

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département de Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master

Pour l'obtention du diplôme de Master en Génie Chimique

Thème

**Etude comparative des procédés
d'estérification d'huiles végétales.**

Hamza KELLOU

Sous la direction de : M Toudert AHMED ZAÏD professeur

Mme Afia MEFTI Maitre de conférences A

Présenté et soutenu publiquement le 21 juin 2016

Composition du Jury :

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

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département de Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master

Pour l'obtention du diplôme de Master en Génie Chimique

Thème

**Etude comparative des procédés
d'estérification d'huiles végétales.**

Hamza KELLOU

Sous la direction de : M Toudert AHMED ZAÏD professeur

Mme Afia MEFTI Maitre de conférences A

Présenté et soutenu publiquement le 21 juin 2016

Composition du Jury :

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

Dédicaces

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

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

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

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

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

À tous mes amis et camarades.

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

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

Remerciements

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

Avant toutes choses, Je remercie mon seigneur Allah, le tout puissant de m'avoir donné le courage, la patience et la santé pour accomplir ce modeste et passionnant travail.

Il m'est difficile de trouver les mots pour remercier Professeur Toudert Ahmed Zaid et Docteur Mefti Afia, qui ont dirigé ce projet. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes reconnaissances pour les précieux conseils, l'éclairage d'expert et les discussions fructueuses qu'ils me prodiguèrent et sans lesquels ce manuscrit n'aurait jamais vu le jour.

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

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

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

Dr. S. HADDOUM et Y. TCHOULAK, Maîtres-Assistantes à l'ENP, je suis très reconnaissant d'avoir accepté et honorés que vous ayez accepté et de juger ce travail et de participer au jury.

Je tiens à remercier Pr MOHELLEBI, chef de département génie chimique pour sa sympathie et ces différents coups de mains.

Je tiens à remercier l'ensemble du département du Génie Chimique. Que tous les enseignants, trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance. Merci pour votre aide et tous vos précieux conseils mais aussi pour votre disponibilité.

Amis, Camarades, merci pour votre bonne humeur, la bonne ambiance et le soutien que vous m'avez apporté.

Sans oublier Radia, Fadila pour leurs sourires, gentillesse et leurs aides, je leur dirai merci infiniment.

Je remercie du fond du cœur ma famille qui m'a soutenue, encouragée et motivée tout au long de ce projet. Merci pour tout, simplement.

ملخص

وقود الديزل الحيوي يحظى باهتمام كبير لمواجهة تضاؤل احتياطات النفط. يمكن إنتاج وقود الديزل الحيوي من خلال طرق كثيرة، البروتكول الأكثر شيوعاً في الوقت الراهن هي الأسترة لزيوت النباتات. الخصائص التركيبية للمادة الأولية من حيث الأحماض الدهنية الحرة، ومحتوى الماء، ضرورية جداً في الأسترة.

ويتناول هذا العمل مختلف جوانب طرق إنتاج وقود الديزل الحيوي بالأسترة (عملية الحفز المتجانس وغير المتجانس ...) وتسليط الضوء على تأثير خصائص المواد الأولية على هذه العمليات، على وجه الخصوص، تأثير الأحماض الدهنية الحرة ومحتوى الماء وظروف العملية على مردود الديزل الحيوي.

الكلمات الدالة: الديزل الحيوي، الأسترة، محفزة، الأحماض الدهنية الحرة.

Abstract

Biodiesel has many advantages due to declining oil reserves. Biodiesel production is possible through different routes of synthesis, the most common practice is currently the synthetic route by transesterification of vegetable oils.

This work examines the various aspects of transesterification processes of vegetable oil (process homogeneous and heterogeneous catalysis ...) and seeks to highlight the influence of the characteristics of the feedstock on process performance, and particularly its free fatty acid and water contents. Influence of operating parameters on the biodiesel properties is also investigated.

Keywords: Biodiesel, Transesterification, Catalyst, free fatty acids.

Résumé

Le biodiesel présente un attrait important face à la diminution des réserves pétrolières. Les méthodes de production du biodiesel est envisageable par différentes voies de synthèse, la pratique la plus courante actuellement est la voie de synthèse par transestérification d'huiles végétales.

Le présent travail examine les différents aspects de procédés de transestérification de l'huile végétale (procédé de catalyse homogène et hétérogène ...) et cherche à mettre en exergue l'influence des caractéristiques de la charge sur ces procédés, en particulier, celle de sa teneur en acides gras libres, en eau mais aussi l'influence des paramètres opératoires sur le rendement du biodiesel.

Mots clés : biodiesel, transestérification, catalyseur, Acide gras libre.

TABLE DES MATIERES

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale.....11

Chapitre 1 : Généralités sur les biocarburants 14

1.1. Introduction 15

1.2. Composition des huiles végétales 15

Les insaponifiables..... 16

1.3. Classification des huiles végétales 16

1.3.1. Huiles végétales concrètes 16

1.3.2. Huiles végétales fluides..... 17

1.4. Différentes familles d'huiles 17

1.4.1. Famille oléique 17

1.4.2. Famille linoléique..... 17

1.4.3. Famille alpha-linoléique :..... 17

1.5. Classification des huiles selon la saturation 17

1.5.1. Les huiles saturées..... 17

1.5.2. Les huiles siccatives 17

1.5.3. Les huiles semi-siccatives 18

1.6. Les caractéristiques physiques et chimiques des huiles végétales 18

1.6.1. Principaux critères physiques 18

1.6.2. Principaux critères chimiques 18

1.7. Généralités sur les Biodiesels 20

1.7.1 Définition du biodiesel..... 20

1.7.2 Matières premières utilisées dans la production du biodiesel..... 20

1.7.2.1 Les Huiles végétales 20

1.7.2.2 Les alcools 21

1.7.2.3 Les catalyseurs..... 21

1.7.3 Avantage de biodiesel 21

Chapitre 2 : La réaction de transestérification des huiles végétales..... 22

2.1. Introduction 23

2.2. Réaction d'estérification..... 23

2.3. La réaction de transestérification :..... 23

2.4. Mécanisme de la réaction 24

2.5. Cinétique de la réaction de transestérification :..... 24

2.6.	Thermodynamique de la réaction de transestérification :.....	25
2.7.	Paramètres importants de la réaction de transestérification des huiles :	25
2.7.1.	La température de la réaction :	25
2.7.2.	La durée de la réaction	25
2.7.3.	Effet du catalyseur :.....	25
2.7.4.	Le rapport molaire alcool/huile et de la nature de l'alcool	29
2.7.5.	Influence de la teneur en acides gras libres et de l'humidité	29
2.7.6.	L'agitation du milieu réactionnel :	29
2.8.	Valorisation du glycérol, sous-produit de la réaction de transestérification	30
Chapitre 3 : Comparaison des procédés de transestérification		31
3.1.	Introduction	32
3.2.	Procédés de catalyse homogène	32
3.2.1.	Les spécifications des matières premières.....	32
3.2.2.	Les catalyseurs	33
3.2.2.1.	Catalyseur homogène basique	33
3.2.2.2.	Catalyseur acide.....	33
3.2.3.	Les procédés fonctionnant en discontinu	34
3.2.4.	Les procédés fonctionnant en continu	35
3.3.	Procédés de catalyse hétérogène.....	36
3.3.1.	Les spécifications des matières premières.....	36
3.3.2.	Les catalyseurs	37
3.3.2.1.	Les catalyseurs hétérogènes basiques	37
3.3.2.2.	Les catalyseurs hétérogènes acides.....	37
3.3.3.	Le procédé en continu :	37
3.4.	Procédés de catalyseur enzymatique	38
3.5.	Autre procédés	39
3.5.1.	Transestérification en phase supercritique	39
3.5.2.	Transestérification à catalyse basique chauffée par les micro-ondes.....	39
3.6.	Le procédé de transestérification en utilisant le méthanol ou l'éthanol	39
3.6.1.	Les esters méthyliques d'huile végétale (EMHV)	39
3.6.2.	Les esters éthyliques d'huile végétale (EEHV).....	40
3.7.	Comparaison entre les procédés de transestérification	40
Chapitre 4 : Partie expérimentale et discussion		44
4.1.	Introduction :	45
4.2.	Les caractéristiques de la matière première :.....	46
4.2.1.	Huile de friture usagée :	46
4.2.2.	Méthanol :	47
4.2.3.	Hydroxyde de potassium (KOH).....	47

4.3.	Résultats et discussions des caractéristiques physiques et chimiques :.....	47
4.3.1.	Le volume du produit obtenu	47
4.3.2.	Densité et Viscosité	48
4.3.3.	Point d'éclair	49
4.3.4.	Point de trouble et Point d'écoulement	50
4.3.5.	Pouvoir calorifique et indice de cétane :	51
4.3.6.	Indice d'acide :	52
4.3.7.	Indice de peroxyde, indice de saponification et indice d'iode :	53
4.3.8.	Indice d'hydroxyle et rendements en esters :	54
4.4.	L'influence de la teneur en FFA sur les différents procédés de transestérification...	56
	Conclusion	58
	Références bibliographiques.....	60

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1: Structure chimique des acides gras courants dans les huiles végétales 1:,2, :3 font référence à une, double ou triple liaisons.	16
Tableau 1-2: Caractéristiques physiques et les caractéristiques chimiques de quelques huiles végétales.	19
Tableau 2-1: les catalyseurs alcalins homogènes	26
Tableau 2-2: Les catalyseurs acides.....	27
Tableau 2-3: Les catalyseurs hétérogènes	28
Tableau 3-1: Les conditions réactionnelles pour la production de biodiesel à partir de catalyseur homogène basique	33
Tableau 3-2: Les conditions réactionnelles pour la production de biodiesel à partir de catalyseur homogène acide	34
Tableau 3-3: Comparaison des différentes voies de synthèse par transestérification.....	41
Tableau 3-4: Comparaison entre les procédés de transestérification par catalyseur homogène basique, acide et la catalyse enzymatique.	43
Tableau 4-1: Caractéristique de l'huile de friture usagée	46
Tableau 4-2: Volume du produit obtenu à partir de 500mL de l'huile	47
Tableau 4-3: densité et viscosité des produits obtenus	48
Tableau 4-4: Point d'éclair des produits obtenus.....	49
Tableau 4-5: points de trouble et d'écoulement.....	50
Tableau 4-6: pouvoir calorifique, indice de cétane et indice d'ester des biodiesels.	51
Tableau 4-7: les résultats obtenus pour l'indice d'acide.....	52
Tableau 4-8: les résultats obtenus pour l'indice de peroxyde, indice de saponification et indice d'iode.....	53
Tableau 4-9: les résultats obtenus pour l'indice d'hydroxyle et les rendements.	54
Tableau 4-10: l'influence de la teneur en FFA et le type de catalyseur sur le rendement de biodiesel	57

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1: la structure chimique d'un triglycéride	15
Figure 2-1: Réaction générale de transestérification de triglycérides avec un alcool (R-OH) avec R1, R2 et R3 des groupements alkyles présents dans les acides gras	23
Figure 2-2: Les trois étapes successives et réversibles de la réaction de transestérification. .	24
Figure 3-1: Schéma de principe du procédé discontinu « Esterfip-H » de l'IFP.	35
Figure 3-2: Schéma de principe du procédé continu de production d'EMHV (procédé développé par la Société Lurgi GmbH).	36
Figure 3-3: Schéma de principe d'un procédé continu de production d'EMHV par catalyse hétérogène (procédé IFP)	38
Figure 4-1: Effet de la quantité de catalyseur sur le rendement de la réaction.	55
Figure 4-2: Effet de la température sur le rendement de la réaction	56

LISTE DES ABREVIATIONS

A% : Acidité (%)

ASTM : American Society for Testing and Materials.

AGL : Acide gras libre (FFA Free Fatty acid)

AGS : Acides Gras Saturés

AGI : Acides Gras Insaturés

BtL : Biomass to Liquid

BTU : British Thermal Unit

DG : Diglycérides

EEHV : Ester Ethylique des Huiles Végétales

EMHV : Ester Méthylique des Huiles Végétales

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

EtOH : Ethanol

EN : Européen Normes.

ETBE : Ethyl tertio-Butyl Ether

G, GL : Glycérine (Glycérol)

GtL : Gas to Liquid

GES : gaz à effet de serre

HV : Huiles végétales

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

HVB : L'huile végétale brute

IA : Indice d'acide (adimensionnel)

IC : Indice de cétane (CN : Cétane Number)

IFP : Institut français du pétrole

II : Indice d'iode

IS : Indice de saponification

ISO : International Organization for Standardization

MG : Monoglycérides

MPS : Matière Première Secondaire

NOx : Oxydes d'azote.

PM : Poids Moléculaire

ROH : Formule générale de l'alcool

TG (TAG) : Triglycérides

Introduction Générale

Introduction générale

La production et l'utilisation de biodiesel à l'échelle mondiale ont connu une forte croissance en raison des préoccupations environnementales accrues, de l'incertitude concernant la sécurité des réserves de pétrole brut, de l'instabilité des prix du pétrole et de l'augmentation de la demande en carburants. La fabrication du biodiesel est une alternative de production de combustibles propres, biodégradables, non toxiques et renouvelables. Pur ou mélangé, il réduit les émissions de toxines atmosphériques, de CO₂, de monoxyde de carbone, d'hydrocarbures imbrûlés que génèrent les véhicules contribuant ainsi à la réduction des émissions de gaz à effet de serre.

La production de biodiesel est l'objet de réformes technologiques rapides et importantes dans les industries, laboratoires de recherche et les universités. Ces recherches portent sur les trois générations de biocarburants. La première génération s'appuie sur deux filières distinctes issues de l'agriculture : une filière portée sur l'utilisation d'huiles végétales et une filière portée sur l'utilisation des alcools. La deuxième génération porte sur l'utilisation de déchets ou de parties non comestibles des plantes, avec par exemple l'utilisation de lignine ou de cellulose. La troisième génération s'appuie sur l'utilisation d'algues et de micro algues, leur production à grande échelle s'annonce prometteuse avec des rendements élevés, et ce sans faire concurrence aux filières alimentaires ou provoquer de déforestation.

On trouve trois grandes voies de fabrication de biodiesel à partir des huiles végétales, la microémulsion, le craquage thermique par pyrolyse et la transestérification directe de l'huile avec un alcool en présence d'un catalyseur, cette voie de synthèse étant la plus largement employée dans l'industrie. L'obstacle majeur de la production et la commercialisation de biodiesel est le coût de production qui dépend principalement de la matière première, des autres réactifs et du type de procédé utilisé. Le rendement en biodiesel dépend également de la qualité de la charge traitée comme nous allons nous efforcer de le montrer dans ce travail.

Ce mémoire porte sur l'étude à l'échelle laboratoire de la transestérification d'une huile de friture usagée (HFU). Dans la partie bibliographique, nous présenterons les différents procédés de fabrication du biodiesel en montrant les incidences de la nature de la charge traitée et des conditions opératoires sur leurs performances.

Aussi, ce travail est articulé autour de quatre chapitres. Le premier est un tour d'horizon sur la composition et les caractéristiques des huiles végétales. Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude de la réaction de transestérification en mettant en évidence l'influence des différents paramètres opératoires sur cette réaction (durée de la réaction, la masse de catalyseur, rapport molaire alcool/huile, agitation, composition de la charge traitée)

Le troisième chapitre sera consacré aux différents procédés de production de biodiesel dans le but de montrer les avantages et inconvénients de ces procédés en regard avec la charge à convertir.

Le quatrième chapitre sera consacré à la partie expérimentale qui portera sur l'étude de la synthèse du biodiesel à partir d'HVU à l'échelle laboratoire, en utilisant un catalyseur homogène basique (KOH).

Enfin la synthèse des résultats nous amène à faire quelques constatations et recommandations.

.

Chapitre 1 :
Généralité sur les huiles végétales
et le biodiesel

1.1.Introduction

L'huile végétale est une matière première renouvelable et avec un grand potentiel pour la production de biodiesel, que ce soit les huiles comestibles ou non comestibles. Au niveau mondial les huiles végétales les plus dominantes pour la production de biodiesel sont principalement des huiles de colza, de soja, de tournesol et de palme. Les critères de sélection de ces huiles sont la disponibilité, le coût, la qualité de l'huile (composition, caractéristique), et la durée de conservation. Dans le présent chapitre, nous un bref aperçu sur les huiles végétales en insistant sur leurs compositions et caractéristiques physicochimiques dans le but de mettre en exergue l'influence de ces dernières sur le procédé de conversion. La qualité du biodiesel produit (mélange d'esters) est en effet largement influencée par la nature de la charge de départ qui doit subir des opérations de prétraitement afin que les spécifications en vigueur pour le biodiesel soient atteintes.

1.2.Composition des huiles végétales

Les huiles végétales sont des substances insolubles dans les solvants minéraux, liquide à température ambiante, produite à base de plantes oléagineuses (tournesol, colza, soja, etc.) ou de sous-produit agricole (graine de coton, lin, etc.), constituées en majeure partie d'esters de glycérol d'acides gras appelés triglycérides. Du point de vue structural, un triglycéride est une molécule de glycérol connectée à trois (3) molécules d'acides mono-carboxyliques, à longue chaîne hydrocarbonée appelés acides gras. Ils sont considérés comme produits de haute importance en raison de leur rôle énergétique, structural et fonctionnel [1].

Les huiles végétales sont, comme les hydrocarbures d'origine pétrolière, constituées de chaînes moléculaires regroupant atomes de carbone et d'hydrogène. Mais, caractéristique essentielle, ces chaînes possèdent aussi des atomes d'oxygène, qui permettent aux huiles d'être moins polluantes. Globalement, elles se composent de 75% de carbone, 15% d'hydrogène, et 10% d'oxygène [2].

Les huiles végétales se composent essentiellement de triglycérides ou esters du glycérol, le reste étant la fraction "insaponifiable" (cires, glucides, stérols, comme la vitamine E antioxydante).

Les triglycérides contiennent dans leurs chaînes latérales des acides gras, dans des proportions qui varient selon leur origine. Ce sont des esters naturels d'un alcool gras le glycérol (figure 1-1)

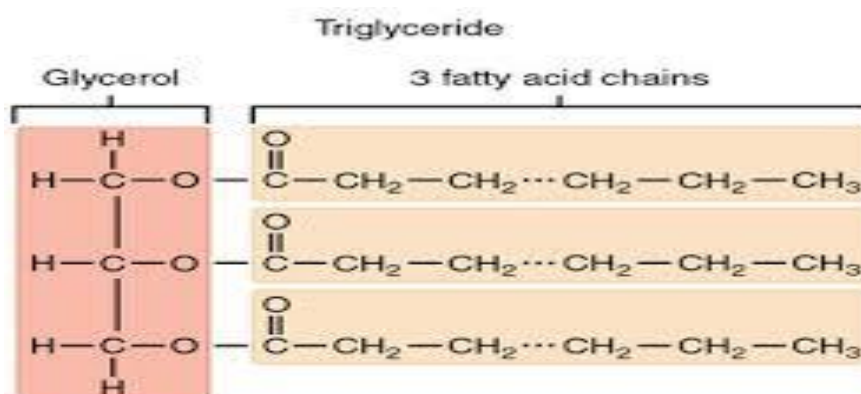


Figure 1-1: la structure chimique d'un triglycéride [3]

Ces acides gras sont de longueur variable (12 à 24 atomes de carbone) et peuvent comporter dans leur chaîne une ou plusieurs doubles liaisons [4]. Le tableau 1 présente la structure de quelques acides gras.

Tableau 1-1: Structure chimique des acides gras courants dans les huiles végétales 1;:2, :3 font référence à une, double ou triple liaisons.[5]

Nomenclature d'usage des AG	Nomenclature chimique des AG	Structure	Formule
Laurique	dodecanoïque	12:0	C12H24O2
Myristique	Tétradecanoïque	14:0	C14H28O2
Palmitique	Hexadecanoïque	16:0	C16H32O2
Stéarique	Octadecanoïque	18:0	C18H36O2
Arachidique	Eicosanoïque	20:0	C20H40O2
Behénique	Docosanoïque	22:0	C22H44O2
Lignocérique	Tétracosanoïque	24:0	C24H48O2
Oléique Cis-9-	Octadecanoïque	18 :1	C18H34O2
Linoléique <i>cis</i> -9-, <i>cis</i> -12-	Octadecanoïque	18 :2	C18H32O2
Linoléique <i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15-	Octadecanoïque	18 :3	C18H30O2
Erucique Cis-13-	Docosanoïque	22 :1	C22H42O2

Les insaponifiables [6]

Ils sont divisés en quatre catégories : les terpénoïdes, les caroténoïdes, les quinones à chaîne isoprénique et les stéroïdes. Les carotènes (pigment rouge-orangé), les xanthophylles (pigment jaune) et la vitamine A font partie des caroténoïdes. La vitamine E, la vitamine K, les ubiquinones et plastoquinones font partie des quinones à chaîne isoprénique. Les stéroïdes regroupent les stérols, les acides biliaires, les hormones stéroïdes et la vitamine D. Ces insaponifiables ou leurs constituants peuvent être responsables de la couleur, de l'odeur de l'huile, avoir une activité vitaminique ou intervenir dans la conservation des corps gras ; ils peuvent aussi être de précieux critères pour le contrôle de la pureté de l'huile.

1.3. Classification des huiles végétales [1]

Selon le mode de trituration, on distingue deux grands types d'huile végétale :

1.3.1. Huiles végétales concrètes

Les huiles concrètes sont issues de la trituration des fruits : le coprah issu de la noix de coco, la palme issue du palmier à huile et le palmiste issu de son amande.

Ces produits se trouvent dans les trois types d'utilisation suivants : Alimentation humaine (biscuit, margarine...), alimentation animale (les poudres de lait pour les jeunes animaux...), usages industriels (cosmétique, savonnerie...)

1.3.2. Huiles végétales fluides

Les huiles végétales fluides sont issues de la trituration des graines issues des plantes saisonnières, on trouve principalement des huiles de soja, colza, tournesol et maïs et elles sont très utilisées dans les domaines suivants : Alimentaire (mayonnaise et assaisonnement), alimentation animale ou pour des usages industriels notamment pour la fabrication des peintures et des vernis.

1.4. Différentes familles d'huiles : [7]

Les huiles se répartissent en trois familles :

1.4.1. Famille oléique

Ce sont les acides gras mono insaturés, ils interviennent dans le métabolisme du cholestérol et protègent contre les maladies cardiovasculaires. L'huile d'olive reste la meilleure source d'acide oléique, mais contient peu d'acides gras polyinsaturés dont certains sont nécessaires à l'organisme. Les huiles oléiques sont donc les huiles dont la teneur en acide oléique (C18 :1) est supérieure à 50%.

1.4.2. Famille linoléique

Parmi les acides gras polyinsaturés, certains sont essentiels à notre organisme, mais que ce dernier ne produit pas. C'est le cas de l'acide linoléique qui fait partie des oméga 6. L'huile de tournesol est la plus riche en vitamine E, antioxydant des vaisseaux et du cœur. L'huile de maïs est riche en acides oléique et linoléique, les huiles de pépins de raisin et de maïs sont pourvues en oméga 3. Les huiles linoléiques sont donc les huiles dont la teneur en acide linoléique (C18 :2) est supérieure à 50%.

1.4.3. Famille alpha-linoléique :

C'est un acide gras essentiel qui fait partie des oméga 3. Il joue un rôle dans la protection contre les maladies cardiovasculaires. L'huile de colza et l'huile de soja sont riches en oméga 3. L'huile de germe de blé est riche en vitamine E. L'huile de noix est la plus riche en oméga 3.

1.5. Classification des huiles selon la saturation [8]

Les huiles végétales peuvent être classées en 3 grandes catégories :

1.5.1. Les huiles saturées

Parmi ces huiles, on trouve les huiles de Coprah, de Palme et de Palmiste. Ces huiles sont résistantes à l'oxydation, présentent un bon indice de cétane, mais sont souvent très visqueuses, voire pâteuses à température ambiante.

1.5.2. Les huiles siccatives

La siccativité d'une huile est son aptitude à "sécher" à l'air, il se forme parfois, plus ou moins rapidement, un film correspondant à une réticulation de cette huile. On parle d'huiles siccatives si l'indice d'iode est supérieur à 150, semi-siccatives s'il est compris entre 110 et 150. Ces huiles possèdent les chaînes carbonées les plus longues comme l'huile de lin et les huiles de poisson qui présentent une mauvaise combustion dans le moteur.

1.5.3. Les huiles semi-siccatives

Ce sont les plus nombreuses, avec les huiles d'olive, d'arachide, de purgère et de colza. Elles sont moyennement visqueuses tandis que les huiles de tournesol, soja, maïs, coton, carthame, sont plus fluides.

1.6. Les caractéristiques physiques et chimiques des huiles végétales

1.6.1. Principaux critères physiques : [1]

a) *Densité* :

La densité mesurée à 20°C d'une huile est le rapport du poids d'un certain volume de cette huile à pression atmosphérique à une température donnée au poids de même volume d'eau à 20°C.

b) *Indice de réfraction* :

Elle dépend de la composition chimique de l'acide gras et de la température. Elle peut être utilisée pour suivre les opérations d'hydrogénation.

c) *Le point de fusion et le point de solidification* :

Ils permettent d'apprécier le degré de pureté d'un corps gras.

d) *La viscosité* :

Elle est proportionnelle au degré de saturation du corps gras. Pour tous les corps gras, la viscosité décroît avec l'augmentation de la température. C'est le cas de tous les liquides !

e) *La couleur* :

La couleur est un paramètre souvent considéré, car un changement de coloration d'un liquide en service peut provenir de l'oxydation ou de la mise en solution de pigments de matériaux incompatibles.

1.6.2. Principaux critères chimiques [1]

i) *Indice d'acide* :

C'est le premier critère de la qualité d'une huile. Il s'exprime par le nombre de mg de potasse nécessaire pour neutraliser l'acidité de 1 g de corps gras.

ii) *Indice de saponification* :

c'est le nombre de mg de potasse caustique (KOH) nécessaire pour transformer en savon les acides gras libres ou combinés, d'un gramme de corps gras.

iii) *Indice d'iode* :

C'est le nombre de grammes d'iode fixé par 100 g de corps gras. Il caractérise donc le degré d'insaturation du corps gras.

iv) *Indice de peroxyde* :

Il mesure le degré de rancidité. C'est la quantité en milligrammes de dioxygène par gramme d'huile. Il permet d'apprécier l'état de dégradation par oxydation.

v) *L'indice de saponification Isap*

C'est la quantité de KOH nécessaire pour saponifier la totalité des acides gras libres d'un gramme de corps gras. Il permet donc d'évaluer la quantité d'acide non engagée dans la liaison glycéridique.

vi) L'insaponifiable

C'est l'ensemble des substances qui ne réagissent pas avec les alcalis pour donner du savon et qui ne sont pas volatiles à plus de 100 °C.

Le tableau 2 présente les caractéristiques physiques et chimiques de quelques huiles végétales.

Tableau 1-2: Caractéristiques physiques [8] et les caractéristiques chimiques [9] de quelques huiles végétales.

Les huiles végétales	Point de fusion (°C)	Densité	Viscosité (cSt)	Indice d'acide	Indice d'iode	Indice de peroxyde	Masse molaire (g/mol)
huile de tournesol	-15	0,94	66	0.15-0.6	118-141	2.9-10.7	883
huile de lin	-24	0,93	45-50	/	170-211	/	/
huile de colza	< 2	0,91	98	0.25-0.45	/	/	/
huile de son de riz	-5 à -10	0,91	/	/	/	/	/
huile de maïs	-18 à -10	0,90	65 – 72	0.11	109-140	18.4	871
huile d'olive	0	0,91	84	0.5-0.8	78-94	53	868
huile de ricin	-10	0,96	625 - 1041	<2	82-88	/	921
huile de soja	- 15	0,91	57-76	0.1	121-143	44.5	/
huile de palme	37 à 40	0,92	/				
huile d'arachide	2 à 13	0,94	84	0.20	73-107	82.7	/
huile de palmiste	26 à 28	0,92	/	0.28	12-19.7	/	/
huile de coco	21 à 25	0,92	/	0.3	6.17	/	638

Le type d'huile utilisée joue un rôle très important dans la production du biodiesel, notamment les propriétés physico-chimiques. La teneur en acides gras libres, va influencer la fabrication de biodiesel, cette teneur est caractérisée par l'indice d'acide, l'huile de ricin présente un indice d'acide élevé. Un autre inconvénient aussi c'est la viscosité élevée des huiles comme c'est le cas de l'huile de colza et huile de ricin. L'indice d'iode mesure le degré de

saturation et c'est un avantage à utiliser une huile possédant des chaînes courtes et saturées comme l'huile de tournesol, huile de lin, et huile de soja.

1.7. Généralités sur les Biodiesels

1.7.1 Définition du biodiesel

Le biodiesel est le nom qui a été donné aux huiles végétales transestérifiées. C'est une réaction entre l'huile et l'alcool, formant ainsi les esters méthyliques ou éthyliques d'huiles végétales et du glycérol, désigné sous le nom de glycérine, qui est un produit de grande valeur, sa valorisation est déterminante pour l'équilibre économique de la filière. [10]

1.7.2 Matières premières utilisées dans la production du biodiesel

1.7.2.1 Les Huiles végétales

Les matières premières utilisées dans la production de biodiesel varient selon les pays, leurs climats et les politiques en vigueur. En général, les matières premières sont classées en trois catégories : les huiles végétales comestibles, les huiles végétales non comestibles et les déchets gras d'animaux ou végétaux.

A. Les Huiles végétales comestibles

- **Huile de colza :**

Est l'une des trois principales huiles alimentaires en Europe et la principale matière première pour la production du biodiesel en Europe et au Canada, En Europe 63% de l'huile de colza consommée est utilisée dans la production du biodiesel [11]. C'est une huile très pauvre en acides gras saturés. Elle est facilement utilisable en tant que biocarburant et peu chère

- **L'huile de soja :**

Occupe la deuxième place dans la production mondiale des huiles alimentaires. Elle est la source primaire de production des biocarburants aux Etats-Unis qui assurent 33% de la production mondiale suivi par le Brésil (27%) l'Argentine (21%) et la Chine (7%) (FAO 2010).

- **L'huile de palme :**

Occupe la première place dans la production mondiale des huiles végétales alimentaires. D'autres types d'huiles végétales alimentaires sont des sources possibles pour la fabrication des biocarburants comme les huiles d'arachide, de maïs, de noix de coco, du riz, de sésame etc. Mais elles sont plus chères que les autres types d'huile ce qui rend leur utilisation économiquement non faisable.

B. Les huiles végétales non comestibles :

Les plantes oléagineuses non comestibles sont des sources prometteuses de biocarburants à condition de respecter leur plantation dans les terres incultes et ne pas entrer en compétition avec les plantes destinées pour l'alimentation. L'Inde possède plus que 100 Mha de terrains incultes et dont elle planifie l'exploitation pour la production de biocarburants [12]. On note de ces sources :

- L'huile de Jatropha (En Inde un plan a été mis pour cultiver 11,2 millions hectare de terre inculte à la fin de 2012 [13] , L'huile de karanja (Pongamia pinnata), L'huile de Mahua, L'huile de neem (Azadirachta indica), L'huile de jojoba.

- Les microalgues: les algues sont des plantes marines, elles ont des hautes teneurs en huile qui peuvent atteindre 40 ou 50% en masse.

Une grande variété des plantes oléagineuses non comestibles sont en train d'être étudiée pour la fabrication du biodiesel. On peut noter à titre d'exemple : l'huile de Sal (*Shorea robusta*), tucum (*Astrocaryum vulgare*), tall-oil, l'huile de ricin [14].

1.7.2.2 Les alcools

Parmi les alcools que l'on peut utiliser dans la production de biodiesel, on trouve le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol et l'alcool amylique, les alcools utilisés le plus fréquemment sont le méthanol et l'éthanol.

1.7.2.3 Les catalyseurs

Deux types de catalyseurs sont utilisés à savoir la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. Le catalyseur favorise la réaction de transestérification et l'accélère, les catalyseurs les plus utilisés sont les catalyseurs homogènes qui sont des bases fortes (catalyse alcaline) ou des acides forts (catalyse acide) ces catalyseurs seront étudiés en détail dans le deuxième et le troisième chapitre.

1.7.3 Avantage de biodiesel

Le biodiesel présente certains avantages en tant que carburant, issu de produits d'agriculture, qui ont des propriétés proches de celle du gasoil, sont faciles à transporter, disponibles, renouvelables, biodégradables et qui présentent une efficacité à la combustion plus élevée. La faible teneur en soufre et en aromatiques dans le biodiesel a un effet positif sur les gaz à effet de serre. De plus le biodiesel possède des caractéristiques intéressantes à savoir un indice de cétane supérieur et un point d'éclair élevé [15]. Le biodiesel est un solvant léger, il nettoie et maintient les réservoirs, les conduits et le système d'injection propre. Son onctuosité est de loin supérieure à celle du diesel. L'usure du moteur est par conséquent réduite et sa durée de vie prolongée. Les mélanges de biodiesel avec le diesel sont stables sur le plan thermique, ils ne changent pas de façon significative même en étant exposés à des températures supérieures à 70 °C. Parce qu'il est davantage chargé en oxygène (11 %), le biodiesel assure une meilleure combustion du carburant auquel il est mélangé et diminue les émissions d'hydrocarbures (HC), de monoxyde de carbone (CO) et de particules mais augmente les émissions d'oxydes d'azote (NOx). Actuellement, l'utilisation du biodiesel en mélange avec le diesel à raison de 5%, 10%, et 20 % en volume, montre que les performances du moteur sont presque identiques à celles du diesel pur et que le biodiesel offre également une meilleure sécurité de stockage, de manipulation et d'utilisation par rapport au diesel conventionnel.

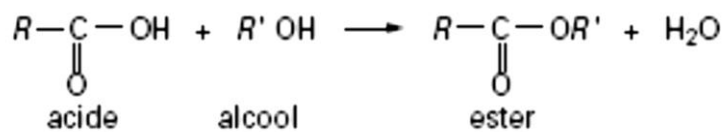
Chapitre 2 :
La réaction de transestérification
d'huiles végétales.

2.1.Introduction

Les esters d'alkyle d'acide gras peuvent être préparés à partir d'huiles végétales, contenant majoritairement des triglycérides, selon deux voies de production : l'estérification d'acides gras obtenus par hydrolyse des triglycérides ou la transestérification directe de l'huile végétale, qui, est la voie de synthèse la plus largement employée dans l'industrie. Ce chapitre dressera un état des lieux relatifs à la réaction de transestérification d'huile végétale avec un alcool, en faisant ressortir l'influence des différents paramètres opératoires sur le rendement en esters d'alkyle.

2.2.Réaction d'estérification

Communément, l'estérification est une réaction lente entre un acide et un alcool. La réaction d'estérification s'écrit comme suit :



De part les réactifs mis en œuvre et l'objectif visé, nous distinguons la transestérification et l'interestérification [16].

La transestérification fera l'objet de cette étude.

2.3.La réaction de transestérification :

Il s'agit de la réaction d'un ester sur un alcool pour donner un autre ester, c'est une réaction réversible, catalysée par un acide ou une base, permet de produire du biodiesel, grâce à un mélange d'alcool et d'huile végétale. Les produits résultant de cette réaction sont la glycérine et les esters des acides gras. Ces esters sont appelés méthyliques si l'alcool utilisé durant la transformation est le méthanol et éthyliques dans le cas de l'éthanol.

La réaction globale est donc :

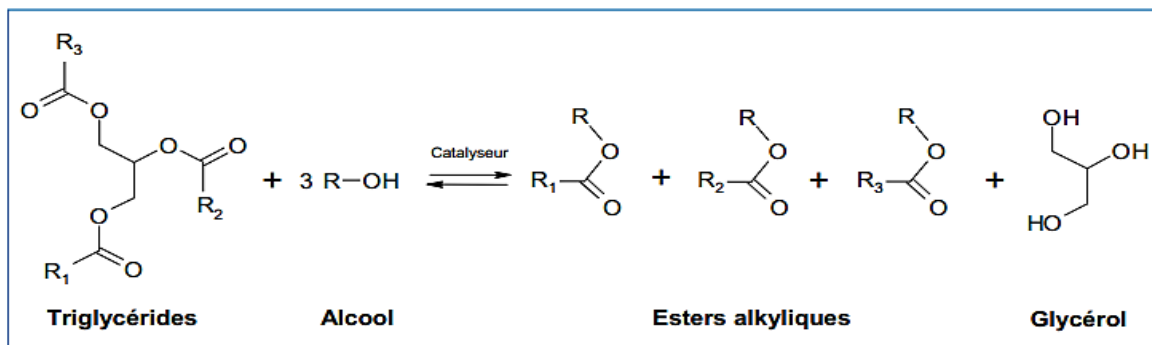


Figure 2-1: Réaction générale de transestérification de triglycérides avec un alcool (R-OH) avec R1, R2 et R3 des groupements alkyles présents dans les acides gras [17].

2.4. Mécanisme de la réaction

La réaction de transestérification se fait en trois étapes successives :

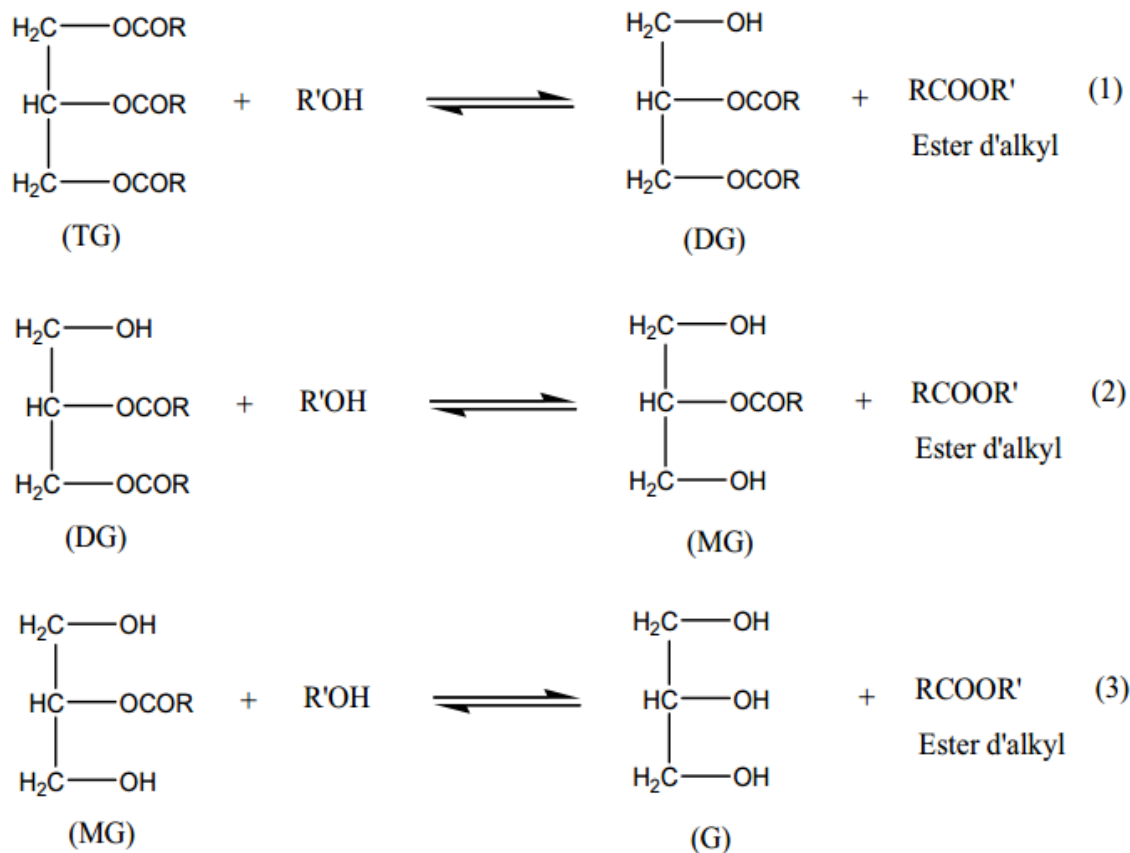


Figure 2-2: Les trois étapes successives et réversibles de la réaction de transestérification.
[17]

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 [17].

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

2.5. Cinétique de la réaction de transestérification :

La transestérification des huiles végétales consiste, comme on l'a déjà vu plus haut, en trois réactions successives (TG-DG-MG). La cinétique de la réaction de transestérification est complexe, car ces trois réactions successives sont chacune équilibrée.

Certaines études cinétiques ont été faites afin de trouver les ordres et les constantes cinétiques de différentes réactions de transestérification d'huiles végétales avec le méthanol : pour l'huile de soja [18] l'huile de palme [19] ou encore l'huile d'olive [20] les cinétiques sont du second ordre.

Dans le cas de l'huile de tournesol en présence d'éthanol en milieu basique (NaOH comme catalyseur), la cinétique de la transestérification est du pseudo-second ordre suivant les conditions opératoires [21].

2.6. Thermodynamique de la réaction de transestérification :

L'estérification ou la transestérification est une réaction athermique, réversible et lente. Elle est catalysée par des acides ou des bases pour l'accélération de la réaction. Une modification de température ne peut déplacer l'équilibre de la réaction. Pour déplacer l'équilibre, il faut ajouter un excès de réactif. C'est ainsi que l'on emploie généralement une quantité d'alcool supérieure à celle qui est nécessaire.

La transestérification des huiles végétales est une réaction qui se déroule en milieu biphasique : les triglycérides et l'alcool ne sont pas totalement miscibles. Suivant la température à laquelle est conduite la réaction de transestérification, l'apparition dès les premiers instants d'ester alkylique peut conduire à une homogénéisation du milieu réactionnel. Celui-ci est alors constitué d'une seule phase jusqu'à ce que l'avancement de la réaction soit suffisant pour entraîner la formation de deux nouvelles phases : l'une contenant majoritairement de l'ester d'acide gras et l'autre du glycérol [17].

2.7. Paramètres importants de la réaction de transestérification des huiles :

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

2.7.1. La température de la réaction :

Toutes les références confirment l'effet prépondérant de la température sur le déroulement de la réaction. En effet, avec l'augmentation de la température, la viscosité du mélange diminue permettant aux réactifs de mieux se brasser conduisant à l'accélération de la réaction [22]. En revanche au-delà d'une certaine température, l'alcool commence à s'évaporer et ralentit la réaction et de ce fait, la plupart des études recommandent de travailler à une température inférieure à celle de l'ébullition de l'alcool [23]. D'autre part lors de l'utilisation d'un catalyseur basique, la réaction de saponification qui est une réaction concurrente à la transestérification est favorisée au-delà de certains seuils de température, d'humidité et d'acidité [23].

2.7.2. La durée de la réaction

La réaction nécessite un certain temps pour transformer toute la graisse en biodiesel, ce temps dépend des matières premières utilisées. Dans un premier temps, la réaction se déroule lentement à cause de la haute viscosité du mélange et de la faible solubilité des réactifs, mais une fois que la réaction est déclenchée, les produits sont plus miscibles avec l'alcool et moins visqueux ce qui favorise largement la réaction. Après un certain temps toute l'huile sera transformée en esters, à ce moment-là si on prolonge davantage la durée, la réaction inverse aura lieu. Donc il faut bien préciser cette durée pour optimiser la réaction [24].

2.7.3. Effet du catalyseur :

Un catalyseur est requis dans le but de favoriser la réaction à basses températures et pressions, sinon on parle d'une réaction non catalysée qui nécessite des hautes températures et pressions

afin de passer à l'état supercritique de l'alcool [23]. Le catalyseur favorise la réaction de transestérification et l'accélère, les catalyseurs les plus utilisés sont les catalyseurs homogènes qui sont des bases fortes (catalyse alcaline) ou des acides forts (catalyse acide), les catalyseurs hétérogènes acides et basiques et les enzymes (catalyse enzymatiques).

A. Catalyse basique :

Les composés alcalins (ou basiques) sont, de loin, les catalyseurs les plus utilisés pour la production de biodiesel. Les catalyseurs utilisés sont les hydroxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux, mais les catalyseurs les plus communs sont les hydroxydes de Sodium (NaOH) et de potassium (KOH).

La quantité de catalyseur alcalin dépend de la qualité de l'huile, en particulier de la teneur en acides gras libres. Sous catalyse alcaline, les acides gras libres sont immédiatement transformés en savons, qui peuvent empêcher la séparation du glycérol et qui peuvent conduire à une saponification totale des acides gras de la matière. La catalyse alcaline est limitée à des charges dont la teneur en acides gras libres n'excède pas 3% [25]

Le tableau 2 -1 résume les catalyseurs alcalins qui peuvent être utilisés pour la réaction.

Tableau 2-1: les catalyseurs alcalins homogènes

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

B. Les catalyseurs acides :

Les acides les plus utilisés sont présentés dans le tableau 2 -2 , les transestérifications catalysées par un acide, sont généralement beaucoup plus lentes que les réactions catalysées par une base et elles nécessitent des températures et des pressions plus élevées, ainsi que des quantités d'alcool beaucoup plus élevées. Les conditions typiques des réactions de transestérification catalysées par des acides homogènes sont des températures allant jusqu'à 100 °C et des pressions jusqu'à 5 bars, afin de maintenir l'alcool dans son état liquide [26]. Un autre inconvénient de la catalyse acide - probablement provoquée par les températures de réaction plus élevées - est une formation accrue de produits secondaires indésirables, tels que les dialkyléthers ou les éthers de glycérol [27].

Tableau 2-2: Les catalyseurs acides

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

C. Les catalyseurs hétérogènes :

Ces catalyseurs offrent l'avantage d'une séparation facile de la glycérine du biodiesel sans avoir recours au lavage avec l'eau, ce qui réduit le rejet des polluants et donne une glycérine à haute pureté. D'autre part, la possibilité de régénération du catalyseur offre un avantage économique important.

Les catalyseurs hétérogènes basiques sont des composés chimiques basiques qui sont insolubles dans l'alcool, comme les zéolites basiques, les oxydes métalliques d'alcalinoterreux et les hydrotalcites. Les oxydes des métaux alcalinoterreux sont les plus intéressants.

Les catalyseurs hétérogènes acides offrent l'avantage d'être inaffectés par l'acidité de l'huile utilisée ; ils sont facile à régénérer et présentent moins de risques de corrosion que les acides minéraux. Les catalyseurs hétérogènes les plus fréquemment cités sont indiqués dans le tableau 2 -3.

Tableau 2-3: Les catalyseurs hétérogènes [28]

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

D. Catalyseurs Enzymatiques :

En plus des catalyseurs inorganiques ou métallo-organiques connus à ce jour, l'utilisation de lipases provenant de divers micro-organismes est devenue un sujet d'actualité pour la production de biodiesel. Les lipases sont des enzymes qui catalysent à la fois le clivage hydrolytique et la synthèse de liaisons ester dans les esters de glycérol. Leur application dans la production d'esters méthyliques d'acides gras (FAME) remonte à Choo et Ong [29]. Par rapport à d'autres types de catalyseurs, les biocatalyseurs présentent plusieurs avantages. Ils permettent la conversion dans des conditions douces de température, pression et de pH. Ni l'ester produit, ni la phase de glycérol ne doit être purifié des résidus de catalyseurs basiques ou des savons. Cependant, les réactions de transestérification catalysées par la lipase comportent

aussi une série d'inconvénients. Par rapport à la catalyse alcaline classique, l'efficacité de la réaction a tendance à être faible, de sorte que le biocatalyseur nécessite de longue durée de réaction et des concentrations de catalyseur plus élevées.

2.7.4. Le rapport molaire alcool/huile et de la nature de l'alcool

L'un des facteurs les plus importants qui influent sur le rendement en ester est le rapport molaire alcool/huile. Bien que le rapport molaire stœchiométrique méthanol/ triglycéride pour la transestérification soit de 3:1, des rapports molaires plus élevés sont utilisés pour augmenter la solubilité et pour augmenter le contact entre les molécules de triglycérides et d'alcool [30], et aussi pour déplacer la réaction d'estérification vers la formation de l'ester (en vertu du principe de Le Chatelier). Ainsi, la recherche de l'effet du rapport molaire lors de la transestérification d'huile de tournesol avec du méthanol a montré que 98 pour cent d'ester sont obtenus pour un rapport molaire de 6:1[31]. En outre, il a été rapporté que le rapport molaire n'a pas d'effet sur l'indice d'acide, l'indice de peroxyde, l'indice de saponification et l'indice d'iode des esters méthyliques produits[32].

2.7.5. Influence de la teneur en acides gras libres et de l'humidité

Les teneurs en acides gras libres et en humidité sont des paramètres clés pour déterminer la viabilité du procédé de transestérification des huiles végétales [33]. Dans la transestérification, les acides gras libres et l'eau produisent toujours des effets négatifs, car la présence d'acides gras libres et de l'eau provoquent la formation de savon, consomment le catalyseur, et réduisent l'efficacité du catalyseur, qui entraînera une faible conversion [34]. Ces acides gras libres réagissent avec le catalyseur alcalin pour produire des savons qui inhibent la séparation du biodiesel, la glycérine et l'eau de lavage [35]. Pour envisager une transestérification avec catalyseur basique, la teneur en acide gras ne doit pas dépasser 3 % [33].

La présence d'eau a un effet négatif encore plus grand sur la réaction de transestérification. Avec l'augmentation de l'un des deux paramètres le rendement de la réaction diminue.

2.7.6. L'agitation du milieu réactionnel :

Selon la nature de l'alcool (par exemple MeOH, EthOH, BuOH), une ou deux phases peuvent se former lorsqu'on les mélange à l'huile. Une mauvaise diffusion entre les phases se traduit par une diminution de la vitesse de réaction lorsque la réaction est contrôlée par la diffusion. Une agitation vigoureuse du mélange a un effet favorable sur la conversion globale. Il existe néanmoins une limite supérieure à l'intensité de mélange. L'effet de mélange est plus important dans la région où il y a diminution de la vitesse de la réaction de transestérification.

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

améliorées (qualité à froid, courbe de distillation, viscosité), mais au détriment de l'indice de cétane et du point éclair [36].

2.8. Valorisation du glycérol, sous-produit de la réaction de transestérification

La synthèse du biodiesel par transestérification a pour avantage de produire du glycérol en plus des esters. Ce glycérol est valorisable dans de nombreux domaines, il possède un marché très vaste et est utilisé soit directement comme additif soit comme matière première. Il peut ainsi être utilisé dans l'industrie cosmétique, la médecine, l'industrie papetière ou encore agroalimentaire. Il est utilisable dans les crèmes hydratantes, les savons, les super absorbants ou encore comme dégraissant dans les produits d'entretien [37].

Johnson and Taconi publient ainsi une liste de 21 produits facilement obtenus à partir du glycérol, par réduction ou oxydation. On retrouve des produits courants comme l'acétone, le propylène glycol, l'acide acrylique, le propanol ou l'acroléine, mais aussi des produits utilisés en médecine comme l'acide glycérique ou l'acide mesoxalique. Il est important de signaler que les utilisations variées du glycérol sont fonction de son degré de pureté [38].

Ainsi, le glycérol obtenu par catalyse hétérogène peut être valorisé facilement comme intermédiaire de synthèse et trouve alors ses applications diverses comme émulsifiant, plastifiant, solvant, humectant...

Il faut cependant noter que le glycérol connaît une baisse de prix importante due au développement de ces méthodes de synthèse par transestérification.

Chapitre 3 :
Comparaison des procédés de
Transestérification

3.1.Introduction

Les procédés de production du biodiesel par transestérification se définissent par rapport à deux éléments clés que sont le mode de catalyse et le fonctionnement du procédé. Deux techniques de catalyse sont utilisées à savoir la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. Deux techniques de fonctionnement du réacteur sont possibles, le fonctionnement en discontinu et le fonctionnement en continu. D'autres techniques permettent d'effectuer cette réaction en utilisant des technologies innovantes comme le chauffage en micro-onde ou par catalyse enzymatique. Il s'agit de techniques peu avancées à l'heure actuelle pour être industrialisées dans un avenir proche.

3.2.Procédés de catalyse homogène [39]

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

3.2.1. Les spécifications des matières premières

Les huiles végétales et le méthanol qui alimentent la réaction de transestérification doivent respecter certaines spécifications afin d'obtenir un biocarburant conforme aux normes en vigueur :

A. Les huiles végétales [39]

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

B. Le méthanol [39]

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

3.2.2. Les catalyseurs

3.2.2.1. Catalyseur homogène basique

C'est la méthode la plus utilisée dans l'industrie due à sa rapidité, simplicité et son coût de production [40,41]. En général les processus de transestérification à catalyse basique sont effectués à basses températures et à basses pressions avec de faibles concentrations de catalyseur [42].

Le tableau 3-1 illustre les conditions opératoires pour la production de biodiesel à partir de catalyseur basique. Le principal avantage de ces catalyseurs par rapport aux catalyseurs acides, est le taux de conversion élevé qu'ils permettent d'atteindre dans des conditions ambiantes et les courtes durées de la réaction [43]. En outre, les catalyseurs alcalins sont moins corrosifs pour les équipements industriels, de sorte qu'ils permettent d'utiliser des matériaux moins coûteux. Le principal inconvénient de cette technologie est la sensibilité des catalyseurs basiques aux acides gras libres contenus dans la matière première. Cela signifie que la transestérification par les catalyseurs alcalins fonctionne de manière optimale avec des huiles végétales à faible teneur en acides gras libres. Avec des matières premières de moindre qualité (huiles usagées par exemple), moins coûteuses, et contenant des quantités élevées d'acides gras libres, une étape supplémentaire de désacidification ou de pré estérification est indispensable [44]. La catalyse alcaline est limitée à des charges dont la teneur en acides gras libres n'excède pas 3% [45].

Tableau 3-1: Les conditions réactionnelles pour la production de biodiesel à partir de catalyseur homogène basique [46]

Les paramètres	Conditions
<ul style="list-style-type: none"> • Rapport molaire Alcool / huile • Température • Pression • Catalyseur • la concentration du catalyseur • La vitesse d'agitation • Temps de réaction 	<ul style="list-style-type: none"> • 3: 1 à 9: 1 (en général 6: 1) • 20-75 ° C (en général 60-65°C) • 0,14 à 0,41 MPa • NaOH et KOH • 0,25-2 % poids. • 300-600 t/min • 1-4 h (généralement 1 h) pour une conversion > 98%

3.2.2.2. Catalyseur acide

La catalyse acide présente l'avantage d'estérifier les acides gras libres contenus dans les graisses et les huiles, et donc elle est bien adaptée à la transestérification des matières grasses contenant de fortes proportions d'acides gras. En raison des vitesses de réaction lentes et des températures élevées nécessaires pour la transestérification, les catalyseurs acides ne sont utilisés que pour des réactions d'estérification. Ainsi, pour les huiles végétales ou graisses animales avec des teneurs en acides gras libres supérieurs à 3%, deux voies sont possibles : les acides gras libres peuvent soit être d'abord éliminés par un traitement alcalin ou être estérifiés en milieu acide

avant la transestérification catalysée par une base. Cette pré-estérification a l'avantage de conduire à des rendements en esters très élevés puisque les acides gras libres présents initialement dans la charge auront été convertis en esters d'alkyl d'acides gras (FAME).

Le catalyseur le moins cher et plus répandu pour les réactions d'estérification par catalyse acide est l'acide sulfurique concentré. Les principaux inconvénients de ce catalyseur sont la possibilité de formation de produits d'oxydation de couleur noire. Les catalyseurs acides sont rarement utilisés du fait de leur moindre réactivité et des risques élevés de corrosion des installations industrielles. Le tableau 3-2 illustre les conditions opératoires pour la production de biodiesel à partir de catalyseur acide.

Tableau 3-2: Les conditions réactionnelles pour la production de biodiesel à partir de catalyseur homogène acide [47]

Les paramètres	Conditions
<ul style="list-style-type: none"> • Rapport molaire Alcoool / huile • Température • Pression • Catalyseur • la concentration du catalyseur • Temps de réaction 	<ul style="list-style-type: none"> • 30: 1 à 50: 1 • 50-150 ° C • 0,4 MPa • H₂SO₄ • 1,3: 1 (rapport molaire H₂SO₄ / huile) • Conversion 97% après 4 h

3.2.3. Les procédés fonctionnant en discontinu

Le schéma de principe du procédé est illustré sur la figure 3-1. L'huile et le méthanol sont introduits dans un réacteur équipé d'un système d'agitation, dont le contenu est porté à une température de 45 à 85 °C, sous une pression absolue maximum de 2,5 bar, avant d'ajouter la solution catalytique.

Le temps de séjour est d'environ une heure pour atteindre l'équilibre thermodynamique de la réaction. Alors que la réaction de transestérification est opérée en discontinu, toutes les opérations aval de purification des esters sont effectuées en continu. Les esters méthyliques sont séparés de la glycérine dans un décanteur statique avant d'être introduits dans un deuxième réacteur agité où sont effectuées deux étapes de lavage à l'eau qui permettent d'éliminer les sels et la glycérine résiduelle. Pour améliorer la qualité des esters, un troisième réacteur agité peut être utilisé dans lequel est ajoutée de l'eau acidulée.

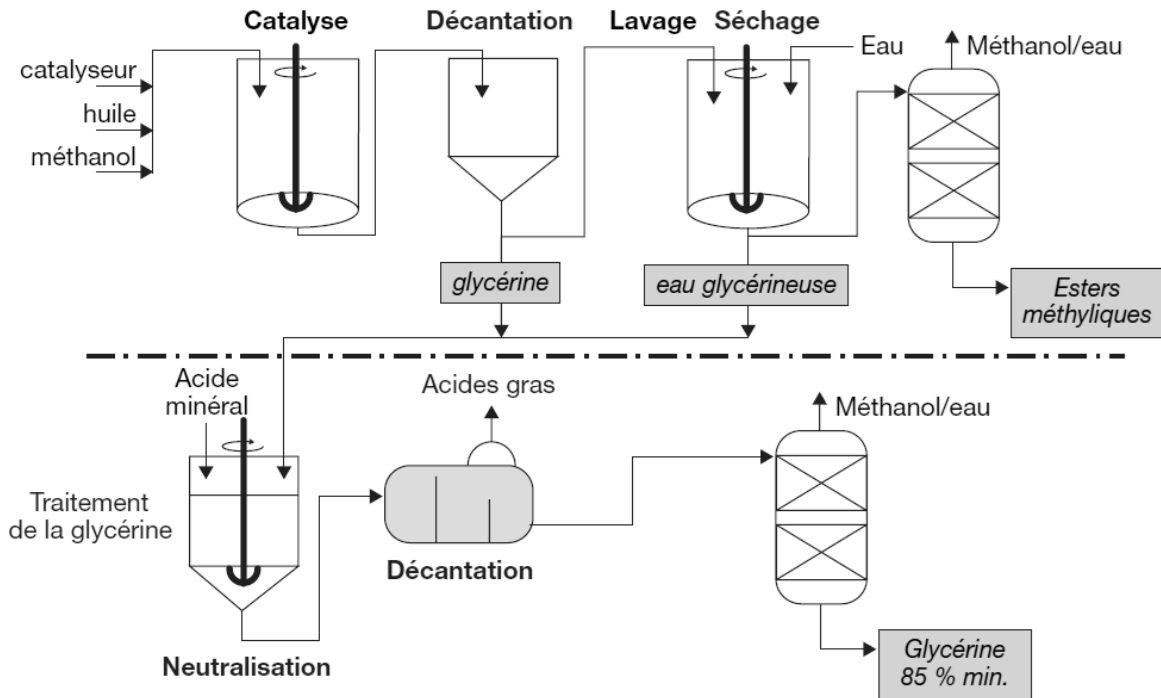


Figure 3-1: Schéma de principe du procédé discontinu « Esterfip-H » de l'IFP.[39]

Les traces de méthanol et d'eau encore contenues dans les esters sont éliminées par distillation. Le catalyseur basique et les savons se retrouvent essentiellement dans la fraction glycérine. Cette fraction et les eaux de lavage sont réunies puis neutralisées à l'acide chlorhydrique. Elles sont reconcentrées par distillation, après séparation par décantation des acides gras libres libérés au cours de la neutralisation. À noter que la neutralisation conduit par ailleurs à la formation de sels.

L'excès de méthanol récupéré est séché avant d'être recyclé. Les rendements varient donc avec l'indice d'acide de l'huile utilisée et avec la teneur en eau des matières premières, qui est un poison pour le catalyseur et favorise la réaction de saponification.

3.2.4. Les procédés fonctionnant en continu

Les procédés en continu sont actuellement les plus répandus. Leurs principaux avantages résident, d'une part, dans la réduction sensible de la taille des équipements et conséquemment des investissements et d'autre part, dans la diminution des coûts opératoires, dont ceux de main-d'œuvre. Les illustrations présentées ci-dessous ne sont que deux exemples de ce type de procédé. En effet, il en existe plusieurs autres qui reposent néanmoins sur les mêmes bases physico-chimiques.

Le schéma de principe sur la figure 3-2 illustre les grandes étapes d'un procédé continu. La réaction de transestérification est généralement effectuée dans deux réacteurs en série, de même capacité, avec des temps de séjour optimisés permettant d'obtenir un taux maximal de conversion et une qualité d'esters répondant le mieux possible aux spécifications imposées aux esters carburants. Cette qualité est encore améliorée par lavage à l'eau à contre-courant qui élimine les traces de catalyseur, de glycérine et de méthanol. Enfin, le séchage de l'ester est effectué sous pression réduite entre 40 et 60 mbar à 140 °C.

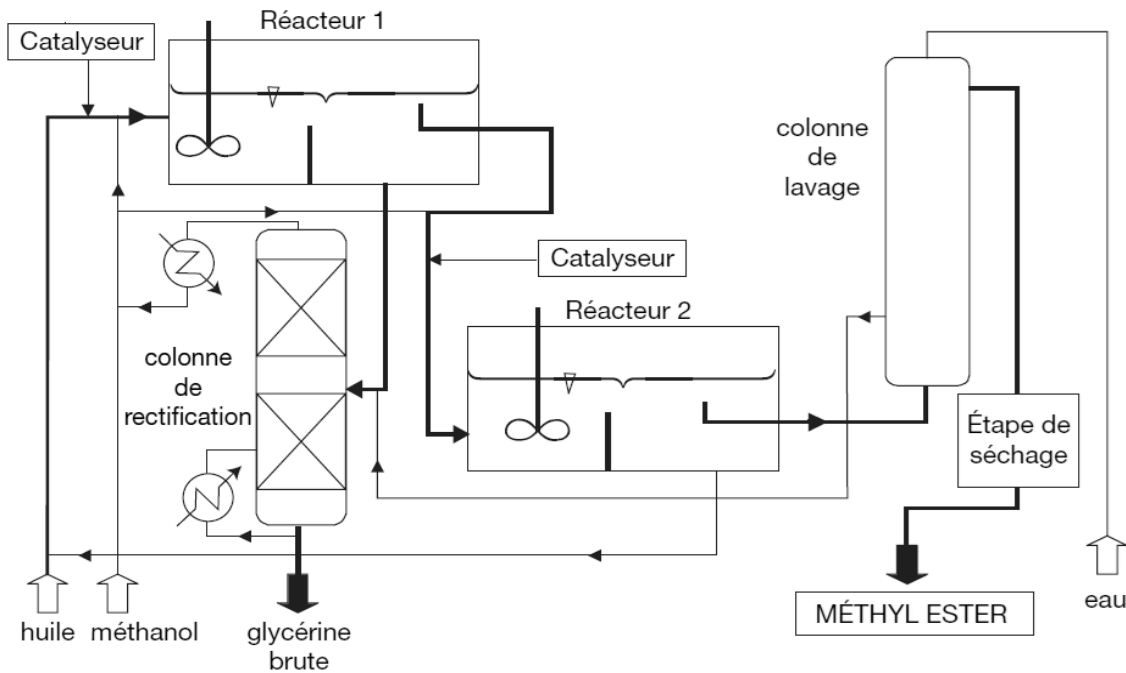


Figure 3-2: Schéma de principe du procédé continu de production d'EMHV (procédé développé par la Société Lurgi GmbH).[39]

3.3. Procédés 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.

3.3.1. Les spécifications des matières premières

Les spécifications des matières premières sont peu différentes de celles requises en catalyse homogène

A. Les huiles végétales [39]

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

B. Le méthanol [39]

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

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

3.3.2. Les catalyseurs

L'IFP a mis en place un catalyseur ayant une grande stabilité dans le temps et une bonne résistance à l'attrition. Sous forme d'extrudés, ce catalyseur est un aluminat de zinc de type spinelle de formule brute $ZnAl_2O_4$.

3.3.2.1. Les catalyseurs hétérogènes basiques

Ce sont des composés chimiques basiques insolubles dans l'alcool, comme les zéolithes basiques, les oxydes métaux alcalinoterreux et les hydrotalcites. Les oxydes des métaux alcalinoterreux sont les plus intéressants, par exemple le CaO a une basicité forte et il peut être fabriqué à partir de matières premières moins chères comme le calcaire ou l'hydroxyde de calcium [48]. Les huiles à hautes teneurs en acides gras libres tendent à former du savon avec les sites actifs du catalyseur et le neutralisent. Des études ont montré qu'il y a une partie soluble de CaO dans le biodiesel ce qui nécessite une nouvelle étape de purification. Le MgO peut être préparé à partir du magnésium, il est très efficace à une température de 180°C, mais aux plus faibles températures il perd son efficacité. D'autres types de catalyseurs basiques hétérogènes sont en cours de développement mais ils ont besoin d'avantage d'étude afin de comprendre l'effet des hautes teneurs en acides gras libres sur leur fonctionnement.

3.3.2.2. Les catalyseurs hétérogènes acides

Offrent l'avantage d'être inaffectés par l'acidité de l'huile utilisée, faciles à régénérer et ont moins de risques de corrosion que les acides minéraux.

Par contre la recherche sur l'utilisation directe de ce type de catalyseurs dans la production du biodiesel n'est pas assez étudiée parce que lors de son utilisation la transestérification des triglycérides est très lente et il y a possibilité d'avoir des réactions indésirables. D'autre part les catalyseurs hétérogènes acides requièrent des procédures de préparations compliquées et leur réaction requiert des hautes températures et des quantités d'alcool très élevées [48].

3.3.3. Le procédé en continu :

Le schéma de principe du procédé est illustré sur la figure 3-3. Les deux réacteurs de transestérification, placés en série afin que les rendements approchent les 100 % théoriques, sont des réacteurs à lit fixe de catalyseur qui fonctionnent en continu. L'énergie d'activation du catalyseur étant relativement élevée, les températures de réaction sont beaucoup plus importantes que celles imposées en catalyse homogène. Elles se situent entre 180 et 220 °C, avec des pressions comprises entre 40 et 60 bar. Le ratio méthanol/huile est compris entre 35 et 50 % poids. Le mélange est introduit dans le premier réacteur en respectant un temps de séjour de l'ordre d'une heure. L'effluent, dont la teneur en esters méthyliques avoisine les 95 %, est soumis à une évaporation partielle pour éliminer l'excès d'alcool. Cette façon de procéder a pour effet de favoriser la séparation de la glycérine formée et de déplacer favorablement l'équilibre réactionnel afin d'approcher 100 % de rendement de transestérification dans le deuxième réacteur.

La détente en pression de l'effluent en sortie du premier réacteur, ainsi que son contenu calorifique, sont valorisés dans le processus d'évaporation de l'excès d'alcool entre les deux étapes de transestérification.

À l'issue de la deuxième réaction de transestérification, la totalité de l'excès de méthanol est éliminée par distillation et recyclée. La teneur en esters est supérieure à 98 % en poids.

Une ultime étape de purification des esters méthyliques peut consister en l'élimination de la glycérine soluble par passage sur une colonne remplie d'un adsorbant sélectif. La glycérine est séparée par décantation ; sa pureté est supérieure à 98 %, l'impureté principale étant l'eau, initialement présente dans les matières premières utilisées.

La glycérine ainsi obtenue présente une qualité supérieure à celle obtenue par les procédés fonctionnant en catalyse homogène, avec notamment l'absence totale de sels solubles.

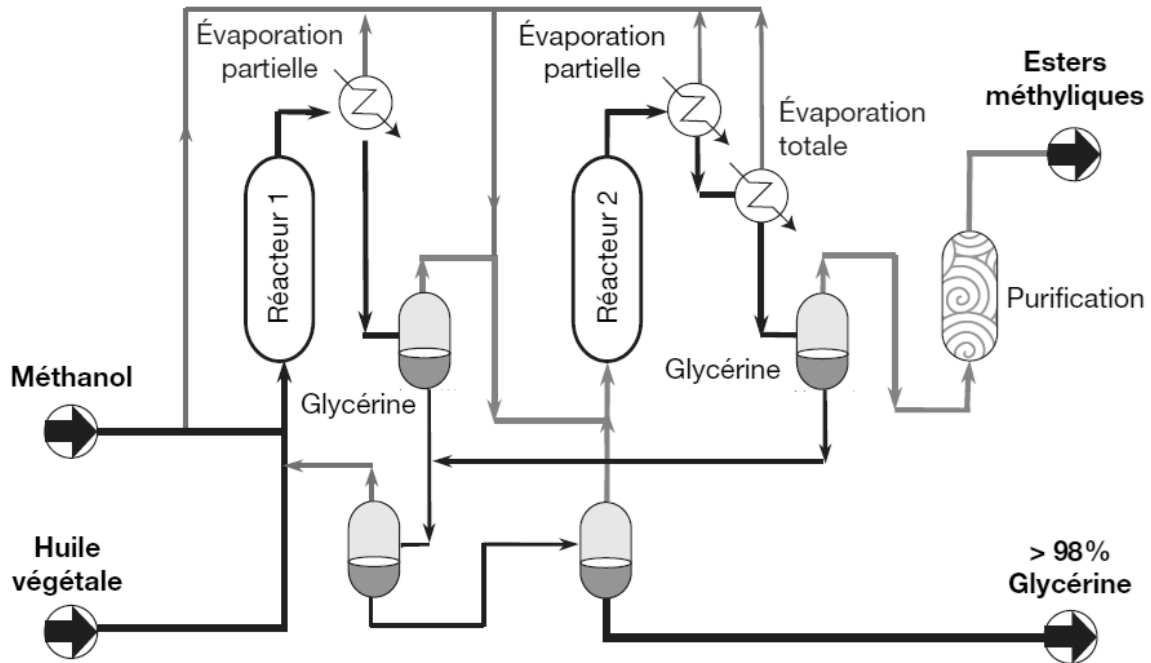


Figure 3-3: Schéma de principe d'un procédé continu de production d'EMHV par catalyse hétérogène (procédé IFP).[39]

3.4.Procédés de catalyseur enzymatique

La synthèse par catalyse enzymatique est un domaine encore florissant et prometteur. La transestérification est possible à la température ambiante et à pH neutre, sous la pression normale dans des réacteurs simples. Les principaux avantages de cette méthode de synthèse sont une séparation simple des produits, une faible quantité d'eau de traitement, une récupération facile du glycérol et également l'absence de réactions parasites comme la saponification ou la formation d'acides gras [49]. Lors de la catalyse par introduction de lipases, elles sont utilisées sous forme immobilisée (par exemple par adsorption sur résine ou membrane) afin de conserver leur activité catalytique et de contaminer le produit final, dans lequel on pourrait voir se développer une activité enzymatique après la synthèse. L'un des inconvénients de cette méthode de synthèse réside dans le fait que les enzymes sont peu actives en présence d'une trop grande quantité de méthanol. Ainsi les larges excès ne sont pas possibles

si l'on ne veut pas empoisonner l'enzyme utilisée. L'autre problème est la vitesse extrêmement lente de la réaction enzymatique, pouvant s'étendre sur plusieurs jours.

3.5. Autre procédés

3.5.1. Transestérification en phase supercritique

Récemment, quelques études ont été faites sur la réaction de transestérification sans catalyseur avec du méthanol en phase supercritique [50].

Comparé au processus catalytique sous pression, le processus non catalytique avec du méthanol supercritique paraît plus simple pour purifier les produits avec des temps de réaction courts (2 à 4 min). C'est un processus plus respectueux de l'environnement sur ces critères. Cependant, la réaction nécessite une température de 525-675 K et une pression de 45-65 MPa, températures et pressions supérieures au point supercritique de l'alcool considéré [51].

A priori, l'eau qui nuit à la transestérification catalytique, influencerait positivement la formation des esters en milieu supercritique [52]. En effet, en présence d'eau, trois réactions pourront avoir lieu : la transestérification des triglycérides, l'hydrolyse de ces derniers et l'estérification des acides gras libres. D'autre part, l'eau ajoutée permet une séparation plus facile du glycérol du mélange réactionnel, étant donné qu'il est plus soluble dans l'eau que dans le méthanol. En plus, le milieu supercritique est très tolérant aux acides libres, car ils sont estérifiés. On obtient une conversion de 95.8 % avec les déchets de l'huile de palme ayant une teneur en acides de 20 %. Par contre, avec cette même huile, il n'y a pas de réaction possible en catalyses acides ou basiques conventionnelles.

3.5.2. Transestérification à catalyse basique chauffée par les micro-ondes

Ce type de réaction consiste à utiliser le chauffage par micro-ondes au lieu du chauffage classique. Les micro-ondes font un transfert d'énergie sous forme électromagnétique oscillant qui fait osciller les molécules polaires et les ions qui entrent en collision et produisent la chaleur. L'effet de ce phénomène se traduit par un chauffage rapide, homogène et plus efficace des réactifs et donc une économie d'énergie [49]. Azcan et Danisman ont étudié la transestérification à catalyse basique sous un champ de micro-ondes de l'huile de colza, ils ont eu des rendements variant entre 88 et 94% et la pureté du biodiesel variait entre 87 et 99%. La température optimale de réaction était 50°C et le temps de réaction était 5 minutes [53].

3.6. Le procédé de transestérification en utilisant le méthanol ou l'éthanol

3.6.1. Les esters méthyliques d'huile végétale (EMHV)

Beaucoup de procédés actuels de synthèse d'esters alkyliques utilisent le méthanol comme alcool dans les réactions d'estérification d'acides gras ou de transestérification de triglycérides. Les taux de conversion ainsi que les rendements sont très satisfaisants avec cet alcool, ce qui s'explique par son pouvoir solvant, son faible encombrement stérique et son caractère acide plus élevé par rapport aux autres alcools linéaires ou ramifiés. Cependant, le méthanol est aujourd'hui essentiellement produit à partir de ressources fossiles. En effet, industriellement, le méthanol est obtenu à partir d'un gaz de synthèse contenant du monoxyde de carbone (CO), du dihydrogène (H₂) et de faibles quantités de dioxyde de carbone (CO₂). Ce méthanol, issu

principalement de ressources fossiles, est donc largement utilisé pour la production d'esters méthyliques d'huile végétale.

3.6.2. Les esters éthyliques d'huile végétale (EEHV)

La réaction de transestérification peut également être conduite avec de l'éthanol, et plus particulièrement du bioéthanol. La production d'EEHV augmente sans cesse du fait de ses multiples applications dans le domaine alimentaire et cosmétique. En effet, ces molécules sont à 100% d'origine biomasse grâce à l'utilisation d'huiles végétales et de bioéthanol.

Mais, en raison de leur différence de groupement alkyl, certaines propriétés physicochimiques peuvent être légèrement différentes. Les EEHV offrent des avantages comparativement aux EMHV pour l'application biocarburants :

- une meilleure efficacité de combustion et un indice de cétane plus élevé [54,55] un point de trouble et un point d'écoulement inférieurs à ceux des EMHV, ce qui améliore notamment le démarrage à froid [55].
- des quantités émises d'oxydes d'azote (NOx) et de monoxyde de carbone (CO) plus faibles et une densité des fumées émises moins importante pour l'ester éthylique d'huile de graines de colza, d'où un impact moindre sur l'environnement [56].

3.7. Comparaison entre les procédés de transestérification

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. Notons que la transestérification par les catalyseurs basiques fonctionne de manière optimale avec des huiles végétales à faible teneur en acides gras libres, par contre la transestérification par les catalyseurs acide est bien adaptée à la transestérification des huiles végétales contenant de fortes proportions d'acides gras libre. 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.

C'est pourquoi beaucoup de recherches, 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.

Le tableau 3 -3 montre une comparaison entre les catalyses homogène, hétérogène, l'utilisation d'alcool supercritique et la catalyse enzymatique basiques en termes d'avantages et d'inconvénients [48,57].

Le tableau 3-4 montre une comparaison entre les catalyses homogène acide basique, et la catalyse enzymatique en termes de condition opératoire.

Tableau 3-3: Comparaison des différentes voies de synthèse par transestérification.

Catalyseur	Exemple de catalyseur	Avantages	inconvénients
Homogène			
Basique	NaOH, KOH	Coût faible, vitesses de réaction élevées, conditions opératoires avantageuses, forte activité.	Incompatible avec une teneur élevée des AGL - formation de savons, incompatibles avec la teneur en eau - formation de AGL, effluents de séparation pollués.
Acide	H ₂ SO ₄	Pas de formation de savon, l'estérification des AGL et la transestérification des glycérides simultanément.	Corrosion, effluents de séparation pollués, activité catalytique faible, température de réaction élevée, durée de la réaction longue.
Hétérogène			
Basique	CaO, CaTiO ₃ , KOH- Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ - KI, zéolite...	Recyclable, non corrosif, séparation facile, meilleure sélectivité, cycle de vie du catalyseur long.	Incompatible avec AGL - formation de savons, incompatibles avec eau formation d'AGL, fort ratio molaire alcool/huile nécessaire, haute température et haute pression, limitation diffusionnelles, coûts plus élevés.
Acide	ZnO 7 I ₂ , ZrO ₂ -SO ₄ - ₂ , TiO ₂ 7SO ₄ - ₂ , Catalyseurs solides à base de carbone ou de carbohydrates...	Pas de formation de savon, l'estérification des AGL et la transestérification des glycérides simultanément, recyclables.	Faible concentration en site acide, faible activité catalytique, limitations diffusionnelles dues à la faible microporosité, coût élevé.

Supercritique			
		Temps de réaction très faible, pas de limitation aux transferts due à l'unicité de phase, pas de catalyseur à recycler.	Conditions opératoires drastiques (haute température, haute pression, ratios molaires élevés), coûts opératoires importants.
Enzymatique			
	Candida antartica, Pseudomonas fluorescens	Absence de réactions parasites, facilité de séparation, non polluant.	Risque de dénaturation de l'enzyme, très lent.

Tableau 3-4: Comparaison entre les procédés de transestérification par catalyseur homogène basique, acide et la catalyse enzymatique.

	Procédés de catalyse homogène basique	Procédés de catalyse homogène acide	Procédé enzymatique
La température de la réaction	40-60 °C	haute température (60-150° C)	Basse température (30-40° C)
Les acides gras libres dans la matière première	produits saponifiés (formation de savon)	Aucune influence (production d'esters alkyliques)	Pas d'influence (esters alkyliques production)
La teneur en eau	Inhibition de la vitesse de réaction	Sous faible teneur en eau la réaction ne soit pas entravée	Sous faible teneur en eau, la lipase montre une activité maximale à l'interface huile-eau
Le rendement du produit	Normal	Élevé	Selon le type d'enzymes
Récupération de la glycérine	Difficile	Relativement facile	Facile
Une purification du biodiesel	lavage à l'eau répété	Facile à laver de l'eau pour le produit séparation	Aucune
Coût du catalyseur	N'est pas cher	N'est pas cher	prix élevé
Vitesse de réaction	Relativement rapide	+lent que le procédé à catalyse basique	Relativement plus faible

Une multitude de choix de procédé de fabrication du biodiesel par transestérification des huiles végétales, le choix de ces procédés dépend principalement de la qualité de la charge à traiter et de l'objectif de la production. Si la charge a une faible teneur en acide gras libres il est recommandé d'utiliser le procédé de catalyse homogène basique et dans le cas contraire il est recommandé d'utiliser le procédé de catalyse homogène acide.

Ainsi il existe des procédés en discontinu et des procédés en continu. Les conditions opératoires de température, pression, consommation d'énergie sont sensiblement les mêmes. Les capacités des unités à procédés continus sont des plus grandes. Les procédés continus permettent de réduire la taille des équipements et conséquemment des investissements et la diminution du coût de la main d'œuvre.

Chapitre 4 :
Partie expérimentale et discussion

4.1.Introduction :

Le biodiesel présente un attrait important face à la situation énergétique actuelle. La production du biodiesel est envisageable par différentes voies de synthèse, la pratique la plus courante actuellement est la voie de synthèse par transestérification d'huiles végétales avec catalyse alcaline homogène, par la soude NaOH ou la potasse KOH.

Le type d'huile utilisée joue un rôle très important dans la production du biodiesel. L'huile, pouvant être de nature végétale, animale ou encore provenant de déchets alimentaires comme les huiles de frites usagées, va déterminer en grande partie le prix du produit final, mais aussi ses propriétés physico-chimiques. Ces dernières dépendent entre autres des longueurs des chaînes carbonées présentes dans l'huile. La nature de l'huile, et plus particulièrement sa teneur en acides gras libres, « free fatty acids » notés FFA (de formule chimique générale RCOOH), va également influencer la voie de synthèse avec des nécessités plus ou moins importantes de pré traitement. Cette teneur est caractérisée par l'indice d'acide.

Dans cette partie, nous allons étudier la réaction de transestérification en vue de la synthèse de biodiesel à partir d'huile de frite usagée par le méthanol, avec catalyse homogène basique (KOH) d'une part, et d'autre part, nous allons analyser et discuter les caractéristiques physico-chimiques du biodiesel obtenu dans le projet de fin d'études [59]. Afin de voir l'influence des conditions opératoires et de la nature de la charge sur ses caractéristiques, Plusieurs paramètres expérimentaux influencent le rendement en esters et la qualité du produit obtenu : La température de la réaction, la concentration du catalyseur, le rapport molaire alcool/huile, la teneur en acide gras de l'huile de départ, la durée de la réaction, l'agitation...etc.

Dans le présent travail, on étudiera l'influence de deux paramètres opératoires, température (entre 35 et 59 °C), la concentration en catalyseur (entre 0.5 et 2 %) et la qualité de la charge sur le rendement en esters méthyliques et la qualité du produit.

Les paramètres maintenus constants durant les manipulations sont :

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

Pour cette étude, nous avons mis en œuvre un plan de surface (plan composite centré).

4.2. Les caractéristiques de la matière première :

4.2.1. Huile de friture usagée :

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

Tableau 4-1: Caractéristique de l'huile de friture usagée

Caractéristiques	Résultats
Indice d'acide (mg de KOH/ g de huile)	1.82
Acidité %	0.91
Indice d'iode (mg I_2 /100 g)	123
Indice de peroxyde (mécq d' O_2 /1000g)	35,00
Densité (kg/m ³)	0.93
Viscosité (Cp)	94

L'huile de friture usagée a une teneur en acides gras libres moyenne, 1,82 mg de KOH/ g de huile (0.91%). En se basant sur les résultats de la littérature, la transestérification à catalyse basique (catalyse homogène) est la plus rapide et la plus simple à établir. D'autre part, les études ont restreint la faisabilité de la transestérification à catalyse basique sur les huiles ayant une acidité < 2% [23, 59] et d'autres ont réussi à la réaliser sur des huiles ayant des teneurs en acides gras libres de 4,5% [60].

La réaction de saponification est une réaction concurrente à celle de transestérification en présence d'un catalyseur basique. Une teneur en AG libres élevée favorise la formation de savons qui compliquera l'étape de séparation du biodiesel. Les hautes teneurs en acides organiques favorisent la corrosion des pièces des moteurs.

Le degré d'insaturation de l'HFU est élevé avec un indice d'iode 123.73 mg I_2 /100 g. et l'huile est visqueuse avec une viscosité de 94 Cp.

4.2.2. Méthanol :

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

4.2.3. Hydroxyde de potassium (KOH)

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

4.3. Résultats et discussions des caractéristiques physiques et chimiques :**4.3.1. Le volume du produit obtenu***Tableau 4-2: Volume du produit obtenu à partir de 500mL de l'huile*

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

Une difficulté de lavage et formation de savon ont été remarquée lors de la synthèse du biodiesel ce qui peut être expliqué par la réaction de saponification qui se produit en présence de catalyseur homogène basique qui induit une difficulté de séparation entre le biodiesel et la glycérine.

On a remarqué que la qualité et la quantité de glycérol produite lors de la réaction de la transestérification sont médiocres.

Pour les essais effectués en présence de faibles quantités de catalyseur, la décantation est obtenue au bout d'un temps beaucoup plus long.

4.3.2. Densité et Viscosité

Tableau 4-3: densité et viscosité des produits obtenus

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

a) Densité

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

Les différentes densités sont en général dans les normes [0,860-0,900] selon la norme européenne EN 14214. À l'exception des deux essais 1 et 5 pour lesquels les densités se rapprochent de celle de l'huile de départ et ça peut être expliqué par la réaction de la petite teneur en FFA avec le méthanol en absence d'une grande quantité de catalyseur pour produire des esters mais aussi de l'eau ce que fait que la densité augmente, la réaction est la suivante :



b) Viscosité

La viscosité des biodiesels est néanmoins nettement inférieure à celle de l'huile de départ ce qui permet de dire que la transestérification par catalyse homogène basique a bien fonctionné sur les huiles de friture usagées, et le méthanol qui permet une dissolution efficace des catalyseurs homogènes couramment utilisés et réagit rapidement avec les triglycérides [32].

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

4.3.3. Point d'éclair*Tableau 4-4: Point d'éclair des produits obtenus*

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

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

4.3.4. Point de trouble et Point d'écoulement

Tableau 4-5: points de trouble et d'écoulement.

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

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

La réaction de transestérification par catalyse homogène basique a augmenté le point de trouble et le point d'écoulement de l'huile de friture usagée par rapport aux biodiesels obtenus.

Le FFA n'a pas vraiment influencé le point de trouble et le point d'écoulement sauf pour l'essai N°5 qui donne un point de trouble élevé (+13°C) dû à la faible concentration du catalyseur (0,293 % massique). De même, l'essai N°7 donne un point de trouble de +7°C pour une faible température de la réaction qui de 30,86 °C.

Le point de trouble des biodiesel dépend de la composition en ester et il varie de -3 °C à +11 °C. Le point d'écoulement trouvé est dans les normes, selon ASTM D6751 et EN 14214(0°C au maximum), ce qui permet de dire que le choix de la catalyse homogène basique est convenable pour le point d'écoulement et que les biodiesels obtenus peuvent être pompés sans risque de congélation même à très basse température.

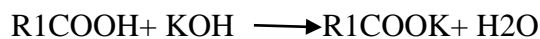
4.3.5. Pouvoir calorifique et indice de cétane :

Tableau 4-6: pouvoir calorifique, indice de cétane et indice d'ester des biodiesels.

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

L'indice de cétane des biodiesels obtenus est supérieur à celui du gasoil, les principaux avantages de la transestérification face à la microémulsion et craquage thermique par pyrolyse sont un indice de cétane élevé et une meilleure efficacité de combustion [61].

On remarque d'après ce tableau que l'indice de cétane varie entre 45 et 52. Différentes spécifications existent selon les régions : 47, 49, et 51, respectivement aux USA (ASTM D 6751), en Allemagne (DIN V 51606) et en Europe (EN 14214) [62]. Cependant l'essai N°12 où la concentration en catalyseur était élevée (2%), présente un indice plus faible. Cet excès du catalyseur et la présence d'une faible teneur en FFA a favorisé la réaction de saponification selon la réaction suivante :



Le pouvoir calorifique obtenu est semblable à celui trouvé dans la littérature [63,64], il est dans la fourchette de 38-40 Mj/kg.

4.3.6. Indice d'acide :*Tableau 4-7: les résultats obtenus pour l'indice d'acide.*

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

L'indice d'acide a diminué après la réaction de transestérification des HFU et ceci peut être expliqué par la réaction de la catalyse homogène basique avec les acides gras libres (FFA) ou la réaction du méthanol avec les FFA, ce qui réduit la teneur en FFA.

Les hautes teneurs en acides organiques favorisent la corrosion des installations ce que rend le coût de procédés de transestérification par la catalyse homogène basique très élevé.

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

4.3.7. Indice de peroxyde, indice de saponification et indice d'iode :

Tableau 4-8: les résultats obtenus pour l'indice de peroxyde, indice de saponification et indice d'iode.

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

L'indice de peroxydes révèle l'état d'oxydation des acides gras insaturés d'une substance. Les peroxydes s'obtiennent par fixation d'oxygène sur les doubles liaisons des acides gras insaturés. Le degré d'oxydation de L'HFU est supérieur aux degrés d'oxydation de biodiesel.

Notons que la valeur de saponification a été déterminée aux seuls fins de calcul de l'indice de cétane selon Krisnangkura [65]. La valeur de l'indice de saponification n'est pas une propriété spécifiée pour le biodiesel restreinte selon l'UE.

Les résultats enregistrés pour l'indice d'iode sont dans les normes, inférieures à 120 selon la norme EN 14214 à l'exception de l'essai N° 5 avec une quantité de catalyseur de 0.293% et cela peut être expliqué par la faible quantité du catalyseur (réaction n'est pas complète) et l'essai N°12 pour une quantité de 2 % qui a favorisé la réaction de saponification et la formation de ces savons impacte négativement la qualité de biodiesel. L'indice d'iode permet de mesurer le

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

4.3.8. Indice d'hydroxyle et rendements en esters :

Tableau 4-9: les résultats obtenus pour l'indice d'hydroxyle et les rendements.

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

Le rendement du biodiesel dépend de la matière première. Le rendement en ester méthylique d'acide gras (FAME), la consommation du méthanol et de production de glycérol / eau peuvent être calculés à l'aide de corrélations pour une matière première donnée [66]. Les paramètres de base sont l'indice d'acide (AV), l'indice de saponification (SV), l'indice d'ester (EV) et l'indice d'hydroxyle (HV), l'indice d'ester (EV) représente le nombre de groupes hydroxyle qui sont estérifiés et l'indice d'hydroxyle (HV) indique le nombre de groupes hydroxyle libres. Par conséquent, leur somme représente le total nombre de groupes hydroxyle.

Toute matière première utilisée pour la production de biodiesel peut être évaluée à partir des paramètres suivant : l'AV, SV, EV et HV. Il a été démontré que le rendement en ester méthylique (FAME) peut être calculé comme suit [66] :

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

Où :

W : La masse en (Kg)

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

a) Effet du catalyseur :

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

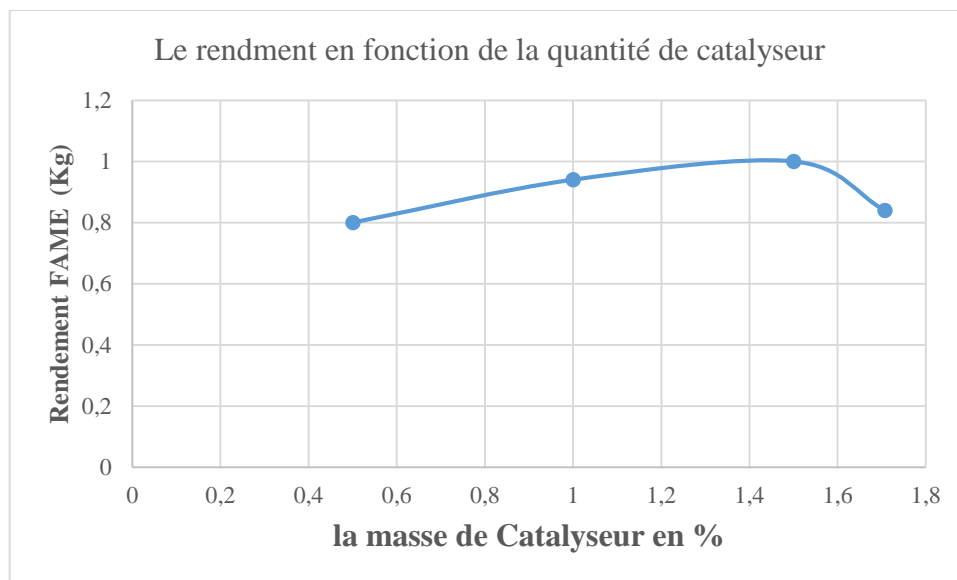


Figure 4-1: Effet de la quantité de catalyseur sur le rendement de la réaction.

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

La concentration du catalyseur est un paramètre essentiel pour le procédé de transestérification par la catalyse homogène basique : D'après les résultats expérimentaux, le rendement en biodiesel maximal a été obtenu avec une quantité de 1,5.% du KOH. Il se peut que l'addition d'une quantité excessive de catalyseur et présence de FFA favorise la formation de savons (par réactions de saponification) Ce phénomène entraîne une baisse des rendements de biodiesel et consommation du catalyseur homogène basique.

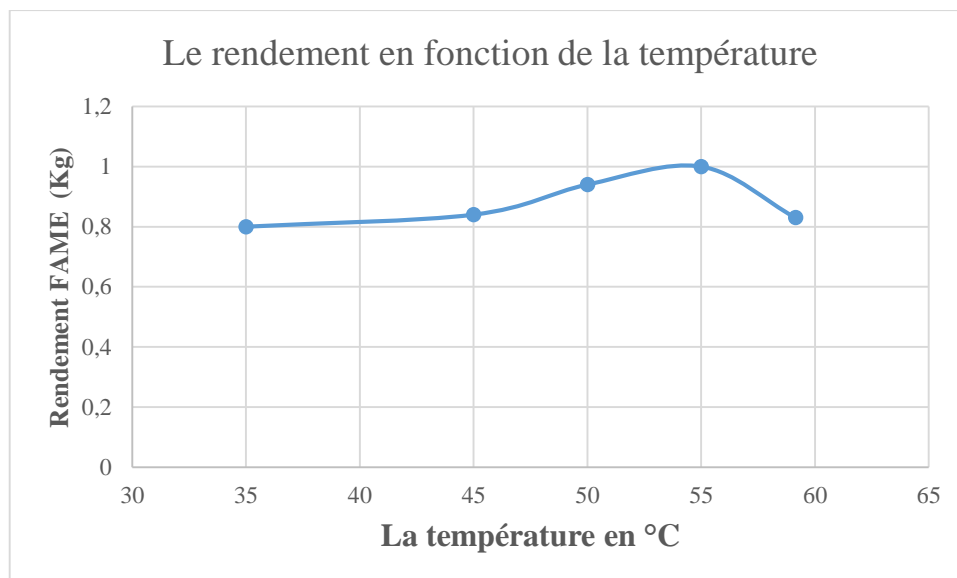
b) Effet de la température :

Figure 4-2: Effet de la température sur le rendement de la réaction

Nous remarquons que le rendement de la réaction est faible à basse température, il croît avec son augmentation jusqu'à atteindre la température optimale qui est de 55°C. Après ce point, il y avait une légère diminution des rendements de biodiesel. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que la température de réaction proche du point d'ébullition de l'alcool tend à accélérer la saponification de glycérides par le catalyseur homogène basique avant la fin de l'alcoololyse, ce qui est indésirable [65].

La catalyse homogène basique et le méthanol jouent un rôle important sur le rendement de biodiesel.

4.4.L'influence de la teneur en FFA sur les différents procédés de transestérification

En se basant sur les résultats de la littérature, on va étudier l'influence de la teneur en FFA sur les procédés de transestérification par la catalyse homogène basique (NaOH), acide (H₂SO₄), catalyse hétérogène (CaO) et la catalyse enzymatique (*Pseudomonas cepacia*), le tableau suivant montre les différentes charges utilisées et leur teneur en FFA.

Tableau 4-10: *l'influence de la teneur en FFA et le type de catalyseur sur le rendement de biodiesel*

Matière première	Teneur en FFA %	Type catalyseur	Rendement	Références
HFU	0.42	NaOH	98	[67]
Huile acide	50.3	H ₂ SO ₄	95	[68]
HFU	2.56	CaO	99	[69]
Madhuca longifolia	20	Pseudomonas cepacia	96	[70]

Le rendement le plus faible 95 % a été obtenu pour une teneur en FFA de 50.3 % avec la transestérification par catalyse homogène acide qui est bien adaptée pour les huiles à forte teneur en FFA, le meilleur rendement a été obtenu pour une teneur en FFA de 2.56% avec la transestérification par catalyse hétérogène qui offre l'avantage d'une séparation facile de la glycérine du biodiesel, et la possibilité de régénération du catalyseur offre un avantage économique important. Un autre cas intéressant est celui de la transestérification par catalyse enzymatique avec un teneur de 20 %, le rendement est de 96 % ce que permet de dire que la transestérification par catalyse enzymatique est très adapté avec les huiles à haute teneur en FFA. La teneur en acide gras libre (FFA) a un effet très important sur le rendement du biodiesel et quel que soit le type de procédés de transestérification, mais, il reste le procédé de transestérification par la catalyse homogène acide est le plus adapté pour les huiles à haute teneur en acide gras libre.

Conclusion générale

Conclusion générale

La production de biodiesel par transestérification d'huile végétale peut être effectuée selon différents procédés. Il est possible d'utiliser différents types de catalyseurs : basique acide ou enzymatique. De plus la réaction peut être effectuée par catalyse homogène, ou par catalyse hétérogène. Enfin, il a été montré que l'utilisation d'alcools en phase supercritique permettait de s'affranchir de catalyseur. Quel que soit le type de catalyse sélectionnée le principe global du procédé reste le même.

Une viscosité élevée, une haute teneur en acide gras libre et en eau semblent être des propriétés à l'origine de nombreux problèmes lors de la transestérification des huiles végétales.

La transestérification de triglycérides par le méthanol ou l'éthanol, est la méthode la plus répandue actuellement pour l'obtention de biodiesel à l'échelle industrielle.

La sélection d'un procédé de transestérification dépend de la teneur en acides gras libres et en eau dans la charge d'alimentation, de coût de production et de l'utilisation finale du produit.

Parmi tous les procédés de transestérification actuelle, le procédé à base de catalyseur homogène basique est le plus utilisé dans l'industrie due à sa rapidité, simplicité et son moindre coût. La forte consommation d'énergie et la séparation coûteuse du catalyseur homogène à partir du mélange réactionnel ont entraîné le développement de catalyseurs hétérogènes. Le véritable avantage de la catalyse hétérogène réside dans la réduction des coûts de séparation du catalyseur et tout en préservant l'environnement.

L'utilisation de la lipase est une méthode viable pour la production du biodiesel. Les principaux avantages de la transestérification enzymatique sont une séparation simple des produits, une faible quantité d'eau de traitement, une récupération facile du glycérol et également l'absence de réactions parasites. Le principal obstacle pour l'application de lipases dans la production industrielle de biodiesel est leur prix élevé.

La présence d'une teneur faible en AGL (acides gras libres) et un excès de catalyseur homogène basique favorise la réaction de saponification et la formation de ces savons impacte négativement sur les caractéristiques de biodiesel, notamment sur l'indice de cétane. Et pose des difficultés de séparations des phases après la transestérification.

La transestérification par catalyse homogène basique est très adaptée avec les huiles raffinée qui ont une très faible teneur en acide gras libre. Par contre, la transestérification par la catalyse homogène acide est la plus adaptée pour les huiles à très forte teneur en acide gras libre.

Plusieurs paramètres influencent le rendement en ester de la réaction de transestérification, les teneurs en acide gras libre (FFA) et en eau ont un effet négatif sur le rendement en biodiesel.

Sur le plan recherche scientifique, il reste encore beaucoup à découvrir sur la synthèse non catalytique du biodiesel. Le mécanisme et la cinétique détaillée n'ont pas encore été élucidés.



Références bibliographiques

- [1] ROGER FRANCOIS, Les industries des corps gras. Technologie et documentation, 11, rue Lavoisier, 1974.
- [2] Sciences et techniques des aliments [en ligne]. [consulté le 20 mai 2016]. Disponible sur < <http://www.azaquar.com/> >
- [3] triacylglycerol structure function [en ligne]. [consulté le 24 mai 2016]. Disponible sur < www.study.com>
- [4] OCL Oilseeds and fats, Crops and Lipids [en ligne]. [consulté le 21 mai 2016]. Disponible sur < <http://www.ocl-journal.org/> >
- [5] CUVELIER C., CABARAUX J.-F., DUFRASNE I., HORNICK J.-L., ISTASSE L, Acides gras : nomenclature et sources alimentaires, Nutrition, Département des Productions Animales, Faculté de Médecine Vétérinaire, Université de Liège, Belgique, 2004
- [6] CHRISTINE CHENE « les matières grasses ». [en ligne]. [consulté le 24 mai 2016]. Disponible sur <www.adrianor.com >
- [7] ELISABETH VERLING et MARLIENE FRENOT « Biochimie des aliments diététique » 2eme édition 2001.
- [8] J. LAMBERT, Institut français des huiles végétales pures, [en ligne]. [consulté le 11 mars 2016]. Disponible sur < <http://institut.hvp.free.fr> >
- [9] Jan C. J. Bart, Natale Palmeri et Stefano Cavallaro Biodiesel science and technology From soil to oil, 2010.
- [10] ALLOUNE Riadh. Le biodiesel : une source d'énergie propre et prometteuse. [En ligne]. [consulté le 05 juin 2016]. Disponible sur : <www.cder.dz/vlib/bulletin/pdf/bulletin_022_08.pdf. (CDER)>.
- [11] Krautgartner R., Henard M-C., Lieberz S., Boshnakova M., Flach B., Wilson J., Wideback A., Bettini O., Guerrero M., Bendz K., and the group of FAS oilseeds specialists in the EU, Oilseeds and Products Annual - Modest Rebound in EU-27 Oilseeds Production, USDA Foreign agricultural service, 2011
- [12] Kraemer V., Araujo W., Hamacher S., Scavarda L. F., Economic assessment of biodiesel production from waste frying oils, Bioresource Technology 2010; 101:4415–4422
- [13] Jain S., Sharma M.P., Prospects of biodiesel from Jatropha in India: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2010; 14:763–771
- [14] Valente O. S., Duarte Pasa V. M., Pereira Belchior C. R., Sodr  J. R., Physical chemical properties of waste cooking oil biodiesel and castor oil biodiesel blends. Fuel 2011; 90:1700–1702

- [15] Ayhan Demirbas. «Biofuels, Securing the Planet's Future Energy Needs». Springer. 2009.
- [16] Roger Lamartine, Jean-Pierre Scharff, *Estérification*. Techniques de l'ingénieur, traité génie des procédés, dossier J 5 800. 1998.
- [17] Romain RICHARD, *Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs : transposition du batch au continu, thèse de doctorat Toulouse. 2011.*
- [18] Nouredini H. and Zhu D., 1997. *Kinetics of transesterification of soybean oil*. Journal of the American Oil Chemists' Society; 74(11), 1457-1463.
- [19] Darnoko D. and Cheryan M., 2000. *Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor*. Journal of the American Oil Chemists' Society; 77(12), 1263-1267.
- [20] Dorado M.P., Ballesteros E., Mittelbach M. and López F.J., 2004. *Kinetic Parameters Affecting the Alkali-Catalyzed Transesterification Process of Used Olive Oil*. Energy & Fuels; 18(5), 1457-1462.
- [21] Marjanovic A.V., Stamenkovic O.S., Todorovic Z.B., Lazic M.L. and Veljkovic V.B., 2010. *Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis*. Fuel; 89(3), 665-671
- [22] Van Gerpen J., Shanks B., Pruszko R., Clements D., Knothe G., Biodiesel Production Technology, July 2004 NREL/SR-510-36244
- [23] Sharma Y.C., Singh B., Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India, Fuel 2008; 87: 1740-1742.
- [24] Sary AWAD Contribution à l'étude de la valorisation énergétique des résidus graisseux et de leur combustion dans les moteurs à combustion interne, THÈSE DE DOCTORAT, Nantes 2011.
- [25] MURUGESAN A et al, *Production analysis of biodiesel from non-edible oil*. A review. February 2008.
- [26] G. Vicente, M. Martínez and J. Aracil Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalyst systems, *Bioresource Technol.* 2004 92: 297-305.
- [27] S. Peter and E. Weidner Methanolysis of triacylglycerols by organic basic catalysts, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2007 109: 11-16.
- [28] M. Mittelbach and C. Remschmidt *Biodiesel, the Comprehensive Handbook, ed.: M. Mittelbach, Graz. 2006 ISBN: 3-200-00249-2.*
- [29] Y.M. Choo and S.H. Ong Transesterification of fats and oils, *British Patent GB* 1986

- [30] Nouredini, H., D. Harkey, and V. Medikonduru: "A Continuous Process for the Conversion of Vegetable Oils into Methyl Esters of Fatty Acids," *JAOCS*, 75, 1998, pp. 1775–1783.
- [31] Freedman, B., R. O. Butterfield, and E. H. Pryde. "Transesterification kinetics of soybean oil." *JAOCS*. 63: 1986 : 1375–1380.
- [32] Tomasevic AV, Siler-Marinkovic SS. Methanolysis of used frying oil. *Fuel Process Technol* 81(1) 2003: 1–6
- [33] Meher, L. C., D. V. Sagar, and S. N. Naik: "Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification— A Review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, 2006b, pp. 248–268.
- [34] Demirbas, A. and S. Karshoglu: "Biodiesel Production Facilities from Vegetable Oils and Animal Fats," *Energy Sources*, part A 29, 2007, pp. 133–141.
- [35] Canakci, M., and J. Van Gerpen. "Biodiesel production via acid catalysis." *Trans ASAE*. 1999: 42:1203–1210
- [36] Aliou Ousmane Haidara : Valorisation d'une huile végétale tropicale : l'huile de pourchère ; Mémoire de maîtrise des sciences appliquées, Sherbrooke (Quebec), Canada 1996
- [37] D.Y.C. Leung, X. Wu, and M.K.H. Leung. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87(4) :1083–1095, 2010.
- [38] D.T. Johnson and K.A. Taconi. The glycerin glut : Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. *Environmental Progress*, 2007 26(4) :338–348.
- [39] Daniel Ballerini avec la collaboration de Nathalie Alazard-Toux. Les biocarburants, Etat des lieux, perspectives et enjeux du développement, IFP Ed. Technip, Paris, 2006. 348 p. Le raffinage du pétrole. ISBN 2-7108-0869 2.
- [40] Diaz-Felix W., Riley M. R., Zimmt W., Kazz M., Pretreatment of yellow grease for efficient production of fatty acid methyl esters, *biomass and bioenergy* 2009; 33: 558–563
- [41] Agarwal A. K., Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines, *Progress in Energy and Combustion Science* 2007; 33: 233–271
- [42] Lotero E, Goodwin JG, Bruce DA, Suwannakarn K, Liu Y, Lopez DE. The catalysis of biodiesel synthesis. *Catalysis* 2006;19:41–83.

- [43] B. Freedman, W.F. Kwolek and E.H. Pryde (1986) Quantitation in the analysis of transesterified soybean oil by capillary gas chromatography. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 63(10): 1370–5
- [44] WIM SOETAERT & ERICK J. VANDAMME, Wiley, BIOFUELS ,2009
- [45] MURUGESAN.A et.al, *Production analysis of biodiesel from non-edible oil*. A review. February 2008
- [46] Barat Jan CJ, Palameri N, Cavallaro S. Biodiesel science and technology from soil to oil. Woodhead Publishing Limited and CRC press LLC; 2010.
- [47] Ahmad Abbaszaadeh, Barat Ghobadian, Mohammad Reza Omidkhah, Gholamhassan Najafi Current biodiesel production technologies: A comparative review 63 (2012) 138–148
- [48] Lam M. K., Lee K. T., Mohamed A., Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review, *Biotechnology Advances* 2010; 28: 500–518
- [49] Kenthorai Raman Jegannathan, S. Abang, D. Poncelet, E.S. Chan, and P. Ravindra. Production of biodiesel using immobilized lipase-a critical review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2008.28(4) :253–264,
- [50] Demirbas A., *Progress in Energy and Combustion Science*,31:, 2005, pp. 466-487.
- [51] Demirbas A., *Energy Conversion and Management*, 48:, 2007, pp. 937-941.
- [52] Kusdiana D. et Saka S., *Bioresource Technology*, 91:, 2004, p. 289–295.
- [53] Azcan N., Danisman A., Microwave assisted transesterification of rapeseed oil, *Fuel* 2008; 87: 1781–1788
- [54] ITERG, *Production d'Esters Ethyliques d'Huiles Végétales - Biocarburants*. [en ligne] [consulté le 3 juin] disponible sur <<http://www.iterg.com/>>
- [55] Encinar J.M., González J.F. and Rodríguez-Reinares A., *Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization*. *Fuel Processing Technology*; 2007 88(5), 513-522.
- [56] Makareviciene V. and Janulis P., *Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester*. *Renewable Energy*; 2003 28(15), 2395-2403.
- [57] D.Y.C. Leung, X. Wu, and M.K.H. Leung. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87(4) :1083–1095, 2010.

- [58] KELLOU Hamza, MANSOUR Rabia Sous la direction de Toudert AHMED ZAÏD, Afia MEFTI, : Synthèse et caractéristiques du biodiesel issu d'une huile de friture usagée. 124p projet de fin d'études , Alger, Ecole Nationale Polytechnique : 2016
- [59] Yuan X., Liu J., Zeng G., Shi J., Tong J., Huang G., Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high FFA to biodiesel using response surface methodology, *Renewable Energy* 2008; 33:1678–1684
- [60] Lertsathapornsuk V., Pairintra R., Aryasuk K., Krisnangkur K., Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator, *Fuel processing technology* 2008; 89: 1330–1336
- [61] Florent ALLAIN, Thèse de doctorat : Étude expérimentale et théorique de la transestérification des huiles végétales par catalyse hétérogène : approche multi-étagée du procédé de synthèse du biodiesel l'Université de Lorraine 2014
- [62] Bhale PV, Deshpande NV, Thombre SB. Improving the low temperature properties of biodiesel fuel. *Renewable Energy* 2009 ; 34:794–800.
- [63] Enweremadu CC, Mbarawa MM. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil. *Renew Sustain Energ Rev* 2009; 13: 2205e24.
- [64] Al-Widyan MI, Al-Shyoukh AO. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. *Bioresour Technol* 2002 ; 85 : 253e6.
- [65] Krisnangkura K. A simple method for estimation of cetane index of vegetable oil methyl esters. *JAOCS* 1986 ; 3:552–3.
- [66] Jan C.J. Bart, Natale Palmeri and Stefano Cavallaro. Biodiesel science and technology- From soil to oil. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC. British Library Cataloguing in Publication Data. UK. 2010. 840 p. ISBN 978-1-84569-776-1 (e-book).
- [67] Felizardo P, Neiva Correia MJ, Raposo I, Mendes JF, Berkemeier R, Bordado JM. Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Manage* 2006;26:487–94.
- [68] Kouzu M, Kasuno T, Tajika M, Sugimoto Y, Yamanaka S, Hidaka J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel* 2008;87:2798–806.
- [69] Haas MJ, Michalski PJ, Runyon S, Nunez A, Scott KM. Production of FAME from acid oil, a byproduct of vegetable oil refining. *J Am Oil Chem Soc* 2003;80:97–102.
- [70] Kumari V, Shah S, Gupta MN. Preparation of biodiesel by lipase catalyzed transesterification of high free fatty acid containing oil from *Madhuca indica*. *Energy Fuels* 2007;21:368–72.