel.

Mots-clés : biodiesel ; huile végétale ; transestérification, énergies renouvelables.

Abstract

The aim of this study is the production of biodiesel from vegetable oil. This was achieved using the alkali catalyzed transesterification which is by far the fastest process. Influence of catalyst (KOH) quantity and process duration on the macroscopic biodiesel properties was investigated.

The major difficulties were encountered during the separation step of the methyl esters from the product mixture and were also due to an imperfect temperature control during the process.

Key words: biodiesel; vegetable oil; transestérification, renewable energy.

Remerciements

Ce travail entrant dans le cadre des activités de recherche du Département de Génie Chimique a été réalisé sous la direction de Monsieur T. AHMERD ZAID, Professeur à l'ENP.

Avant toute chose, nous remercions Allah Tout Puissant de nous avoir donné le courage et la patience pour accomplir ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à Monsieur T.AHMED ZAID pour nous avoir confié ce sujet, ainsi que pour ces encouragements, conseils précieux, motivation et suivi régulier sans lesquels ce travail n'aurait pas pu aboutir.

Nous tenons à remercier Monsieur A.SELATNIA, Professeur à l'ENP, d'avoir accepté de présider le jury de ce Projet de Fin d'Etudes. Nous remercions aussi les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font d'examiner ce modeste travail. Il s'agit notamment de Madame S.CHARCHARI, Professeur à l'ENP, et Madame A.MEFTI Maître de Conférences à l'ENP.

Nos remerciements s'adressent aussi à tous nos enseignants du département de Génie Chimique. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre profonde gratitude pour la formation qu'ils nous ont donnée.

Nous ne manquerons pas de remercier tous les étudiants (3^{ème} 4^{ème} et 5^{ème} Année) et tout le personnel du Département de Génie Chimique.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents qui n'ont lésiné sur aucun effort pour me soutenir tout au long de mes études.

A mon frère et mes sœurs.

A mes cousins, cousines, à toute la famille ZELLAGUI et à la famille MIHOUBI.

A mes amis Amine, Moumen, Adel, Abdelouahab, Ali et Zineddine.

A mon binôme Rafik Merabtí (EL-Mokh) et à tous mes collègues de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

ZELLAGUI Sami

Dédicaces

Je dédie ce travail à mes très chers parents pour leurs sacrifices et à qui je ne serai jamais assez reconnaissant. Que Dieu leur Procure santé et bonheur.

A mon cher frère Oussama, et ma chère sœur Imene, je vous souhaite la plus grande réussite dans votre vie.

A vous Sami, que Dieu vous garde pour votre famille.

A tous mes chers camarades de classe, Hamza, Abdou, Alilou, Azzou, Zinou, Ayoub, Mokrane, Khaled, Mohamed, Kamel, Amine, et a leurs familles.

A tous mes adorables amis, Sami, Walid, Nour Eddine, Dahmane, Redouane, Abd Elnour, Yahia, Nour Elhouda, Amina, Sarah, Lilia, Kawthar.

A tous ceux qui sont proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité le nom.

A tous ceux qui ont une relation de proche ou de loin avec la réalisation du présent rapport.

MERABTI Rafik

SOMMAIRE

| | |
|--|----------|
| LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX..... | ix |
| LISTE DES FIGURES..... | ix |
| LISTE DES TABLEAUX..... | x |
| LISTE DES ABREVIATIONS | xi |
| Introduction générale..... | 1 |
| Chapitre I : Généralités sur le biodiesel..... | 3 |
| Introduction..... | 3 |
| I.1. Historique | 3 |
| I.2. Définitions..... | 4 |
| I.3. Matières premières | 5 |
| I.3.1. Structure chimique des corps gras | 5 |
| I.3.2. Les huiles végétales pures | 6 |
| I.3.3. Les huiles de friture | 6 |
| I.3.4 Les graisses animales..... | 6 |
| I.4 Les propriétés du biodiesel..... | 6 |
| I.5 Différences entre le biodiesel et l’Huile Végétale-Carburant | 8 |
| I.6. Avantages et inconvénients du biodiesel..... | 10 |
| I.6.1. Avantages | 10 |
| I.6.2 Inconvénients..... | 11 |
| I.7. Utilisation du biodiesel | 13 |
| I.7.1 les mélanges..... | 13 |
| I.7.2 Le biodiesel dans les moteurs | 13 |
| I.7.2.1 L’utilisation directe des huiles végétales | 14 |
| I.7.2.2 Performances du biodiesel autant que carburant | 14 |
| I.7.3 L’utilisation comme huile de chauffage | 14 |
| I.8. Les coûts et les potentiels de production..... | 15 |
| I.9. La production mondiale de biodiesel | 15 |
| Conclusion..... | 16 |

| | |
|---|----|
| Chapitre II : Procédés de production | 18 |
| Introduction | 18 |
| II.1 Production de l'huile | 18 |
| II.1.1 Par pressage | 18 |
| II.1.2. Par extraction..... | 18 |
| II.2- Les Procédés de production de biodiesel | 19 |
| II.2.1. La réaction de transtérification | 19 |
| II.2.2 Procédés de catalyse homogène | 22 |
| II.2.2.1 Les catalyseurs | 22 |
| II.2.2.2. Les spécifications des matières premières | 23 |
| II.2.3 Procèdes de catalyse hétérogène | 23 |
| II.2.3.1 Le catalyseur..... | 23 |
| II.2.3.2 Les spécifications des matières premières | 24 |
| II.2.4 Comparaison entre les deux catalyses : homogène et hétérogène..... | 24 |
| II.2.5 Les Autres Procédés | 25 |
| II.2.6 Paramètres importants de la réaction de transestérification des huiles | 25 |
| Chapitre III : Les plans d'expériences « Les plans composites » | 31 |
| Introduction | 31 |
| III.1 Objectif | 31 |
| III.2 Les Types..... | 31 |
| III.3 Les éléments d'un plan composite | 32 |
| III.4 Propriétés des plans composites | 34 |
| Chapitre IV : Partie expérimentale | 37 |
| Introduction | 37 |
| IV.1. Matières premières | 39 |
| IV.2 Consigne de sécurité | 40 |
| IV.3 Produits et matériels utilisés | 40 |
| IV.4 Le protocole opératoire..... | 41 |
| IV.4.1 Etape réactionnelle..... | 41 |
| IV.4.2 étape de séparation..... | 42 |
| IV.4.3 Lavage de biodiesel | 43 |

| | |
|---|----|
| IV.5 Analyse quantitative..... | 44 |
| IV.5.1 Calcul du rendement | 44 |
| IV.5.2 Discussion de résultats..... | 45 |
| IV.6. Détermination des caractéristiques physico-chimiques du biodiesel synthétisé..... | 45 |
| IV.6.1. Densité | 46 |
| IV.7. Analyse et interprétation des résultats..... | 51 |
| IV.7.1 Analyse du rendement | 51 |
| IV.7.2 Analyse de Viscosité..... | 52 |
| IV.7.3 Analyse de l'acidité | 54 |
| IV.7.4 Indice de cétane | 55 |
| Conclusion..... | 55 |
| Conclusion Générale | 56 |
| Références Bibliographiques..... | 58 |

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

- Figure I.1 :** Cycle de production de biodiesel
- Figure I.2 :** Émissions de moteurs diesel lourds en fonction du niveau de mélange de biodiesel.
- Figure II.1 :** Réaction générale de la transestérification.
- Figure II.2 :** Réaction de transestérification
- Figure II.3 :** Schéma réactionnel de transestérification
- Figure II.4:** Mécanisme de la réaction de transestérification d'huile végétale par le méthanol catalysée par une base.
- Figure II.5:** Réaction de saponification des triglycérides.
- Figure II.6:** Les trois étapes successives et réversibles de la réaction de transestérification.
- Figure III.1 :** Plan composite pour l'étude de deux facteurs.
- Figure IV.1 :** Dispositif expérimental.
- Figure IV.2 :** Produit obtenu après la réaction de transestérification.
- Figure IV.3 :** Les deux phases de biodiesel et glycérol.
- Figure IV.4 :** Lavage avec émulsion.
- Figure IV.5 :** Lavage sans émulsion.
- Figure IV.6:** Biodiesel après lavage.
- Figure IV.7 :** Schéma de principe du viscosimètre.
- Figure IV.8 :** Diagramme Pareto pour le rendement au seuil de signification de 10%.
- Figure IV.9 :** Diagramme Pareto pour la viscosité.
- Figure IV.10 :** Diagramme Pareto pour la viscosité après élimination des effets non significatifs.
- Figure IV.11 :** Surface de réponse pour la viscosité.
- Figure IV.12 :** Diagramme Pareto pour l'indice d'acidité.
- Figure IV.13 :** Surface de réponse pour l'indice d'acidité.

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau I.1** Composition approximative de quelques huiles végétales ou animales (% masse pour chaque groupement).
- Tableau I.2** : Les principales caractéristiques du gazole et de colza.
- Tableau I.3** : Caractéristiques des principaux esters méthyliques.
- Tableau I.4** : Différence entre le biodiesel et l'huile végétale carburant.
- Tableau I.5** : Biodégradabilité du pétrole et des biocarburants.
- Tableau I.6** : Emissions de mélange de biodiesel.
- Tableau I.8** : Evolution de la production de biodiesel dans l'UE entre 2003 et 2009 Chiffres en million de litres/an (ML/an).
- Tableau I.7** : Les caractéristiques physico-chimiques utiles pour un carburant, du gazole, d'huile de colza et ester méthylique d'huile de colza.
- Tableau III.1** : Plan composite pour 2 facteurs.
- Tableau III.2** : Valeur de α en fonction du nombre de points centraux.
- Tableau IV.1** : Domaine d'étude des paramètres variables de la réaction de transestérification.
- Tableau IV.2**: Plan d'expériences (plan composite centré en variables réelles).
- Tableau IV.3**: Plan d'expériences (plan composite centré en variables réduites).
- Tableau IV.4** : Résultats des expériences (Rendement).
- Tableau IV.5**: La densité des biodiesels à température ambiante.
- Tableau IV.6** : La viscosité des biodiesels à température ambiante.
- Tableau IV.7** : Les indices d'acide et les acidités des différents biodiesels.
- Tableau IV.8** : Plan composite centré et les résultats expérimentaux obtenus.

LISTE DES ABREVIATIONS

EMHV : Ester méthylique des huiles végétales.

EEHV : Ester éthylique des huiles végétales.

NO_x : Oxydes d'azote.

HVP : Huile végétale pur.

EMC : Ester méthylique de colza.

EMT : Ester méthylique de tournesol.

PPM : Particule par million.

I₂ : Di-iode.

HVB : Huile végétale brute.

ASTM: American Society for Testing and Materials.

CAN/ONGC: NORME nationale du canada codé /Office des normes générales du Canada

BQ-9000 : National Biodiesel Accreditation Program for the accreditation of producers and marketers of biodiesel fuel.

CO₂: Dioxyde de carbone.

NO: Indice d'octane.

EPA : Environmental Protection Agency.

CO : Monoxyde de carbone.

PM : Matières particulaires toxique et nocif pour la santé.

HC : Hydrocarbures.

PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur.

UE : Union Européenne.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

KOH : Hydroxyde de potassium.

CaO : Oxyde calicium.

MgO : Oxyde de magnésium.

Hcl : Acide chlorhydrique.

H₂SO₄: Acide sulfurique.

Ti(OBu)₄ : Alcoolates de titane.

ZnAl₂O₄ : Granite.

CANMET : Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie.

NaOMe : Méthylate de sodium.

Na₂CO₃ : Carbonate de sodium.

H₃PO₄ : Acide phosphorique.

KOMe : Méthylate de potassium.

EN : Européen Normes.

ISO : International Organization for Standardization.

Introduction générale

La diminution des ressources en énergie fossile et la prise de conscience de l'impact des émissions de gaz à effet de serre sur l'environnement ont créé la nécessité de trouver des sources d'énergies renouvelables.

Parmi celles-ci, les biocarburants sont des produits énergétiques d'origine végétale ou animale, dont il existe deux grandes filières : la filière huile et filière sucre. La première est principalement destinée à produire du biodiesel, un substitut renouvelable au pétrodiesel.

Le biodiesel est un mélange constitué d'esters éthyliques ou méthyliques d'huile végétale (EEHV ou EMHV) ou de gras animal, contrairement au pétrodiesel qui est formé d'un mélange complexe d'hydrocarbures composés uniquement de carbone et d'hydrogène.

Les principaux avantages du biodiesel par rapport au pétrodiesel sont : sa capacité de réduire les émissions des gaz à effet de serre (GES), sa portabilité (facile à transporter), sa biodégradabilité, sa disponibilité courante et sa qualité renouvelable. Par contre, il existe des problèmes techniques liés à ses propriétés d'écoulement à basse température, ainsi que des inconvénients causés par les émissions d'oxydes d'azote (NO_x).

Le biodiesel est obtenu par réaction de transestérification des triglycérides par le méthanol en catalyse homogène ou hétérogène avec différents types de catalyseurs acides ou basiques. Plusieurs paramètres ont une influence sur cette réaction, parmi eux : l'eau, les acides libres, la nature de l'alcool, le rapport molaire alcool/huile, ainsi que la température et le temps de réaction.

L'objectif de ce travail consiste à réaliser le procédé de fabrication de biodiesel à l'échelle laboratoire (réaction de transestérification) à partir de l'huile végétale raffinée et du méthanol en présence de catalyseur basique, les paramètres rapport molaire huile /méthanol et température de réaction sont fixés, par contre la concentration du catalyseur et le temps de réaction ont été fait varier afin d'évaluer leur influence sur le rendement et la qualité des produits. Cette dernière a consisté en la caractérisation des produits obtenus au moyen de quelques propriétés macroscopiques (indice d'acide, viscosité, densité).

Notre travail comportera les chapitres suivants :

- Une étude bibliographique portant sur le biodiesel (**chapitre I**) ;
- Une synthèse bibliographique portant sur les procédés de fabrication de biodiesel (**Chapitre II**) ;
- Une introduction aux plans d'expériences (**chapitre III**) et plus particulièrement aux plans de surface que nous mettrons en œuvre dans notre partie expérimentale.
- La partie expérimentale (**chapitre IV**) porte donc sur l'étude de la réaction d'estérification à l'échelle laboratoire où seront consignés les domaines de variation des facteurs étudiés et les remarques et problèmes rencontrés lors de nos essais. Nous terminerons par une conclusion à l'issue de l'analyse des résultats par des outils statistiques disponibles (logiciels Statistica, Statgraphics + et Modde 6).

Chapitre I :

Généralités sur le biodiesel

Chapitre I : Généralités sur le biodiesel

Introduction

Le développement des biocarburants à l'échelle mondiale constitue un phénomène d'actualité qui va certainement encore progresser dans les années à venir. Ce chapitre traite l'un des biocarburants de première génération qui est l'ester méthylique des huiles végétales (EMHV) ou biodiesel qui se présente comme l'une des sources d'énergies renouvelables les plus disponibles, pour remplacer le gazole.

Après un bref aperçu historique sur le développement du biodiesel, nous ferons une description des matières premières utilisées pour sa fabrication, avant de présenter les principales caractéristiques de ce biocarburant telles que l'indice de cétane, la densité, la viscosité... etc.

Nous montrerons, en termes de protection de l'environnement, comment l'utilisation de biodiesel utilisé pur ou en mélange avec le carburant fossile permet de réduire les émissions de polluants et de gaz à effet de serre. Seront mentionnés également, les problèmes techniques liés à ses propriétés d'écoulement à basse température ainsi que les inconvénients environnementaux causés par l'émission des oxydes d'azote (NOx).

Nous donnerons également les principaux domaines d'utilisation, les coûts, et les volumes de production mondiale des biodiesels.

I.1. Historique

Suite aux recherches menées par un certain Rudolf Diesel, le moteur qui porte son nom apparaît en 1892. A cette époque, ce moteur était alimenté avec une huile végétale : l'huile d'arachide. Ce combustible renouvelable fut par la suite progressivement remplacé par le combustible pétrolier gazole, principalement pour des raisons économiques. Le moteur diesel se développe ensuite et finit par prendre la place considérable qu'il occupe actuellement dans le domaine des transports.

D'importantes recherches portant sur le développement de moteurs poly combustibles, capables, notamment, d'utiliser des huiles végétales, ont cependant été effectuées jusqu'au cours des années soixante, principalement pour contrer les problèmes d'approvisionnement en carburant des véhicules en régions isolées, notamment dans les colonies et à des fins militaires. Le principal problème de ces moteurs réside dans la teneur élevée en polluants des gaz d'échappement, ce qui, étant donné les normes de pollution en vigueur dans les Etats européens, rend impossible leur utilisation dans ces pays.

Dans une logique de recherche de carburants de substitution aux carburants pétroliers, il va donc de soi que certains projets de recherche se soient orientés vers les huiles végétales. L'évolution des technologies ainsi que la focalisation sur un type de carburant précis ont d'ailleurs permis d'améliorer la combustion du carburant et donc de réduire sensiblement la toxicité des émissions à l'échappement.

Le biodiesel apparaît, en effet, aujourd’hui comme un carburant plus propre que le diesel. Parce que ces carburants dits de première génération font l’objet de controverses, on s’adresse de plus en plus à des matières premières non alimentaires pour le développement de filières biocarburants [1]. Le biodiesel est produit à partir de la réaction de transestérification, procédé effectué par Duffy et Patrick en 1853 [2].

I.2. Définitions

Les biocarburants sont des produits élaborés à partir de matériaux organiques renouvelables en remplacement principalement des dérivés du pétrole d’origine fossile et donc, non renouvelables. Les biocarburants font partie de deux grandes familles : les substituts à l’essence (bioéthanol, biobutanol et biométhanol) et les substituts au carburant diesel (biodiesel).

Le biodiesel est un mélange constitué d’esters éthyliques ou méthyliques d’huile végétale (EEHV ou EMHV) ou de gras animal. Contrairement au pétrodiesel, qui est formé de plusieurs hydrocarbures composés uniquement d’atomes de carbone et d’hydrogène, le biodiesel contient de l’oxygène. Ce dernier est par ailleurs biodégradable, ce qui n’est pas le cas du pétrodiesel. Le biodiesel est élaboré à partir de substrats riches en matières grasses telles que les huiles végétales et le gras animal. Les huiles végétales utilisées sont extraites de plantes oléagineuses cultivées spécifiquement pour leurs graines ou pour leurs fruits riches en matière grasse.

Les huiles végétales peuvent également être utilisées directement dans les moteurs diesel comme substitut au pétrodiesel. Alors que le biodiesel résulte d’un procédé de transestérification de la matière grasse, « l’huile végétale-carburant » est utilisée à l’état brut et provient simplement d’un procédé de filtration et de décantation permettant d’obtenir de l’huile végétale pure (HVP). [3]

En fonction de la matière première utilisée, le biodiesel peut avoir différentes dénominations : ester méthylique de colza, EMC, ester méthylique de tournesol EMT, etc.

Parallèlement à ces filières de production à partir de ressources agricoles, le biodiesel peut également être produit à partir d’huiles végétales usagées (typiquement huiles de cuisson). Cette filière, bien qu’encore peu développée, représente à l’heure actuelle un réel potentiel pour les années à venir [4].

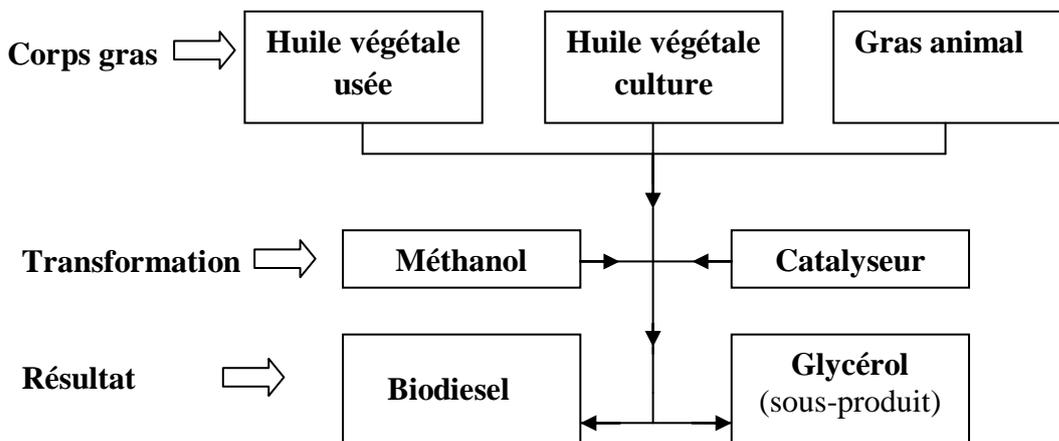


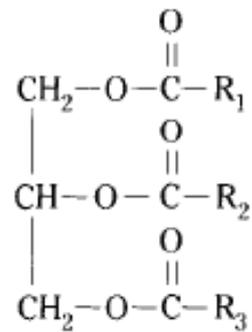
Figure I.1 : Cycle de production de biodiesel

I.3. Matières premières

Le biodiesel peut être produit à partir de différentes matières premières, incluant les huiles végétales, les graisses animales et les graisses recyclées provenant du secteur de la restauration (huiles de cuisson). Les triglycérides d'acides gras sont les principaux composés chimiques pour la synthèse de biodiesel.

I.3.1. Structure chimique des corps gras

Les corps gras d'origine végétale ou animale sont des triglycérides d'acides gras de formule générale :



Les chaînes hydrocarbonées R_1 , R_2 , R_3 sont linéaires et à nombre pair d'atomes de carbone, compris entre 8 et 22 (sauf le beurre qui contient des groupements C_4 et C_6). Ces chaînes peuvent être saturées ou comporter une ou plusieurs doubles liaisons.

Le **tableau I.1** indique la répartition par longueur de chaînes, des constituants des huiles les plus connues. On distingue quelques grandes familles [5].

Tableau I.1 Composition approximative de quelques huiles végétales ou animales (% masse pour chaque groupement) (Source : Wolff 1968)

| Groupe | C ₈ | C ₁₀ | C ₁₂ | C ₁₄ | C ₁₆ | C ₁₈ | C ₂₀ | C ₂₂ | C ₂₄ | C ₁₆ | C ₁₈ | C ₁₈ | C ₁₈ | C ₂₀ | C ₂₂ |
|-------------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|--|-----------------|-----------------|
| Position double liaison | - | - | - | - | - | - | - | - | - | C ₇ | C ₉ | C ₈ C ₉ | C ₃ C ₆ C ₉ | C ₉ | C ₉ |
| Palme | | | | 1,5 | 47,1 | 5,2 | 0,5 | | | | 35,7 | 9,3 | 0,5 | | 0,2 |
| Olive | | | | | 11,5 | 2,8 | 0,5 | | | 0,8 | 75,1 | 8,5 | 0,8 | | |
| Arachide | | | | 0,3 | 9,6 | 3,7 | 1,8 | 3,5 | 1,6 | 0,1 | 55,0 | 23,0 | 1,4 | | |
| Colza | | | | | 4,8 | 1,5 | | | | | 60,3 | 21,5 | 7,6 | 2 | 2,3 |
| Tournesol | | | | | 6,5 | 3,8 | 0,6 | 0,8 | | 0,1 | 28,0 | 59,5 | 0,3 | | |
| Soja | | | | 0,1 | 10,5 | 3,9 | 0,7 | 0,4 | | 0,1 | 22,0 | 53,3 | 9,0 | | |
| Suif | | 0,2 | 4,0 | 32,4 | 22,4 | 0,5 | | | | 3,5 | 38,6 | 1,6 | 0,4 | | |
| Saindoux | | | 0,5 | 29,6 | 12,0 | | | | | 3,0 | 46,3 | 8,5 | 0,7 | | |

I.3.2. Les huiles végétales pures

Les huiles végétales les plus utilisées dans le monde se répartissent, selon leurs substances d'extraction, sur les zones indiquées ci-après :

- Les huiles de colza et de tournesol, en Europe ;
- Les huiles de soja aux États-Unis ;
- Les huiles de palme dans les pays tropicaux ou équatoriaux (Brésil, Malaisie...) [5].

I.3.3. Les huiles de friture

Une quantité avoisinant les 40 000 t. d'EMHV a été produite en 2001 aux États-Unis, dont une grande partie à partir d'huiles de cuisson recyclées, le reste à partir d'huile de soja. Cet emploi d'huiles de friture recyclées réduit le coût des matières premières mais augmente le coût du traitement.

Ce sont le plus souvent des huiles hydrogénées avec un point d'écoulement élevé, ou des huiles d'arachides et/ou de tournesol; en plus d'un indice d'acide élevé, qui constitue un handicap en transestérification par catalyse basique homogène, elles contiennent des polymères générés pendant la cuisson. Ces composés peuvent occasionner de graves problèmes de fonctionnement des moteurs (gommage des pistons).

I.3.4 Les graisses animales

Il existe 5 grandes variétés de graisses animales : le saindoux (porc), le suif (bovins et ovins), les graisses d'os, les graisses de volailles souvent en mélange (poulet, canard, oie, dinde) et les huiles de poissons.

La pureté des graisses animales dépend de la qualité de la collecte et la rapidité du traitement d'extraction de la matière grasse contenu dans les tissus et sur les os. Une collecte journalière et un stockage en chambre froide préviennent leur dégradation enzymatique rapide.

De plus, la teneur en eau associée aux graisses, qui est comprise entre 30 et 40% (en masse), favorise un développement microbien susceptible de libérer les acides gras par hydrolyse enzymatique des lipides.

La forte acidité libre contenue dans ces graisses interdit leur utilisation directe dans les unités de production de biodiesel. Un prétraitement visant à diminuer cette acidité par estérification est obligatoire. Il consiste estérifier les acides gras avec le méthanol en présence d'un catalyseur acide ajouté de façon à atteindre une valeur d'indice d'acide inférieure à 1. [6]

I.4 Les propriétés du biodiesel

Le **tableau I.2** présente les caractéristiques des esters méthyliques d'huile de colza, comparées à celles du gazole [7]. Les propriétés d'autres EMHV sont regroupées dans le **tableau I.3** [8].

L'**indice de cétane** est un paramètre utilisé pour déterminer le délai d'auto-inflammation des carburants diesel (pour les moteurs diesel conventionnels, il est souhaitable de disposer d'un indice de cétane élevé afin d'avoir un délai d'auto-inflammation le plus court). L'indice de cétane des biodiesels est voisin et souvent supérieur à ceux que l'on rencontre pour les gazoles, et qui doivent aujourd'hui être supérieurs à 51.

En ce qui concerne les **caractéristiques de distillation**, l'intervalle de distillation des EMHV classiquement rencontrés en Europe est compris entre 320°C et 350°C, les situant au niveau des fractions les plus lourdes de la coupe gazole. Il y a lieu de noter l'absence de soufre et de structures aromatiques dans le biodiesel. L'évolution des spécifications des gazoles conduit à terme à des niveaux de soufre inférieur à 10 ppm et à un contrôle des teneurs en composés poly aromatiques. Toute base ne contribuant pas à l'accroissement de ces composés est intéressante.

Tableau I.2 : Les principales caractéristiques du gazole et de colza [7]

| | Gazole | Ester méthylique de colza |
|---|---------------|----------------------------------|
| Composition | | |
| Carbone | 84-87 | 81 |
| Hydrogène | 13-16 | 12 |
| Oxygène | 0 | 7 |
| Densité à 15°C (Kg/l) | 0,820-0,845 | 0,88 |
| Point d'ébullition (°C) | 170-360 | 350 |
| Pression de vapeur à 38°C (KPa) | <1 | <1 |
| Chaleur spécifique KJ/kg | 1,8 | - |
| Viscosité à 20°C (mm²/s) | 2,0-4,5 | 3-6 |
| Solubilité dans l'eau | < 50 ppm | 130-160 g/l à 20°C |
| Point éclair (°C) | 120 | 179 |
| Température d'auto-inflammation (°C) | 316 | - |

L'amélioration du pouvoir lubrifiant des gazoles fortement désulfurés : il s'agit là d'une valeur ajoutée des esters très importante dans le contexte actuel. En effet, la forte désulfuration des gazoles induit une réduction significative de leur pouvoir lubrifiant. Aujourd'hui, l'incorporation d'additifs permet de palier cet inconvénient. Néanmoins, par le biais d'une incorporation d'EMHV, le pouvoir lubrifiant des gazoles à très basse teneur en soufre est très significativement amélioré.

La viscosité est une caractéristique importante qui a un impact sur l'usure que sur les performances. En effet, le carburant diesel a une fonction de lubrifiant des éléments d'injection et la viscosité est une qualité de ces performances. De plus, la viscosité peut avoir un impact induit sur la pulvérisation, le calage de l'injection et la quantité injectée, ce dernier effet est considéré étant nettement plus sensible sur les technologies d'injection des années 1980 [6].

Le point d'éclair d'un produit pétrolier liquide est la température minimale à laquelle il faut le porter pour que les vapeurs émises brûlent spontanément en présence d'une flamme.

Le point d'écoulement (PE) (*pour point* en Anglais) est la température la plus basse à laquelle le carburant est encore susceptible de couler. Pour le gazole il se situe la plupart des temps entre -18 et -30°C [9].

Le point de trouble est la température à laquelle la paraffine, composante naturelle du carburant diesel, commence à se transformer en cristaux opaques de cire.

L'indice d'iode d'un lipide est la masse de d'iode (I₂) capable de se fixer sur les insaturations des acides gras (exprimée en g/100 g de matière grasse). L'indice d'iode d'un acide gras saturé est nul.

Tableau I.3 Caractéristiques des principaux esters méthyliques [8]

| | Ester méthylique de soja | Ester méthylique de colza | Ester méthylique de suif | Gazole |
|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| Indice de cétane | 50,9 | 52,9 | 58,8 | >51 |
| Point éclair (°C) | 170 | 170 | 165 | >55 |
| Densité | 0,885 | 0,883 | 0,876 | 0,820-0,845 |
| Point de trouble (°C) | -0,5 | -4 | 13,9 | +5°C en été -5°C en hiver |
| Point d'écoulement (°C) | -3,8 | -10,8 | 9 | - |
| Viscosité à 40°C (Cst) | 4,08 | 4,83 | 4,80 | 2-4,5 |
| Indice d'iode | 133,2 | 113 | 83 | - |

I.5 Différences entre le biodiesel et l'Huile Végétale-Carburant

Il est important de faire la distinction entre l'utilisation du biodiesel et l'utilisation d'huile végétale brute (HVB) comme carburant dans les moteurs Diesel. Le biodiesel, produit issu du processus de transestérification, présente une fluidité voisine de celle du pétrodiesel. Les HVB ne sont pas soumises au processus de transestérification, mais elles doivent être réchauffées avant d'être pompées du réservoir de carburant, afin de mieux couler à travers les méandres du système d'alimentation du moteur.

En outre, les nouvelles huiles extraites mécaniquement doivent être filtrées pour être débarrassées des gommes et des résines avant de pouvoir être utilisées comme carburant. Les huiles végétales usagées doivent également être filtrées pour être débarrassées des particules et des autres contaminants.

Certains groupes, notamment en Europe, effectuent des recherches sur le mélange de pétrodiesel et d'HVB pour tenter de déterminer la proportion optimale de ces deux composants, qui s'établit souvent à un ratio de 1:1. Cette façon de faire évite de devoir modifier le système d'alimentation en carburant des véhicules. Elle permet aussi d'éviter les dangers liés au procédé de fabrication de biodiesel. Des recherches à plus long terme seraient nécessaires pour évaluer l'incidence d'une telle approche sur l'usure et les besoins d'entretien des moteurs diesel courants [10].

Tableau I.4 : Différence entre le biodiesel et l'huile végétale carburant [11]

| | Biodiesel | Huile Végétale Carburant |
|--|--|--|
| Matières premières | <ul style="list-style-type: none"> • Huiles végétales pures (huile de soja, de canola, de palme, etc.). • Huiles de fritures recyclées. • Graisses animales. | <ul style="list-style-type: none"> • Huiles végétales pures. • Huiles de friture recyclées. |
| Procédé | <ul style="list-style-type: none"> • Transestérification. | <ul style="list-style-type: none"> • Décantation et filtration. |
| Modification de moteurs | <ul style="list-style-type: none"> • Aucune n'est requise. | <ul style="list-style-type: none"> • Modifications mineures au véhicule : ajout d'un réservoir pour réchauffer le carburant |
| Respect des garanties | <ul style="list-style-type: none"> • Équipementiers et fabricants de moteurs respectent leurs garanties jusqu'à B20 mais la plupart recommandent de ne pas dépasser B5. | <ul style="list-style-type: none"> • Garanties invalidées. |
| Normes de qualité applicables | <ul style="list-style-type: none"> • ASTM D6751 pour le B100. • CAN/ONGC 3.520 pour le B2 à B5. | <ul style="list-style-type: none"> • Il n'existe aucune norme de qualité applicable |
| Programmes d'assurance qualité existants | <ul style="list-style-type: none"> • Accréditation BQ-9000 pour les producteurs. • Certification BQ-9000 pour les distributeurs. | <ul style="list-style-type: none"> • Il n'existe aucun programme d'assurance qualité applicable. |
| Utilisation par temps froid | <ul style="list-style-type: none"> • Efficace jusqu'à B5 avec un biodiesel qui rencontre les normes de qualité. • L'utilisation du biodiesel représente un plus grand défi par temps froid pour le B20 et le B100, mais on peut gérer la contrainte en utilisant un additif, un système de gestion thermique du carburant ou en laissant les véhicules dormir à l'intérieur en hiver. | <ul style="list-style-type: none"> • À tous les niveaux de concentrations, l'utilisation de ce carburant par temps froid n'est pas recommandée car elle peut occasionner des pannes |
| Problèmes les plus courants | <ul style="list-style-type: none"> • Si le biodiesel ne respecte pas les normes de qualité, il peut occasionner des problèmes d'utilisation. • Le biodiesel est un solvant qui, par nature, agit sur certaines matières. Surtout pour les véhicules plus anciens (avant 1994), il se peut que le biodiesel ne soit pas compatible avec les matériaux utilisés. • L'effet solvant du biodiesel à forte concentration (B20 à B100) peut également entraîner, en nettoyant les systèmes encrassés, le colmatage des filtres à carburant. | <ul style="list-style-type: none"> • Oxydation élevée et risques de contamination résiduelle entraînant le colmatage des filtres, des dommages au niveau des injecteurs et au niveau de la pompe. |

I.6. Avantages et inconvénients du biodiesel

I.6.1. Avantages

I.6.1.1. Avantage du biodiesel comme carburant diesel

Les avantages du biodiesel comme carburant diesel résident dans sa portabilité (facile à transporter), sa disponibilité courante, sa qualité renouvelable, son efficacité élevée de combustion, sa faible teneur en soufre et en contenu aromatique [12].

La littérature évoque d'autres avantages tel que : son origine domestique, sa capacité de réduire la dépendance économique par rapport au pétrole, sa biodégradabilité, son point d'éclair élevé et son pouvoir de lubrification [13].

I.6.1.2. Disponibilité et renouvellement de biodiesel

Le biodiesel est le seul carburant alternatif avec lequel un faible taux de concentration dans le mélange biodiesel-diesel permet aux moteurs conventionnels de fonctionner sans nécessiter de modifications. Il peut être stocké n'importe où et dans les mêmes conditions que le pétro-diesel. Les risques de manutention, de transport et de stockage du biodiesel sont beaucoup plus faibles que ceux du pétro-diesel. Le biodiesel est facile à manipuler et à transporter car il est aussi biodégradable que le sucre et présente un point d'éclair élevé par rapport au pétro-diesel.

I.6.1.3. Impacts sur l'environnement

Au regard des critères de pollution locale, les EMHV présentent un bilan environnemental très favorable. On enregistre avec eux une diminution quasi générale des émissions de polluants, qu'il s'agisse de particules, d'hydrocarbures imbrûlés ou d'oxyde de carbone : moins 15 à 30 % de rejets avec la formule à 5 % d'EMHV. Seuls les oxydes d'azote ont parfois tendance à légèrement augmenter (moins de 5% d'augmentation avec la formule à 20 % d'EMHV).

Les gains sont encore plus appréciables en termes de rejets de gaz à effet de serre (GES), particulièrement de CO₂, les émissions étant calculées sur l'ensemble du cycle de vie des EMHV, de leur production à leur utilisation. L'utilisation de biodiesel permet une réduction des GES par rapport aux solutions conventionnelles de 55 % à 75%, ce qui représente, dans ce dernier cas, si l'on prend l'exemple de l'EMHV ex-colza, 2,75 tonnes de CO₂ évitées par hectare [14].

I.6.1.4. Biodégradabilité du biodiesel

Le carburant biodiesel peut être utilisé comme source d'énergie renouvelable en remplacement du pétro-diesel. La dégradation est appelée biodégradabilité, lorsqu'elle est causée par l'activité biologique, spécialement par l'action enzymatique. La biodégradabilité de biodiesel a été proposée comme une solution pour le problème des déchets.

Les carburants biodégradables tel que le biodiesel ont une gamme croissante d'applications potentielles et ils sont respectueux de l'environnement. Par conséquent, il ya un

intérêt croissant dans les carburants diesel dégradables qui se dégradent plus rapidement que les carburants fossiles.

Le biodiesel est non-toxique et se dégrade quatre fois plus rapidement que le pétro-diesel, grâce à sa teneur en oxygène qui améliore le processus de biodégradation. Comparé avec le pétro-diesel, le biodiesel présente les meilleurs paramètres d'émission, il améliore la performance environnementale du transport routier et il réduit les émissions des gaz à effet de serre.

Comme les carburants biodiesel sont de plus en plus commercialisés, leur présence dans l'environnement est devenue un sujet d'intérêt, puisque les déversements d'hydrocarbures pétroliers constituent une source majeure de contamination de l'écosystème. Parmi ces préoccupations, la qualité de l'eau constitue l'une des questions les plus importantes pour les systèmes vivants. Il est important d'examiner la biodégradabilité du biodiesel et de son taux de biodégradation dans les voies navigables naturelles au cas où ils pénètrent dans l'environnement aquatique dans le cadre de leur utilisation ou leur élimination. Les produits chimiques provenant de la biodégradation du biodiesel peuvent être libérés dans l'environnement.

La biodégradabilité de plusieurs biodiesels dans un environnement aquatique montre que tous les carburants biodiesels sont facilement biodégradables. Dans une étude après 28 jours tous les biodiesels ont présentés des taux de dégradation de 77% à 89% [15].

Les données de biodégradabilité du pétrole et des biocarburants disponibles dans la littérature sont présentées dans le **tableau I.5** ci-après.

Tableau I.5 : biodégradabilité du pétrole et des biocarburants

| Carburant | Dégradation en 28 jours (%) | Référence |
|--|-----------------------------|------------------------------|
| Essence (NO 90) | 28 | Speidel <i>et al.</i> , 2000 |
| Fioul lourd | 11 | Walker <i>et al.</i> , 1976 |
| Huile de colza raffiné | 78 | Zhang <i>et al.</i> , 1998 |
| Huile de soja raffiné | 76 | Zhang <i>et al.</i> , 1998 |
| Huile ester méthylique de colza | 88 | Zhang <i>et al.</i> , 1998 |
| Huile ester méthylique de graines de tournesol | 90 | Zhang <i>et al.</i> , 1998 |

I.6.2 Inconvénients

L'émission de l'oxyde d'azote (NO_x) fait partie des inconvénients majeurs du biodiesel. Les (NO_x) sont des gaz à effet de serre non négligeables. D'autre part, plusieurs facteurs peuvent être considérés comme des inconvénients rattachés au biodiesel, notamment les suivants :

- Fonctionnement par temps froid : À mesure que la température de l'air diminue, les cires contenues dans le biodiesel se cristallisent. Le liquide commence à se figer,

bloquant les conduits et les filtres du système d'alimentation en carburant des véhicules. Le biodiesel à base de matières grasses animales provenant des usines d'équarrissage se fige à une température plus élevée que le biodiesel fabriqué à partir de graines oléagineuses comme le canola.

- Le biodiesel présente une teneur en énergie légèrement inférieure au pétrodiesel. Par conséquent, la consommation de ce type de carburant risque d'être légèrement supérieure [10].
- De plus, l'acceptabilité sociale de la production du biodiesel à partir des plantes oléagineuses typiquement utilisées à des fins alimentaires est discutable dans un contexte de crise alimentaire mondiale [10].

La **figure 1.2** ci-dessous présente les résultats d'une étude réalisée en 2002 par l'agence américaine EPA (Environmental Protection Agency) concernant les taux d'émission de gaz d'échappement de véhicules lourds utilisant différents mélanges de biodiesel à base d'huile de soja. Les données montrent une diminution de tous les contaminants atmosphériques vérifiés, à l'exception de l'oxyde d'azote (NO_x).

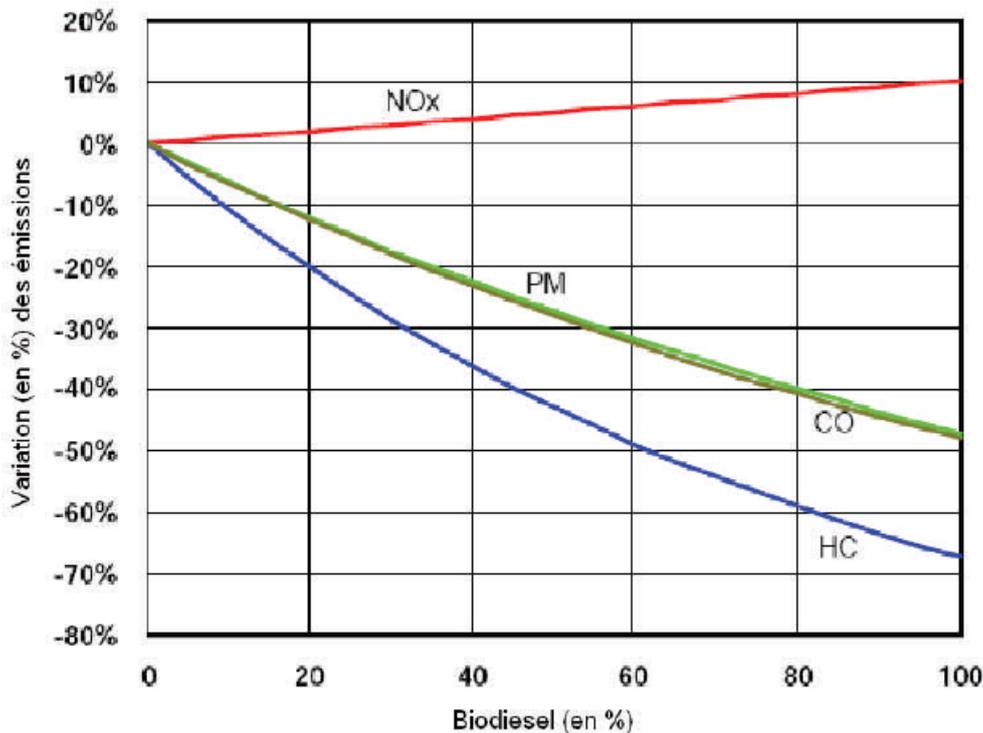


Figure 1.2 : Émissions de moteurs diesel lourds en fonction du niveau de mélange de biodiesel (Source : US-EPA, 2002)

Les abréviations données dans les courbes correspondent à :

CO : Monoxyde de carbone.

PM : Matières particulaires toxique et nocif pour la santé.

HC : Hydrocarbures.

NO_x : Oxydes d'azote.

Tableau I.6 Emissions de mélange de biodiesel (Ballerini 2006)

| Emissions | B100 (biodiesel pur) | B20 (20% biodiesel- 80% pétrodiesel) |
|---------------------|----------------------|---|
| CO ₂ (%) | -48 | -12 |
| HC imbrulés (%) | -67 | -20 |
| Particules (%) | -47 | -12 |
| NO _x (%) | +10 | +2 |
| Sulfates (%) | -100 | -20 |
| Toxiques (%) | -60 à -90 | -12 à -20 |

I.7. Utilisation du biodiesel

I.7.1 les mélanges

Bien qu'il puisse être employé à l'état pur, le biodiesel est généralement mélangé avec le diesel dérivé du pétrole (pétro-diesel). Les mélanges de biodiesel-pétrodiesel sont identifiés par l'abréviation « Bxx », où « xx » indique le pourcentage de biodiesel dans le mélange. Ainsi, un carburant B20 contient 20 % de biodiesel et 80 % de pétro-diesel, alors qu'un carburant B100 correspond au biodiesel pur. Plusieurs types de mélange sont commercialisés dont les plus fréquents sont le B2, B5, B20 et B100 [16].

I.7.2 Le biodiesel dans les moteurs

Les EMHV ont des qualités proches de celles du gazole, ce qui n'est pas le cas pour les huiles végétales. Comme nous l'avons mentionné précédemment L'intervalle de distillation du biodiesel est compris entre 320°C et 350°C, en les situant au niveau des fractions les plus lourds de la coupe gazole.

Tableau I.7 les caractéristiques physico-chimiques utiles pour un carburant, du gazole, d'huile de colza et ester méthylique d'huile de colza [Ballerini, 2006]

| Caractéristiques | Gazole | Huile de colza | EMHV |
|--|------------|----------------|------|
| Densité à 15°C | 0,82-0,86 | 0,92 | 0,8 |
| Indice de cétane | >49 | 35 | 51 |
| Point éclair °C | >55 | - | 185 |
| PCI* (MJ/l) | 35,3- 36,3 | 34,3 | 33,2 |
| Viscosité à 40°C (mm ² /s) | 2-4,5 | 30,2 | 4,5 |

*PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur

I.7.2.1 L'utilisation directe des huiles végétales

Rudolf Diesel, à l'origine, a développé le moteur qui porte son nom en utilisant les huiles d'arachide. Toute fois la filière huiles-en tant que telle n'est pas fiable pour les moteurs diesel, essentiellement à injection (forte viscosité, indice de cétane faible, mauvaises caractéristiques à froid...etc.).

Pour un moteur diesel moderne, l'utilisation des huiles végétales pures conduit aux constats suivants (rejets par rapport au diesel classique) :

- Doublement des niveaux de CO ;
- Quadruplement des émissions d'hydrocarbures ;
- Augmentation des émissions des particules de 90 à 140% des aldéhydes et des cétones de 30 à 330%.

I.7.2.2 Performances du biodiesel autant que carburant

L'incorporation d'EMHV permet d'augmenter significativement le pouvoir lubrifiant des gazoles, notamment ceux à base teneur en soufre. Des tests d'usure ont montré que l'ajout de ester méthylique de colza à des teneurs comprises entre 2 à 5% volumique réduit l'usure des pièces métallique en contact avec le carburant.

Les EMHV ont un pouvoir calorifique inférieur (PCI) massique plus faible de 11% que les gazoles et un PCI volumique plus faible de 7%. De ce fait, la consommation en (l/100Km) est plus importante de 7% [17].

I.7.3 L'utilisation comme huile de chauffage

Le biodiesel peut également être utilisé comme combustible de chauffage dans les chaudières à utilisation domestique ou commerciale, par un mélange composé d'huile de chauffage et de biocarburant uniformisé et réduit d'une façon un peu différente que le carburant diesel utilisé pour le transport.[18]

Le biodiesel de chauffage est disponible sous divers mélanges. La norme ASTM 396 reconnaît les mélanges jusqu'à 5 % de biodiesel comme l'équivalent d'huile de pétrole de chauffage pur. Les mélanges de niveaux plus élevés, pouvant aller jusqu'à 20% de biocarburant, sont utilisés par de nombreux consommateurs. La recherche est en cours pour déterminer si de tels mélanges peuvent affecter les performances.

Les anciens fours contiennent des parties en caoutchouc qui peuvent être endommagées par les solvants du biodiesel, elles peuvent, par ailleurs, brûler le biodiesel sans aucune conversion. Toutefois, il faut observer des précautions, étant donné que les vernis laissés par le pétro-diesel seront libérés et peuvent boucher les tuyaux de carburant-filtrage, d'où la nécessité d'un remplacement rapide du filtre.

Une autre approche consiste à commencer à utiliser le biodiesel en mélange, et en diminuant la proportion de pétrole progressivement avec le temps pour permettre aux vernis de diminuer graduellement, pour atténuer les risques de colmatage [19].

I.8. Les coûts et les potentiels de production

Les EMHV affichent un coût de production sensiblement plus élevé que celui du carburant d'origine pétrolière. Les cours de l'huile de colza, la principale matière première du biodiesel en Europe, atteignaient ainsi en mai 2006 sur le marché de Rotterdam près de 630 euros/tonne. Un niveau largement supérieur aux cours du pétrole relevés à cette date, 70 dollars par baril, soit environ 500 dollars la tonne.

Par ailleurs, à ce niveau de prix, le coût de la matière première représente de l'ordre de 80% du coût du biodiesel, qui se retrouve ainsi environ 1,5 fois plus cher que le gazole pour un cours du pétrole brut de 60\$/baril. De plus, la valorisation actuelle du co-produit, la glycérine, du fait de la saturation du marché mondial, n'est pas faite à des cours intéressants. Concernant les autres ressources en matières premières oléagineuses, les cours de l'huile de palme et de soja ont sensiblement progressé pour se rapprocher de ceux du colza.

I.9. La production mondiale de biodiesel

C'est actuellement le deuxième biocarburant utilisé dans le monde après l'éthanol, mais sa contribution est encore modeste, avec une production mondiale de seulement 3,7 millions de tonnes par an. A peine plus de 10 % de la production totale d'éthanol-carburant. Son avenir n'en est pas moins prometteur, essentiellement en Europe, déjà sa principale zone de consommation, en raison de la diésélisation importante du parc automobile : environ les 2/3 des nouvelles voitures immatriculées en Europe sont équipés d'une motorisation diesel.

Il est aujourd'hui produit à partir d'huiles végétales (colza essentiellement, tournesol, soja et palme). Les EMHV peuvent aussi être fabriqués à partir de graisses animales et d'huiles usagées telles que les huiles de friture.

Tableau I.8 : Evolution de la production de biodiesel dans l'UE entre 2003 et 2009
Chiffres en million de litres/an (ML/an) [20]

| Pays | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 |
|-----------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Allemagne | 805 | 1166 | 1880 | 2998 | 3255 | 3175 | 2859 |
| France | 402 | 392 | 554 | 837 | 982 | 2044 | 2206 |
| Espagne | 7 | 15 | 82 | 111 | 189 | 233 | 967 |
| Italie | 307 | 360 | 446 | 503 | 409 | 670 | 830 |
| Belgique | 0 | 0 | 1 | 28 | 187 | 312 | 468 |
| Pologne | 0 | 0 | 113 | 131 | 90 | 310 | 374 |
| Pays-Bas | 0 | 0 | 0 | 20 | 96 | 114 | 364 |
| Autriche | 36 | 64 | 96 | 139 | 301 | 240 | 349 |
| Autres | 56 | 181 | 413 | 637 | 685 | 1239 | 1240 |
| UE | 1614 | 2177 | 3586 | 5507 | 6435 | 8733 | 10187 |

Des procédés de production de biodiesel à partir d'huiles végétales s'implantent de plus en plus en Europe et dans le Monde. L'Allemagne, qui a accordé des aides fiscales déterminantes, a produit en 2005 plus de la moitié du biodiesel de l'Union Européenne (1,7 millions de tonnes sur un total de 3,2). La France arrive en seconde position avec un demi-million de tonnes de biodiesel produit ; elle développe fortement sa production. Géants au niveau mondial pour l'éthanol, les Etats-Unis et le Brésil disposent d'une position modeste pour le biodiesel mais sont engagés sur une voie ascendante.

La production a triplé aux Etats-Unis entre 2004 et 2005 (de 100 000 à 300 000 tonnes), et le Brésil envisage de rendre obligatoire l'addition de 2 % d'EMHV dans le gazole [14].

Conclusion

Ce chapitre a présenté les différentes notions sur les biodiesels, les principales sources de production telle que les huiles végétales, les graisses animales et les huiles de friture, de plus, les principales différences entre les EMHV et les huiles végétales en termes de matières premières utilisées, procédés de production, utilisation... .

Ensuite, il a montré les effets de ce biocarburant sur l'environnement surtout la réduction des gaz à effet de serre (GES), des informations complémentaires concernant les principales caractéristiques du biodiesel (indice de cétane, indice d'iode, indice d'acide viscosité,...) comparées à celles du gazole, sont fournies dans ce chapitre afin de montrer qu'il peut être un substitut renouvelable au carburant fossile (Diesel).

Actuellement, Le biodiesel est le deuxième biocarburant utilisé dans le monde après l'éthanol, pour remplacer le pétrodiesel dans plusieurs domaines tel que le transport, le chauffage, les chemins de fer..., ces procédés de production s'implantent de plus en plus en Europe et dans le Monde afin d'éliminer la dépendance vis-à-vis le pétrodiesel.

Chapitre II :

Procédés de production

Chapitre II : Procédés de production

Introduction

La production du biodiesel à partir des huiles végétales comprend deux phases importantes : la production de l'huile à partir des graines (trituration) et la transformation de cette huile en biodiesel. Parmi les procédés de transformation, la transestérification, la plus utilisée, consiste à ajouter un alcool sur une fonction ester, ce qui aboutit à la création d'un nouvel ester.

Ce chapitre présente un aperçu théorique sur la filière de production des esters de l'huile végétale (EMHV) ou biodiesel. Après la description de la phase de production de l'huile, nous présentons les différents procédés de transformation de cette huile, les catalyseurs utilisés et les spéciations de matières premières.

II.1 Production de l'huile

Cette première phase est identique à celle requise pour produire de l'huile végétale destinée à la consommation humaine. Elle est réalisée par pressage, à froid ou à chaud, ou par extraction à l'aide d'un solvant.

II.1.1 Par pressage

Le pressage à froid, utilisé principalement pour les olives et les noix, permet d'extraire l'huile par pressages successifs à une température inférieure à 80 °C. Le rendement de cette méthode est faible, le contenu en matière grasse du résidu de pressage (le tourteau) demeurant entre 6 et 12%. Sous pressage à chaud, les graines sont préchauffées à 90 °C puis pressées par une vis sans fin où la température atteindra jusqu'à 120 °C. Le rendement est ainsi amélioré, la teneur en matière grasse dans le tourteau étant de l'ordre de 4 à 6 %.

II.1.2. Par extraction

Le procédé d'extraction consiste à retirer l'huile du grain à l'aide d'un solvant. Les graines doivent être préalablement dépoussiérées et le plus souvent décortiquées ou dépelliculées. Les lipides sont ensuite extraits par solubilisation dans un solvant organique (comme l'hexane) chauffé à 50-60 °C puis, par percolation à contre-courant du solvant pendant 4 à 5 heures.

Le mélange d'huile et de solvant ainsi obtenu est distillé par chauffage (115-120 °C) sous aspiration et injection de vapeur. Le rendement de cette méthode est largement supérieur au rendement obtenu par pressage, car elle produit des tourteaux déshuilés contenant de 0,5 à 2,5 % de matière grasse [21].

II.2- Les Procédés de production de biodiesel

II.2.1. La réaction de transestérification

C'est une réaction chimique, nommée aussi alcoololyse, c'est la réaction entre un ester et un alcool conduisant à un ester différent [22].

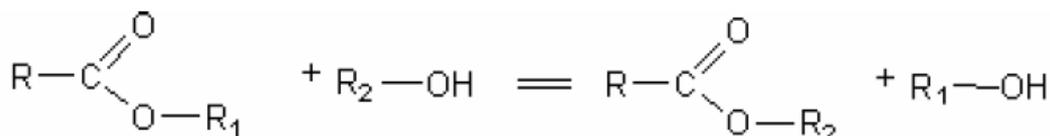


Figure II.1 : Réaction générale de la transestérification

Elle a fait l'objet de plusieurs recherches dans le passé. Beaucoup de licences ont été délivrées à des chercheurs dans les années 40, pour avoir mis en place des brevets d'inventions relatifs à la conversion des huiles végétales en esters.

Nombreux de ces travaux consistaient à faire l'alcoololyse des triglycérides avec un catalyseur alcalin dans le but d'obtenir les esters alkyles correspondants. Ces travaux étaient destinés à des utilisations purement chimiques (détergent par exemple).

Par suite beaucoup d'investigations ont été faites sur les huiles oléagineux, et des tests sur les esters correspondants dans chaque cas, ils ont été réalisés par des instituts agréés dans le domaine. Par contre c'est seulement au lendemain de la première crise pétrolière dans les années 70 que beaucoup de chercheurs ont commencé à voir l'importance de ces esters, c'est à ce moment qu'ils ont commencé à l'introduire dans des moteurs à injection directe.

Les esters méthyliques ou biodiesel sont obtenus par réaction de transestérification des triglycérides avec le méthanol selon le schéma donné sur la figure II.1. Cette réaction est équilibrée. Elle s'effectue en présence d'un catalyseur.

Les triglycérides des huiles sont des esters de glycérol et d'acides gras R-COOH.

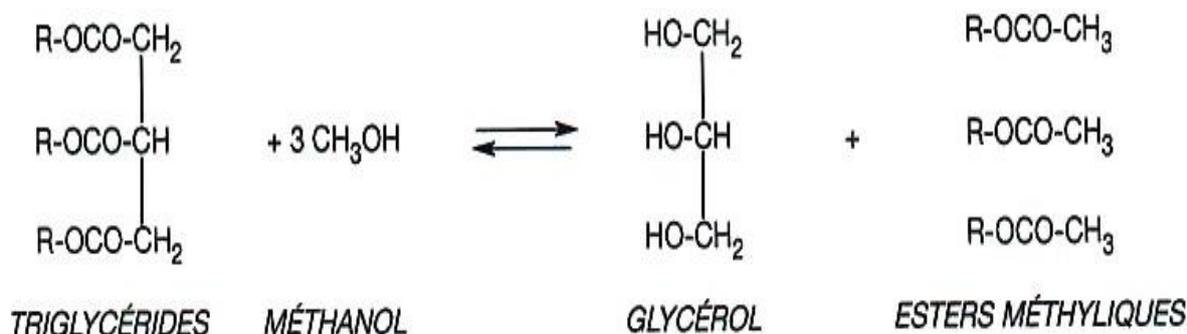


Figure II.2 : Réaction de transestérification

Sur la figure II.2, on voit que la libération du glycérol n'est définitive qu'après les réactions consécutives de transestérification des triglycérides en diglycérides, puis en monoglycérides et la formation de la troisième molécule d'ester alkyl d'acides gras (éthylrique ou méthylique selon l'alcool utilisé).

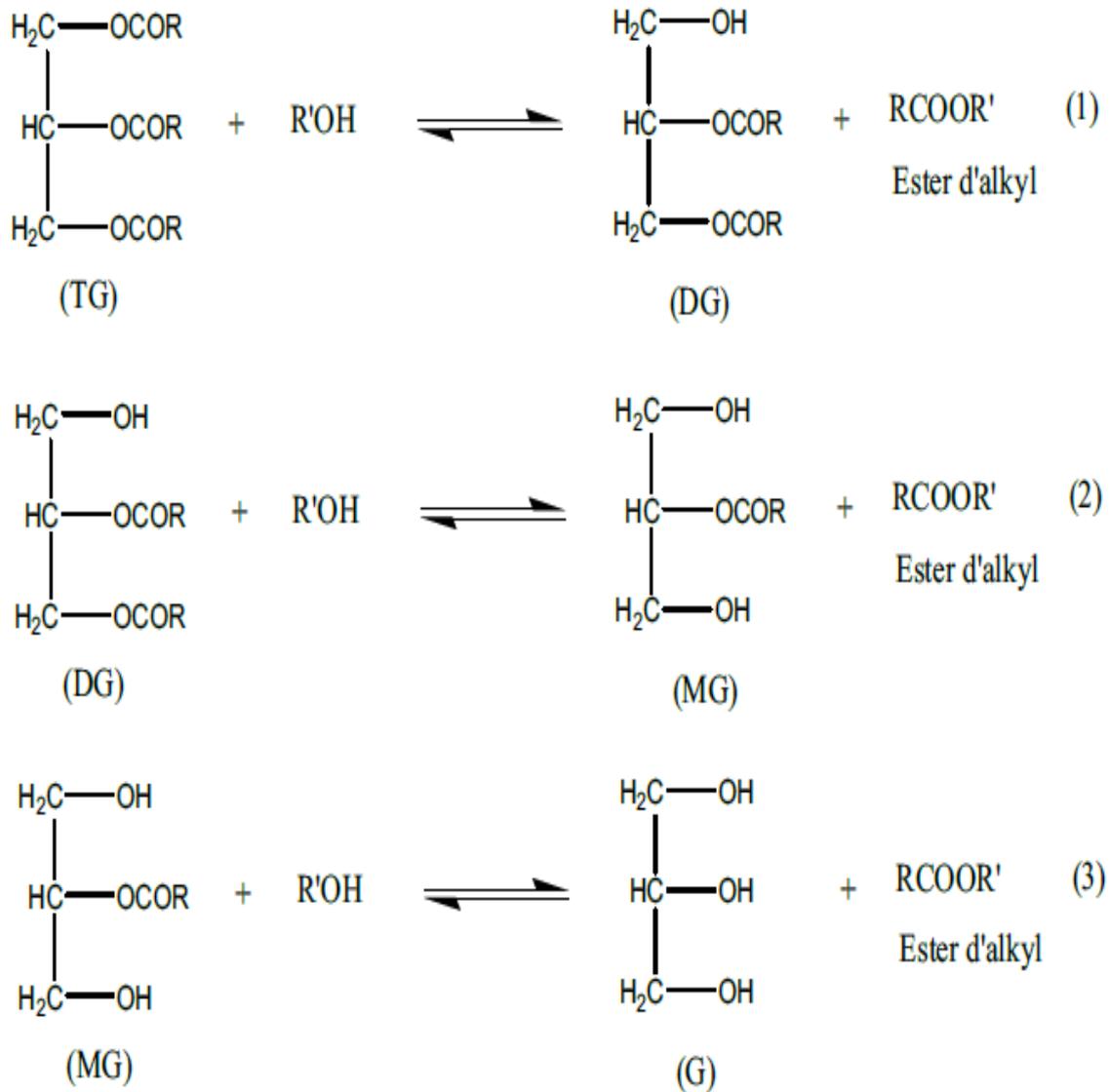


Figure II.3 : Schéma réactionnel de transestérification

TG: Triglyceride.

DG: Diglycéride.

MG: Monoglycéride.

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 [23, 24].

En catalyse basique, le mécanisme est le suivant [25]:

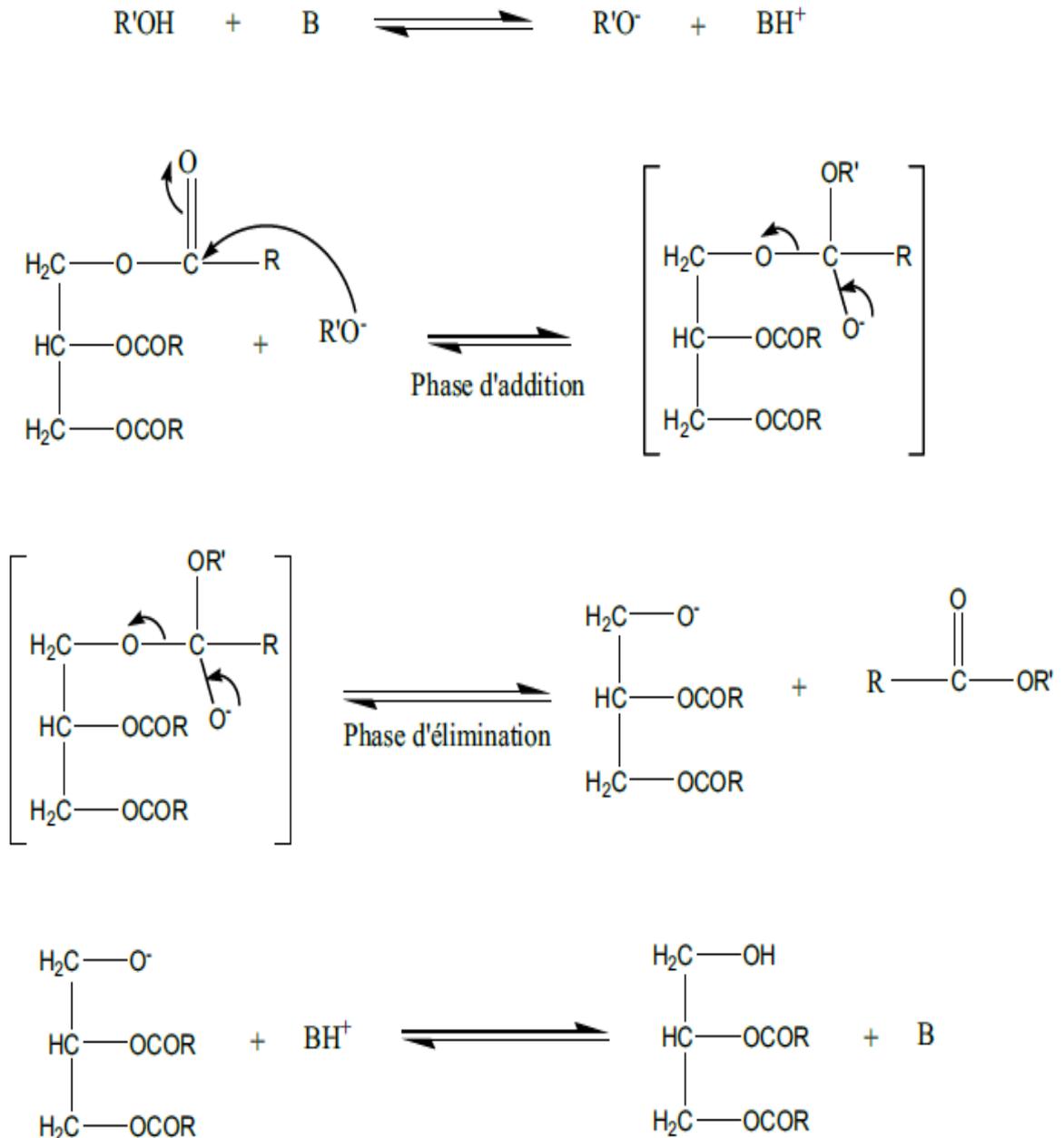


Figure II.4: Mécanisme de la réaction de transestérification d'huile végétale par le méthanol catalysée par une base

Il consiste d'abord en une attaque nucléophile du carbonyle (du triglycéride) par l'anion alcoolate pour former un carbanion intermédiaire (phase d'addition). Puis, départ nucléofuge lors du rabattement du doublet de l'oxygène (phase d'élimination). L'alcoolate est régénéré dès l'apparition d'une fonction alcoolate du glycérol. Avec le NaOH, le KOH, ou d'autres catalyseurs similaires, l'alcoxyde formé est souvent identifié comme l'espèce catalytique [26].

Cette réaction peut être effectuée par catalyse homogène, avec des catalyseurs solubles dans le milieu réactionnel, ou par catalyse hétérogène, avec des catalyseurs totalement insolubles dans les réactifs [6]. Parmi ces catalyseurs, on peut citer les hydroxydes et les carbonates de sodium et de potassium, ou encore les résines échangeuses d'anion et les oxydes métalliques tels CaO et MgO.

Les résidus huileux usagés et les graisses jaunes contiennent de grandes quantités d'acides gras libres. Ceux-ci ne peuvent pas être convertis en biodiesel à l'aide d'un catalyseur alcalin à cause de la formation de savons. Une alternative pour ce processus est le prétraitement des graisses jaunes à l'aide d'un catalyseur acide qui empêcherait la formation des savons tel que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique [27].

La principale réaction pouvant concurrencer la transestérification est la saponification des acides gras, c'est-à-dire leur transformation en savons par hydrolyse en milieu basique. Afin de limiter cette réaction et la consommation de catalyseur, la présence d'eau et d'acides gras libres doit être limitée autant que possible pendant la transestérification, ce qui implique généralement un traitement préalable de l'huile. En fonction du catalyseur retenu et de la pureté des réactifs, la transestérification est alors réalisée à une température pouvant varier de 45 à 85 °C, en présence du méthanol en quantité simple à double des conditions stœchiométriques et jusqu'à 1 %, en masse de catalyseur [6,28,29,30].

Le rendement massique en esters est alors généralement supérieur à 98,5 %. En sortie des réacteurs de transestérification, la phase organique contient donc l'EMHV mais aussi du glycérol, du méthanol et du catalyseur. Afin d'être purifié et de respecter les spécifications, l'EMHV subit généralement un lavage à l'eau avant d'être séché à 140 °C à une pression de l'ordre de 0,04 à 0,06 bar. Le catalyseur contenu dans les eaux de lavage et la glycérine est neutralisé par un ajout d'acide, puis le mélange est distillé, ce qui permet notamment de recycler le méthanol et d'obtenir une glycérine de pureté allant de 80 à 90 % [6].

II.2.2 Procédés de catalyse homogène

A 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.

II.2.2.1 Les catalyseurs

Trois grandes classes de catalyseurs existent :

- Les catalyseurs basiques :
 - Hydroxydes, alcoolates ou savons de métaux alcalins ou alcalino-terreux (Li, Na, K, Ca, Ba, Cs,...)
- Les catalyseurs acides :
 - Acides minéraux : HCl, H₂SO₄
 - Acides sulfoniques

- Les autres catalyseurs :

- Alcoolates de titane $Ti(OBu)_4$, ...
- Oxydes de divers métaux tel que Zn, Mg, Sn ...

Les catalyseurs acides sont rarement utilisés du fait de leur moindre réactivité et des risques élevés de corrosion des installations industrielles. Les alcoolates ou oxydes de métaux sont surtout employés pour la synthèse d'esters d'alcools lourds à partir de différentes coupes d'esters méthyliques d'acides gras.

La soude en solution méthanolique ou le méthylate de sodium sont les catalyseurs retenus pour la production de biodiesel.

II.2.2.2. Les spécifications des matières premières

Les spécifications des huiles végétales et du méthanol qui alimentent la réaction de transestérification sont décrites ci-dessous.

A. Les huiles végétales

- Indice d'acide IA (exprimé en mg KOH / g huile) < 1
- Teneur en phosphore ≤ 10 ppm
- Teneur en eau (% poids) $\leq 0,1$.

B. Le méthanol

- Teneur en méthanol (% poids) $\geq 99,85$
- Teneur en eau (% poids) $\leq 0,1$.

II.2.3 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 », car la pureté des produits obtenus, associée à des rendements de synthèse élevés, conduit à une disparition pratiquement totale des rejets polluants. De plus, l'absence de sel dans les produits de réaction n'impose pas, à la différence de la catalyse homogène, des traitements coûteux de purification, et élargit les possibilités de débouchés industriels de la glycérine, sans avoir à la purifier au préalable.

II.2.3.1 Le catalyseur

On utilise le plus souvent $ZnAl_2O_4$ comme catalyseur, ce dernier présente d'une part une grande stabilité dans le temps puisque aucune perte d'activité n'est observée après un an de fonctionnement.

II.2.3.2 Les spécifications des matières premières

Les spécifications des matières premières sont peu différentes de celle requise en catalyse homogène.

A. Les huiles végétales :

- Indice d'acide IA (exprimé en mg KOH / g huile) ≤ 10
- Teneur en phosphore ≤ 10 ppm
- Teneur en eau (% poids) ≤ 0.1 .

Avec ce type de procédé, même les huiles acides comme celles de palme ou de palmiste peuvent être transformées en esters, sans traitement préalable.

B. Le méthanol

- Pureté (% poids) $\geq 99,85$
- Teneur en eau (% poids) $\leq 0,1$ [6].

II.2.4 Comparaison entre les deux catalyses : homogène et hétérogène

Le procédé industriel de transestérification utilise généralement des catalyseurs homogènes basiques à cause de leur faible coût, de la vitesse élevée de la réaction dans des conditions douces de température et de pression. Mais ces procédés sont surtout adéquats avec les sources d'huiles contenant de très faibles concentrations en eau et en acides libres comme les huiles végétales et les graisses animales raffinées.

Cependant ces huiles raffinées sont très demandées en alimentaire ce qui limite leur utilisation pour la production du biodiesel [31, 32]. On a intérêt donc à recycler des huiles déjà utilisées ou même des huiles non alimentaires [33, 34, 35]. Ces dernières sont souvent riches en acide libres et en eau. Cela représente un inconvénient pour le procédé homogène à cause de la formation du savon et des étapes de lavage qui en résulte.

D'autre part la valorisation du glycérol obtenu (sous produit de la réaction) est déterminante pour l'équilibre de la filière biodiesel. Les applications de valorisation sont fonction de son degré de pureté. Cela n'est pas simple car l'obtention d'une glycérine très pure nécessite plusieurs étapes de purification et des surcoûts élevés.

Si l'on prend l'exemple des catalyseurs alcalins les plus utilisés, il faut éliminer les savons et les alcoolates présent, filtrer les sels formés, évaporer la glycérine après avoir éliminé l'eau, à moins que l'on passe la glycérine diluée sur des résines échangeuses d'ions, avant de concentrer la glycérine exempte de sels.

Enfin, il faut toujours évaporer l'alcool en excès et souvent le distiller, en évitant que cette évaporation, surtout lorsqu'elle est réalisée dans la phase ester, ne conduise à faire réagir l'ester présent avec la glycérine dissoute partiellement, ce qui conduirait à la formation de monoglycérides. Toutes ces étapes grèvent finalement le prix de la transformation [36].

C'est pourquoi beaucoup de recherches, à l'heure actuelle, s'orientent vers la catalyse hétérogène. Cette dernière est dotée de plusieurs avantages : en effet, c'est un procédé plus propre que le procédé homogène car on évite la formation de savon et d'émulsion. Cela facilite la séparation et la purification des produits de la réaction. Le recyclage du catalyseur est aussi possible et par la suite un procédé continu est toujours envisageable.

II.2.5 Les Autres Procédés

Un nouveau procédé a été mis au point pour produire un type de carburant de synthèse à partir de « tallol », au saskatchewan Research Council, sous le parrainage du centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie (CANMET). Les principaux éléments du tallol sont des acides gras C18 non saturés, des acides résiniques et des composés insaponifiables comme des alcools et des aldéhydes terpéniques. Le tallol brut est débarrassé des goudrons avant d'être hydrogéné par voie catalytique et craqué. Trois fractions distinctes peuvent être séparées :

- Une fraction initiale (point d'ébullition 160°C).
- Une fraction carburant diesel (dans ce cas il s'agit d'esters méthyliques, avec un indice de cétane de 64).
- Un fioul lourd [37]

Une autre voie permet d'obtenir l'équivalent de gazole à partir d'huiles végétales, de graisses animales ou d'huiles de friture. Elle consiste en la transformation des huiles par hydrogénation totale des triglycérides. L'hydrotraitement catalytique des huiles à 300°C permet d'hydrogéner totalement les insaturations des chaînes d'acides gras et les groupements carboxyliques pour former, en final des n-paraffines, du propane et de l'eau.

Une étape d'hydro-isomérisation est nécessaire pour respecter les spécifications, imposées pour l'usage carburant, en termes de points de trouble et d'écoulement du mélange d'hydrocarbures obtenus ; celui-ci, après élimination du propane et de l'eau, possède un indice de cétane de 70 [14].

II.2.6 Paramètres importants de la réaction de transestérification des huiles

La transestérification des huiles végétales a été largement étudiée en milieu homogène par Bradshaw [38], Freedman [39], Schwab [40] et Hanna [41]... Ces études expliquent que cette réaction est influencée fortement par la nature du catalyseur (acide ou basique), la nature de l'alcool et de l'huile, le rapport molaire alcool/triglycérides, la température, la présence des acides libres et d'eau, la vitesse de l'agitation et le temps de la réaction.

II.2.6.1 Les types de catalyseurs

Il est admis que, dans le cas de la réaction de transestérification, la catalyse basique est beaucoup plus rapide que la catalyse acide. Ainsi, les temps de réaction varient de 3 à 48 heures avec un catalyseur acide, les réactions sont pour la plupart complètes au bout d'une heure avec un catalyseur basique [42]. Cependant, dans le cas de la catalyse acide, une température élevée, permet d'accélérer la vitesse de réaction [43].

b) Les catalyseurs basiques

Les travaux, au départ, ont été effectués en présence d'une catalyse basique. Les catalyseurs les plus utilisés furent NaOH, KOH et NaOMe dans des proportions voisines de 0,5 à 1 % de la masse totale et Na_2CO_3 [42]. Les rendements obtenus sont de l'ordre de 95 à 99 % après une heure de réaction aux températures de reflux de l'alcool.

b) Les catalyseurs acides

Les catalyseurs acides les plus utilisés sont les acides minéraux HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 et les acides sulfoniques : l'acide para toluène sulfoniques [42,44-45]. Freedman [46] a remarqué que la transestérification en catalyse acide est 4000 fois plus lente qu'en catalyse basique et que les temps de réaction sont beaucoup plus longs. Ainsi pour une conversion supérieure à 99 %, la méthanolyse de l'huile de soja (à 65°C) en présence de 1 % molaire de H_2SO_4 , est complète après 50 heures de réaction; la butanolyse (à 117°C) et l'éthanololyse (à 78°C), avec les mêmes quantités de catalyseur et d'alcool, s'effectuent après 3 à 18 heures respectivement [43].

c) Les enzymes

La réaction de transestérification des huiles végétales par catalyse enzymatique a connu un grand essor ces dernières années. En effet, les enzymes possèdent plusieurs avantages : Elles sont biodégradables, sélectives [46], ce qui permet d'augmenter les rendements de la réaction tout en diminuant la production des sous-produits de la réaction.

Les conditions de la réaction sont relativement douces (température et pression basses) ce qui diminue le prix en terme d'énergie et d'équipements et tend vers des coûts de gaspillage plus faibles.

Dans le cas de la catalyse enzymatique on n'a ni le problème des acides libres ni la sensibilité à l'eau ; on peut bien travailler dans un milieu aqueux ou non aqueux. Notons bien que l'enzyme peut être immobilisée sur un support [46].

Mais la catalyse enzymatique est dotée de certains inconvénients : en effet, l'enzyme est trop chère (par exemple la lipase est plus cher qu'un catalyseur basique) et possède une activité instable. La réaction est trop lente [46] et est donc limitée industriellement car elle dure entre 4-16 h pour atteindre une conversion de 95 %.

II.2.6.2 La nature de l'alcool

Comme la réaction est équilibrée, un excès d'alcool est recommandé afin de pousser la réaction dans le sens direct. L'alcool utilisé est un mono alcool aliphatique primaire ou secondaire ayant 1-8 atomes de carbone [47]. Parmi les alcools qu'on peut utiliser dans le processus de transestérification, on trouve le méthanol, l'éthanol, le propanol et le butanol. Les alcools utilisés le plus fréquemment sont le méthanol et l'éthanol et spécialement le méthanol vu son coût relativement bas et ses avantages physiques et chimiques (chaîne d'alcool plus courte et plus polaire) [48,49].

II.2.6.3 Influence du rapport molaire alcool/huile

D'après la majorité des études, ce rapport et la température semblent être les deux facteurs les plus importants qui gouvernent la vitesse de la réaction de transestérification des huiles végétales [50].

La stœchiométrie de la réaction implique l'utilisation de trois moles d'alcool pour une mole de triglycéride afin d'obtenir une mole de glycérol et 3 moles d'esters d'acides gras. Toutefois, la réaction de transestérification est une réaction d'équilibre dans laquelle un grand excès d'alcool est demandé pour favoriser la réaction dans le sens de formation des esters [51].

Bradshaw et Meuly en 1944 [52], Freedman et coll. en 1984 qui a tenté de réaliser l'optimisation des conditions de la réaction de transestérification des huiles végétales [53] et Schwab et coll. en 1987 [54], ont montré que pour maximiser le rendement en catalyse basique, un rapport molaire d'au moins 6 : 1 doit être utilisé. Ils ont mentionné aussi qu'un rapport molaire plus grand que 6 : 1 rend plus difficile la décantation du glycérol et la séparation des esters de celui-ci.

II.2.6.4 Influence de l'eau et des acides libres

La présence d'eau et des acides libres constitue un paramètre à prendre en considération lors de la réaction de transestérification. En présence de soude ou la potasse une réaction parasite aura lieu avec la transestérification, c'est la saponification selon la réaction suivante :

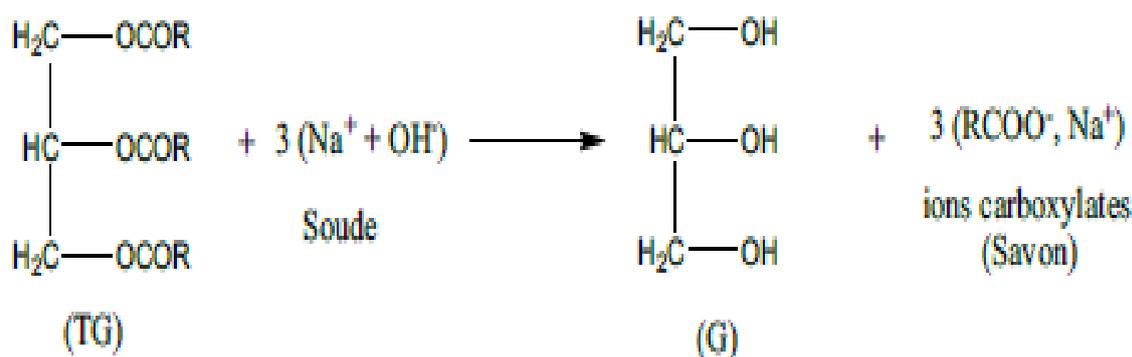


Figure II.5: Réaction de saponification des triglycérides

TG : triglycéride

G : glycérol

Cette réaction est favorisée dans le cas d'une huile acide ou en présence d'eau. En effet, en présence d'eau les triglycérides s'hydrolysent facilement et donnent lieu au glycérol et aux acides libres. Avec la soude ou la potasse, on obtient également facilement les savons de ces acides [55].

II.2.6.5 Influence de la température et du temps de réaction

La littérature explique que la vitesse de la réaction de transestérification est très influencée par la température. Elle peut être complète à température ambiante mais avec des temps de réaction beaucoup plus longs [56,57].

En catalyse basique, les réactions de transestérification sont mises en œuvres, généralement, au voisinage de la température de l'ébullition de l'alcool utilisé à pression atmosphérique. Mais ces conditions modérées impliquent l'utilisation d'une huile non acide ou raffinée. Ce prétraitement de l'huile n'est pas nécessaire quand la réaction se déroule à haute température (240°C) et pression (9000 kPa) car dans ces conditions, l'estérification et la transestérification se déroulent en même temps [58].

Freedman et Pryde ont étudié la méthanolyse de l'huile d'arachide, de coton, de tournesol et de soja raffinées à 60°C pour un rapport molaire méthanol/huile = 6 :1 et 0.5 % de NaOMe. Ils ont remarqué que l'élévation de la température a surtout un impact en début réaction (80% de la conversion était obtenue pour l'huile de soja et de tournesol au bout d'une minute) mais qu'au bout d'une heure, les rendements en ester étaient très proches (93-98% pour les 4 huiles) [59].

En catalyse acide, la réaction est beaucoup plus lente. C'est pourquoi, une température plus élevée est souvent recommandée afin d'augmenter le rendement en ester. Poré et Verstraete, en 1952, ont étudié des réactions à des températures plus élevées (120°C) afin d'augmenter la **conversion** [60].

II.2.7 Cinétique de la réaction

La cinétique de la réaction de transestérification est complexe car elle est composée de trois réactions successives qui sont chacune équilibrées. La détermination des constantes de vitesse paraît complexe car il est généralement admis [61] que les difficultés mathématiques posées par la résolution du système d'équations relatives à des réactions consécutives sont souvent insurmontables : ceci explique la faible production de travaux concernant les études cinétiques entreprises sur la transestérification d'huile végétale ou d'esters d'acides gras.

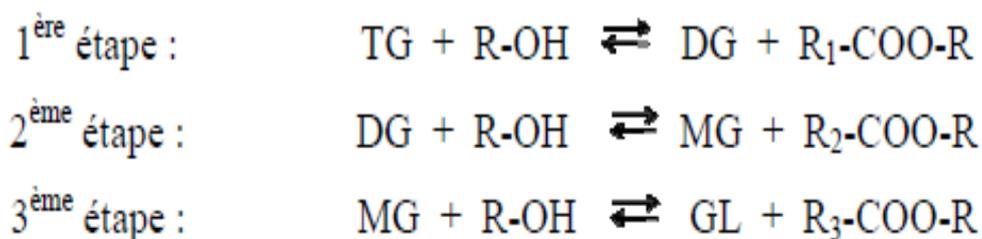


Figure II.6 : les trois étapes successives et réversibles de la réaction de transestérification

TG: Triglycéride
 DG: Diglycéride
 MG: Monoglycéride
 GL: glycérol

II.2.8 Thermodynamique de la réaction

Meneghetti et Coll (2006) [62] qui ont fait une comparaison entre la méthanolyse et l'éthanololyse en catalyse acide (HCl et H₂SO₄) et basique (NaOH, KOH, NaOMe et KOMe), ont remarqué que la thermodynamique de cette réaction est affectée par la nature de l'alcool et du catalyseur utilisés.

Tandis que la réaction de transestérification est une réaction d'équilibre entre les esters et les alcools, elle peut être sous contrôle cinétique avant que l'équilibre thermodynamique soit atteint. Cela favorise la formation des esters. Ce comportement est très clair dans le cas de l'éthanololyse catalysée par HCl, NaOMe ou KOMe où l'équilibre thermodynamique n'est atteint qu'après 7 heures de réaction. Cet effet n'a pas été remarqué dans le cas de la méthanolyse où l'équilibre thermodynamique est réalisé très rapidement (< 1h).

Conclusion

Les recherches effectuées sur la réaction de transestérification des huiles végétales ont évoluées d'une manière significative ces dernières années.

La littérature montre que le procédé de transestérification se déroule en trois réactions consécutives la transestérification des triglycérides en diglycérides, puis ensuite en monoglycérides et enfin la formation de la troisième molécule d'ester méthylique d'acide gras.

Cette réaction se déroule surtout en catalyse homogène basique (KOH, NAOH), elle est rapide et donne des rendements élevés, elle se déroule aussi en catalyse hétérogène acide ou basique, l'alcool le plus utilisé dans ces deux cas est le méthanol.

Les principaux paramètres influant sur l'apparition de cette réaction sont : l'eau et les acides libres, la nature de l'alcool, le rapport molaire alcool/huile ainsi que la température et le temps de réaction.

Chapitre III :

**Les plans d'expériences
« Les plans composites »**

Chapitre III : Les plans d'expériences « Les plans composites »

Introduction

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [63]. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, y , et des variables, x_i . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type :

$$y = f(x_i).$$

Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse [64]. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur. Les principes fondamentaux de cette science seront indiqués et les principaux plans seront passés en revue.

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. Par exemple, le modèle mathématique postulé utilisé avec les plans du second degré est, pour deux facteurs, égal à :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + e$$

Les termes carrés traduisent la courbure de la surface de réponse et permettent de découvrir des minimums et des maximums. La contre partie est que l'on augmente le nombre des coefficients du modèle, c'est-à-dire le nombre d'inconnues. Il faut donc ajouter des points d'expériences pour avoir un nombre d'équations suffisant pour calculer les coefficients.

III.1 Objectif

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

III.2 Les Types

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.

Pour 3 facteurs, la surface de réponse possède 3 dimensions, c'est donc un volume au sens normal de ce mot.

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).

Notons que les plans composites centrés consistent en une partie étoile. La position des points étoiles détermine si le plan est orthogonal (c à d, si les effets de facteurs sont orthogonaux) ou isovariant par rotation. L'isovariance par rotation signifie que le plan peut extraire la même quantité d'information (c. à d faire des prévisions avec la même précision) dans toutes les directions de la surface ajustée. Un plan est orthogonal si les estimations de tous les termes du modèle du 2ème ordre ne sont pas corrélées.

III.3 Les éléments d'un plan composite

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 hypercube.
- *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.

Le nombre total n d'essais à réaliser est la somme :

- *Des essais du plan factoriel, soit n_f ;*
- *Des essais du plan en étoile, soit n_α ;*
- *Des essais au centre, soit n_0 .*

Le nombre total n d'essais d'un plan composite est donné par la relation :

$$n = n_f + n_\alpha + n_0$$

La figure suivante représente un plan composite pour deux facteurs. Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux d'un plan 2^2 . Le point E est le point central. Ce point peut avoir été répliqué une ou plusieurs fois. Les points F, G, H et I sont les points axiaux. Ces quatre derniers points forment ce que l'on appelle *le plan en étoile*. On réalise 9 essais et 6 coefficients doivent être déterminés. Il faut donc résoudre un système de 9 équations à 6 inconnues.

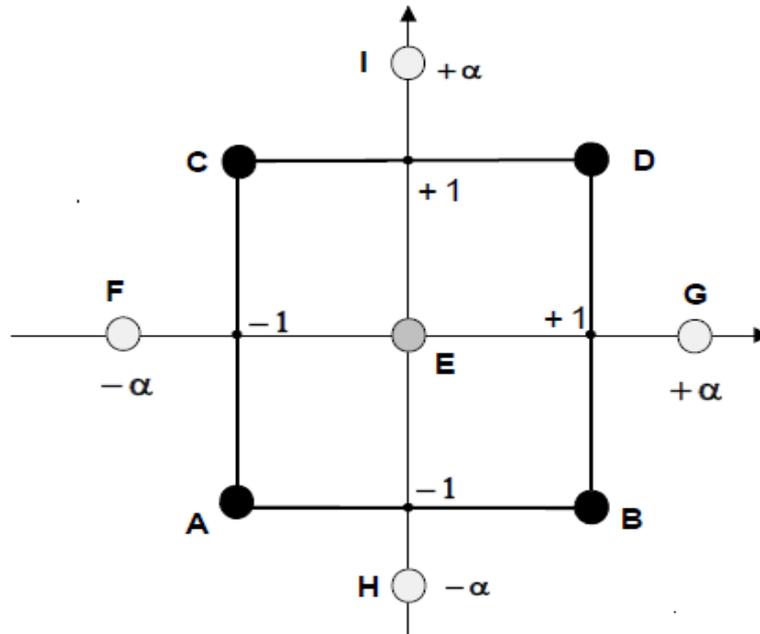


Figure III.1 : Plan composite pour l'étude de deux facteurs [63]

Les plans factoriels sont (1,1), (-1,1), (1,-1), (-1,-1). Les points en étoile sont (0, α), (0,- α), (α ,0), (- α ,0). Le point central est (0,0).

| Essai | Facteur 1 | Facteur 2 |
|-------|------------|------------|
| 1 | -1 | -1 |
| 2 | +1 | -1 |
| 3 | -1 | +1 |
| 4 | +1 | +1 |
| 5 | 0 | 0 |
| 6 | 0 | 0 |
| 7 | - α | 0 |
| 8 | + α | 0 |
| 9 | 0 | - α |
| 10 | 0 | + α |
| 11 | 0 | 0 |
| 12 | 0 | 0 |

Tableau III.1 Plan composite pour 2 facteurs

III.4 Propriétés des plans composites

➤ **Modèle mathématique postulé**

Le modèle mathématique utilisé dans les plans composites est un modèle du second degré dans lequel on conserve le coefficient constant, les termes du premier degré, les termes rectangles et les termes du second degré. Il n'y a pas d'interaction d'ordre 3 ou plus élevé.

➤ **Critères d'optimalité**

A- Isovariance par rotation

Le critère d'optimalité d'isovariance par rotation est respecté si α est égale à :

$$\alpha = n_f^{\frac{1}{4}}$$

Par exemple pour un plan de 2^2 :

$$\alpha = (4)^{\frac{1}{4}} = 1,414$$

B- Presque-orthogonalité

C'est un autre critère d'optimalité très employé. Le critère d'optimalité de presque-orthogonalité est respecté si α est égale à :

$$\alpha = \left(\frac{n_f (\sqrt{n} - \sqrt{n_f})^2}{4} \right)^{\frac{1}{4}}$$

Le nombre de points des plans factoriels et des plans en étoile est, en général, défini par l'expérimentateur avant les essais. Le nombre de points au centre dépend des choix réalisés pour le plan factoriel et pour le plan en étoile. On peut, soit choisir α et en déduire le nombre de points au centre, soit faire l'inverse, choisir le nombre de points au centre et en déduire α .

Le tableau suivant permet de faire ces choix tout en respectant le critère de presque-orthogonalité :

| | | | | | | | |
|---------------------------|-------|-------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
| Nombre de facteurs | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 6 |
| Plan | 2^2 | 2^3 | 2^4 | 2^{5-1} | 2^5 | 2^{6-1} | 2^6 |
| n_f | 4 | 8 | 16 | 16 | 32 | 32 | 64 |
| n_α | 4 | 6 | 8 | 10 | 10 | 12 | 12 |
| $n_0 = 1$ | 1 | 1,215 | 1,414 | 1,547 | 1,596 | 1,724 | 1,761 |
| $n_0 = 2$ | 1,078 | 1,287 | 1,483 | 1,607 | 1,662 | 1,784 | 1,824 |
| $n_0 = 3$ | 1,147 | 1,353 | 1,547 | 1,664 | 1,724 | 1,841 | 1,885 |
| $n_0 = 4$ | 1,210 | 1,414 | 1,607 | 1,719 | 1,784 | 1,896 | 1,943 |

Tableau III.1 : Valeur de α en fonction du nombre de points centraux [63]

Chapitre IV :

Partie expérimentale

Chapitre IV : Partie expérimentale

Introduction

L'objet de la partie expérimentale de notre travail consiste à étudier le processus de transformation de l'huile végétale en biodiesel par le biais de la réaction de transestérification. Plusieurs paramètres influencent cette réaction, parmi lesquels :

- La température.
- Le rapport volumique des matières premières : Huile/méthanol.
- Le temps de réaction.
- La concentration du catalyseur (masse).

Dans une première étape, nous procédons à la mise en œuvre de la réaction de transestérification à l'échelle du laboratoire, sous des conditions indiquées ci-dessus, puis dans une seconde étape, nous effectuons la caractérisation des produits obtenus comme résultats de cette réaction.

Les résultats obtenus par des travaux antérieurs [65] ont montré que la concentration du catalyseur et de temps de réaction constituent les conditions limitatives et ont démontré qu'une faible variation de leurs valeurs peut influencer la conversion.

Au cours des expériences que nous avons effectué en laboratoire, les paramètres de température et du rapport volumique Huile/Méthanol ont été fixés, comme suit :

- La température a été maintenue à une valeur proche de 45°C, sans pour autant dépasser la température d'ébullition de l'alcool (65°C), et cela pour éviter l'évaporation de l'alcool pendant le déroulement de la réaction.
- Un rapport volumique huile/méthanol de 5:1 soit 500 ml d'huile et 100 ml de méthanol qui est proche d'un ratio molaire méthanol/Huile de 5 :1 (2,47 mol de méthanol, 0,51 mol de l'huile).

Le domaine de la mise en œuvre de l'étude est donné dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Domaine d'étude

| Facteur | Niveau -1 | Niveau 0 | Niveau +1 |
|--------------------------------|-----------|----------|-----------|
| Temps de la réaction (minutes) | 60 | 75 | 90 |
| Masse de catalyseur (gramme) | 0,8 | 1,0 | 1,2 |

Pour organiser nos essais d'estérification, nous avons opté pour un plan composite centré. Nous avons donc mis en œuvre la méthodologie des surfaces de réponse dans le but d'optimiser notre procédé

Le plan des expériences est illustré dans les **tableaux IV.2 et 3**.

Tableau IV.2: Plan d'expériences (plan composite centré en variables réelles)

| Expériences | Temps (min) | Masse de catalyseur (g) |
|-------------|-------------|-------------------------|
| 1 | 75,0 | 1,0 |
| 2 | 75,0 | 1,0 |
| 3 | 75,0 | 1,0 |
| 4 | 75,0 | 1,0 |
| 5 | 60,0 | 0,8 |
| 6 | 90,0 | 0,8 |
| 7 | 60,0 | 1,2 |
| 8 | 90,0 | 1,2 |
| 9 | 53,7868 | 1,0 |
| 10 | 96,2132 | 1,0 |
| 11 | 75,0 | 0,717157 |
| 12 | 75,0 | 1,28284 |

Tableau IV.3: Plan d'expériences (plan composite centré en variables réduites)

| Expériences | Temps (min) | Masse de catalyseur (g) |
|-------------|-------------|-------------------------|
| 1 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 |
| 3 | 0 | 0 |
| 4 | 0 | 0 |
| 5 | -1 | -1 |
| 6 | +1 | -1 |
| 7 | -1 | +1 |
| 8 | +1 | +1 |
| 9 | -1,41421 | 0 |
| 10 | +1,41421 | 0 |
| 11 | 0 | -1,41421 |
| 12 | 0 | +1,41421 |

IV.1. Matières premières

Les matières premières utilisées dans nos expériences sont :

- L'Huile végétale raffinée (alimentaire).
- Le Méthanol.
- L'Hydroxyde de potassium (catalyseur).

L'hydroxyde de potassium est l'un des catalyseurs basiques ioniques les plus utilisés, car il est considéré actuellement comme l'un des catalyseurs les plus efficaces, et pour preuves :

- Il est utilisé pour des temps de réaction courts à des températures modérées ;
- Il peut être utilisé avec le méthanol ou l'éthanol ;
- Il a l'avantage d'être moins corrosif pour les installations industrielles [66].

Pour l'huile végétale employée dans la catalyse homogène basique, les catalyseurs sont préférentiellement utilisés pour les huiles contenant moins de 1% d'acides gras libres. Ils permettent d'effectuer la réaction 4000 fois plus rapidement qu'en présence d'un catalyseur acide selon [67, 68].

Nous avons utilisé le méthanol, car il se présente comme l'alcool le moins cher, ajouté à sa large disponibilité. Grâce à ses avantages, et ses propriétés physiques et chimiques (chaîne d'alcool plus courte et plus polaire), le méthanol se place comme l'alcool le plus fréquemment utilisé.

Caractéristiques physico-chimiques des matières premières utilisées

A. Le méthanol

- Température d'ébullition : 65 °C
- Masse molaire : 32 g.mol⁻¹
- Masse volumique à 25 °C : 0,79 g.cm⁻³
- Toxique

B. L'huile végétale

L'huile alimentaire utilisée est produite à la base d'un mélange de soja et de tournesol.

- Densité : 0,922
- Point de trouble : 3°C
- Point d'écoulement : -5°C
- Viscosité : 75,05 Cst
- Point d'éclair : 110°C
- Indice d'acide : 0,027%

- Indice de saponification : 117,11 mg/mol

C. L'hydroxyde de potassium

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

IV.2 Consigne de sécurité

Par mesure de sécurité, il faut porter, durant les expériences, des gants protecteurs appropriés, un tablier et des lunettes de protection et ne pas inhaler les vapeurs de méthanol qui peuvent entraîner la cécité et la mort.

IV.3 Produits et matériels utilisés

- 500 ml d'huile alimentaire ;
- 100 ml de méthanol ;
- Hydroxyde de potassium ;
- Balance ;
- 1 verre de montre ;
- 1 spatule ;
- 1 thermocouple ;
- 1 chronomètre ;
- 1 agitateur mécanique ;
- Un réacteur de 1l.
- Plusieurs ampoules à décanter (avec bouchon) ;
- Attaches pour fixer les boules à décanter ;
- 12 flacons pour récupérer le biodiesel.

Le dispositif expérimental utilisé au cours de ce travail est composé d'un agitateur mécanique pour mélanger les phases (huile et méthoxyde de potassium), un réacteur qui possède 3 entrées, l'une servant au montage du condenseur pour assurer le refroidissement, la deuxième comporte le thermocouple pour maintenir constante la température du milieu réactionnel et la troisième sert à l'introduction de l'huile ou de la solution d'alcool. Ce dispositif est illustré sur la figure IV.1.



Figure IV.1 : Dispositif expérimental

IV.4 Le protocole opératoire

Le protocole opératoire se présente comme suit :

IV.4.1 Etape réactionnelle

- Peser la masse de catalyseur nécessaire.
- Mettre 500 ml de l'huile dans le réacteur.
- Dissoudre la masse de catalyseur dans 100 ml de méthanol, tout en agitant le mélange.
- Ajouter la solution obtenue dans le réacteur contenant 500 ml d'huile Alimentaire.
- Placer ce réacteur, dans le chauffe ballon. Ajuster l'agitateur mécanique. Mélanger et chauffer à la température désirée (voisine de 45°C).
- Agiter le mélange à une vitesse de 600 tr/min pendant une durée donnée car l'agitation est un paramètre réactionnel primordial pour la réaction de transestérification en raison de l'hétérogénéité du milieu réactionnel (milieu biphasique). L'agitation devra être suffisamment vigoureuse pour que la surface d'échange entre les deux phases soit la plus grande possible [69].
- A la fin de la réaction, verser le mélange final dans une ampoule à décantation et laisser reposer le mélange pour que la séparation s'effectue (la décantation est très longue, il faut attendre au moins une demi-journée).

La figure suivante montre le produit final obtenu après la réaction :



Figure IV.2 : Produit obtenu après la réaction de transtérification

IV.4.2 étape de séparation

La réaction génère deux nouveaux produits, le glycérol et le biodiesel (esters méthyliques auxquels il faut ajouter l'alcool en excès. Le glycérol étant plus dense que le biodiesel, les deux phases peuvent être séparées de façon gravitaire en soutirant le glycérol par le bas du réservoir de décantation.



Figure IV.3 : les deux phases de biodiesel et glycérol

Comme nous montre visiblement la figure IV.3 ci-dessus, le glycérol se trouve en bas et le biodiesel en haut. Nous récupérons, dans un flacon, le glycérol qui se trouve en bas et nous effectuons ensuite, une autre opération de lavage du biodiesel qui reste dans l'entonnoir.

IV.4.3 Lavage de biodiesel

Après la séparation des deux liquides, le biodiesel obtenu doit être lavé pour éliminer l'excès d'alcool, de catalyseur et d'autres impuretés.

L'opération de lavage consiste à placer le biodiesel dans une ampoule, à décanté et à verser lentement l'eau pour le rinçage, et pour assurer un rinçage optimale, cette étape est répétée deux à trois fois.

Cette opération est délicate, elle doit être réalisée très doucement avec le moins d'agitation possible car l'agitation provoque la formation d'une émulsion qui diminue le rendement de la synthèse.

Les figures suivantes montrent la différence des résultats entre un lavage « en douceur » et un lavage vigoureux qui favorise la formation d'émulsion.



Figure IV.4 : Lavage avec émulsion



Figure IV.5 : Lavage sans émulsion

Après l'opération de rinçage, le biodiesel obtenu est laissé à nouveau décanter environ 24h avant d'être récupéré

La figure suivante montre l'aspect clair du biodiesel obtenu après l'opération de lavage.



Figure IV.6: biodiesel après lavage

IV.5 Analyse quantitative

Les résultats du rendement volumique obtenus des expériences sont indiqués dans le tableau IV.4 ci-après.

IV.5.1 Calcul du rendement

Tableau IV.4 : Résultats des expériences (Rendement).

| Expériences | Temps (min) | Masse de catalyseur (g) | Volume initial (ml) | Volume finale (ml) | Rendement (%) |
|-------------|-------------|-------------------------|---------------------|--------------------|---------------|
| 1 | 75,0 | 1,0 | 600 | 250 | 50 |
| 2 | 75,0 | 1,0 | 600 | 200 | 40 |
| 3 | 75,0 | 1,0 | 600 | 425 | 85 |
| 4 | 75,0 | 1,0 | 600 | 250 | 50 |
| 5 | 60,0 | 0,8 | 600 | 380 | 76 |
| 6 | 90,0 | 0,8 | 600 | 75 | 15 |
| 7 | 60,0 | 1,2 | 600 | 50 | 10 |
| 8 | 90,0 | 1,2 | 600 | 170 | 34 |
| 9 | 53,7868 | 1,0 | 600 | 320 | 64 |
| 10 | 96,2132 | 1,0 | 600 | 390 | 78 |
| 11 | 75,0 | 0,717157 | 600 | 450 | 90 |
| 12 | 75,0 | 1,28284 | 600 | 190 | 38 |

IV.5.2 Discussion des résultats

Le rendement est calculé par rapport au volume initial de l'huile utilisé, le rendement est maximale pour l'expérience n° : 11 et minimale l'expérience n° : 7. Dans l'expérience n° : 6 (rendement 15%), la température (+65° C) a dépassé largement la valeur voulu (45°C).

Dans ces expériences nous avons eus des pertes de rendement qui sont dues essentiellement aux :

- Problèmes de séparation : Contrairement à la séparation des esters méthyliques qui se séparent bien de la phase glycérine, nous rencontrons des problèmes de séparation des phases de l'eau et du biodiesel à cause de la formation des émulsions, provoquée essentiellement par l'agitation lors du lavage, émulsion qui selon les cas peut persister pendant 24 à 48heures. Lorsque l'émulsion est très stable, une perte considérable d'esters est constatée [70].
- Problèmes dues à la variation de la température au cours de la réaction, car nous n'avons pas pus la maintenir fixe. Des chercheurs ont montré que la température influe sur le rendement de la réaction, *Freedman et coll (1984)* ont étudié la méthanolyse de l'huile de soja raffinée à 60, 45 et 32°C dans les conditions suivante :
 - Ratio molaire Méthanol/Huile de Soja (6: 1)
 - 1 % de catalyseur (NaOH)).

À cause de l'exothermicité de la réaction, lorsque le catalyseur est ajouté au mélange réactionnel à la température ambiante de 28°C, la température s'élève à 32°C dans le mélange. Après 0,1 heure de réaction, les esters présents dans les réactions à 60, 45°C et 32°C représentent respectivement 94, 87 et 64% de la masse d'huile utilisée.

IV.6. Détermination des caractéristiques physico-chimiques du biodiesel synthétisé

La réaction de transestérfication permet de raffiner les huiles végétales pour rapprocher leurs caractéristiques de celles d'un gazole normal.

Elle permet de réduire la viscosité, d'augmenter l'indice de cétane et d'éliminer l'acidité libre des huiles qui peuvent mieux s'adapter aux moteurs sans conséquences négatives, surtout lorsque la catalyse basique est utilisée.

Les tests d'endurance des moteurs avec des huiles végétales non modifiées indiquent quelques problèmes d'utilisation. Les plus importants sont la cokéfaction des nez d'injecteurs qui peut empêcher la pulvérisation du carburant, le gommage des pistons, conséquemment à sa polymérisation et à sa gélification [70].

Pour cela, nous allons caractériser les biodiesels obtenus pour les comparer ensuite avec celles du gazole ou de l'huile végétale, parmi ces caractéristiques :

IV.6.1. Densité

IV.6.1.1 Mode opératoire et résultats

Nous utilisons un pycnomètre de 5ml sur lequel vient s'adapter un bouchon rôdé creux surmonté d'un tube capillaire et d'une ampoule de garde.

Le pycnomètre est rempli par le biodiesel et pesé.

Soient :

M_p la masse de pycnomètre vide.

M_t : la masse totale du pycnomètre et du biodiesel.

M_b : la masse de biodiesel tel que $M_b = M_t - M_p$.

La densité est donnée par la relation suivante :

$$\text{densité} = \frac{\text{Masse de biodiesel}}{\text{Volume de pycnomètre}}$$

Tableau IV.5: La densité des biodiesels à température ambiante

| Expériences | Temps (min) | Masse de catalyseur (g) | Volume de pycnomètre (ml) | Masse de biodiesel M_b (g) | Densité (g/ml) |
|-------------|-------------|-------------------------|---------------------------|------------------------------|----------------|
| 1 | 75,0 | 1,0 | 5 | 4,6620 | 0,9024 |
| 2 | 75,0 | 1,0 | 5 | 4,4462 | 0,8892 |
| 3 | 75,0 | 1,0 | 5 | 4,4600 | 0,8920 |
| 4 | 75,0 | 1,0 | 5 | 4,4532 | 0,8906 |
| 5 | 60,0 | 0,8 | 5 | 4,4836 | 0,8967 |
| 6 | 90,0 | 0,8 | 5 | 4,4537 | 0,8907 |
| 7 | 60,0 | 1,2 | 5 | 4,4211 | 0,8842 |
| 8 | 90,0 | 1,2 | 5 | 4,3478 | 0,8695 |
| 9 | 53,7868 | 1,0 | 5 | 4,2123 | 0,8420 |
| 10 | 96,2132 | 1,0 | 5 | 4,4245 | 0,8849 |
| 11 | 75,0 | 0,717157 | 5 | 4,4984 | 0,8997 |
| 12 | 75,0 | 1,28284 | 5 | 4,4674 | 0,8935 |

IV.6.1.2 Discussion des résultats

Malgré que la densité ne constitue pas la caractéristique physique la plus importante dans un biodiesel comme la viscosité, l'indice de cétane...etc., la transformation des huiles en esters éthyliques ou méthyliques à pour but de réduire la densité de l'huile.

Les densités des biodiesels obtenus varient entre 0,8420 et 0,9324 ou le biodiesel selon les normes Européen (EN ISO 3675 et EN ISO-12185) avec une moyenne d'environ 0,88, plus élevée que celle du pétrodiesel (~ 0,85).

La plupart des résultats sont proches des normes surtout pour l'essai 10 (0,8849 g/cm³) et l'essai 7 (0,8849 g/cm³), par contre, pour les essais 1,8 et 9 (0,9324, 0,8695, 0,8420), les densités mesurées ne sont pas conformes aux normes.

IV.6.2. Viscosité

IV.6.2.1 Mode opératoire

Le viscosimètre est constitué principalement de trois parties tubulaires (1, 2 et 3), du tube capillaire (6) avec la sphère de mesure (5), de la sphère des avant-coulants (4) et du vase à niveau (8).

Au dessus et en dessous de la sphère de mesure (5), les marques annulaires M1 et M2 sont imprimées sur le tube (3). Ces marques définissent le volume de contrôle pour les expériences. Le tube capillaire (6) se termine par la calotte sphérique (7) du vase à niveau (8). Par la surface intérieure de cette calotte sphérique (7), l'échantillon s'écoule du tube capillaire (6) sous la forme d'un mince film liquide.

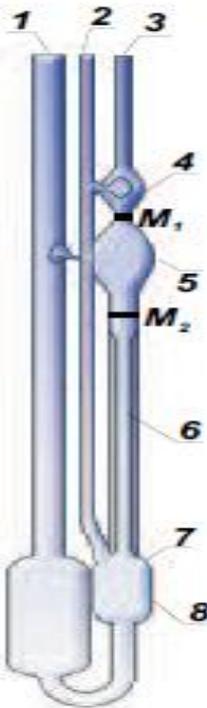


Figure IV.7 : Schéma de principe

Nous Mesurons le temps (Δt) durant lequel le biodiesel s'écoule entre M1 et M2, le temps mesuré est multiplié par le coefficient du viscosimètre qui est égal à 1,36.

$$\text{Viscosité} = K * \Delta t$$

IV.6.2.2 Résultats

Tableau IV.6 : La viscosité des biodiesels à température ambiante.

| Expériences | Temps (min) | Masse de catalyseur (g) | Temps d'écoulement (seconde) | Viscosité (Cst) à 20°C |
|-------------|-------------|-------------------------|------------------------------|------------------------|
| 1 | 75,0 | 1,0 | 23,75 | 32,3000 |
| 2 | 75,0 | 1,0 | 26,58 | 36,1488 |
| 3 | 75,0 | 1,0 | 29,86 | 40,6096 |
| 4 | 75,0 | 1,0 | 28,43 | 38,6648 |
| 5 | 60,0 | 0,8 | 30,60 | 41,6160 |
| 6 | 90,0 | 0,8 | 29,53 | 40,1608 |
| 7 | 60,0 | 1,2 | 26,81 | 36,4616 |
| 8 | 90,0 | 1,2 | 25,74 | 35,0064 |
| 9 | 53,7868 | 1,0 | 29,86 | 40,6096 |
| 10 | 96,2132 | 1,0 | 27,15 | 36,9240 |
| 11 | 75,0 | 0,717157 | 43,55 | 59,2280 |
| 12 | 75,0 | 1,28284 | 27,49 | 37,3864 |

➤ **Viscosité de l'huile alimentaire**

Nous avons mesuré le temps d'écoulement de l'huile alimentaire que nous avons trouvé $t = 150,74s$, ce qui donne une viscosité de 205,0064 Cst à 20°C.

La viscosité de l'huile est très élevée, ce qui ne permet pas son utilisation telle quelle dans les moteurs car elle a un impact sur l'usure, la pulvérisation, le calage de l'injection et la quantité injectée [6].

IV.6.2.3 Discussion des résultats

Le principal intérêt de l'utilisation des esters par rapport aux huiles dont ils sont issus est l'abaissement de la viscosité.

En effet, la viscosité diminue de l'ordre d'un facteur de 7 à 10. Cette baisse constitue un atout primordial puisqu'elle permet une bien meilleure atomisation par les injecteurs et donc une bien meilleure combustion [71].

Les viscosités mesurées varient entre 32,3000 Cst et 59,2280 Cst, donc elles ont diminué d'un facteur de 4 par rapport à celle de l'huile utilisée pour la viscosité maximale, et d'un facteur de 7 pour la viscosité minimale.

IV.6.3. Acidité

IV.6.3.1 Matériels utilisés

- Burette 25 ml.
- Erlen meyer 250ml.
- Pipete en plastique.
- Eprouvette de 50ml.

IV.6.3.2 Solutions utilisées

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

IV.6.3.3 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 :

$$\text{Indice d'acidité} = \frac{56,1 * V(KOH) * C(KOH)}{M}$$

Ou :

M : masse de biodiesel.

C : Concentration de KOH.

V : Volume du titre.

Finalement l'acidité se calcule par la relation suivante :

$$\text{Acidité} = \frac{\text{Indice d'acidité}}{2}$$

IV.6.3.4 Résultats

Tableau IV.7 : Les indices d'acide et les acidités des différents biodiesels

| Expériences | Temps (min) | Masse de catalyseur (g) | C(KOH) Mol/l | M (g) | V(KOH) (ml) | Indice acidité | Acidité (%) |
|-------------|-------------|-------------------------|--------------|-------|-------------|----------------|-------------|
| 1 | 75,0 | 1,0 | 0,1 | 20 | 1,30 | 0,0365 | 0,0182 |
| 2 | 75,0 | 1,0 | 0,1 | 20 | 1,10 | 0,0308 | 0,0154 |
| 3 | 75,0 | 1,0 | 0,1 | 20 | 1,10 | 0,0308 | 0,0154 |
| 4 | 75,0 | 1,0 | 0,1 | 20 | 1,05 | 0,0294 | 0,0147 |
| 5 | 60,0 | 0,8 | 0,1 | 20 | 1,00 | 0,0280 | 0,0140 |
| 6 | 90,0 | 0,8 | 0,1 | 20 | 1,40 | 0,0393 | 0,0196 |
| 7 | 60,0 | 1,2 | 0,1 | 20 | 1,50 | 0,0421 | 0,0210 |
| 8 | 90,0 | 1,2 | 0,1 | 20 | 1,15 | 0,0323 | 0,0161 |
| 9 | 53,786 8 | 1,0 | 0,1 | 20 | 1,60 | 0,0449 | 0,0224 |
| 10 | 96,213 2 | 1,0 | 0,1 | 20 | 1,00 | 0,0280 | 0,0140 |
| 11 | 75,0 | 0,717157 | 0,1 | 20 | 0,80 | 0,0224 | 0,0112 |
| 12 | 75,0 | 1,28284 | 0,1 | 20 | 1,20 | 0,0337 | 0,0168 |

IV.6.3.5 Discussion des résultats

L'indice d'acidité nous donne une indication sur la stabilité thermique de l'huile notamment le point de fumée et le point d'éclair qui baissent fortement lorsque l'acidité de l'huile augmente. Celle-ci peut aussi entraîner des problèmes de corrosion [71].

De plus, l'acidité permet de faire une première estimation sur la quantité de catalyseur pouvant être consommée lors la réaction de transestérification de l'huile.

L'acidité du biodiesel a baissé d'un facteur de 2 par rapport à celle de l'huile, ce qui signifie qu'une quantité de catalyseur a été consommé lors da la réaction.

Les valeurs des indices d'acide ont varié entre 0.024 et 0,045. Les résultats obtenus dans d'autres études indiquent une acidité de 0.03-0.05.C, ce qui indique que le procédé de transesténfication permet de raffiner le carburant en diminuant, en même temps, son taux d'acidité [70].

IV.7. Analyse et interprétation des résultats

Le Tableau IV.8 donne le plan composite centré, généré par le logiciel (Statgraphics), utilisé lors des expériences.

Ce tableau est donné en variables réelles. Les réponses étudiées sont les suivantes :

- *Viscosité* ;
- *Densité* ;
- *Acidité*.

| Les variables de l'étude | | | Réponses étudiées | | |
|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------|---------|-------------|
| Essais | Temps de réaction (min) | Masse de catalyseur (g) | Viscosité (Cst) | Densité | Acidité (%) |
| 1 | 75,0 | 1,0 | 32,3000 | 0,9324 | 0,0182 |
| 2 | 75,0 | 1,0 | 36,1488 | 0,8892 | 0,0154 |
| 3 | 75,0 | 1,0 | 40,6096 | 0,8920 | 0,0154 |
| 4 | 75,0 | 1,0 | 38,6648 | 0,8906 | 0,0147 |
| 5 | 60,0 | 0,8 | 41,6160 | 0,8967 | 0,0140 |
| 6 | 90,0 | 0,8 | 40,1608 | 0,8907 | 0,0196 |
| 7 | 60,0 | 1,2 | 36,4616 | 0,8842 | 0,0210 |
| 8 | 90,0 | 1,2 | 35,0064 | 0,8695 | 0,0161 |
| 9 | 53,7868 | 1,0 | 40,6096 | 0,8420 | 0,0224 |
| 10 | 96,2132 | 1,0 | 36,9240 | 0,8849 | 0,0140 |
| 11 | 75,0 | 0,717157 | 59,2280 | 0,8997 | 0,0112 |
| 12 | 75,0 | 1,28284 | 37,3864 | 0,8935 | 0,0168 |

Tableau IV.8 : Plan composite centré et les résultats expérimentaux obtenus

IV.7.1 Analyse du rendement

Au seuil de signification de 5, 10 et 15% on ne trouve aucune influence des paramètres étudiés sur le rendement, cela est due aux problèmes cités précédemment (Variation de température et le problème d'émulsion).

Standardized Pareto Chart for rendement biodiesel

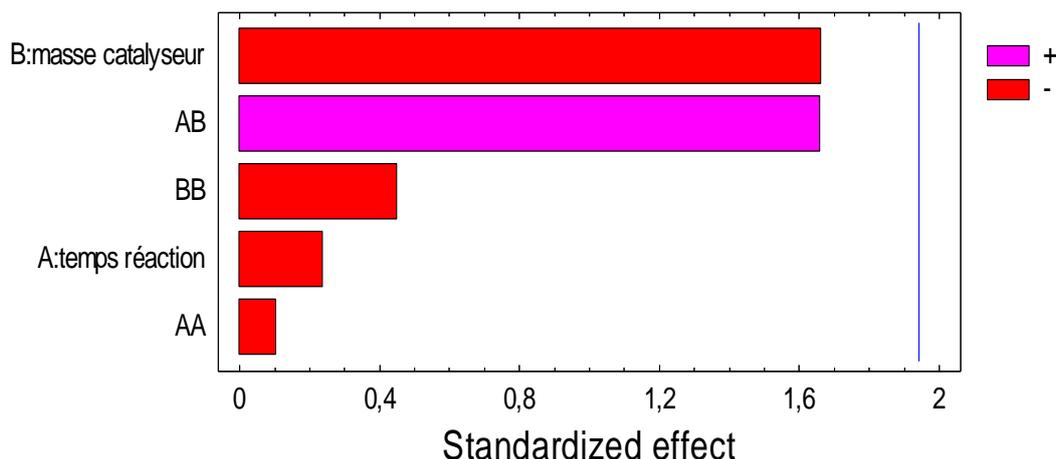


Figure IV.9 : Diagramme Pareto pour le rendement au seuil de signification de 10%.

IV.7.2 Analyse de Viscosité

Au seuil de signification de 5 %, seul *la masse de catalyseur B* a un effet significatif sur l'une des caractéristiques physiques essentielles pour évaluer la qualité du biodiesel qui est la viscosité.

Standardized Pareto Chart for Viscosité

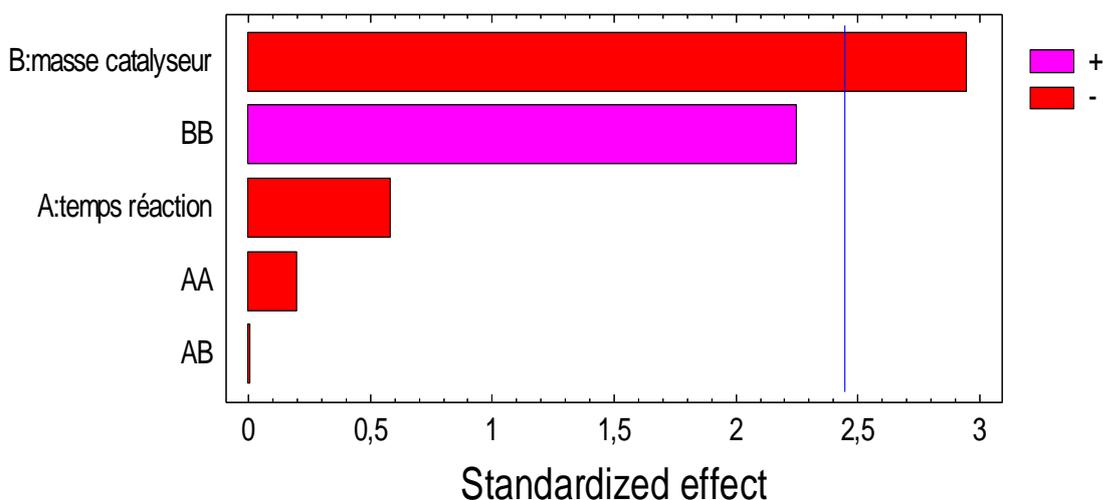


Figure IV.9 : Diagramme Pareto pour la viscosité

En excluant du modèle tous les facteurs non significatifs, nous obtenons le modèle linéaire suivant :

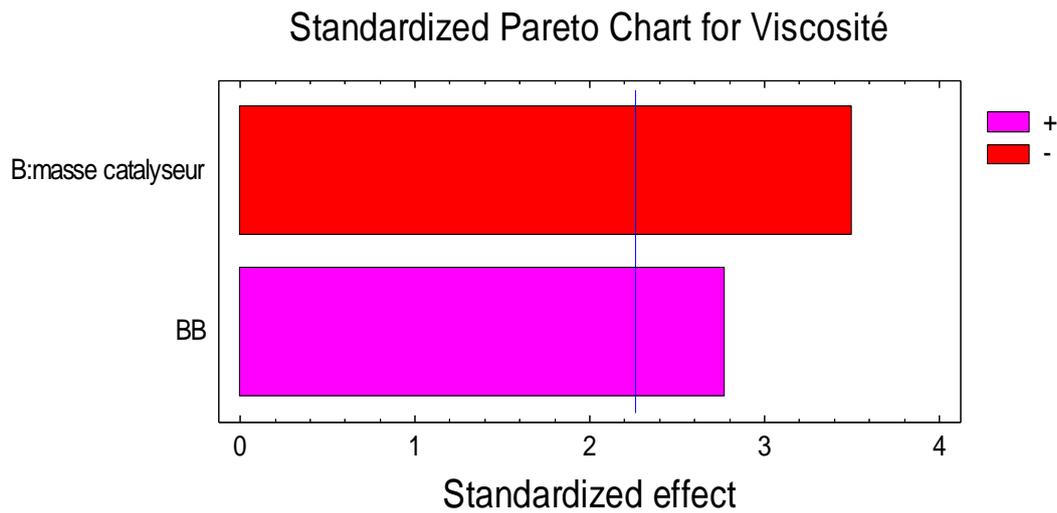


Figure IV.10 : Digramme Pareto pour la viscosité après élimination des effets non significatifs

Modèle mathématique linéaire :

$$\text{Viscosité} = 36,615 - 5,14124 \cdot \text{masse catalyseur} + 4,46501 \cdot \text{masse catalyseur}^2$$

La surface de réponse est donnée sur la figure IV.11

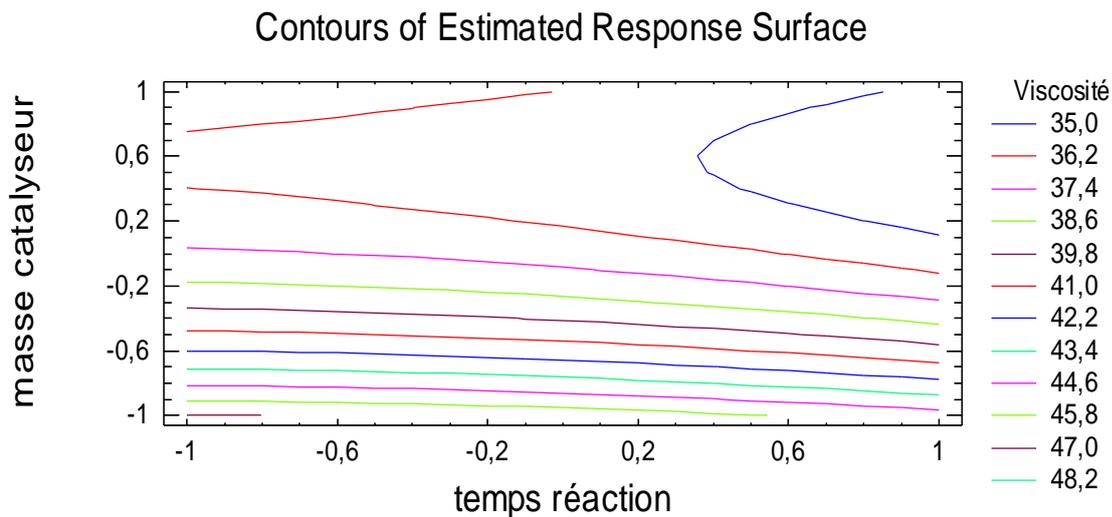


Figure IV.11 : Surface de réponse pour la viscosité

Nous remarquons que les viscosités les plus faibles, celles qui assurent un meilleur écoulement et l'injection du biodiesel, sont situées dans le quart supérieur droit de la surface de réponse, c'est-à-dire aux temps de réaction et concentrations de catalyseur élevées.

IV.7.3 Analyse de l'acidité

Au seuil de signification de 10%, seul *le terme AB (masse de catalyseur*temps de réaction)* a un effet significatif sur l'acidité du biodiesel.

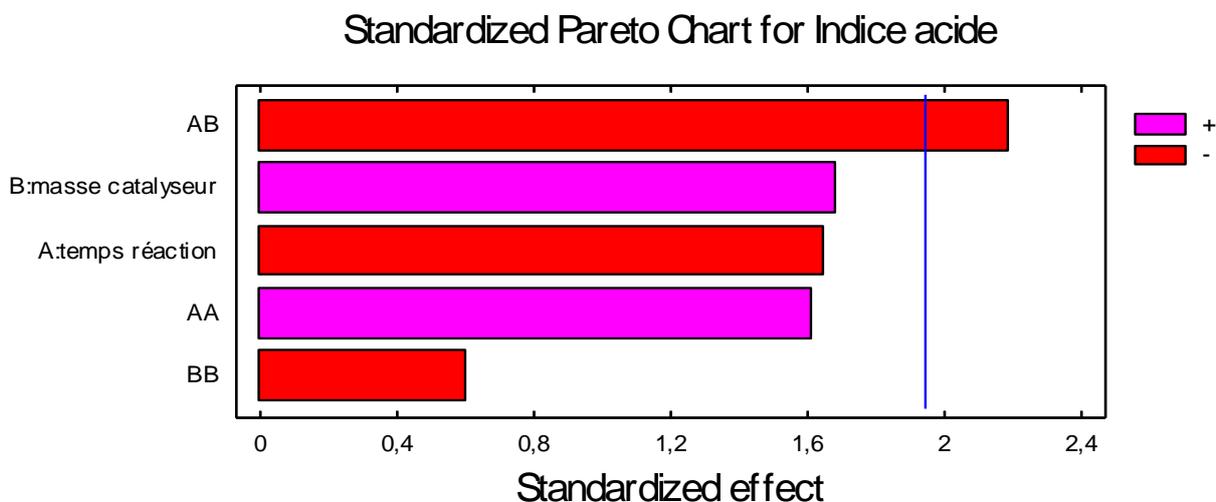


Figure IV.12 : Diagramme Pareto pour l'indice d'acidité

En excluant du modèle tous les facteurs non significatifs, nous obtenons le modèle linéaire suivant :

$$\text{Indice acide} = 0,0165667 - 0,002625 * \text{temps réaction} * \text{masse catalyseur}$$

La surface de réponse est présentée dans la figure suivante :

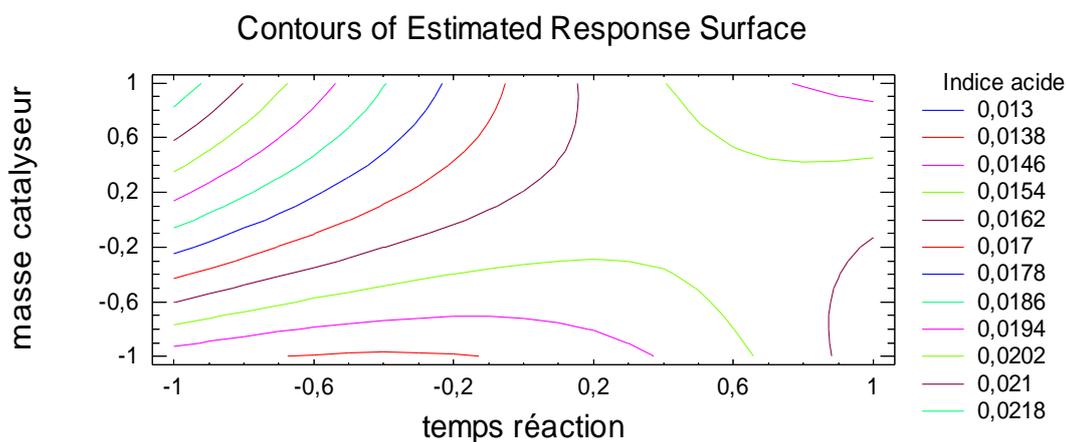


Figure IV.13 : Surface de réponse pour l'indice d'acidité

Le point éclair baisse fortement lorsque l'acidité de l'huile augmente. L'acidité élevée peut entraîner des problèmes de corrosion.

La transestérification a pour but de diminuer l'acidité du biodiesel par rapport à celle de l'huile. Les faibles acidités sont situées dans le quart supérieur droit de la surface de réponse, c'est-à-dire aux temps de réaction et concentrations de catalyseur élevées

IV.7.4 Indice de cétane

L'indice de cétane est l'un des caractéristiques les plus importantes dans la caractérisation d'un biodiesel, il sert à apprécier l'aptitude à l'auto-inflammation.

La façon la plus simple de le déterminer est l'application de la formule de Klopfenstein [72].

Cette équation est fonction du nombre de double liaison et du nombre de carbone

$$\text{Indice de cétane} = 58,1 + 2,8 * \frac{n - 3}{2} - 15,9 * N$$

Elle peut s'exprimer également en fonction de l'indice de saponification et l'indice de l'iode qui sont exprimés expérimentalement, dans ce cas on obtient l'expression suivante :

$$\text{Indice de cétane} = 46.3 = \frac{5458}{X} - 0.225 * Y$$

n : nombre de carbone ;

N : nombre de double liaison ;

X : indice de saponification ;

Y : indice d'iode.

Dans notre projet nous n'avons pas pu calculer les indices de cétane des biodiesels obtenus à cause de l'absence des réactifs nécessaires pour la détermination expérimentale des indices d'iode.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons réalisés douze expériences sous différentes conditions (Température et rapport volumique huile/méthanol fixe et masse de catalyseur et temps de réaction variable) et cela pour produire du biodiesel, ensuite nous avons caractérisés ces produits afin d'obtenir les meilleures conditions qui permettent d'avoir un meilleur biodiesel en terme de qualité et de quantité.

En terme de quantité (Rendement) nous n'avons pas pu avoir les meilleurs conditions à cause des problèmes rencontrés dues essentiellement aux problèmes de séparation et de la variation de température.

En terme de qualité, nous allons mesurés la viscosité, la densité et l'acidité, ces caractéristiques doivent être inférieure à celles de l'huile végétale, ce que nous avons trouvés après la transestérification, les résultats des analyses par le logiciel statgraphics, ont montrées que ces caractéristiques étaient minimal pour des concentrations et du temps de réaction élevés.

Conclusion Générale

Le biodiesel comme source d'énergie renouvelable substituable au carburant fossile pétrodiesel présente plusieurs avantages, notamment dans un contexte de raréfaction et d'épuisement des énergies fossiles, d'une part, et dans la consolidation de l'effort de lutte contre les changements climatiques, d'autre part.

Ce biocarburant peut être obtenu par la mise en œuvre de plusieurs procédés, parmi lesquels, la transestérification figure comme le procédé le plus couramment utilisé.

L'objectif principal de ce travail consistait à la réalisation expérimentale et l'étude de la réaction de transestérification à l'échelle laboratoire.

Dans ce contexte, la littérature a montré que plusieurs paramètres influencent cette réaction, parmi ces paramètres peuvent être mentionnés : la température, le rapport volumique huile/alcool, le temps de réaction et la masse de catalyseur. La nature du catalyseur et de l'alcool joue également un rôle important dans le déroulement du procédé.

Dans le cadre de notre travail, nous avons réalisé cette réaction en catalyse homogène, en utilisant l'hydroxyde de potassium comme catalyseur, le méthanol comme alcool et l'huile alimentaire comme matière première. Les paramètres relatifs à la température et au rapport volumique huile/méthanol ont été fixés, tandis que la masse du catalyseur et le temps de réaction ont été variés afin d'évaluer l'effet de ces deux derniers facteurs sur le procédé.

Pour organiser notre travail et nos essais d'estérification, nous avons opté pour un plan composite centré. Nous avons, donc, mis en œuvre la méthodologie dite des surfaces de réponse dans le but d'optimiser le procédé.

A l'issue des expériences, les produits obtenus ont été caractérisés afin de pouvoir optimiser la qualité des produits de la réaction.

Par ailleurs, nous avons utilisé le logiciel Statgraphics Plus, pour analyser les résultats obtenus.

L'analyse des différents échantillons a permis de repérer les meilleures conditions qui favorisent l'obtention du meilleur biodiesel en termes de qualité et de quantité.

En ce qui concerne la quantité du biodiesel, l'analyse du rendement n'a montré aucun effet significatif des paramètres étudiés (masse de catalyseur et temps de réaction), cela est dû aux chutes considérables du rendement à cause essentiellement :

- des difficultés rencontrées lors de l'étape de séparation du biodiesel de l'eau de lavage. Une émulsion stable se formait lors du mélange de l'eau de lavage avec les produits de la réaction.
- du contrôle insuffisant de la température durant la réaction (une variation de plus de 10°C a été observée lors de certains essais.

En termes de qualité, nous avons analysé les paramètres de viscosité, d'acidité et de densité du biodiesel produit.

L'ensemble des résultats obtenus ont montré un abaissement de ces caractéristiques après la transformation de l'huile alimentaire.

L'analyse par statgraphics a montrée que :

- la masse du catalyseur a un effet significatif sur la viscosité, le modèle mathématique obtenu est le suivant :

$$\text{Viscosité} = 36,615 - 5,14124 * \text{masse catalyseur} + 4,46501 * \text{masse catalyseur}^2$$

- Le produit masse de catalyseur x temps de réaction a un effet significatif sur l'acidité, pour lequel, le modèle mathématique obtenu est donné ci-après :

$$\text{Indice d'acide} = 0,0165667 - 0,002625 \times \text{temps réaction} \times \text{masse catalyseur}$$

Les surfaces de réponses ont montré que les acidités et les viscosités les plus faibles sont obtenues à partir des masses de catalyseurs et des temps de réaction les plus élevées.

L'indice de cétane, une propriété importante dans la caractérisation d'un biodiesel, est calculé à partir d'une corrélation de Klopfenstein en fonction de l'indice d'iode et l'indice de saponification, ces indices n'ont pas pu être évalués en raison d'un manque de réactifs.

Cette étude mérite d'être poursuivie en explorant des niveaux plus élevés pour les deux paramètres étudiés (durée de réaction et quantité de catalyseur et en modifiant le dispositif expérimental de manière à assurer un meilleur contrôle de la température.

Références Bibliographiques

- [1]: **K. Scharme**, “Alternative fuels from renewable resources”, D-52428 Jülich.
- [2]: **Demirbas Ayhan**, Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines, 2008 Springer.
- [3]: **Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec (CRAAQ)**, La production de biodiesel à partir de cultures. <http://www.craaq.qc.ca/data/DOCUMENTS/EVC031.pdf>
- [4]: le biodiesel en Suisse ; site : <http://lasen.epfl.ch/webdav/site/lasen/shared/biodiesel.pdf>
- [5]: **J. –C. GUIBET**, Publication de l’IFP : CARBURANTS ET MOTEURS (tome II), Edition Technip, Paris 1997.
- [6]: **D.Ballerini, G.Hillion, X.Montagne**, Les biocarburants: Etat des lieux, perspectives et enjeux de développement (Chapitre les esters des huiles végétales), Edition Technip (IFP publications), Paris 2006.
- [7]: **Betchold RL**: Alternative fuels guide book, proprieties, dispensing and vehicle facility modification, SAE Edition.
- [8]: **Grabbski MS, Mc Comick** (1997): Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesels engines, in: progress in Energy and Combustion Science.
- [9]: **J. - C. GUIBET**, Publication de l’IFP CARBURANTS ET MOTEURS (tome I), Edition Technip, Paris 1997.
- [10]: **Kevin McKague**, Ministère de l’Agriculture, de l’Alimentation et des affaires rurales, La production de biodiesel à la ferme. <http://www.omafra.gov.on.ca/french/engineer/facts/biodiesel.pdf>
- [11]: **Conseil québécois du biodiesel**. Site : www.biodieselquebec.org/Pdf//differences.pdf
- [12]: **Ma and Hanna**, 1999. **Knothe et al.**, 2006.
- [13]: **Ma and Hanna**, 1999.
- [14]: **Daniel Ballerini**, Les biocarburants de première génération : l’éthanol et le biodiesel, Etat de l’art, Novembre 2007 <http://www.biofuel-africa.org/2007/actes/data/D BALLERINI.pdf>
- [15]: **Demirbas Ayhan**, Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines (Fuel Properties of Biodiesels; P 155), 2008 Springer.
- [16]: **Site**: [www.lagric.gov.ab.ca/\\$Department/deptdocs.nsf/all/afi11174](http://www.lagric.gov.ab.ca/$Department/deptdocs.nsf/all/afi11174)
- [17]: **Hayet Bennadji**, Institut national polytechnique de lorraine, thèse de doctorat ; (Biodiesel : combustion des esters éthyliques d’huiles végétales comme additifs au pétrodiesel), 07/10/2010 . http://pegase.scd.inpl-nancy.fr/theses/2010_BENNADJI_H.pdf

- [18]: **biodieselmagazine.com.**: Environment, consumers win with Bioheat trademark victory". , 2011 [last update], Retrieved October 27, 2011.
- [19]: **Robertson, Andrew.** "Biodiesel Heating Oil: Sustainable Heating for the future" . Institute of Plumbing and Heating Engineering. Archived from the original on Dec. 8, 2007.
- [20]: **ENERS Energy Concept, 2010** : *La situation des biocarburants dans l'Union Européenne*. Available from: <http://www.biofuels-platform.ch/infos/eu-situation.php>.
- [21]: **Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec (CRAAQ)** : La production de biodiesel à partir de cultures. <http://www.craaq.qc.ca/data/DOCUMENTS/EVC031.pdf>
- [22]: **Allinger, N.L., Cava, M. P., De Jongh, D. C., Johnson, C. R., Lebel, N. A., Stevens, C.L.** : *6ème édition*, 1983. 2: p. 553.
- [23]: **Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts, T. L., JAOCS**, 1984. 61 (10): pages 1638-1643.
- [24]: **Freedman, B., Butterfield, R.O., Pryde, E.H., JAOCS**, 1986. 63 (10): pages ; 1375-1380.
- [25]: **Poré, J., Oléagineux, 15ème année**, 1960(3): p. 165-172.
- [26]: **Sridharan, R., Mathai, I.M., J. Scient. Ind. Res.**, 1974. 33: p. 178-187.
- [27]: **M. Canakci, J. Van Gerpen**, Biodiesel production via acid catalyst, *Am. Soc. Agricul. Eng.*, 42 (5), 1203-1210 (1999).
- [28]: **Ayhan Demirbas, Biodiesel - A realistic fuel alternative for diesel engines**. London, United Kingdom : Springer, 2008, 208 p.
- [29]: **L.C. Meher, D. Vidya Sagar, S.N. Naik.** *Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2006, vol. 10, n°3, p 248-268.
- [30]: **Fangrui Ma, Milford A. Hanna.** *Biodiesel production: a review*. *Bioresource Technology*, 1999, vol. 70, n°1, p 1-15.
- [31]: **Hill, J., Nelson, E., Tilman, D., Polasky, S., Tiffany, D., PNAS**, 2006. **103**: p. 11206.
- [32]: **López, D.E., Goodwin Jr., J.G., Bruce, D.A., Furuta, S., Appl. Catal. A**, 2008. **339**: p 76-83.
- [33]: **Zheng, S., Kates, M., Dube', M.A., McLean, D.D., Biomass and Bioenergy**, 2006. 30 p. 267-272.
- [34]: **Enciner, J.M., Gonzalez, J.F., Rodriguez, J.J., Tajedor, A., Energy Fuels**, 2002. **16**: p 443-50.

- [35]: **Zhang, Y., Dubé, M.A., McLean, D.D., Kates, M.**, *Bioresource Technology*, 2003. **90** :p. 229-240.
- [36]: **Stern, R., Hillion, G., Rouxel, J.J., Leporq, S.**, *US patent 5,908,946*, 1999.
- [37]: **Site:** <http://www.canren.gc.ca/tech>
- [38]: **Bradshaw, G.B., Meuly, W.C.**, *U.S. Patent 2*, 1944: p. 360-844.
- [39]: **Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts, T. L.**, *JAOCS*, 1984. **61**(10): p. 1638-1643.
- [40]: **Schwab, A.W., Bagby, M.O., Freedman, B.**, *Fuel*, 1987. **66**(10): p. 1372-1378.
- [41] : **Ma, F., Clements, L.D., Hanna, M.A.**, *Trans. ASAE*, 1998. **41**: p. 1261-1264.
- [42]: **Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts, T. L.**, *JAOCS*, 1984. **61**(10): p. 1638-1643.
- [43]: **Freedman, B., Butterfield, R.O., Pryde, E.H.**, *JAOCS*, 1986. **63**(10): p. 1375-1380.
- [44]: **Aksoy, H.A., Kahraman, I., Karaosmanoglu, F., Civelekoglu, H.**, *JAOCS*, 1988. **65** (6).
- [45] : **Poré, J.**, *Oléagineux, 6eme année*, 1951(2): p. 90-93
- [46]: **Shibasaki-Kitakawa, N., Honda, H., Kuribayashi, H., Toda, T., Fukumura, T., Yonemoto, T.**, *Bioresource Technology*, 2007. **98**: p. 416-421.
- [47]: **Sprules, F.J., price, D.**, *US patent 2*, 1950. **2**: p. 366-494.
- [48]: **Demirbas, A.**, *Energy Conversion and Management*, 2009. **50**: p. 14-34.
- [49]: **Demirbas, A.**, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2005. **31**: p. 466-487.
- [50]: **Zheng, S., Kates, M., Dube', M.A., McLean, D.D.**, *Biomass and Bioenergy*, 2006. **30**: p. 267-272
- [51]: **Meher, L.C., Vidya Sagar, D., Naik, S.N.**, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2006. **10**: p. 248-268
- [52]: **Bradshaw, G.B., Meuly, W.C.**, *U.S. Patent 2*, 1944: p. 360-844.
- [53]: **Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts, T. L.**, *JAOCS*, 1984. **61**(10): p. 1638-1643.
- [54]: **Schwab, A.W., Bagby, M.O., Freedman, B.**, *Fuel*, 1987. **66**(10): p. 1372-1378.
- [55]: **Wright, H.J., Segur, J.B., Clark, H.V., Coburn, S.K., Langdon, E.E., DuPuis, R.N.**, *Oil and Soap*, 1944. **21**(145-148).
- [56]: **Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts, T. L.**, *JAOCS*, 1984. **61**(10): p. 1638-1643
- [57]: **Formo, M.W.**, *JAOCS*, 1954. **31**: p. 548-559
- [58]: **Hwi, Y.H.e.**, *5th ed.*, New York: Wiley Interscience, 1996. p.5.
- [59]: **Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts, T. L.**, *JAOCS*, 1984. **61**(10): p. 1638-1643

- [60]: **Poré J., Verstaete J.**, *Oléagineux*, 7eme année, nov. 1952(11): p. 641-644.
- [61]: **Pannetier G. and Souchay P.**, 1964. *Cinétique Chimique*. Ed. Masson et C^{ie}. Paris.
- [62]: **Meneghetti, S.M.P., Meneghetti, M.R., Wolf, C.R. Silva, E.C., Lima, G.E.S., Silva, L., Serra, T.M., Cauduro, F., de Oliveira, L.G.**, *Energy & Fuels*, 2006. **20**: p. 2262-2265.
- [63]: **GOUPY Jacques** : « Introduction aux Plans d'expériences ». Dunod. Paris. 303 pages, année 2001.
- [64]: **BOX George.E. P. , HUNTER William G. , HUNTER J. Stuart**: «Statistics for Experimenters» deuxième édition. John Wiley and Sons. New-York. 633 pages. (2005).
- [65]: **Xingzhong Yuan, Jia Liu, Guangming Zeng, Jingang Shi, Jingyi Tong, Guohe Huang** : Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high FFA to biodiesel using response surface methodology , *Renewable Energy* 33 (2008) 1678–1684.
- [66]: **Ma F. and Hanna M.A.**, 1999. *Biodiesel production: a review*. *Bioresource Technology*; 70(1), 1-15.
- [67]: **Srivastava A. and Prasad R.**, 2000. *Triglycerides-based diesel fuels*. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*; 4(2), 111-133.
- [68]: **Marchetti J.M., Miguel V.U. and Errazu A.F.**, 2007. *Possible methods for biodiesel production*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 11(6), 1300-1311.
- [69]: **Romain RICHARD**, thèse de doctorat : Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs : transposition du batch au continu, Institut National Polytechnique de Toulouse, 13 décembre 2011.
- [70]: **Aliou Osmane HAIDARA**, Valorisation d'une huile végétale tropical : l'huile de pourghère, Université de Sherbrooke (Quebec), Canada, Aout 1996. <http://www.phpage.fr/bioenergies/doc/hvc-mq21766.pdf>
- [71]: **HAMAD Berna**, Thèse de doctorat: *Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique*, UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1, 9 décembre 2009.
- [72]: **REZANKA T. et REZANKOVA H**: characterization of fatty acids and tri glycerol in vegetable oils by gas chromatography and statistical analysis. *Analytical Chemical Acta*, 1999, Vol .398, P. 253-261.