



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE 20 AOUT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE PETROCHIMIE



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Industries pétrochimiques

Spécialité : Raffinage et pétrochimie

Comparaison des caractéristiques de biocarburant synthétisé à partir des noyaux de dattes et des huiles de friture usagées par deux voies.

Présenté Par :

BOUKOUIRA Samah

Présentée et soutenue publiquement le : 12/07/2023

Encadrée par :

Promotrice : Dr. BOULAHNECHE Samia MCB Université 20 Aout 1955 Skikda

Année universitaire : 2022-2023

Remerciment

Je tiens tout d'abord à remercier « Dieu » le tout puissant, qui m'avoir donné la force, la patience, le courage, le persévérance, la sagesse nécessaires, la volonté pour réussir mes études et entamer de terminer ce modeste travail dans les meilleures conditions.

Je tiens à exprimer ma gratitude la plus profonde à Madame Chahrazed BENAMARA chef département études thermodynamique, direction gisement au niveau du la Division laboratoire à Boumerdès qui a accepté de diriger ce projet et m'a aidé et facilité le chemin du travail aussi difficile soit-il, je tiens à la remercier encore pour tous les privilèges qu'elle m'a accordés et qu'elle n'a pas hésité un instant à m'accorder sans restriction sans oublier ses remarques, ses conseils et ses encouragements dans les moments les plus difficiles.

Je suis profondément reconnaissante à mon Co-promoteur El Hadi BOUCHIBANE pour votre soutien et votre contribution à la réussite de ce travail, votre patience, votre bienveillance, votre soutien constant, vos conseils et vos encouragement tout au long de ce processus.

On adresse mon vifs et sincères remerciements à l'ensemble du personnel de la Division Laboratoire, Ceux qui m'ont beaucoup aidé par leurs conseils, leurs encouragements, leur travail et leur soutien constant pour moi à tous les moments, j'ai nommé Slimane FAHEM, Mourad ALLILICHE, Smail BOUCENNA, Mohamed Abdelhamid MENACER, Mohamed Ameziane DJENANE, Kamel NIMOUR, Samir DJEDI.

Je tiens à remercier mon promotrice : Madame Samia BOULEHNACHE pour m'avoir bien suivis durant mon travail, ses conseilsses, ses encouragements et son soutient constant de tout les instants.

Je tiens également à remercier Madame Chahrazed SAADI pour sa gentillesse, sa compréhension et son aide dans tous les moments, surtout au moment des obstacles que j'ai rencontrés au cours de mes recherches.

Mes vifs remerciements vont également Membres du Jury, président et examinateur, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma modeste étude et pour avoir accepté d'examiner, d'évaluer et d'enrichir par leurs propositions, cette recherche et je leurs exprime mes profondes considérations.

Enfin je tiens à remercier toutes les personnes de près ou de loin qui m'ont aidée lors de la rédaction de ce travail.

Merci à tous.

Dédicace

À mon père B.ABD EL HALIM,

L'épaule solide , l'œil attentif compréhensif qui m'a toujours encouragé pour aller de l'avant, sans ses supports et son soutien je ne pourrais jamais arriver jusqu'au bout.

À Ma mère C.FATIHA,

La lumière de mes yeux, source de vie d'amour et d'affection qui a sacrifié sa vie pour ma réussite et m'ont éclairé le Chemin.

La présence de ces deux personnes m'a encouragé , m'a donné confiance en mes capacités, m'ont donné la motivation nécessaire pour surmonter les difficultés et persévérer dans mes efforts, je n'aurais pas pu surmonter les défis et les obstacles rencontrés tout au long de mon parcours académique sans toi. Ce travail est juste pour voir la joie et la fierté sur leurs visages. Vous êtes sacrifié tant de choses pour me permettre de poursuivre mes études. Votre amour inconditionnel, vos encouragements constants et vos conseils avisés ont été les piliers de ma réussite. Je suis fière de pouvoir vous présenter aujourd'hui les fruits de votre investissement. Que dieu toi prête bonheur et longue vie.

À ma chère sœur AYA,

La moitié de mon cœur, Merci pour m'avoir toujours supporté dans mes décisions. Merci pour tout votre amour et votre confiance, pour m'avoir aidé à ranger mon éternel désordre et pour votre énorme support pendant la rédaction de mon mémoire. Il n'y a personne au monde qui me connaisse plus que vous ne me connaissez. Toi, nos souvenirs et nos discorde me manquer. Je te souhaite une belle vie remplie de bonheur avec celui que tu as choisi pour compléter ta vie. Je t'aime ma sœur.

**À mes chers frères MOHAMED et
NOUFEL,**

Vous êtes un morceau de ma coeur et âme, votre présence dans ma vie est une grande bénédiction, la source de joie et de bonheur. Vous êtes mon soutien dans la vie car vous êtes pour moi le soutien et la force dans ce monde. Dans mes moments les plus difficiles c'est vous qui dessinez le bonheur. Je veux dire au monde que j'ai les meilleurs petits frère du monde. Je vous souhaite de réussir dans vos études et dans votre vie. Je vous aime.

À ma grande famille,

Je souhaite rendre hommage à mes grands-parents, qui ont été des modèles de persévérance et de détermination. Votre expérience et vos conseils avisés m'ont inspiré tout au long de mon parcours académique. Je suis honorée de pouvoir vous dédier ce travail qui, je l'espère vous rendra fiers.

A tous les membres de ma famille élargie, mes oncles, tantes, cousins et cousines, vous avez toujours été présents pour moi. Vos encouragements et vos félicitations m'ont donné la force de continuer à avancer, même lorsque les défis semblaient insurmontables. Je suis reconnaissant de faire partie d'une famille si exceptionnelle. Vous êtes ma plus grande fierté et ma plus grande source de motivation.

À mes chère amis,

Rayane et Khouloud; vous qui êtes toujours là, du début jusqu'à la fin, Dans les moments sombres, vous avez toujours été présents pour moi. Vos encouragements et vos félicitations m'ont donné la force de continuer à avancer. Les jours passent, les années s'envolent, Mais notre amitié reste solide, sans école. Vous m'a donné confiance en mes capacités, m'êtes donné la motivation

nécessaire, je vous souhaite une belle vie remplie de bonheur et de santé. Je vous aime.

A mes amies **Zeinete, Ikram, Asma, Rayane, Lina** vous êtes pour moi des amies sur qui je peux compter. Merci pour votre présence vos encouragements et vos conseils, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

B.Samah

Table de matière

Liste d'abréviation

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralité sur l'olive et noyaux d'olive.....	3
Introduction	3
I.1. L'olivier	3
I.1.1. Morphologie.....	3
I.1.2. Botanique et classification	3
I.1.3. Les variétés principales d'olivier	4
I.1.4. Localisation géographique d'olivier	4
I.2. L'olive.....	6
I.2.1. Description d'olive.....	6
I.2.2. Composition chimique d'olive.....	7
I.2.3. Production d'olive.....	7
I.3. Les noyaux d'olives	8
I.3.1. Description.....	8
I.3.2. Potentiel et répartition.....	9
I.3.3. Composition et caractérisation des noyaux d'olives.....	10
I.3.4. Valorisation des noyaux d'olives	11
Conclusion.....	11
Chapitre II: Généralité sur les huiles.....	12
Introduction	12
II.1. Les huiles végétales	12
II.1.1. Définition des huiles végétales	12
II.1.2. Composition des huiles végétales.....	12
II.1.2.1. Fraction saponifiable.....	13
II.1.2.2. Fraction insaponifiable.....	14
II.1.3. Caractéristiques des huiles végétales.....	15
II.1.3.1. Indice d'acide.....	15

II.1.3.2. Indice d'iode.....	15
II.1.3.3. Indice de saponification.....	15
II.1.3.4. Indice de réfraction.....	16
II.1.4. Extraction des huiles végétales.....	16
II.1.5. Valorisation et utilisation des huiles végétales.....	17
II.1.5.1. Biocarburants.....	17
II.1.5.2. Industrie de la savonnerie.....	17
II.1.5.3. Lubrifiants.....	17
II.2. Huiles de fritures usagées	17
II.2.1. Huiles alimentaires.	17
II.2.2. Huiles alimentaires usagées.....	17
II.2.3. Friture	18
II.2.4. Valorisation des huiles végétales usagées	18
Conclusion.....	18
Chapitre III: Caractérisation de coupe de gasoil.....	19
Introduction	19
III.1. Définition de diesel	19
III.2. Compositions chimiques du gasoil.....	19
III.3. Familles de gasoil.....	19
III.4. Caractéristiques physico-chimiques du diesel.....	20
III.4.1. Masse volumique.....	21
III.4.2. Viscosité	21
III.4.3. Température limite de filtrabilité	21
III.4.4. Volatilité.....	21
III.4.5. Point de trouble (cloud point).....	22
III.4.6. Point d'écoulement (pour point)	22
III.4.7. Indice de cétane	22
III.4.8. Teneur en cendres.....	23
III.4.9. Densité (poids spécifique)	23
III.4.10. Pouvoir calorifique	23
III.4.11. Teneur en soufre.....	23
III.4.12. Couleur et odeur	23

III.5. Spécifications du gasoil.....	24
III.5.1. Spécifications algériennes	24
III.5.2. Spécification européennes	24
III.6. Méthodes d'obtention du gasoil	24
III.6.1. Distillation atmosphériques.....	24
III.6.2. Distillation sous vide	25
III.6.3. Craquage catalytique en lit fluidisé ffc (catalytic cracking) de distillat sous vide.....	25
III.6.4. Viscoréduction (visbreaking)	26
III.6.5. Hydrocraquage (hydrocracking) du résidu atmosphérique désasphalté et du distillat sous vide	27
III.6.6. Cokéfaction (coking).....	27
III.7. Les additifs pour gasoil	28
III.7.1. Additifs améliorant l'indice de cétane des gazoles.	28
III.7.2. Additifs détergents pour gasoil	28
III.7.3. Additifs améliorant la combustion et réduisant les émissions de fumées et de suies..	28
III.7.4. Additifs améliorant le comportement du gasoil à froid.....	29
III.8. La production et la consommation algérienne du carburant diesel	30
Conclusion.....	30
Chapitre IV: Les biocarburants.....	19
Introduction	31
IV.1. Définition des biocarburants	31
IV.2. Filières et classification des biocarburants.....	31
IV.2.1. Biocarburants de première génération	31
IV.2.1.1. Filière huile.....	31
IV.2.1.2. Filière alcool.....	32
IV.2.1.3. Filière gaz.....	33
IV.2.1.4. Filière charbon de bois (biocarburant solide).....	34
IV.2.2. Biocarburants de deuxième génération	34
IV.2.2.1. Filière biochimique (Voie biochimique).....	35
IV.2.2.2. Filière Thermochimique (Voie thermochimique).....	35
IV.2.3. Biocarburants de troisième génération.....	36

IV.3. Production de biocarburant	37
IV.4. Différents types de biocarburants.....	45
IV.4.1. Bioéthanol	45
IV.4.2. Biogaz	46
IV.4.3. Bio-huile.....	46
IV.4.4. Biodiesel.....	46
IV.4.4.1. Définition de biodiesel.....	47
IV.4.4.2. Situation des biodiesels.....	47
IV.4.4.3. Matières premières pour la production de biodiesel.....	49
IV.4.4.4. Caractérisation physique et chimique de biodiesel.....	49
IV.4.4.5. Différence entre le biodiesel et le diesel.....	49
IV.4.4.6. Avantages et les inconvénients des biodiesel.....	50
Conclusion.....	51
Chapitre V: Présentation de stage.....	52
Introduction	52
V.1. Description de la division laboratoire	52
V.1.1. Direction gisement	53
V.1.1.1. Département Etudes Thermodynamiques.....	54
Chapitre VI: Production de biocarburant par pyrolyse.....	55
Introduction.....	55
VI.1. Préparation de la matière première.....	55
VI.1.1. Choix du substrat.....	55
VI.1.2. Lieux de prélèvement.....	56
VI.1.3. Prétraitement des noyaux d'olive.....	56
VI.1.4. Caractérisations de la poudre des noyaux d'olive (PNO).....	57
VI.1.4.1. Détermination de la teneur en eau (NF V 03-921).....	57
VI.1.4.2. La microscopie électronique à balayage Quanta 650 (MEB).....	58
VI.1.4.3. Analyse du carbone organique total (COT).....	59
VI.2. Production du biocarburant par voie thermochimique (la pyrolyse).....	60

VI.2.1. Pilote d'essai de pyrolyse.....	60
VI.2.2. Propriétés physico-chimique des produits de pyrolyse.....	64
VI.2.2.1. Analyse de gaz.....	64
VI.2.2.2. Analyses de la bio-huile.....	66
VI.2.2.3. Analyses du distillat de la bio-huile.....	82
Chapitre VII: Production de biocarburant par transestérification.....	84
Introduction.....	85
VII.1. Production du biocarburant par voie chimique : la transesterification.....	85
VII.1.1. Extraction de l'huile des noyaux d'olive.....	85
VII.1.2. Caractérisations de l'huile des noyaux de datte.....	87
VII.1.3. Protocole de synthèse du biodiesel.....	89
Partie A : Biodiesel synthétisé à partir de l'huile de friture usagée (HFU).....	89
Partie B : Biodiesel synthétisé à partir de l'huile des noyaux d'olive (HNO).....	94
VII.1.4. Caractérisations du biodiesel.....	96
Conclusion générale.....	98
Références bibliographiques.....	100
ANNEXES	
Annexe A : Les normes du diesel.....	110
Annexe B : Les normes du biodiesel.....	112
Annexe C : Les résultats de l'analyse MEB.....	115
Annexe D : Les chromatogrammes et les tableaux de résultats	118

Liste des abréviations et symboles :

AGI :	Acides gras insaturés
AGS :	Acides gras saturés
API :	American Petroleum Institute
ASTM D :	American Society for Testing and Materials D
BEP :	Barils équivalents pétrole
BLC :	Biomasse ligno-cellulosique
BS&W :	Basic Sediment and Water
CGO :	Coker Gas Oil
COT :	Carbone organique total
CRD :	Centre de recherche et développement
DG :	Diglycérade
D-LAB :	Division Laboratoire
EMAG :	Ester méthylique d'acides gras
EN :	European Norm
FAO :	Food and Agriculture Organization of the United Nations
FID :	Ionisation de flammes
G :	Glycérol
GC :	Chromatographie en phase gazeuse
GES :	Gaz à Effet de Serre
GPL-C :	Gaz de Pétrole Liquéfié pour la carburation

Liste des
abréviations et
symboles :

HAP :	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
H/C :	Rapport molaire hydrogène/carbone
HDS :	Hydrodésulfuration
HFU :	Huiles de friture usagée
HNO :	Huile des noyaux d'olive
HVC :	Huiles végétales carburants
HVP :	Huiles végétales pures
IA :	Indice d'Acide
II :	Indice d'iode
IR :	Infrarouge
IS :	Indice de saponification
ISO :	International Organization for Standardization
LCO :	Light Cycle Oil
MEB :	Microscopie électronique à balayage
MG :	Matière grasse
MPa :	Mégapascal
NO :	Noyaux d'olive
PCS :	Pouvoir Calorifique Supérieur
PNO :	Poudre des noyaux d'olive
Qx :	Quintaux
R&D :	Recherche et développement
SRGO :	Straight-Run Gas Oil

Liste des
abréviations et
symboles :

TAN :	Total Acid number
TCD :	Catharomètre
TEP :	Température limite de filtrabilité
TG :	Triglycérides
TLF :	Tonnes équivalent pétrole
UV-A :	Ultra-violet type A
UV-B :	Ultra-violet type B

Liste des figures:

Figure I.1 : Photo d'olivier	3
Figure I.2 : Répartition d'olivier dans le monde	5
Figure I.3 : Photo d'olive.	6
Figure I.4 : composition physique d'olive	6
Figure I.5 : Noyaux d'olive valorisés, nettoyés et séchés.	9
Figure I.6 : Répartition du potentiel théorique de noyaux d'olive dans l'UE + Turquie + Albanie (2019).....	9
Figure I.7 : Potentiel théorique annuel des noyaux d'olive (en tonnes) par pays.	10
Figure II.1 : Constituants des huiles végétales.	13
Figure III.1 : Schéma du procédé de distillation atmosphérique.....	24
Figure III.2 : Schéma du procédé de Distillation sous vide	26
Figure III.3 : Schéma du procédé de reformage catalytique.....	26
Figure III.4 : Schéma du procédé de Viscoréduction	26
Figure III.5 : Schéma du procédés d'hydrocraquage.....	27
Figure III.6 : Schéma d'un procédé de cokéfaction.....	27
Figure VI.1 : Broyage des noyaux d'olive.....	56
Figure VI.2 : Stockage de noyau d'olive.....	57
Figure VI.3 : Séchage de poudre des noyaux d'olive.....	58
Figure VI.4 : Appareil MEB Quanta 650.....	59
Figure II.5 : Installation de pyrolyse.....	61
Figure VI.6 : Ballon bi-colles avec une chauffe ballon.....	62
Figure VI.7 : Les produits pyroligneux.....	63
Figure VI.8 : Le gaz obtenu.....	64
Figure VI.9 : Nexis GC-2030 chromatographe.....	65

Figure VI.10 : Les fractions de biogaz obtenu par la chromatographie CPG.....	65
Figure II.11 : Centrifugeuse NCP TECH.....	67
Figure VI.12 : La valeur de BSW de la bio-huile.....	67
Figure VI.13 : Densimètre DMA4500M.....	69
Figure VI.14 : Détermination de la densité de la bio-huile.....	69
Figure VI.15 : Viscosimètre HVM472.....	70
Figure VI.16 : Spectromètre Spectrum two.....	71
Figure VI.17 : Spectre IR de la bio-huile.....	71
Figure VI.18 : Bombe calorimétrique Parr 6200.....	75
Figure VI.19 : La valeur de PCS de la bio-huile.....	76
Figure VI.20 : Appareil de mesure du point d'écoulement.....	76
Figure VI.21 : Résultats du point d'écoulement de la bio-huile.....	77
Figure VI.22 : L'appareil de réfractomètre.....	78
Figure VI.23 : La valeur de l'indice de réfraction de la bio-huile.....	79
Figure VI.24 : La distillation ASTM.	80
Figure VI.25 : Courbe distillation ASTM de la bio-huile.	82
Figure VI.26 : Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC).....	84
Figure VI.27 : Chromatogrammes du distillat de la bio-huile.....	84
Figure VII.1 : Présentation d'appareil d'extraction par Soxhlet.....	86
Figure VII.2 : Appareil de Rota-vapeur.	86
Figure VII.3 : L'huile de la poudre des noyaux d'olive.	87
Figure VII.4 : Appareil de l'acidité TAN.....	89
Figure VII.5 : Montage expérimental de la transésterification.....	90
Figure VII.6 : Séparation et lavage du biodiesel.	91
Figure VII.7 : Produit final : le biodiesel.	92

Figure VII.8 : Biodiesel non séparé.....	92
Figure VII.9 : Synthèse de l'ester méthylique à partir de l'huile des noyaux d'olive.....	95
Figure VII.10 : Produits finals de la transestérification.....	97
Figure VII.11 : Résultats du point d'écoulement du biodiesel de HFU.....	97

Liste des tableaux :

Tableau I.1: Composition chimique de l'olive en %	7
Tableau I.2 : Limites des principaux paramètres pour les noyaux d'olives selon BIOmasud® certification system.....	14
Tableau II.1 : Les acides gras majoritairement présents dans les huiles végétales.	12
Tableau III.1 : Résume les caractéristiques des différents types de diesel.....	20
Tableau IV.1 : Comparaison entre le diesel et biodiesel.	50
Tableau VI.1 : La teneur en composé organique de la poudre des noyaux de datte.	59
Tableau VI.2 : Rendement de la bio-huile.....	64
Tableau VI.3 : Distillation ASTM de la bio-huile.....	81
Tableau VI.4 : Propriétés physico-chimiques de la bio-huile.	82
Tableau VII.1 : Rendement de l'extraction de l'huile des noyaux de datte.....	87
Tableau VII.2 : Caractéristiques physiques de l'huile des noyaux de datte.....	88
Tableau VII.3 : Rendement de l'extraction du biodiesel.....	92
Tableau VII.4 : La composition en acides gras du biodiesel synthétisé a partir des huiles de friture usagés.....	94
Tableau VII.5 : Propriétés physico-chimiques du biodiesel de HFU.....	96

Introduction générale

Introduction générale

Dans nos jours, les besoins énergétiques actuels sont augmentés, cette augmentation provoque la pollution de l'environnement, le réchauffement climatique et la diminution des réserves des hydrocarbures fossiles. Donc la protection de l'environnement et la maîtrise de l'énergie sont très importantes pour l'avenir de l'homme et de la planète.

Pour discuter ce problème, il faut rechercher des énergies renouvelables pour remplacer les combustibles fossiles. Parmi ces énergies on peut distinguer les biocarburants qui ont été considérés comme alternatives potentielles aux combustibles fossiles pour l'avenir.

Les biocarburants sont définis comme des carburants liquides, solides ou gazeux (bioéthanol, biodiesel, biogaz,...). Ils sont dérivés des sources biologiques et végétales renouvelables " déchets, les huiles,....."

En Algérie, la production et la consommation de l'huile d'olive continue d'augmenter donc la production des déchets olives et les résidus solides liquides " grignons, noyaux, margines,.... ". De plus la consommation nationale des huiles alimentaires est encore en croissance donc l'huile usagée de friture est considérée aussi comme un déchet. Plusieurs démarches ont été entreprises afin de réduire l'effet de ces déchets sur l'environnement, en passant de la simple tentative de leurs traitements, on est récemment passé à leur valorisation à savoir l'extraction et la fabrication de produits à valeur ajoutée.

On s'intéresse dans cette étude aux biocarburants à partir de biomasse non alimentaire noyaux d'olive de la variété sigoise au niveau dans la région Sig, qui se situe dans la partie Nord de la wilaya de Mascara, par deux voies, voie chimique par transestérification et voie thermochimique par pyrolyse.

Mon travail s'articule en deux parties : une partie théorique qui comporte 04 chapitres, et une partie pratique de 03 chapitres. Le manuscrit de partie théorique est organisé en :

- Le premier chapitre présente une généralité sur l'olive et les noyaux d'olive.
- Le second chapitre donne un aperçu sur les huiles.
- Le troisième chapitre comporte la caractérisation du coupe de gasoil.
- Le quatrième chapitre sera consacré à les biocarburants.

Le manuscrit de partie pratique est organisé en :

- Le premier chapitre donne un aperçu sur les laboratoires de CRD

- Le second chapitre comporte la pyrolyse.
- Le troisième chapitre sera consacré à la transestérification.

Le manuscrit de cette mémoire se termine par une conclusion générale dans laquelle les principaux résultats obtenus sont mis en évidence.

Chapitre I : Généralité sur l'olive et noyaux d'olive

Introduction

L'olivier est l'un des rares arbres qui occupent une place importante dans l'arboriculture fruitière méditerranéenne. Actuellement, il est considéré comme un élément majeur de l'économie agricole dans certains pays de cette région et surtout dans notre pays.

I.1. L'olivier

I.1.1. Morphologie

L'olivier domestique est un arbre de taille moyenne qui dans les cas extrêmes, peut atteindre une hauteur de 10 m. A l'état naturel, il présente une frondaison arrondie.

L'olivier est un arbre polymorphe, qui présente une phase juvénile au cours de laquelle les feuilles sont différentes de celles de l'âge adulte [1].



Figure I.1 : Photo d'olivier [2].

I.1.2. Botanique et classification

L'olivier est classé dans la famille *des oléacées* où l'on rencontre aussi *le frêne et le lilas*. Le genre est appelé **Olea** et comporte **30 espèces** différentes réparties sur la surface du globe. L'espèce qui est cultivée dans le bassin méditerranéen est : **Olea europeal " olivier sauvage"** et **Olea europea sativa "l'olivier cultivé"** [1].

I.1.3. Les variétés principales d'olivier

Les principales variétés rencontrées dans notre pays sont essentiellement [3]:

- **Variété sévillane ou Gordal** : Originaire d'Espagne, cette variété à très gros fruit est localisée dans la plaine sublittorale oranaise, elle est utilisée uniquement pour la production d'olives de table en vert.
- **Variété rougette de Mitidja** : Installée dans la plaine du même nom et sur le piedmont de l'Atlas, à faible altitude, c'est une variété à l'huile (**15% d'huile**).
- **Variété Azeradj et Bouchouk** : Elle accompagne généralement les peuplements de Chemlal dont Azeradj améliore la pollinisation, ces variétés produisent environ **15% à 20% d'huile**.
- **Variété Limli** : Elle est concentrée sur les versants montagneux de la basse vallée de Soummam jusqu'à la mer, c'est une bonne variété d'huile (**18.5% d'huile**).
- **Variété rougette et blanquette de Guelma** : Ces deux variétés à l'huile se trouvent en mélange dans les régions de l'Est (**15% d'huile**).
- **Variété Sigoise** : Elle est dominante depuis Oued Rhiou jusqu'à Tlemcen. Cette variété est utilisée principalement pour la production d'olives de table en vert ou en noir. Elle représente **20%** des oliviers cultivés en Algérie, le fruit est moyen d'un poids de **3g à 3.5g**. C'est une variété à deux fins car le rendement en huile se situe entre **14%** et **17%**. Cette variété est celle que j'ai utilisé lors de mon travail.

I.1.4. Localisation géographique d'olivier

a. Dans le monde

L'olivier est considéré comme une espèce caractéristique de la région méditerranéenne car l'implantation des oliveraies en Europe méditerranéenne est limitée au nord au 45^{ème} degré de latitude, limite imposée par les froids hivernaux et les fréquentes gelées printanières, c'est-à-dire qu'il ne dépasse pas le cap du Sud de la France, de la Yougoslavie, ainsi que certaines superficies des territoires de la Grèce, Portugal et autres pays de la rive Nord de la méditerranée.

Dans la rive sud de la méditerranée en Afrique du Nord, l'olivier n'est pratiquement plus cultivé au-delà du **30^{ème}** degré de latitude, limite imposée par les rigueurs du climat présaharien vers le Sud [4].

Globalement, l'aire de répartition de l'olivier forme une bande étroite et relativement régulière le long des rivages Nord et Est de la Méditerranée, qui s'y interrompt au niveau de l'Égypte; couvre la région septentrionale de la Tunisie et de L'Algérie, s'étale enfin, largement au Maroc et dans la péninsule Ibérique en débordant sur une partie de leur façade atlantique, atteignant l'Archipel des Iles Canaries.

C'est à partir de la découverte de l'Amérique en **1492** que sa culture sort du Bassin Méditerranéen. En **1560**, des oliviers sont cultivés au Mexique, au Pérou, au Chili, en Argentine et en Californie (deux siècles plus tard). On le retrouve aujourd'hui en Australie, au Japon, en Chine et en Afrique du Sud. Cette implantation dans le reste du monde autre que la Méditerranée représente aujourd'hui **2 %** de la production mondiale [4].

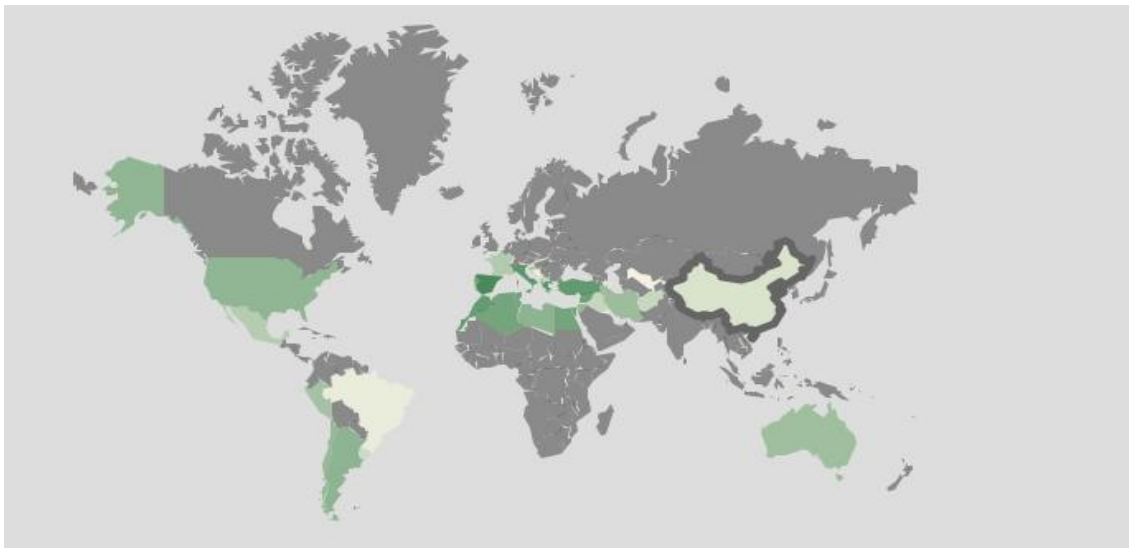


Figure I.2 : Répartition d'olivier dans le monde [5].

b. En Algérie

L'oliveraie algérienne se répartit sur trois zones oléicoles importantes :

- La zone de la région Ouest, représentant **31 400 hectares** répartis entre 5 wilayas : Tlemcen, Ain Timouchent, Mascara, Sidi Belabes et Relizan. Cette zone représente **16,40** du verger oléicole national.
- La zone de la région centrale du pays, de loin la plus importante, couvre une superficie de **110200 hectares** répartis entre les wilayas d'Ain Defla, Blida, Boumerdès, Tizi Ouzou, Bouira et Bejaia : cette zone représente **57,5** du verger oléicole national. La région du centre, Kabylie (Bouira, Bejaia et Tizi-Ouzou) détient à elle seule près de **44^e** la superficie

oléicole nationale, il s'agit surtout des vergers extensifs situés sur des sols à forte déclivité, ce qui constitue une contrainte à tout recours à l'intensification.

- La zone de la région Est est représentée par des oliveraies de **49900 hectares**, représentant **26,1** du patrimoine national, et répartis entre les wilayas de Jijel - Skikda – Mila et Guelma [6].

I.2. L'olive

I.2.1. Description d'olive

L'olive est un fruit de petite taille et de forme globuleuse, noire violacé à maturité, contenant une importante quantité d'huile, sa dimension est de **1 à 4 cm** de longueur et de **0.60 à 2cm** de diamètre selon la variété. Elle se compose de l'extérieur vers l'intérieur d'un épicarpe (peau), d'un mésocarpe (pulpe) dont les cellules se gorgent d'huile à partir du mois d'août, et d'un endocarpe (noyau) renfermant une graine et un amandon dans le noyau [7].



Figure I.3: Photo d'olive [8].

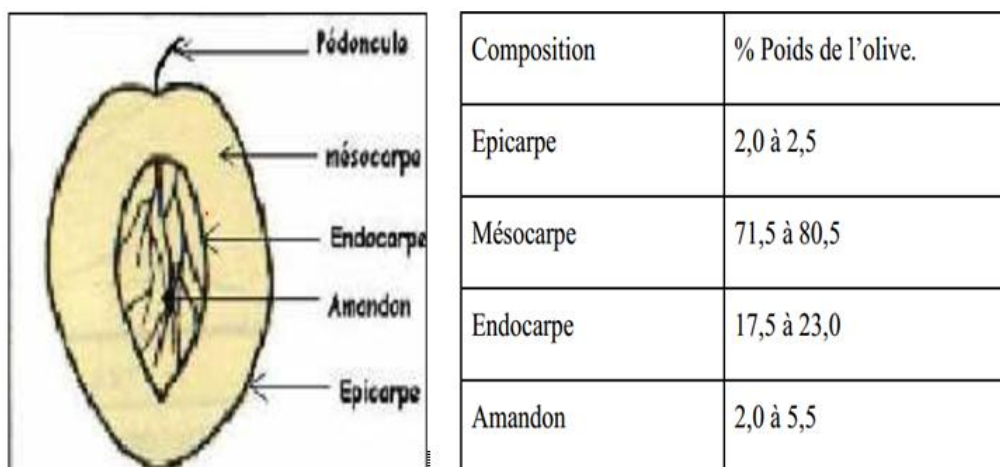


Figure I.4 : composition physique d'olive [7].

I.2.2. Composition chimique d'olive

L'olive renferme un glucoside amer, appelé l'oleuropeine dont la teneur en sucre comprise entre **2.6 à 6 %** comparativement faible par rapport a d'autres drupes, alors que son contenu en huile est élevé et peut varier de **12 à 30 %** en fonction de la récolte et de la variété [7].

Tableau I.1: Composition chimique de l'olive en % [7].

	Eau	Lipides	Protides	Glucides	Cendres
Pulpe "épicarpe+ mésocarpe "	42,2	56,4	6,8	9,9	2,7
Coque du noyau "endocarpe "	4,2	5,3	15,6	70,3	4,2
Amandan	6,2	12,3	13,8	65,6	65,6

I.2.3. Production d'olive

a. Dans le monde

L'Espagne a dominé le monde en matière de production d'olives en **2021**, produisant **8,256 millions de tonnes**, selon le dernier rapport de l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO).

L'Italie est arrivée en deuxième position, de loin, avec une production de **2,227 millions de tonnes**, puis la Turquie avec **1,73 million de tonnes**, puis le Maroc au quatrième rang mondial et premier dans le monde arabe avec une production de **1,59 million de tonnes**, et le Portugal avec **1,37 millions de tonnes**.

L'Égypte s'est classée sixième avec une production de **976 000 tonnes**, puis l'Algérie avec **704 000 tonnes**, la Tunisie avec **700 000** et la Syrie avec **566 000**, et l'Arabie saoudite s'est classée dixième dans le monde et sixième dans le monde arabe avec une production de **382 000 tonnes** [9].

b. En Algérie

Selon les dernières statistiques, la production nationale d'olives pour la saison **2019/2020** a atteint jusqu'à présent environ **10 millions et 380 mille quintaux**, contre un montant estimé à **8 millions et 687 mille quintaux** pour la saison **2018/2019**, selon le

directeur du contrôle et du développement de la production agricole au ministère de l'agriculture et du développement rural, M. Muhammad Kharoubi. Sur la quantité totale de la campagne, **3 200 000 quintaux d'huile de table** et **7 200 000 quintaux d'huile d'olive** ont été produits.

Selon M. Kharoubi, le pôle oléicole contribue pour **1%** à la valeur de la production agricole totale, qui s'élève à environ **3,200 milliards de DZD (environ 30 milliards de dollars)**, selon les statistiques de **2018**.

Les surfaces de plantation d'oliviers ont connu un développement remarquable, passant de **168 000 hectares en 2000** à environ **480 000 hectares** lors de la saison **2018/2019**, selon le même responsable.

Ces superficies comprennent **59 millions d'arbres**, avec un taux de rendement d'environ **23 litres par quintal**. En ce qui concerne la production d'huile d'olive, une quantité de **1 456 000 hectolitres** a été produite à ce jour, contre **1 35 000 hectolitres** la saison précédente.

Les états de Bejaia et Jijel arrivent en tête du classement des états producteurs d'huile d'olive, suivis des états de Tizi Ouzou, Tlemcen, Bouira, M'sila et Mila.

Quant aux états leaders dans la production d'olives de table, la même source rapporte que les états de Mascara et Relizane arrivent en tête du classement, suivis des états de Tlemcen, Mostaganem et Batna [10].

I.3. Les noyaux d'olives

I.3.1. Description

Les noyaux d'olive sont un résidu de biomasse solide provenant des olives utilisées dans la production d'huile d'olive. Ce résidu est composé de l'endocarpe "noyau" de l'olive. Le poids des noyaux d'olive varie de **10 % à 20 %** du fruit entier.

Le noyau d'olive se trouve en morceaux broyés, car les olives sont préalablement broyées afin d'améliorer le processus d'extraction de l'huile d'olive par des méthodes physiques [11].



Figure I.5: Noyaux d'olive valorisés, nettoyés et séchés [12].

I.3.2. Potentiel et répartition

L'Espagne est le premier producteur mondial d'huile d'olive et, par conséquent, le premier producteur mondial de noyaux d'olive.

Les **figures I.6 et I.7** présentent une estimation des quantités de noyaux d'olive produites en Europe. L'estimation est basée sur la production annuelle d'olives pour la production d'huile d'olive. Ces quantités représentent un potentiel théorique, car la disponibilité réelle dépend :

- La quantité réelle de tourteaux d'olive traités pour séparer le noyau d'olive;
- L'efficacité de ces systèmes (il faut noter que si des systèmes de séparation inefficaces sont déployés dans le moulin à huile ou dans les installations d'extraction, une partie non négligeable du noyau d'olive restera non séparée dans le tourteau d'olive) [12].

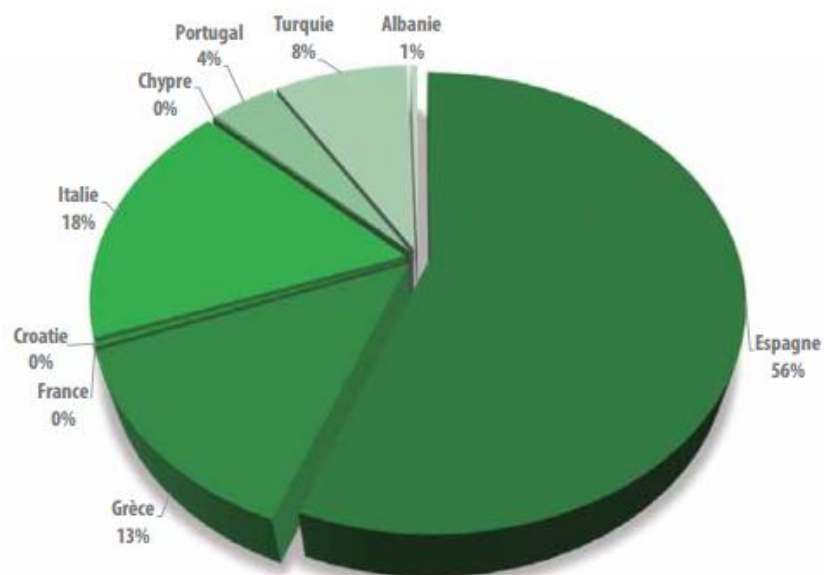


Figure I.6 : Répartition du potentiel théorique de noyaux d'olive dans l'UE + Turquie + Albanie (2019) [12].

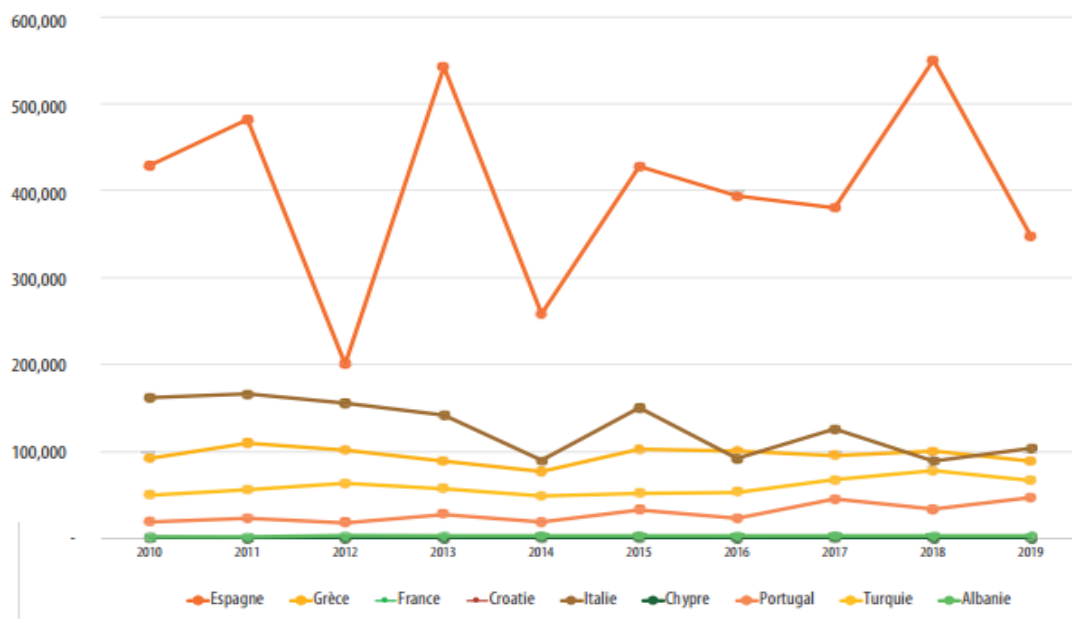


Figure I.7 : Potentiel théorique annuel des noyaux d'olive (en tonnes) par pays [12].

I.3.3. Composition et caractérisation des noyaux d'olives

Les noyaux d'olives, également appelés pépins d'olives. Ils sont composés de divers éléments chimiques, notamment : cellulose, hémicellulose, lignine, protéines, gras et polyphénols.

Grâce aux travaux de normalisation du projet **Biomassud (SUDOE - Interreg) et Biomassud Plus (H2020)**, il existe en Espagne une norme de qualité **UNE 164003:2014** qui établit les principales caractéristiques physiques et chimiques du biocombustible solide. Cette norme est en cours de mise à jour par le comité espagnol (**CTN-164**) avec quelques légères modifications des seuils et devrait être approuvée début **2022**. Elle est également en cours de reproduction avec des déférences mineures par le comité analogue en Italie (la norme sera nommée **UNI 1609270**).

Les noyaux d'olive ont une teneur en humidité de 20 à 22 %, ils contiennent une quantité assez importante de fines et une faible teneur en cendres.

Le **Tableau I.2** ci-dessous présente les principales spécifications des noyaux d'olive valorisés (selon le système de certification **BIOMassud®**) [11].

Tableau I.2 : Limites des principaux paramètres pour les noyaux d'olives selon BIOmasud® certification system [11].

Paramètres	Classe de qualité			Unité
	A1	A2	B	
Humidité	≤ 12	≤ 12	≤ 16	m-% s.r.
Cendres	≤ 0.7	≤ 1.0*	≤ 1.3*	m-% b.s.
Teneur en huile	≤ 0.6	≤ 1.0	≤ 1.5	m-% b.s.
Fines (F<2mm)	< 15	< 15	< 25	m-% s.r
VCN	≥ 15.7	≥ 15.7	≥ 14.9	MJ/kg (s.r.)
Azote	≤ 0.3	≤ 0.4	≤ 0.6	m-% b.s.
Soufre	≤ 0.03	≤ 0.04	≤ 0.05	m-% b.s.
Chlore	≤ 0.03	≤ 0.04	≤ 0.05	m-% b.s.

I.3.4. Valorisation des noyaux d'olives

Les noyaux d'olive sont utilisés comme combustible à des fins de chauffage dans les installations domestiques ou industrielles.

Outre la combustion, les noyaux d'olive sont utilisés pour produire du charbon actif et comme matière première pour la production de furfural.

De plus, les noyaux d'olive ont des applications comme abrasifs et dans les cosmétiques en tant que composant d'exfoliation [13].

Conclusion

En conclusion, l'olivier est étroitement lié aux huiles végétales, en particulier l'huile d'olive, qui est appréciée pour sa saveur, ses bienfaits pour la santé et son utilisation polyvalente.

Chapitre II : Généralité sur les huiles

Introduction

Les huiles sont des matières grasses onctueuses, insolubles dans l'eau et généralement liquides à la température de la pièce. Les huiles sont utilisées depuis les temps anciens, parmi ces huiles il y'a les huiles végétales et particulièrement les huiles de fritures qui consiste mon travail [14].

II.1. Les huiles végétales

II.1.1. Définition des huiles végétales

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

En général, toutes les graines contiennent de l'huile. Les huiles végétales sont des substances insolubles dans les solvants minéraux, constituées en majeure partie d'esters de glycérol d'acides gras, appelés triglycérides [15].

II.1.2. Composition des huiles végétales

Les huiles végétales sont composées d'une grande variété de constituants et leurs compositions chimiques sont représentées par des fractions appelées fractions saponifiable (98-99%) et insaponifiable (1-2%). Les triglycérides sont largement majoritaires et représentent au moins 95% du poids des huiles brutes et 98% du poids des huiles raffinées.

D'autres constituants naturellement présents en plus faible quantité, sont dits constituants mineurs (1à5%) [16].

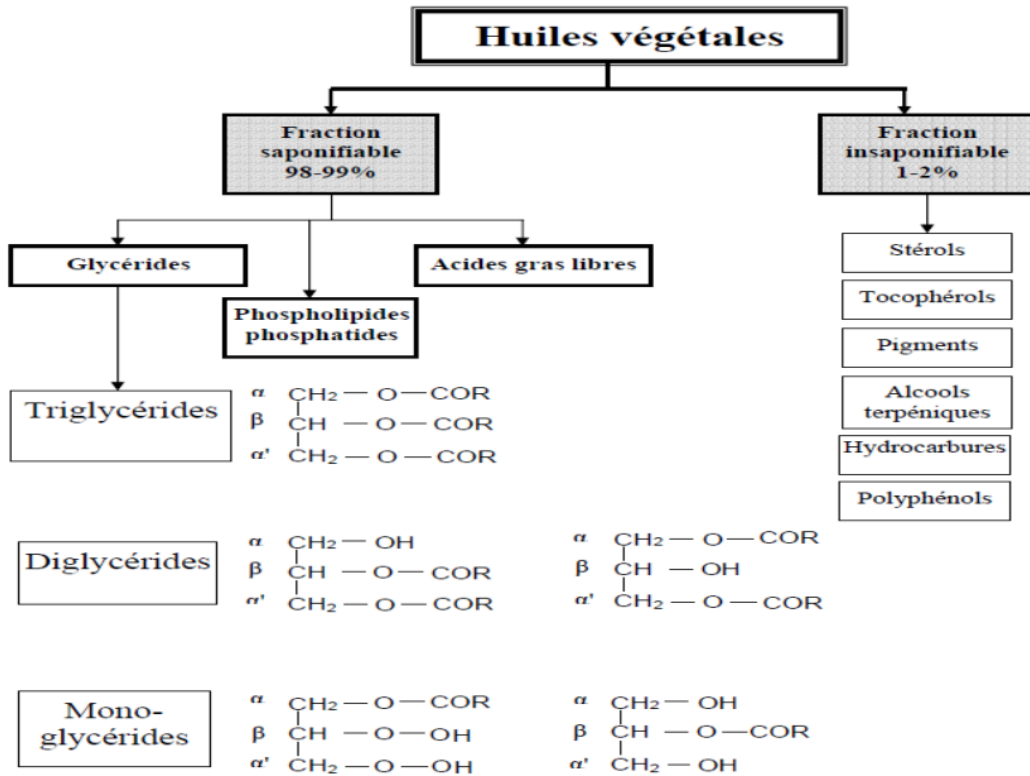


Figure II.1: Constituants des huiles végétales [16].

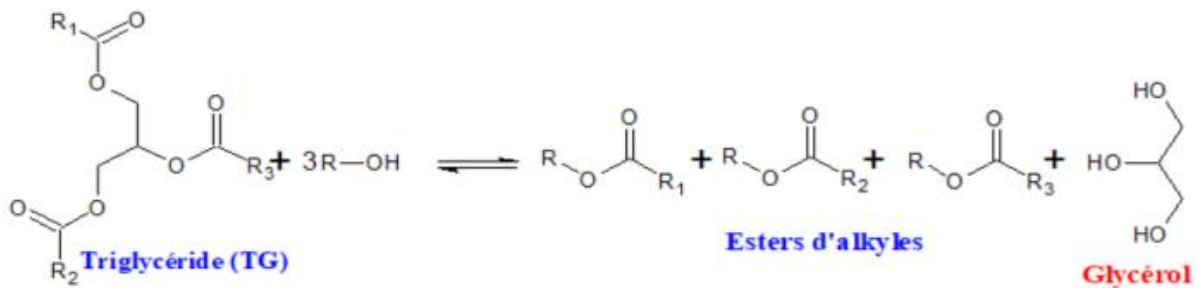
II.1.2.1. Fraction saponifiable

La fraction saponifiable d’une huile végétale représente un pourcentage massique de 98 à 99 %, elle contient : Cette fraction est formée de deux constituants, les triglycérides et les acides gras:

a. Les triglycérides

Ces triglycérides résultent de la combinaison d’une molécule de trialcool (glycérol) avec trois molécules d’acides gras. Chaque molécule d’acides gras (R-COOH) possède une fonction acide (-COOH) qui peut réagir par estérification avec l’un des trois fonctions alcool(-OH) du glycérol pour former un triester (triglycéride) [17].

Réaction de formation de Triglycéride :



b. Les acides gras

Sont des acides carboxyliques à chaîne aliphatique qui possèdent une chaîne carbonée de **4 à 36** atomes de carbone.

On peut classer les acides gras en deux grands groupes : les acides gras saturés (AGS) "qui ne possèdent aucune double liaison" et les acides gras insaturés (AGI) " qui possèdent double liaison" ce dernier se compose de : les acides gras monoinsaturés (AGMI) "une seule double liaison" et les acides gras polyinsaturés (AGPI) "plusieurs doubles liaisons" [18].

Tableau II.1 : Les acides gras majoritairement présents dans les huiles végétales [19].

Acide gras	Nom systématique	Structure chimique
Acides gras saturés		
Palmitique C16 : 0	Hexadécanoïque	CH₃(CH₂)₁₄COOH
Stérique C18 : 0	Octadécanoïque	CH₃(CH₂)₁₆COOH
Acides gras insaturés (monoinsaturé)		
Oléique C18 : 1	cis-9-octadécénoïque	CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH
Acides gras polyinsaturés		
Linoléique C18 : 2	cis,cis-9,12-octadécadiénoïque	CH₃(CH₂)₄CH=CHCH₂CH=CH(CH₂)₇COOH
α-linolénique C18:3	cis,trans,trans-9,11,13-octadécatriénoïque	CH₃(CH₂)₃(CH=CH)₃(CH₂)₇COOH

II.1.2.2. Fraction insaponifiable

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

et les caroténoïdes), les tocophérols, les alcools terpéniques, les composés phénoliques, les cires [18].

II.1.3. Caractéristiques des huiles végétales

II.1.3.1. Indice d'acide

La détermination de l'acidité permet d'estimer la quantité d'acides gras libres dans un corps gras. Ces acides sont responsables plus d'une grande facilité au rancissement. L'indice d'acide est le nombre de mg d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser l'acidité libre d'un gramme de corps gras [20].

II.1.3.2. Indice d'iode

Indice d'iode est le degré d'insaturation d'un acide gras contenu dans une huile donnée. Il est en rapport direct avec le degré d'oxydation d'une huile, plus une huile est insaturée plus son indice d'iode est plus élevé [20].

L'indice d'iode représente le nombre de grammes d'halogène fixé par **100 g** de produit exprimé en mg d'iode. L'iode joue le rôle de l'oxygène lors du rancissement. La connaissance de l'indice d'iode (quantité d'iode susceptible de réagir sur les liaisons des acides gras) permet de porter un premier jugement sur l'aptitude à la combustion de l'huile : plus l'indice est élevé plus la combustion [20].

On classe comme siccatives les huiles dont l'indice d'iode est compris entre **(200 et 130)** en classant les huiles comme suit :

- **De 130 à 200** : huiles siccatives.
- **De 95 à 130** : huiles semi- siccatives.
- **Inferieur à 95** : huiles non siccatives [20].

II.1.3.3. Indice de saponification

C'est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaire pour neutraliser les acides gras libres et saponifier les acides gras combinés (esters) présents dans un gramme de corps gras. la plupart des huiles végétales ayant un indice compris entre **190 et 200** [21].

II.1.3.4. Indice de réfraction.

L'indice de réfraction représente un critère de pureté est un paramètre qui détermine le degré d'insaturation des acides gras entrant dans la composition des matières grasses. Il dépend de la composition chimique des huiles et de la température. Nous pouvons dire que les indices de réfraction changent sensiblement d'une huile à l'autre et ces changements sont dus aux natures des huiles, durées de stockage et la température [22].

II.1.4. Extraction des huiles végétales

Il existe deux modes de production des huiles:

II.1.4.1. Extraction mécanique " à l'échelle industrielle "

Il s'agit d'une pression à froid. Les fruits ou les graines sont séchées, et nettoyés, décortiqués et broyés, puis pressés à l'aide d'une presse à vis. Après centrifugation ou filtration, on obtient de l'huile vierge de première pression à froid. C'est encore la méthode utilisée pour l'obtention des huiles « nobles », huile d'olive, noix, noisette [23].

II.1.4.2. Extraction chimique à l'échelle laboratoire

Il existe différentes techniques d'extraction des huiles végétales à l'échelle du laboratoire telles que : extraction à froid, extraction par solvant volatil et extraction en mode batch par agitation [23].

- **Extraction par solvant volatil**

L'extraction par solvant organique volatil reste la méthode la plus pratiquée. Les solvants les plus utilisés à l'heure actuelle sont l'hexane, le cyclohexane, l'éthanol moins fréquemment le dichlorométhane et l'acétone. Une extraction par solvant consiste à extraire une espèce chimique d'un milieu solide ou liquide par solubilisation dans un solvant.

Les opérations de cette extraction regroupent plusieurs méthodes différentes consistant toutes à faire interagir le solvant sur l'échantillon afin de dissoudre ses composants solubles. Parmi ces méthodes l'extraction par Soxhlet [24], qui j'ai utilisé dans mon travail.

- **L'extraction par Soxhlet**

L'extraction par Soxhlet est une extraction liquide-solide et est une méthode simple et convenable permettant de répéter infiniment le cycle d'extraction avec du solvant frais jusqu'à l'épuisement complet du soluté dans la matière première [25].

II.1.5. Valorisation et utilisation des huiles végétales

II.1.5.1. Biocarburants

Pour l'utilisation comme biocarburant, les huiles sont généralement estérifiées par du méthanol en présence d'un catalyseur. Après plusieurs décennies de recherches actives, plusieurs carburants d'origine végétale se sont imposés. Ils se répartissent en deux grandes catégories [26] :

- Des huiles végétales : le Diester, utilisable dans les moteurs Diesel,
- Des alcools : le bioéthanol, utilisable dans les moteurs à essence .

II.1.5.2. Industrie de la savonnerie

Elle fait intervenir la réaction de saponification qui produit le savon et un glycérol à partir d'un triglycéride et d'une base forte [26].

II.1.5.3. Lubrifiants

Ils sont formulés à partir d'huiles de bases auxquelles sont ajoutées des additifs pour obtenir la fonction recherchée. Les lubrifiants industriels (huile de coupe, huile hydraulique...) se distinguent des lubrifiants pour les moteurs et les turbines... [26]

II.2. Huiles de fritures usagées

II.2.1. Huiles alimentaires

Ce sont les huiles végétales utilisées en cuisine comme huiles de cuisson ou pour des fritures. Pour chaque huile, il existe une température critique ou (point de fumage) au-dessus de laquelle il ne faut pas la chauffer. Quand l'huile atteint la température critique, ses composants se dégradent, forment des composés toxiques et l'huile fume [27].

II.2.2. Huiles alimentaires usagées.

On entend par huiles alimentaires usagées, les résidus de matières grasses, majoritairement d'origine végétale, utilisées lors des opérations de friture destinées à l'alimentation humaine, en industries agroalimentaires ou en restauration commerciale mais également par les particuliers. Aujourd'hui le procédé de friture, l'un des plus anciens procédés d'élaboration d'aliments, absorbe la majorité des huiles alimentaires produites et consommées dans le monde. Notre société actuelle est une grande consommatrice d'huiles alimentaires et produit par conséquent des huiles alimentaires usagées que sont les huiles de friture [28].

II.2.3. Friture

La friture est un procédé de cuisson des aliments puisqu'il agit à des températures supérieures au point d'ébullition entre 155 et 190 °C [29]. La friture permet donc une évaporation de l'eau à la surface des aliments qui permet de déshydrater la surface et former une croûte [30].

II.2.4. Valorisation des huiles végétales usagées

Les industries agroalimentaires et les ensembles de restauration collective produisent de grandes quantités d'huile de cuisson. Ces huiles usagées sont déversées de manière anarchique dans notre pays et finissent par atteindre, en fin de parcours, les écosystèmes aquatiques qu'elles polluent. Leur collecte à grande échelle et leur prétraitement permettrait de disposer d'une matière première pour la production du biodiésel tout en préservant l'environnement. Ainsi, l'utilisation des huiles usagées s'avère être une voie qui permet à la fois leur recyclage et la réduction du coût de production du biodiésel [31].

Conclusion

Les huiles végétales sont considérées comme des carburants potentiellement alternatifs pour les moteurs diesel.

Chapitre III : Caractéristiques de coupe de gasoil

Introduction

Le gasoil est un carburant largement utilisé dans le monde entier en raison de sa capacité à alimenter les moteurs à combustion interne, également connu sous le nom de diesel. Quelles sont ses spécifications et comment est-il obtenu?. Cela sera expliqué dans ce chapitre.

II.1. Définition de diesel

Le gasoil est un produit jaune clair, légèrement visqueux, composée d'un mélange d'hydrocarbures et distillant habituellement entre 190°C et 300 °C à pression atmosphérique. Il en résulte un mélange de chaînes carbonées qui contiennent pour la plus grande partie, entre 8 et 21 atomes de carbone par molécule. Le pétro-diesel est destiné à l'alimentation des moteurs diesel, il est soumis à des contraintes de fabrication qui lui spécifiques [32].

III.2. Compositions chimiques du gasoil

Il y a une importante variabilité de composition entre les principales familles chimiques d'un gasoil à l'autre. Dans la gamme des molécules du gasoil provenant de la distillation du pétrole brut se trouvent :

- **Hydrocarbures saturés "paraffines C_nH_{2n+2} "** : 64 à 75 % (n/iso/cyclo-paraffine)
- **Hydrocarbures oléfiniques C_nH_{2n}** : 1 à 2 %,
- **Hydrocarbures aromatiques** : 25 à 35 % (naphtalènes et les alkylbenzènes).

Il a une longue chaîne carbonée (C8-C28), sa formule chimique moyenne courant soit $C_{12}H_{23}$, les composants varient d'environ $C_{10}H_{20}$ à $C_{15}H_{28}$ [33].

III.3. Familles de gasoil

On distingue trois familles principales de gasoil ; résumé dans **Tableau III.1** :

Tableau III.1 : Résume les caractéristiques des différents types de diesel [34].

	SRGO	LCO	GCO
Origine	Distillation atmosphérique	Fraction distillée du FCC	Procédé de Cokéfaction
Température d'ébullition °C	180-360	180-360	180-360
Composition	10-40% pds alcanes	-	10-30% pds alcanes
	30-70% pds naphtés	-	30-60% pds naphtés
	20-30% pds aromatiques	60-90% pds aromatiques	30-40% pds aromatiques
Indice de cétane	40-45	18-25	28-40
S (% Pds)	0,5-2,0	0,3-2,0	1.5-3.0
N (% Pds)	0,005-0,05	0,03-0,1	0,08-0,2

III.4. Caractéristiques physico-chimiques du diesel

Comme pour tous les combustibles, les propriétés d'un produit définissent la capacité de servir un objectif déclaré. Une fois les propriétés requises sont déterminées, elles sont contrôlées par des essais appropriés et des analyses. Les critères de qualité et méthodes d'essai des combustibles pour les moteurs diesel, tels que l'indice de cétane, s'appliquent aux carburants [35].

III.4.1. Masse volumique

Elle est une propriété caractéristique qui représente la quantité de matière se trouvant dans un espace donné.

La masse volumique du gasoil est spécifiée par les normes **ASTM D-1500** et **NF EN ISO-3675** ; elle doit être comprise entre **0,820** et **0,845 kg/l** à **15 °C** dans les pays tempérés et entre **0,800** et **0,845 kg/l** dans les pays arctiques [36].

III.4.2. Viscosité

La viscosité est la grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due au frottement des molécules qui glissent l'une contre l'autre [35].

La viscosité du gasoil est spécifiée dans les normes **ASTM D 445** et **NF EN ISO 3104**, elle doit être comprise entre **2 à 7.5 cSt** à **37.8°C** ou **100°F** [33].

III.4.3. Température limite de filtrabilité

La TLF correspond à la température minimale pour laquelle un volume déterminé de gasoil traversent en un temps limite un appareil de filtration bien défini.

Dans les régions les plus tempérées d'Europe on distingue six types de gasoil (classes A à F) en fonction de leur comportement à froid avec des TLF s'échelonnant entre (+ **5 °C**) et (- **20 °C**)

Dans les pays scandinaves, la TLF est évidemment plus basse encore : de (- **26 °C**) à (- **44 °C**) selon la latitude [36].

III.4.4. Volatilité

Elle est exprimée par deux caractéristiques : la courbe de distillation et le point éclair.

Le point éclair constitue un critère de sécurité lors des opérations de stockage et de distribution cette caractéristique sera donc examinée dans le paragraphe relatif aux propriétés du gasoil liées à sa mise en œuvre.

La courbe de distillation du carburant influe directement sur le déroulement de la combustion, elle établit suivant le mode opératoire (**ASTM D86**).

- 65 % vol à 250°C mini.
- 90 % suivant la provenance 357°C/ 362°C.
- Point final à 385°C max [36].

III.4.5. Point de trouble (cloud point)

C'est la température à laquelle les hydrocarbures paraffiniques, normalement dissous dans le mélange commencent à se cristalliser et à se séparer lorsque le produit est refroidi dans des conditions normalisées (norme ASTM D 97).

Pour le gasoil ce caractère est souvent compris entre **0** et **-10°C** dans les normes **NF EN ISO 23015** mais descendant parfois jusqu'à **-20** ou **-30°C**. Par ailleurs, les critères de qualité requis pour le gasoil sont largement tributaires des conditions climatiques [37].

III.4.6. Point d'écoulement (pour point)

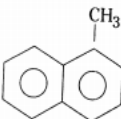
Le point d'écoulement d'une coupe est la température minimale à la quelle le produit s'écoule encore. Il est utilisé comme indicateur pour déterminer s'il est possible de pomper le carburant dans le moteur, même s'il ne peut être utilisé sans le réchauffer ou sans prendre d'autres mesures [38].

Pour le gasoil ce caractère à **-12°C** en hiver et **-7°C** en été, il est varié selon les pays encore [39].

III.4.7. Indice de cétane

Dans le moteur diesel, il est nécessaire que le gazole présente une structure chimique favorable à l'auto - inflammation. Cette qualité s'exprime par l'indice de cétane. Le comportement du gazole est comparé à celui de deux hydrocarbures purs, choisis comme référence:

- Le n-cétane ou hexadécane $CH_3 - (CH_2)_{14} - CH_3$ auquel on attribue l'indice 100.

- L' α -méthyl-naphtalène qui reçoit l'indice 0. 

Un indice de cétane élevé contribue à améliorer de nombreuses qualités d'utilisation : démarrage aisé, bruit moins intense, notamment au ralenti à froid, émissions moins élevées de fumées noires. Par ailleurs, l'accroissement d'indice de cétane permet de réduire les rejets de polluants à l'échappement.

Sur moteur diesel on estime qu'une IC proche de **50** constitue une valeur minimale acceptable pour réaliser un contrôle satisfaisant des différentes phases de combustion [40].

III.4.8. Teneur en cendres

Ce sont les sels et oxydes minéraux qui demeurent à l'état solide après combustion complète du gasoil ; parmi eux on trouve principalement le silicium, le fer, le calcium, le sodium et le vanadium, représente sentant dans certains cas **50 %** des cendres totales.

Les spécifications prévoient des traces de cendres non dosables dans le gasoil pour éviter les dépôts solides sur les parties froides telles que les soupapes et la formation d'un amalgame abrasif avec l'huile de graissage. Il ne doit pas dépasser **0.01%** en poids [41].

III.4.9. Densité (poids spécifique)

C'est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température au poids du même volume d'eau à une température standard [42].

Comprise entre **0,810** et **0,890**, la densité n'est pas un élément déterminant ; elle conditionne uniquement le pouvoir calorifique au litre. En fait, les gasoils commerciaux se situent entre **0.825** et **0,850** [43].

III.4.10. Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique massique ou volumique d'un carburant est la quantité d'énergie libérée par unité de masse ou de volume lors de la combustion complète.

Pour le gazole il est égal à **10800 calories** [44].

III.4.11. Teneur en soufre

La teneur en soufre est la caractéristique qui détermine la quantité de soufre présent dans les carburants.

Teneur en soufre elle est comprise entre **0,45** et **0,55 %** en poids. Quelle que soit la nature des composés sulfurés , ces derniers provoquent une corrosion des chemises , à froid , par l'acide sulfurique dilué qui se dépose et agissent sur la formation et la dureté des dépôts , formant de véritables vernis qui gomment les segments [41].

III.4.12. Couleur et odeur

La couleur du gasoil est un indicateur utile contre la contamination d'eau ou de particules fines solides, il devrait également être déterminé parce que la couleur des produits pétroliers est utilisée au contrôle fin de la fabrication et dans certains cas ; la couleur du gasoil est une indication du degré de raffinage.

Le gasoil contient des contaminants des odeurs, tels que les Mercaptans, qui donnent des odeurs désagréables pour le carburant [45].

III.5. Spécifications du gasoil

On distingue 2 spécifications algériennes et européennes :

III.5.1. Spécifications algériennes

Il existe les normes Algérienne **NA 8110**; qui contrôlent ces propriétés physiques et chimiques qui doivent être respectées afin de produire un carburant tout à fait utilisable (**voir ANNEXE A**).

III.5.2. Spécification européennes

Il existe les normes européennes **EN 590**; qui contrôlent ces propriétés physiques et chimiques qui doivent être respectées afin de produire un carburant tout à fait utilisable (**voir ANNEXE A**).

III.6. Méthodes d'obtention du gasoil

III.6.1. Distillation atmosphériques

Le pétrole brut est chauffé dans une tour de distillation. Les différents composants du pétrole ont des points d'ébullition différents, ce qui permet de les séparer à pression (**1.1-3 bar**) et une température (**350-380°C**). Le gasoil se forme dans la plage de température entre l'essence et le fioul lourd [46, 47].

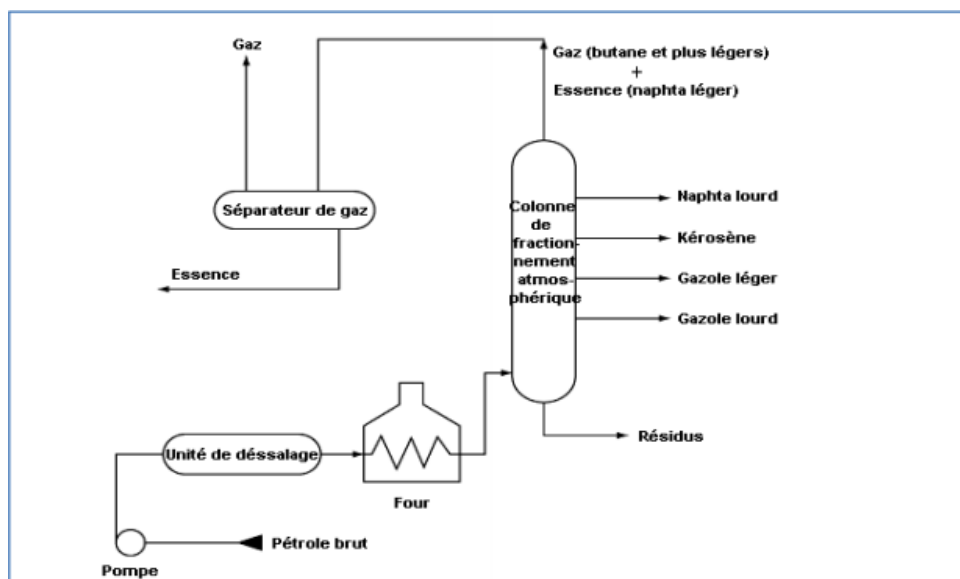


Figure III.1: Schéma du procédé de distillation atmosphérique [48].

III.6.2. Distillation sous vide

Le résidu atmosphérique de la distillation est envoyé comme charge à l'entrée de la colonne sous vide à pression environ **0,053 bar (40 mm de Hg)** , pression atmosphérique égale à **760 mm de Hg** et une température de **350 à 400 °C**. On peut soutirer à la sortie de la colonne sous vide un gazole sous vide ;qui peut servir de compléments dans les différents mélanges de produits finis, mais aussi comme charges pour une unité de craquage catalytique [46].

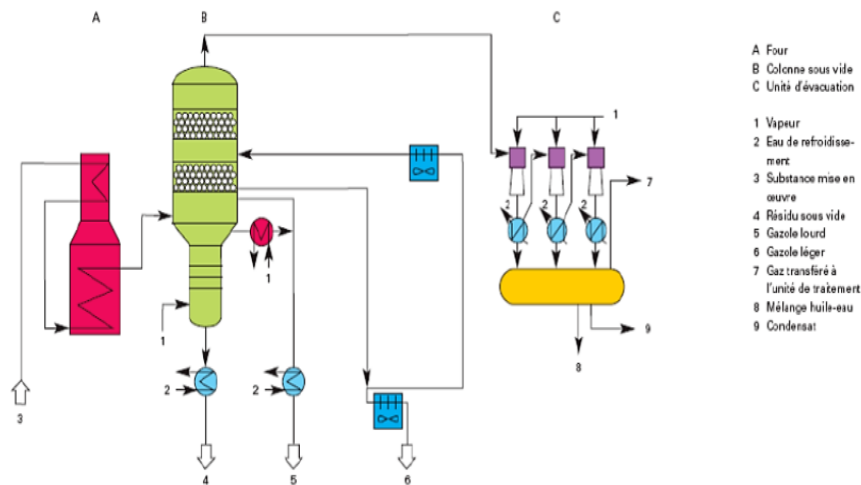


Figure III.2 : Schéma du procédé de Distillation sous vide [49].

III.6.3. Craquage catalytique en lit fluidisé ffc (catalytic cracking) de distillat sous vide

Certains des produits plus lourds issus de la distillation sont soumis à un processus appelé craquage catalytique, qui les décompose en produits plus légers en présence d'un catalyseur, pression atmosphérique et une température (**450 à 550 °C**), dans ce processus on peut obtenir : le gazole léger de **FCC** sera utilisé pour fabriquer le gazole moteur ou le gazole de chauffage et le gazole lourd de **FCC** sera utilisé dans la fabrication du fioul [46].

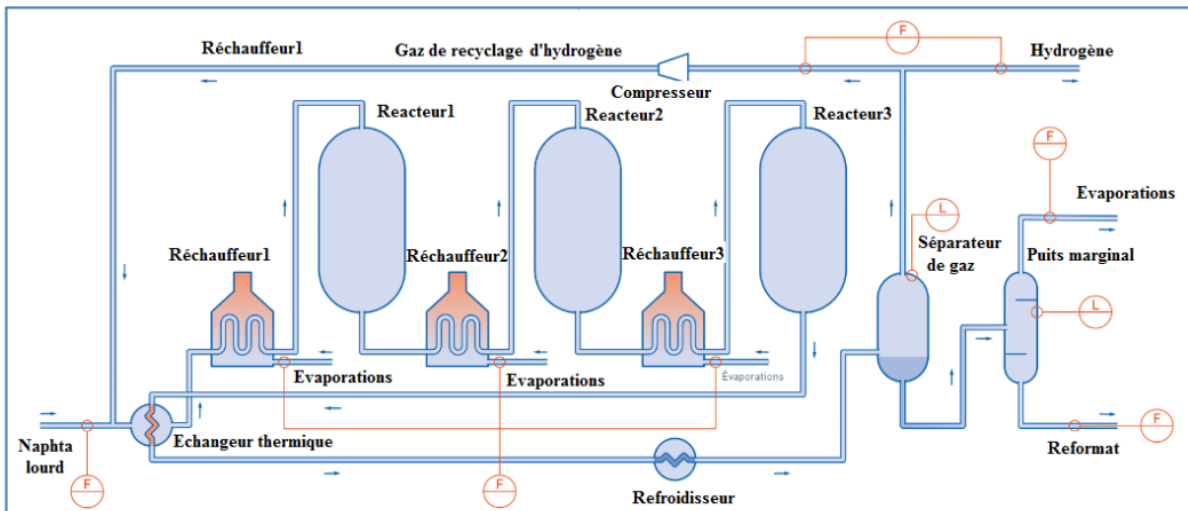


Figure III.3 : Schéma du processus de reformage catalytique [49].

III.6.4. Viscoréduction (visbreaking)

Le procédé de viscoréduction (visbreaking) qui a pour but de transformer en partie les produits lourds en produits légers à fin de récupérer une certaine quantité d'essence et de gazole et en même temps réduire la viscosité du résidu. Les divers procédés de visbreaking opèrent en phase liquide entre $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous une pression comprise entre **5 et 20 bars**. Actuellement le procédé de viscoréduction est remplacé par le craquage catalytique et l'hydrocraquage [46].

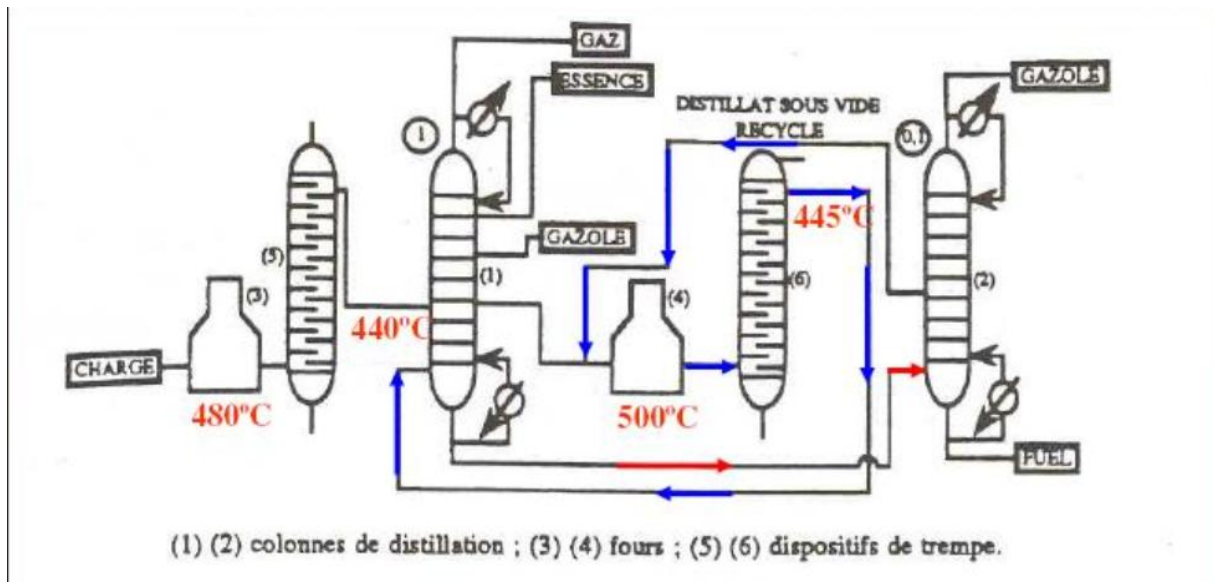


Figure III.4 : Schéma du procédé de Viscoréduction [49].

III.6.5. Hydrocraquage (hydrocracking) du résidu atmosphérique désasphalté et du distillat sous vide

L'hydrocraquage est un procédé permettant de convertir des distillats lourds de pétrole en coupes légères à haute valeur économique. Ce procédé est mis en oeuvre sous une forte température de l'ordre de **250 à 450 °C** et une forte pression d'hydrogène (**entre 50 et 150 bars**), en présence d'un catalyseur en lit fixe [46].

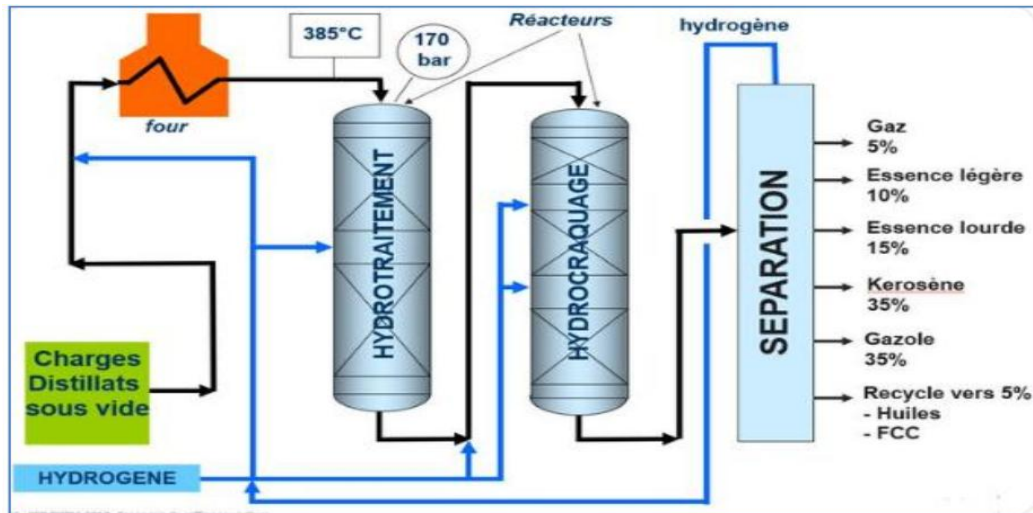


Figure III.5: Schéma d'un procédé d'hydrocraquage [49].

III.6.6. Cokéfaction (coking)

Le processus de cokéfaction est un processus thermique de conversion qui convertit complètement des fractions lourdes du pétrole dans un four. Ce procédé est mis en oeuvre pour valoriser les résidus lourds. A la sortie de l'unité on peut obtenir le gasoil [46].

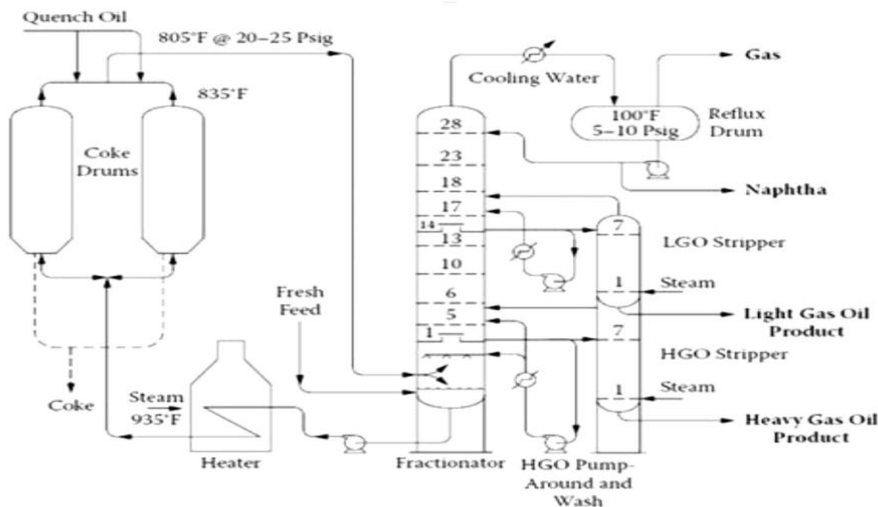


Figure III.6 : Schéma du procédé de cokéfaction [49].

III.7. Les additifs pour gasoil [50]

En effet, il est impossible que les produits issus du raffinage puissent d'emblée répondre à toutes les spécifications que l'on est en droit d'exiger ; de ce fait, il apparaît souvent plus facile et moins coûteux de corriger un défaut ou d'améliorer une propriété par l'ajout d'une faible quantité d'additif plutôt que de procéder à une reformulation d'ensemble.

Nous réserverons le nom d'additif à des substances, ou à des mélanges de substances, capables d'améliorer sensiblement au moins une propriété du produit concerné, sans altérer les autres propriétés intrinsèques.

III.7.1. Additifs améliorant l'indice de cétane des gazoles.

Contrairement aux moteurs à allumage commandé où le carburant doit résister la combustion spontanée, dans le cas des moteurs diesel, cherche à alimenter d'autres. La référence est l'hexadécane, sujet à la combustion spontanée, amélioration additive Le cétane était le seul composé qui favorisait l'oxydation de la paraffine, celui utilisé était le nitrate d'éthyl-2-hexyle.

III.7.2. Additifs détergents pour gasoil

Le rôle des additifs détergents est de garder l'injecteur propre pour assurer le diesel est bien réparti dans les cylindres. Les structures de ces composés sont similaires à nettoyant des circuits d'admission des moteurs à essence composé La famille des succinimides est disponible dans le commerce.

De plus, ces structures tensioactives qui facilitent la diffusion des gouttelettes de carburant dans la chambre de combustion jouent également un réel rôle dans la réduction des émissions de particules.

III.7.3. Additifs améliorant la combustion et réduisant les émissions de fumées et de suies

Le mécanisme d'action de ces produits est inconnu, mais il a été observé que l'introduction Les composés organométalliques (sels de baryum ou de fer en solutions colloïdales) ont Il a un effet bénéfique sur la combustion du diesel dans le moteur et réduit la fumée et la poussière. Cependant, l'utilisation de ces produits peut créer des dépôts car ils servent à des proportions relativement importantes (environ 0,6 à 0,8 % en poids) sont efficaces.

III.7.4. Additifs améliorant le comportement du gasoil à froid

Le gasoil de distillation directe a une teneur en paraffines élevée, qui est d'ailleurs souhaitée pour obtenir un indice de cétane élevé. Plus le point final de distillation est élevé, plus la teneur en paraffines lourdes est grande.

La nature de ces paraffines et leur concentration dans le gasoil influent sur les trois températures qui caractérisent le comportement à froid : le point de trouble, la température limite de filtrabilité et le point d'écoulement. Ces trois températures sont définies par la réglementation et le raffineur dispose de trois additifs pour améliorer la qualité du gasoil d'hiver.

Les additifs efficaces sur le point de trouble sont encore peu employés ; Cependant, il a été montré que certains polymères portant des ramifications paraffiniques reconnaissent les paraffines de taille équivalente et les maintiennent en solution. Il est donc possible de complexer sélectivement les paraffines les plus longues et diminuer ainsi le point de trouble de **3 à 4°C**.

Les additifs efficaces sur la température de filtrabilité sont aussi des copolymères. Les plus courants sont des copolymères d'oléfines et d'esters de vinyle (éthylène-acétate de vinyle par exemple) ou oléfine et fumarate d'alkyle ou copolymère d'oléfines alpha. Le mécanisme d'action de ces copolymères est basé sur le fait qu'ils cristallisent légèrement avant les paraffines du milieu ; ils ont donc un effet sur la germination. Ces formulations permettent aussi de contrôler la croissance et la morphologie cristalline en s'adsorbant sur une des faces du cristal. Les cristaux de paraffines ainsi modifiés sont plus petits et peuvent traverser la grille des filtres.

Les additifs agissant sur le point d'écoulement modifient aussi la taille des cristaux et en outre diminuent les forces cohésives entre les cristaux, permettant un écoulement à plus basse température. Ces additifs sont aussi des copolymères avec des parties : ester de vinyle, acrylate d'alkyle ou fumarate d'alkyle. De plus, des formulations contenant des tensio-actifs tels que des amides ou des sels d'acides gras et de dialkyl-amine à longues chaînes ont un effet à la fois sur la température de filtrabilité et le point d'écoulement.

La composition des carburants pour moteurs est en constante évolution en vue d'améliorer les performances tout en respectant l'environnement. La désulfuration du gasoil va entraîner une reformulation importante du gasoil qui impliquera la mise au point d'additifs

spécifiques permettant au raffineur d'optimiser les coûts pour atteindre les spécifications requises.

III.8. La production et la consommation algérienne du carburant diesel

La consommation de diesel avait atteint **10.1 millions de tonnes**, soit a-t-il ajouté une hausse de plus de **4%** par rapport à **2021**. Cette consommation devrait continuer d'augmenter à la faveur de la croissance économique enregistrée en Algérie , relevant que la capacité de production de diesel est estimée à **9 millions de tonnes par an**, et devrait atteindre **12,5 millions de tonnes à l'horizon 2030**, avec l'entrée en service, en 2028 à Skikda, du projet de conversion du fioul en diesel, qui contribuera, a-t-il fait savoir, à augmenter la production de près de **4 millions de tonnes [51]**.

Conclusion

Le gasoil comme tous les carburants est une source non renouvelable pour cela on doit chercher une autre source pour le remplacer comme les biocarburants "biodiesels ".

Chapitre IV : Les biocarburants

Introduction

De nos jours, la grande majorité des énergies utilisées proviennent des combustibles fossiles, une source d'énergie très polluante et non renouvelable. C'est pourquoi il est absolument nécessaire de chercher d'autres sources énergétiques moins polluantes et renouvelables comme les biocarburants ; dans ce chapitre je les parle.

IV.1. Définition des biocarburants

Les biocarburants ; aussi appelés agro-carburants, sont des carburants de substitution obtenus à partir de la biomasse (**matière première d'origine végétale, animale ou issue de déchets**) [52].

On utilise notamment cette énergie renouvelable dans le domaine des transports en les mélangeant avec des carburants conventionnels (**essence, diesel**). Sans adaptation du moteur, l'incorporation des biocarburants est limitée (**jusqu'à 10 % aujourd'hui**). Dans des véhicules adaptés, les biocarburants peuvent être utilisés à de plus fortes teneurs ou purs (**véhicules dits « flex-fuel » ou polycarburants**) [52].

IV.2. Filières et classification des biocarburants

Les biocarburants sont utilisés sous forme d'additifs ou de complément aux carburants fossiles (**gazole, essence, kérosène et aux carburants gazeux**) [53].

On distingue trois générations de biocarburants selon l'origine de la biomasse utilisée et les procédés de transformation associés.

IV.2.1. Biocarburants de première génération

Il existe classiquement trois grandes filières de biocarburants de 1ère génération "l'huile, l'alcool et le gaz".

IV.2.1.1. Filière huile

L'huile pure ou huile végétale brute, c'est-à-dire le produit direct du pressurage de la graine (**de colza ou de tournesol**), lequel, après filtration, peut être utilisé directement comme carburant dans un moteur diesel, sans modification de ce dernier [53].

L'Ester Méthylique d'Huile Végétale (**EMHV**) obtenu en faisant réagir de l'huile de colza ou de tournesol avec de l'alcool méthylique (**transestérification**). Cette opération permet de fabriquer un sous produit du glycérol, encore appelé glycérine. **L'EMHV** est

rarement utilisé pur, mais le plus souvent par incorporation au diesel dans des proportions de **5 à 30%**, pour donner ce qui est appelé en **France le Diester** [53].

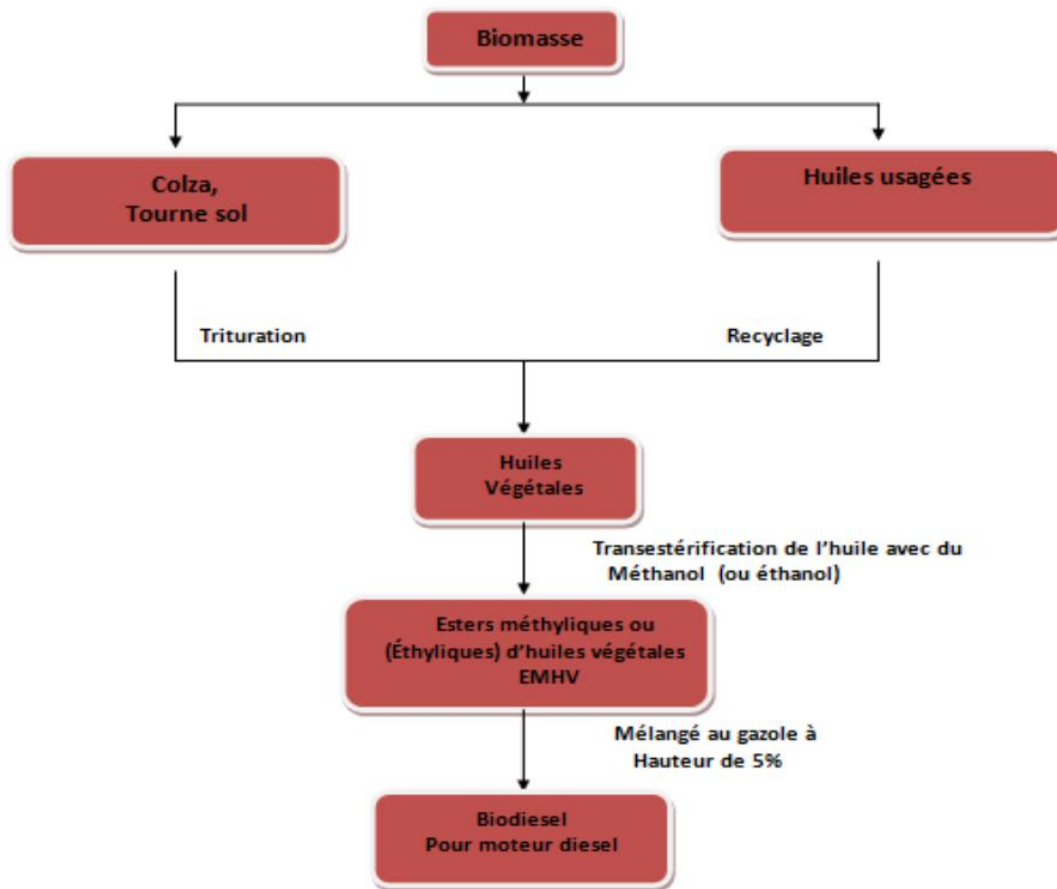


Figure IV.1 : Schéma de la transformation de la biomasse en biodiesel [54].

IV.2.1.2. Filière alcool

La filière éthanol est un substitut à l'essence produit à partir de la fermentation soit par des sucres simples issus des plantes (**betteraves, cannes à sucre**) soit de l'amidon issu de céréales (**blé, maïs**) par des levures [55].

Les alcools utilisés purs (**comme au Brésil**), mais cela nécessite de modifier le moteur des voitures [53].

L'éthyl tertio butyl éther (**ETBE**) et le Méthyl Tertio Butyl Ether (**MTBE**) obtenus en faisant réagir les alcools avec un produit pétrolier obtenu en raffinerie, l'isobutène (**encore appelé isobutylène**), qui est un hydrocarbure de formule C_4H_8 . L'**ETBE** est utilisé comme additif à l'essence, à hauteur de **15 %**, en remplacement du plomb [53].

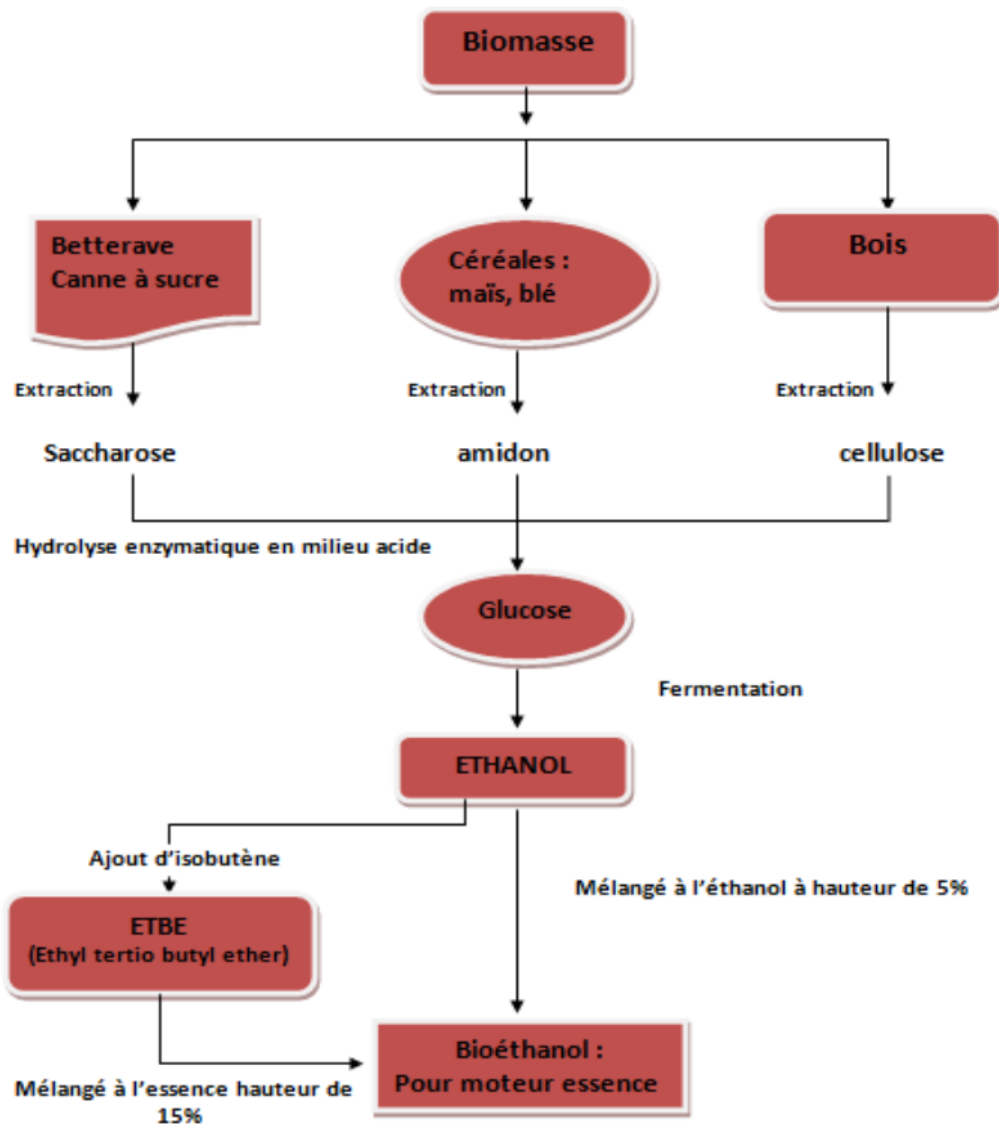


Figure IV.2 : Schéma de la transformation de la biomasse en bioéthanol [54].

IV.2.1.3. Filière gaz

Les combustibles sont obtenus à partir du méthane contenu dans le biogaz (**de 50% à 90%, le reste étant essentiellement du CO₂ et de la vapeur d'eau**). Le biogaz est ce qui résulte de la fermentation, hors de la présence d'oxygène, de n'importe quel matériau organique : déchets alimentaires, déchets de bois, paille, produits des cultures... [53]

Ce méthane peut être utilisé pur dans des moteurs à allumage commandé –technologie moteurs à essence ou dans des moteurs dits dual-fuel. Il peut aussi alimenter un procédé industriel de fabrication de combustibles liquides à partir de gaz [53].

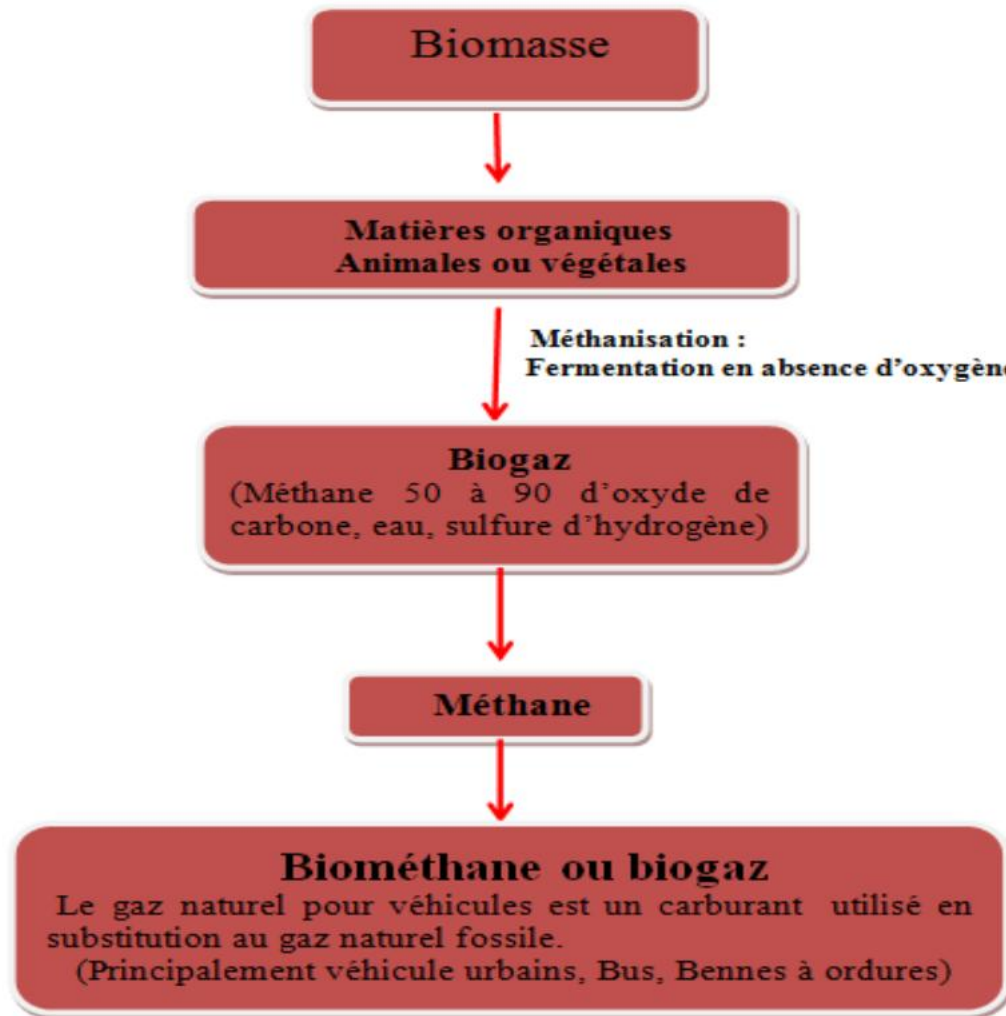


Figure IV.3 : Schéma de transformation de la biomasse en biométhane ou biogaz. [54].

IV.2.1.4. Filière charbon de bois (biocarburant solide)

Le charbon de bois peut être considéré comme un biocarburant solide, obtenu par pyrolyse du bois, de la paille ou d'autres matières organiques. Mais généralement, le charbon de bois n'est pas classé dans la catégorie des biocarburants qui renvoie souvent à des produits liquides [56].

IV.2.2. Biocarburants de deuxième génération

L'utilisation des produits alimentaires pour la production de carburant dans un environnement mondial pas très favorable, les recherches s'orientent vers de nouvelles filières, aux meilleurs rendements et sans grande conséquence pour l'environnement connus par les biocarburants de 2ème génération qui sont obtenus à partir de la biomasse lignocellulosique, sans concurrence d'usage avec l'alimentaire : paille de céréales, miscanthus, bois et résidus forestiers..... [56].

Il y a deux filière principales de production " la filière biochimique de production d'éthanol cellulosique et la filière thermochimique de production de gazole et de kérosène de synthèse appelé **BtL (Biomass to Liquid)** "[56].

IV.2.2.1. Filière biochimique (Voie biochimique)

La filière biochimique de production d'éthanol cellulosique s'effectue en trois grandes étapes [57]:

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

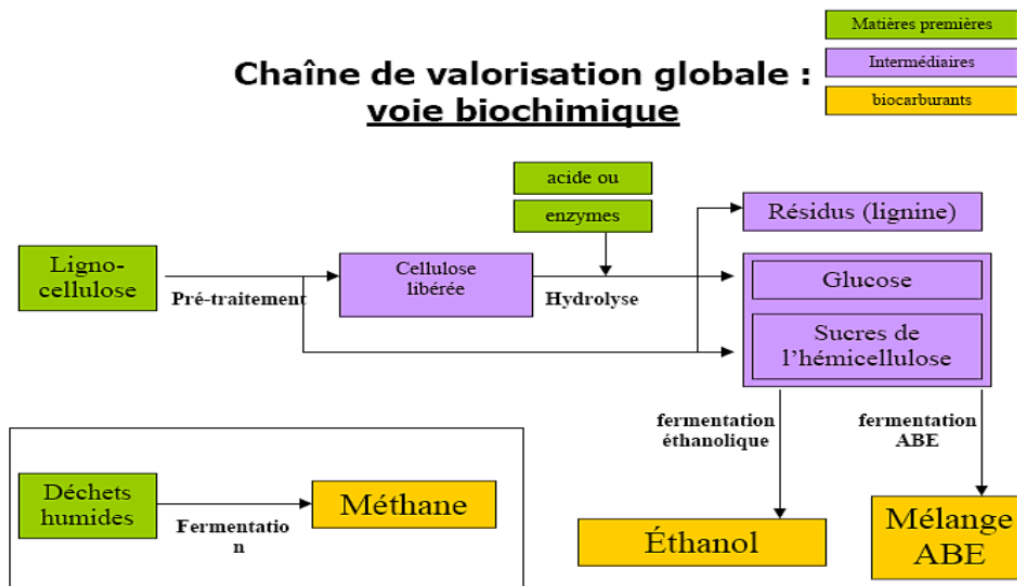


Figure IV.4 : Procédé de la voie biochimique [58].

IV.2.2.2. Filière Thermochimique (Voie thermochimique)

La filière thermochimique de production de gazole et de kérosène de synthèse appelé **BtL**, elle s'effectue en trois grandes étapes [57] :

- **Première étape:** la biomasse est conditionnée par pyrolyse ou torréfaction;
- **Deuxième étape:** la biomasse est gazéifiée en présence de vapeur d'eau ou d'oxygène. On obtient ainsi un gaz de synthèse, constitué de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H₂);

- **L'étape troisième:** est en général la **synthèse Fischer-Tropsch**, transformation chimique catalytique du gaz de synthèse en paraffines linéaires qui hydrocraquées, isomérisées et produiront un gazole et un biokérosène de synthèse [57].

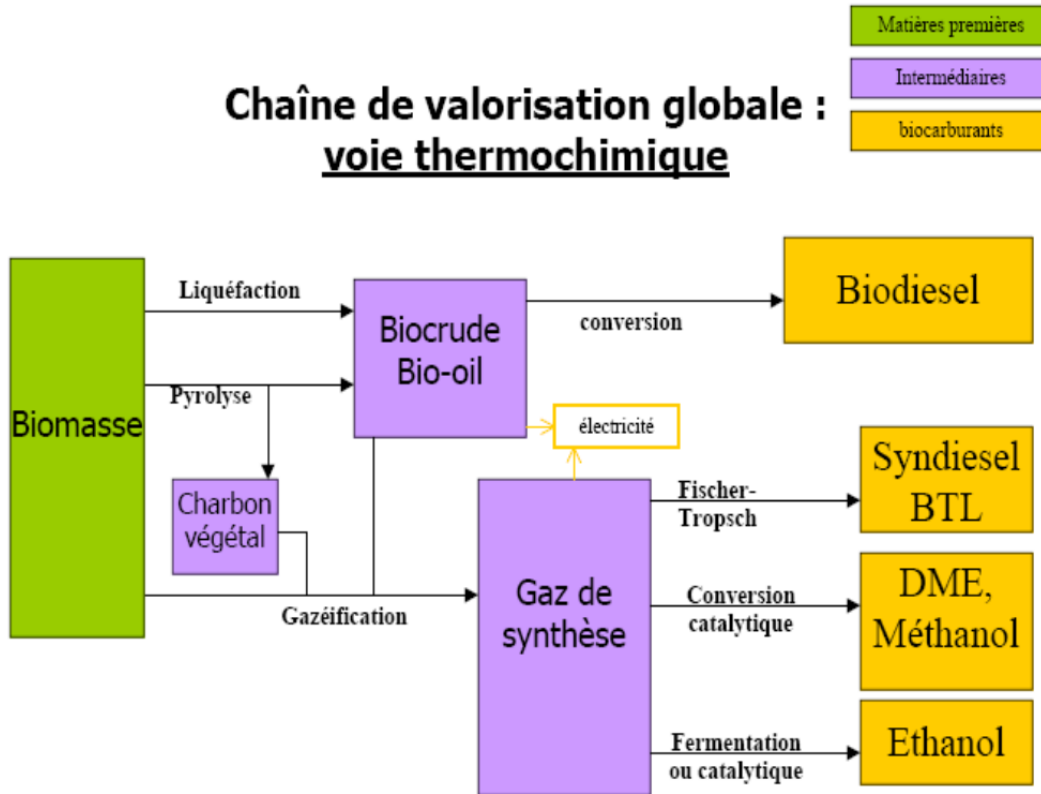


Figure IV.5 : Procédé de la voie thermochimique [58].

IV.2.3. Biocarburants de troisième génération

Les biocarburants de troisième génération s'agissent de carburants produits à partir de lipides ou hydrocarbures produits par des microalgues dont la productivité peut être théoriquement de **10 à 20 fois** plus élevée que les oléagineux terrestres comme le colza ou le tournesol [58, 59].

Les algues sont récoltées régulièrement et l'huile est extraite selon différentes méthodes (centrifugation, traitement au solvant...). Ensuite on peut mettre en œuvre deux types de conversion de l'huile en biocarburant, identiques à utilisés pour les huiles végétales classiques:

La transestérification, qui fait réagir l'huile algale avec du méthanol ou de l'éthanol, produit un ester d'huile algale ou biodiesel, tout à fait comparable à celui obtenu à partir des autres types d'huiles végétales. Il peut être mélangé au gazole en proportion limitée à une dizaine de pourcent volume [60].

L'hydrogénation catalytique, qui fait réagir l'huile en présence d'hydrogène, suivie d'un hydrocraquage, produit des hydrocarbures qui peuvent être incorporés en quantité importante au gazole ou au kérosène [60].

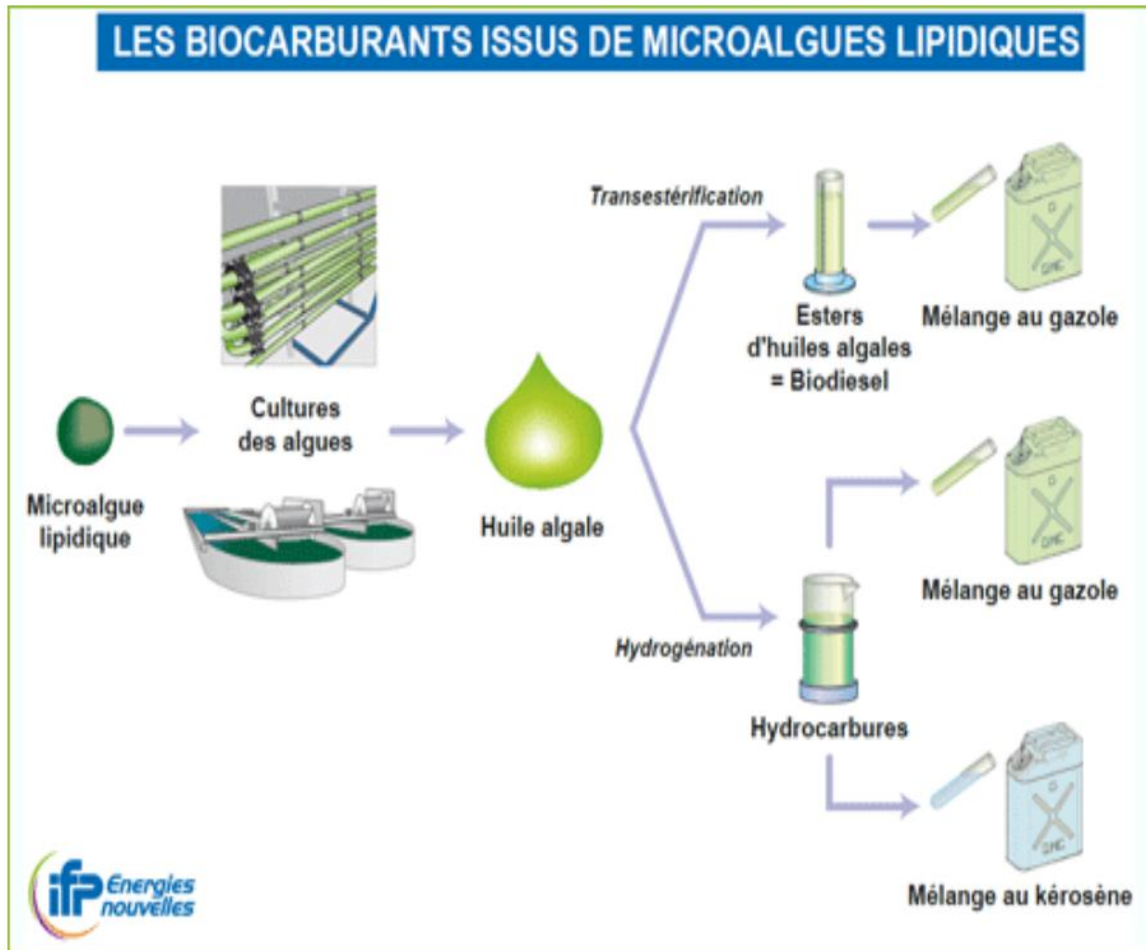


Figure IV.6 : Procédé de fabrication de biocarburants à partir des micro-algues lipidique [54].

IV.3. Production de biocarburant

Plusieurs voies de valorisation énergétique de la biomasse existent. Elles diffèrent par la nature de la matière première employée et les différentes réactions physico-chimiques qui sont mises en jeu. Parmi ces voies il y'a : **la voie chimique** : par méthanisation, fermentation et transestérification respectivement pour la production du biogaz, d'alcool et biodiesel, et **la voie thermochimique** : par pyrolyse (production de charbon et de bio-huiles, etc.), par gazéification (pour la production de chaleur et d'électricité), par liquéfaction hydrothermale (transformation de la biomasse en liquides valorisables en biocarburants).

Dans le cadre de mon travail, je m'intéresse à la transestérification et la pyrolyse.

a. La transestérification

La transestérification est un procédé chimique dans lequel une huile végétale ou animale est mélangée à un alcool en présence d'un catalyseur pour obtenir de l'ester alkylique d'huile végétale communément appelé biodiesel. Le passage d'état d'huile végétale à celui d'ester alkylique d'huile végétale (**EAHV**) permet d'améliorer différentes propriétés des huiles végétales pour des applications comme carburant comme la réduction de la masse moléculaire au tiers de celle de l'huile, réduction de la viscosité d'un facteur de huit, réduction de la densité et augmentation de la volatilité [61].

Trans-estérification est la méthode biochimique que nous utilisons dans notre travail pour obtenir le biodiesel.

- **Les étapes de la production de biodiesel par la transestérification [62].**

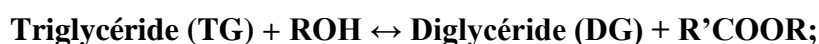
La production de biodiesel par transestérification comprend 3 étapes séquentielles :

- 1) **Le prétraitement** : durant cette étape les impuretés et l'eau sont éliminées afin d'éviter les effets indésirables sur la réaction de transformation des huiles végétales telle que les réactions de saponification ; donc il est nécessaire de sécher l'huile et neutraliser les acides gras libres par une estérification;
- 2) **La réaction** : l'huile est convertie en alkyl ester d'acide gras par la transestérification. La réaction de transestérification est réversible, l'excès d'alcool est nécessaire pour déplacer l'équilibre de la réaction du côté des produits;
- 3) **La purification** : le mélange réactionnel obtenu après transestérification contient des esters alkyliques, glycérols, l'alcool non consommé, le catalyseur et les mono, di, et triglycérides. Ce mélange doit être purifié afin d'obtenir un biodiesel de haute qualité.

- **Le mécanisme réactionnel de la réaction de transestérification**

Il se résume en trois étapes successives et réversibles [63]:

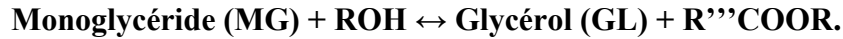
- 1) la première est la conversion des triglycérides (TG) en diglycérides (DG).



- 2) Par la suite, les diglycérides se transforment en monoglycérides (MG).



3) Finalement, les monoglycérides (MG) sont transformés en glycérol (GL) contenant trois molécules d'ester d'acide gras.



Remarque : A chaque étape, une molécule d'ester d'acide gras est ainsi formée [63].

D'où la réaction globale :

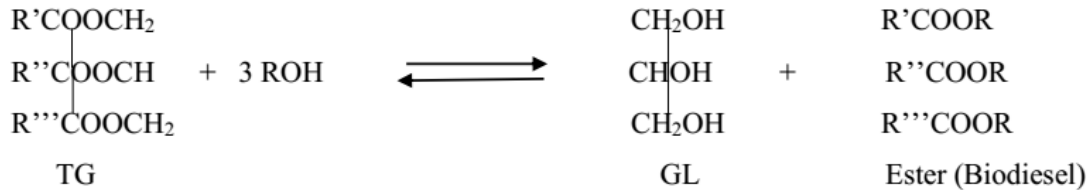


Figure IV.7 : La réaction globale de Transestérification des triglycérides avec un alcool pour obtenir un biodiesel et du glycérol [64].

Le choix de l'alcool et du catalyseur a une importance cruciale dans la réussite de la réaction de transestérification.

Le méthanol et **l'éthanol** sont les alcools les plus utilisés à cause de ses faibles coûts et ses propriétés physicochimique adéquates.

La transestérification peut être effectuée par catalyse homogène avec des catalyseurs solubles dans le milieu réactionnel, ou par catalyse hétérogène avec des catalyseurs insolubles dans les réactifs. Les catalyseurs sont utilisés pour améliorer la vitesse et le rendement de la réaction. Actuellement, la catalyse homogène est la plus utilisée pour la production du biodiesel, la réaction s'effectue par catalyse basique ou acide [63].

Les catalyseurs basiques tels que l'hydroxyde de sodium (**NaOH**) et l'hydroxyde de potassium (**KOH**) sont largement utilisé en raison de leurs faibles coûts et du haut rendement des produits. Les catalyseurs acides tels que les acides minéraux (**HCL, H₂SO₄**), les acides sulfoniques, les résines, et les zéolites sont rarement utilisés du fait de leurs moindres réactivités et des risques de corrosions [63].

- **Paramètres influençant de la transestérification.**

Parmi les facteurs les plus importants qui influencent la réaction de transestérification, on peut citer :

1. Influence de l'eau et des acides gras libres.

Le stockage de longue durée des huiles végétales entraîne l'hydrolyse de la majorité des triglycérides. La transestérification homogène par un catalyseur basique d'une huile à forte acidité devient très pénible par des réactions parasites de saponification [64].

Ainsi, une catalyse acide est préconisée lors de la transestérification d'une telle huile [65]. Le prétraitement (avec un catalyseur acide) d'une huile à forte acidité par l'estérification des acides gras libres permet la réduction de l'acidité du corps gras à environ **1%**. Par la suite, une transestérification avec un catalyseur basique peut produire un biodiesel répondant aux normes [66].

La saponification est souvent favorisée dans le cas des huiles à forte teneur en acides gras libres ou en présence d'eau donnant lieu à l'hydrolyse des triglycérides. En effet, avec la potasse ou la soude, on obtient aisément les savons de ces acides [66].

La formation de savon, à cause de la présence d'eau, conduit à une perte significative du rendement de la réaction. Une faible proportion d'eau (**de l'ordre de 0,3%**) peut chuter le taux de conversion de plus de **30%** [67].

Ainsi, pour obtenir une bonne conversion, les teneurs en eau et en **AGL** ne doivent pas dépasser **0,5%** du poids. Une quantité supplémentaire de catalyseur est nécessaire pour neutraliser les AGL si l'acidité des triglycérides est supérieure à **1%** [67].

2. Influence de la quantité du catalyseur

La quantité de catalyseur utilisée est fonction des autres paramètres de la réaction (**température, temps, ratio alcool/huile**). Elle peut d'une part influencer positivement le rendement de conversion en accélérant la cinétique de la réaction, ou d'autre part négativement en provoquant des effets de lessivage du catalyseur [68].

Utilisé en excès, le catalyseur peut entraîner des réactions secondaires d'hydrolyse ou de saponification [69]. Le rendement de conversion augmente en fonction de la quantité de catalyseur dans le milieu réactionnel jusqu'à atteindre un optimum au-delà duquel le rendement n'augmente plus et a même tendance à baisser par l'effet d'une viscosité élevée du milieu réactionnel [70].

3. Le choix de l'alcool

Les alcools utilisés pour cette réaction sont le méthanol, l'éthanol, le 1-propanol, le 2-propanol (iso-propanol), le 1-butanol, le 2-butanol, le 2-méthyl-1-propanol (iso-butanol) et le

2- méthyl-2-propanol (tert-butanol), mais les plus fréquemment utilisés sont le méthanol et l'éthanol, du fait de leur faible coût et de leurs propriétés physico-chimiques avantageuses (alcools à chaîne courte, polaires) [63]. Pour mon étude j'ai utilisé le méthanol.

4. Le rapport molaire huile/alcool

L'une des variables les plus importantes affectant le rendement en esters est le rapport molaire entre l'huile (les triglycérides) et l'alcool. Dans les conditions stœchiométriques de la réaction chimique, **une mole d'huile réagit avec trois moles d'alcool, c'est-à-dire un ratio molaire huile/alcool de 1:3 [71].**

Mais, comme c'est une réaction réversible, un excès d'alcool est nécessaire pour déplacer l'équilibre de la réaction vers les produits. Ainsi, pour qu'il y ait formation d'ester, la réaction s'effectue toujours avec un excès d'alcool, le plus souvent à partir d'un ratio molaire **huile/alcool 1:6 [71].**

Dans la transestérification à catalyse basique, un rapport molaire d'au moins **1:6** est suggéré par de nombreuses études afin de maximiser le rendement. Un rapport molaire plus grand que **1:6** conduit à une séparation plus difficile des esters [72].

En effet, elle devient plus difficile car la miscibilité du glycérol (dans la phase enrichie en esters) augmente en raison d'une quantité plus élevée en alcool. Cette quantité de glycérol peut alors réagir avec l'ester, pour déplacer l'équilibre de réaction vers la formation des triglycérides, impliquant une diminution de rendement [73].

5. L'influence de la température, la pression et le temps de réaction

La plupart des réactions de transestérification sont conduites au voisinage de la température d'ébullition de l'alcool utilisé. Les températures d'ébullition du méthanol et de l'éthanol étant respectivement de **65°C** et **78°C**, les réactions sont réalisées généralement à **60°C** avec le méthanol et à **70-75°C** avec l'éthanol [73].

La transestérification est habituellement réalisée à pression atmosphérique. Cependant, certains procédés industriels, comme le procédé Henkel par exemple, peuvent se dérouler à **90 bars** et **240°C**. Les procédés en milieu supercritique (très grand excès d'alcool) sont également conduits sous pression. La cinétique de la réaction de transestérification d'une huile végétale est sensible à la température et au temps de réaction [74].

6. La vitesse d'agitation

Afin d'obtenir une conversion importante lors de la transestérification, le milieu biphasique de la réaction impose une agitation suffisamment vigoureuse pour que la surface d'échange entre les deux phases soit la plus grande possible. De plus, la vitesse d'agitation est non seulement importante lors de l'amorçage de la réaction de transestérification, mais également durant le déroulement du processus réactionnel. Pour certains auteurs [75], l'étude de ce paramètre à trois vitesses d'agitation (**110, 220 et 330 tr/min**) en fonction du temps de réaction (**1, 2 et 3 min**), a montré que, pour une durée de réaction donnée les rendements sont maximums, pour une durée de réaction donnée, à la vitesse d'agitation la plus élevée [63].

b. Pyrolyse ou craquage thermique

La pyrolyse est un procédé thermochimique ; c'est la conversion thermique de matières organiques sèches, en l'absence d'oxygène et en présence d'un catalyseur à température assez élevée (**400 à 850°C**) ; il s'agit d'un craquage thermique de la chaîne carbonée des produits organiques et leur transformation en corps à plus courtes chaînes ayant des propriétés différentes de celles de la matière de départ. La pyrolyse de l'huile, opérée à des températures variant entre **350 et 600 °C**, la pyrolyse se répartisse en trois fractions [63] :

- **Liquide, huile de pyrolyse (constituée de condensables lourds et d'eau)** ; se dégage deux fractions liquides, une aqueuse et une autre, organique, qui sont séparées par décantation, puis la fraction organique subit une distillation fractionnée. Les fractions obtenues sont analysées par chromatographie en phase gazeuse, la plus lourde est proches de celles du diesel. Elle se présente généralement avec une couleur qui peut varier entre le rouge, le rouge brun ou le vert foncé. La coloration et la texture de l'huile de pyrolyse dépendent fortement de la composition chimique de celle-ci;
- **Solide (charbon)** constituée généralement de résidus carbonés et appelée aussi carbor (fraction formée par du coke, des métaux ferreux et non ferreux, des sels, etc.);
- **Gazeuse** (CO, H₂, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, etc.).

La pyrolyse est difficile à caractériser en raison de la variété des chemins de réaction et des produits de réaction qui peut être obtenu à partir des réactions qui se produisent. On l'utilise dans notre travail [63].

- **Mécanisme de pyrolyse**

La complexité de la pyrolyse de la biomasse découle de la différence de décomposition des composants de la biomasse avec des mécanismes réactionnels variables et des taux de réaction qui dépendent également en partie des conditions de traitement thermique et des conceptions des réacteurs [76].

Les interactions entre les principaux constituants de la biomasse ligneuse, comme la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, lors de la pyrolyse ont été confirmées auparavant, ce qui rend difficile la prédiction des caractéristiques de pyrolyse de la biomasse en fonction du comportement thermique des trois composants individuels [76].

Au cours de la pyrolyse de la biomasse, un grand nombre de réactions ont lieu en parallèle et en série, y compris la déshydratation, la dépolymérisation, l'isomérisation, l'aromatisation, la décarboxylation et la carbonisation [76]. Il est généralement admis que la pyrolyse de la biomasse se compose de trois étapes principales : évaporation initiale de l'humidité libre, décomposition primaire suivie de réactions secondaires (craquage et répolymérisation du pétrole) [77].

La décomposition de la biomasse se produit généralement lors de la décomposition primaire pour former **un charbon solide** entre **200 et 400 °C**, qui est responsable de la plus grande dégradation de la biomasse. Les réactions secondaires se déroulent dans la matrice solide avec une élévation de la température [78].

Les voies de dégradation des principaux composants de la biomasse ont été étudiées séparément. **La décomposition de l'hémicellulose**, généralement représentée par le xylène, se déroule principalement entre **250 et 350 °C**, suivie de **la décomposition de la cellulose**, qui se produit principalement entre **325 et 400 °C** avec le lévoglucosan comme principal produit de pyrolyse. **La lignine** est le composant le plus stable qui se décompose à une température **supérieure à 550 °C** [79].

- **Paramètres influençant le procédé de pyrolyse**

De nombreux paramètres de pyrolyse tels que la taille des particules, la température, la vitesse de chauffe, le temps de séjour, les différentes atmosphères, le type de biomasse et le catalyseur, influent fortement sur le rendement et les propriétés des produits obtenus. Ces agents de fonctionnement contrôlent non seulement le rendement en bio-huile et en charbon, mais affectent également la qualité des produits de pyrolyse.

1. Effet de la température

La température de pyrolyse influence de manière significative la distribution et les propriétés des produits [80].

En général, les rendements en bio-huile atteignent leurs concentrations maximales à des températures comprises entre **400 et 550 °C**, puis diminuent après avoir procédé au chauffage. À des températures supérieures à **600 °C**, les bio-huiles et les produits à base de charbon sont converti en gaz en raison des réactions dominantes de craquage secondaire [81]. Les fractions polaires, aliphatiques et aromatiques dans les bio-huiles augmentent avec des températures accrues entre **300-500 °C** et **600-800 °C** [82].

Les températures dépassant les **700 °C** augmentent la teneur en carbone des bio-huiles sous forme d'HAP, tels que le pyrène et le phénanthrène, en raison de la décarboxylation et des réactions de déshydratation [83].

2. Effet de la vitesse de chauffe

La vitesse de chauffe est un paramètre fondamental qui définit le type de pyrolyse de la biomasse.

Les taux de chauffage rapides favorisent une fragmentation rapide de la biomasse, produisant ainsi plus de gaz et moins de charbon. La production de bio-pétrole est également amélioré à des taux de chauffage rapides en raison de la réduction des limites de masse et de transfert de chaleur et peu de temps disponible pour les réactions secondaires [83].

3. Effet de la présence du catalyseur

L'effet de la présence du catalyseur dans la réaction de pyrolyse est également bien étudié par les chercheurs. Ils ont rapporté que les rendements d'huile de **22,2%** obtenus sans catalyseur ont été augmentés à **24,1%** en utilisant un catalyseur à l'alumine. Alors que les rendements en gaz de **29,9%** et **30,9%** obtenus sans catalyseur ont diminué à **28,5%** et **24,1%** en utilisant un catalyseur à des températures faibles et modérées, respectivement [84].

4. Effet du type de la matière

Les types de matières premières peuvent jouer un rôle important pour produire un rendement supérieur en bio-huile en raison de la composition différente dans la biomasse. La teneur supérieure en cellulose dans la matière première donne une plus grande quantité de bio-huile [40].

5. Effet de la taille des particules

Dans la littérature, on trouve de nombreux travaux concernant l'influence de la taille des particules sur la formation des produits de pyrolyse. Ces travaux sont généralement réalisés avec des particules dont la taille est comprise entre **0,1** et **2 mm**. Les résultats montrent que plus la taille des particules est petite [85]:

- Plus le rendement en gaz augmente;
- Plus le rendement en H₂ et CO augmente;
- Plus la quantité de gaz de synthèse CO + H₂ augmente;
- Plus le rapport molaire H₂/CO est grand;
- Plus le rendement en CO₂ diminue;
- Plus les rendements en gaz condensables et en char diminuent;
- Plus le rendement en hydrocarbures diminue.

En effet, les gaz sont vite expulsés d'une petite particule et par conséquent, leur temps de séjour dans le réacteur est plus élevé. Les réactions de craquage ont le temps de s'opérer. On trouve peu de travaux sur la pyrolyse de particules centimétriques. Ce que l'on peut dire de manière générale, c'est que lorsque la taille des particules augmentent ; la vitesse de chauffe de la particule diminue car il apparaît des gradients de température au sein de la particule ; certaines réactions, comme le craquage des vapeurs condensables, sont favorisées au sein de la particule [85].

IV.4. Différents types de biocarburants

Le terme biocarburant est générique et inclut le bioéthanol, le biodiesel, la bio-huile, le biogaz . Le bioéthanol et le biodiesel sont les plus produits et peuvent être synthétisés à partir de la biomasse par l'intermédiaire de la catalyse chimique ou biologique [63].

IV.4.1. Bioéthanol

Le bioéthanol provient de la fermentation alcoolique par des levures de sucres simples obtenus à partir de la biomasse. L'éthanol produit par cette fermentation est combustible et peut être ajouté aux carburants conventionnels. Les alcools peuvent être utilisés comme additifs pour les carburants, et dans d'autres cas, ils sont utilisés comme matière première pour la fabrication d'autres carburants dans des moteurs conçus pour cette utilisation. Le taux d'éthanol peut aller jusqu'à 85%, mais même un taux plus faible de 5 à 10% est actuellement

ajouté aux carburants des voitures et ce, sans aucune modification nécessaire des moteurs [86].

IV.4.2. Biogaz

Les biogaz sont les produits gazeux obtenus à partir de la biomasse par différents procédés. Ils sont produits par fermentation (digestion microbienne en l'absence d'oxygène) de la matière organique ; Il en résulte principalement la production du méthane (molécule combustible dans le gaz naturel), du monoxyde de carbone et de l'hydrogène.

Les biogaz peuvent être obtenus soit par méthanisation des déchets organiques [87], soit par gazéification (craquage thermique) du bois [88]. De même, plusieurs processus naturels entraînent la production du biogaz (digestion des ruminants et décomposition naturelle dans les étendues marécageuses). Cependant, les sources générées par l'activité humaine sont également importantes et, plutôt que de représenter des déchets, elles pourraient être utilisées comme matière première pour produire de l'énergie. Ces sources de biogaz sont les déchets solides des sites d'enfouissement sanitaire ou technique (dépotoirs) ou encore les boues des stations d'épuration.

IV.4.3. Bio-huile

Ce sont les produits liquides issus de la solvololyse ou de la pyrolyse de la biomasse (bois, huiles végétales et graisses animales). La bio-huile est un mélange complexe qui contient une grande variété de composés de différentes classes chimiques, tels les acides carboxyliques, les esters, les alcools, les aldéhydes, les cétones, les phénols, les alcènes et les aromatiques. En outre, les bio-huiles sont faciles à stocker et à transporter et peuvent être utilisées comme un biocarburant ou pour la fabrication de produits chimiques de grande valeur [89 ;90].

Les bio-oïl peuvent se substituer complètement ou parallèlement à du gazole d'origine fossile dans des applications statiques pour la production d'électricité. La principale différence avec les carburants fossiles est la teneur en oxygène plus élevée qui a pour corolaire un pouvoir calorifique moins élevé (18 MJ/kg contre 40 pour le fuel). Leur combustion peut être réalisée en chaudière ou en moteur diesel modifié. Afin de l'exploiter dans les moteurs automobiles, elles nécessitent des hydrotraitements catalytiques [91].

IV.4.4. Biodiesel

IV.4.4.1. Définition de biodiesel

Le biodiesel est un biocarburant destiné à être utilisé dans les moteurs Diesel et provient de la conversion de lipides (huiles végétales et graisses animales) en carburant.

Le biodiesel est très semblable au Diesel conventionnel et peut être utilisé sans modifications majeures des moteurs ; c'est un carburant prometteur moins polluant. Actuellement, il est souvent ajouté au Diesel classique dans des pourcentages variables [92].

IV.4.4.2. Situation des biodiesels

a. Situation du biodiesel dans le monde

Aujourd'hui, la consommation mondiale en diesel connaît une ascension rapide. En raison du renforcement des obligations de mélange et des incitations à la consommation, la production mondiale de biodiesel devrait également atteindre près de **41 milliards de litres Mdl d'ici 2019**, c'est-à-dire bien au-dessus du niveau moyen de **2007-2009** [93].

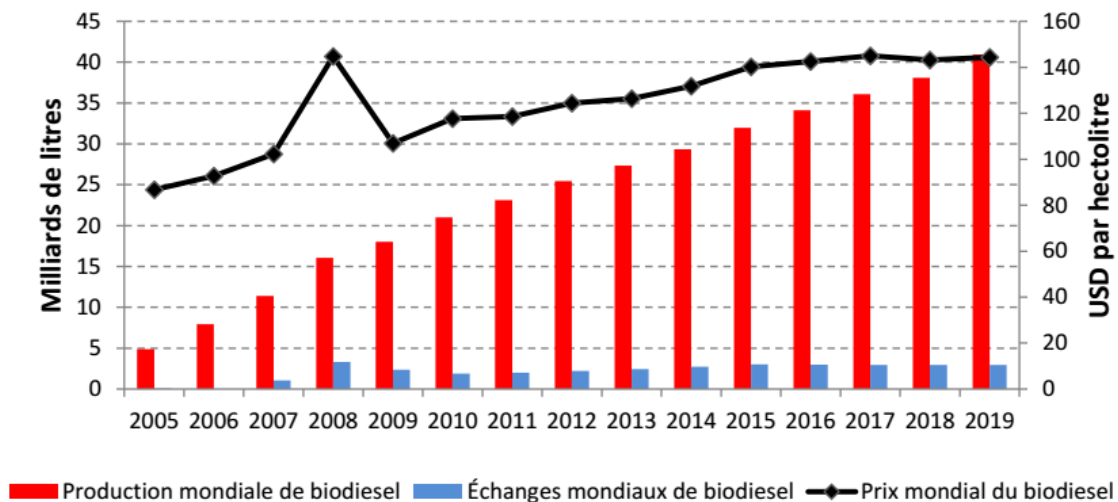


Figure IV.8 : Production mondiale de biodiesel entre 2005 et 2019 [93].

La figure, représente la répartition par région de la production et de la consommation du biodiesel dans le monde. En Europe par exemple, elle représente **60%** de la demande en biodiesel d'ici **2019**. D'autres pays, notamment l'Inde, les États-Unis et le Brésil, devraient atteindre également des niveaux de consommation élevés [93].

Les échanges mondiaux de biodiesel devraient rester assez limités car la plupart des pays dotés de programmes de consommation comptent sur leur production intérieure [93].

L'Argentine devrait rester le principal exportateur et voir ses exportations se stabiliser à partir de 2015 [93].

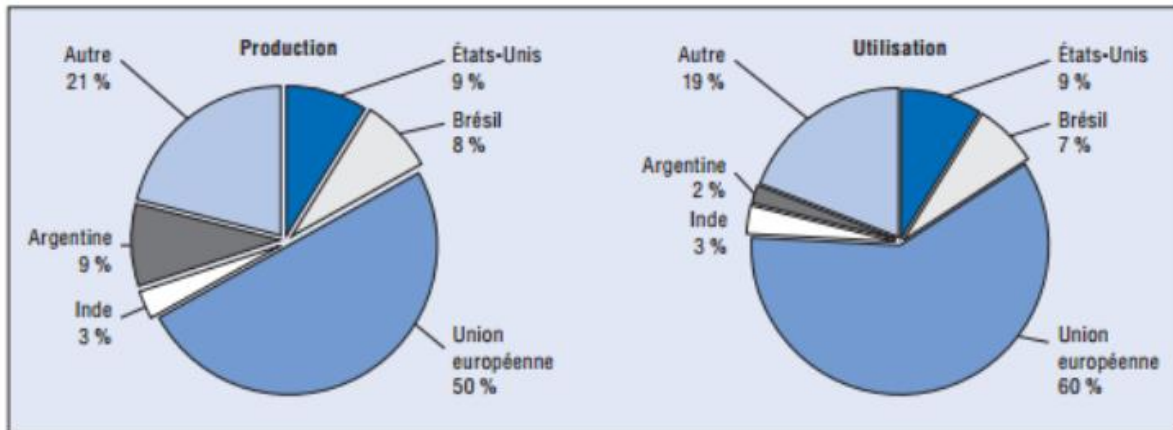


Figure IV.9 : Répartition régionale de la production et de la consommation mondiales de biodiesel en 2019 [93].

b. Situation des biodiesels en Algérie

L'Algérie est située dans une zone vulnérable aux effets néfastes des changements climatiques dus à la pollution et aux déséquilibres environnementaux. Aujourd'hui, consciente de l'intérêt grandissant des énergies renouvelables et de leurs enjeux, l'Algérie a intégré le développement de ce type d'énergies dans sa politique énergétique. L'adoption d'un cadre juridique favorable au développement de ces énergies, la réalisation d'importantes infrastructures dans ce domaine et la planification de projets en sont la parfaite illustration malgré un développement de la bioénergie encore à l'échelle expérimentale dans les laboratoires de recherche. Dans le cadre du développement des travaux de biotechnologie, le Haut-commissariat à la Recherche avait inscrit en 1988 un axe de recherche s'articulant sur l'application des biotechnologies pour la valorisation des déchets agricoles et industriels pour la production de bioéthanol, l'utilisation de la biomasse pour la production d'acétone-butanol et enfin, la production de biogaz [94].

En ce qui concerne les cultures énergétiques, matières premières pour la production des biocarburants, dans le cas de l'Algérie, il n'est pas possible d'avoir recours à des sources comestibles pour cette tâche. Il serait alors plus judicieux de se retourner vers les biocarburants de deuxième génération produits à partir de sources non alimentaires, de la cellulose et de déchets [94].

IV.4.4.3. Matières premières pour la production de biodiesel

Les plantes oléagineuses constituent l'une des principales sources de production du biodiesel "**le colza (principalement dans les pays de l'Union européenne), le soja (Argentine et les États-Unis d'Amérique), le palmier (Asie et l'Amérique centrale) et le tournesol,...**". Mais il existe d'autres matières premières pour produire le biodiesel notamment les graisses animales "**le suif (bovins et ovins), le saindoux (porc), les graisses de volailles (poulet, canard, oie, dinde), les graisses d'os, les huiles de poissons.** ", les huiles de friture et les micro-algues [95].

Bien que les propriétés des huiles et des matières grasses utilisées en tant que matières premières puissent différer, les propriétés du biodiesel doivent être identiques, conformément aux exigences définies par les normes internationales [95].

IV.4.4.4. Caractérisation physique et chimique de biodiesel

Il existe les normes **EN 14214** et **ASTM D 6751** qui contrôlent ces propriétés physiques et chimiques qui doivent être respectées afin de produire un carburant tout à fait utilisable (voir ANNEXE B)

IV.4.4.5. Différence entre le biodiesel et le diesel

Le diesel et le biodiesel sont des carburants combustibles qui sont utilisés dans les moteurs diesel et servent à plusieurs usages, mais quelle est la différence entre eux ?

Tableau IV.1 : Comparaison entre le diesel et biodiesel.

	Diesel	Biodiesel	Référence
L'énergie	Non renouvelable.	Renouvelable	[85]
Utilisation	Ajouter directe dans les moteur diesel.	La possibilité de son addition à les moteurs à injection directe sans aucune modification.	[96]
La teneur en oxygène	Plus diminuer que biodiesel	Plus élevée	[96]
La viscosité à 40°C	2 – 4.5 mm ² /s	3.5- 5 mm ² /s	[97] Annexe B
Point d'éclair	50 – 120 °C	>101 °C	Annexe A Annexe B
Indice de cétane	51	51	Annexe A Annexe B
La teneur en soufre	50 mg/kg	10 mg/kg	[98] Annexe B
La production et la source	Résultent du craquage du pétrole brut.	Extrait de graisses animales et d'huiles végétales.	[99]
L'environnement	Risque et polluant	Propre	[85]
Stockage	Peut être stocké pendant de longues périodes sans risque de modification de ses propriétés	Durée limité	[85]
Combustion	Incomplète et plus bruyante	Plus rapide et moins bruyante	[85]

IV.4.4.6. Avantages et les inconvénients des biodiesel.

Comme tous les carburants, le biodiesel a des avantages et des inconvénients

1. Les avantages

- Ressource renouvelable;
- La très bonne lubrification engendre une diminution de l'usure du moteur;
- Contient plus d'oxygène d'où une meilleure combustion et de ce fait moins de particules fines [100];

- Ce sont également des combustibles plus propres et plus efficaces que les combustibles fossiles, car leur fabrication génère moins de déchets dangereux donc ils permettent de minimiser les changements climatiques à effet de serre;
- Moteur plus propre;
- Le biodiesel peut être utilisé dans les moteurs diesel existants sans modifications mécaniques importantes [101].

2. Les inconvénients

- Lors d'une première utilisation de biodiesel, le filtre à carburant doit être changé, au plus tard car le biodiesel a tendance à nettoyer le réservoir et les conduites [100];
- Le coût élevé de le biodiesel;
- Problème de stockage; puisque le biodiesel se décompose sa durée de stockage est limitée. Il a tendance à s'oxyder avec le temps;
- Le B100 présente des contraintes d'utilisation en basses températures, il est non-utilisable dans des températures en dessous de -10 °C.

Conclusion

Après ces notions théoriques, je suis capable de démarrer mon travail pratique.

Chapitre V : Présentation de stage

Introduction

Dans cette partie, Nous donnerons une description sur la Division Laboratoire (ex CRD) ou on a effectué notre stage. Ce travail a été réalisé au sein de la direction gisement, département étude thermodynamique, service flow assurance.

V.1. Description de la Division Laboratoire

La Division Laboratoire (ex CRD) a été créé en 1973 à Dar El Beida, et a été installée à Boumerdès en 1975. Cette structure est devenue un outil scientifique et technique indispensable pour les structures opérationnelles de la SONATRACH, aussi bien en amont qu'en aval du domaine pétrolier.

La Division Laboratoires est organisée en sept directions et plusieurs Départements : la Direction Gisement, la Direction Géologie, la Direction Traitement des Hydrocarbures, la Direction Gestion, la Direction Finances, la Direction Logistique et la Direction Régionale Laboratoires HMD ainsi que des départements : Département Juridique, Département Consolidation & Reporting, Département QHSE, Département Technologies de l'information et le Département Technique. Chaque Direction est constituée de deux à trois départements.

La Division Laboratoire de l'activité E&P a pour mission principales :

- La réalisation d'études, synthèses, prestations d'analyse et d'expérimentation se rapportant, notamment aux besoins de l'exploration, du développement d'exploitation, du transport et de valorisation du pétrole et du gaz naturel ;
- La participation à la définition des play pétroliers, à l'estimation du potentiel en place et la définition du plan de développement adéquat avec les structures opérationnelles ;
- La validation des formulations de produits à injecter dans les puits en production (additifs pétroliers, inhibiteurs, désémulsifiants, anti dépôts, produits chimiques de traitement des eaux de formation EOR) ;
- La validation des modèles de stimulations sur les puits pétroliers (Acidification, Fracturation Hydraulique...);
- L'assistance aux unités industrielles en terme de management de la corrosion, du traitement des eaux et de l'environnement ;
- L'accompagnement et le suivi des études règlementaires jusqu'à validation auprès des autorités compétentes ;

- Le développement de banques et bases de données relatives aux fluides, roches réservoirs et roches mères.

Pour mener à bien ses missions, la Division Laboratoires dispose de 40 laboratoires, dont 30 à BOUMERDES et le reste à HASSI MESSAOUD, d'un personnel scientifique de haut niveau et d'un équipement de pointe.

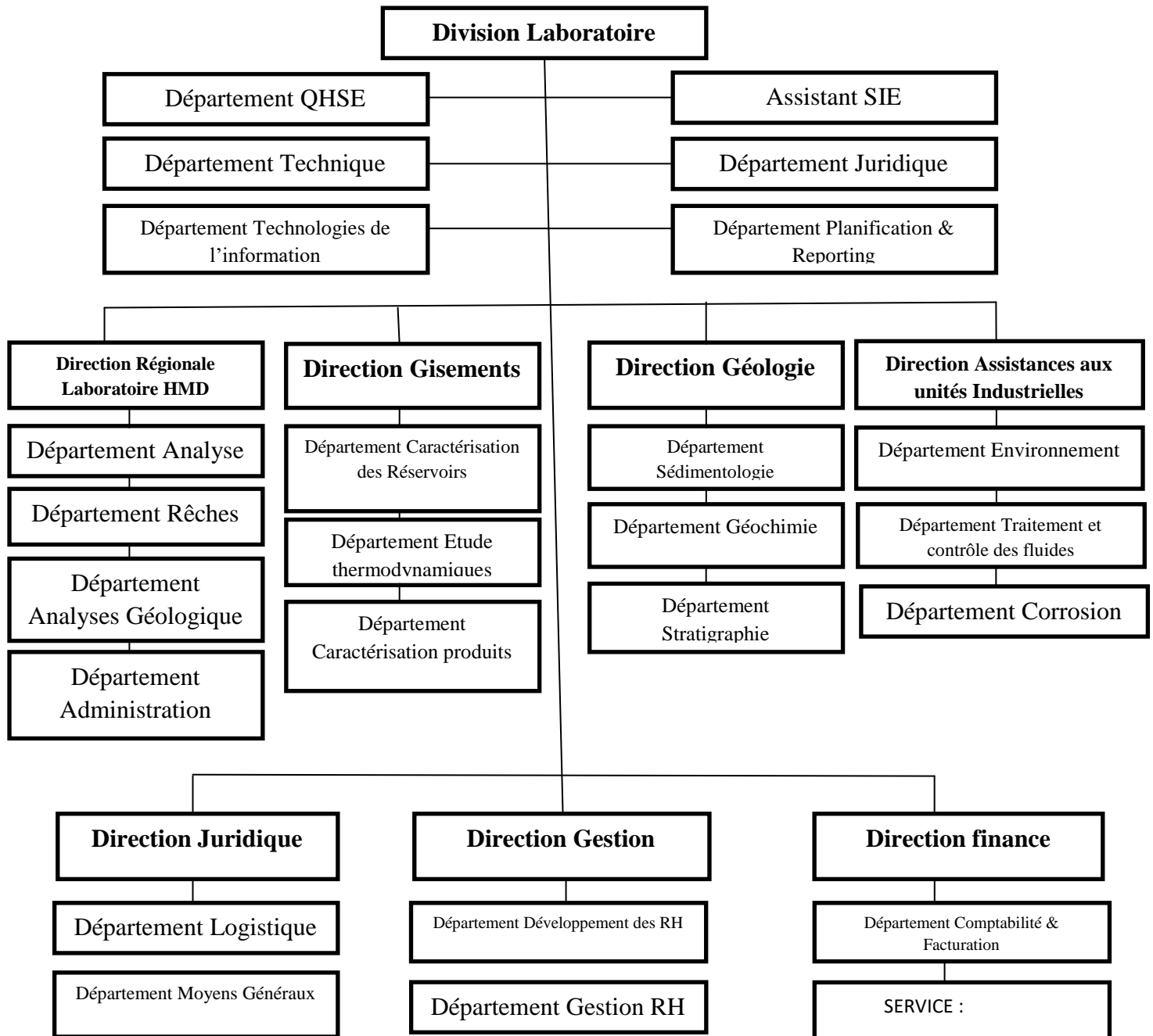


Figure V.1 : Organigramme général de la division laboratoire.

V.1.1. Direction Gisement

La Direction Gisement a pour mission de réaliser des études de caractérisation de la roche réservoir et des fluides de gisement ou de forage et de fournir toutes les données de laboratoire nécessaires, obtenues à partir des échantillons de roches, de fluides pétroliers, de condensât, d'eau, de gaz et de dépôts. Les paramètres obtenus permettent d'effectuer des modélisations afin de simuler le comportement du système roches-fluides in situ et de mettre en œuvre des techniques nouvelles nécessaires à la stimulation, au développement et à l'exploitation rationnelle des gisements d'hydrocarbures,

Elle réalise également des études détaillées sur les caractéristiques et le contrôle de la qualité des pétroles brut, des condensats ainsi que des huiles lubrifiantes.

La direction gisement se compose de trois départements :

- Département caractérisations des produits pétroliers condensats ;
- Départements étude thermodynamique ;
- Départements caractérisation des réservoirs.

V.1.1.1. Département Etudes Thermodynamiques

Le département est structuré en trois services :

- Service flow assurance ;
- Service PVT ;
- Service chromato.

Service Flow Assurance

Le flow assurance (FA), c'est littéralement la garantie d'écoulement des effluents pétroliers. En assurant une sécurité opérationnelle, le transfert des effluents depuis le réservoir vers les installations de surface, y compris les opérations d'injection et de récupération.

Le monitoring de l'écoulement des fluides pétroliers pour lutter contre la formation des dépôts organiques qui peuvent engendrer des endommagements très coûteux et une chute remarquable de production. Ce monitoring se fait suivant les protocoles ci-après :

- **La prédiction** : Détermination des conditions dans lesquelles les fluides produits ou injectés tel que les inhibiteurs commerciaux deviennent instables tout le long de leurs circuits ;
- **La prévention** : Recherche et adaptation des méthodes qui peuvent éviter, inhiber ou retarder toute anomalie qui se résulte de la déstabilisation des fluides ;
- **Le traitement** : Elimination des problèmes qui peuvent s'enclencher dans toutes les parties de l'industrie pétrolière du réservoir jusqu'aux installations de surfaces ;
- **Le contrôle** : Assurer la continuité de la production des hydrocarbures par le suivi de l'écoulement après la phase de traitement.

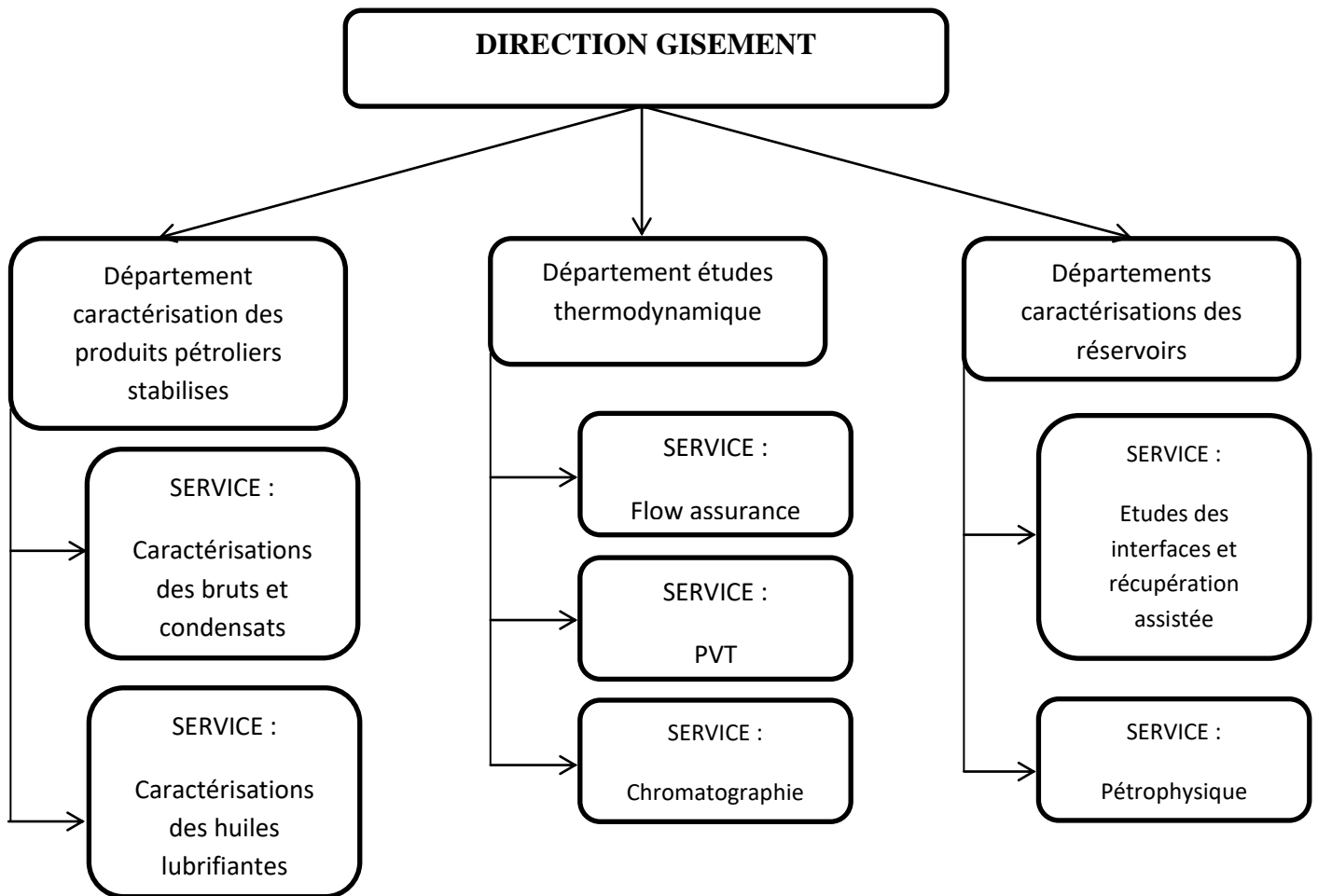


Figure V.2 : Organigramme représente la structure de la direction gisement

De ce fait, nous remercions l'ensemble du personnel de la Division Laboratoire et administration, pour l'accueil au niveau de leurs structures, et d'avoir consacré leur pour réaliser ce travail.

Chapitre VI : Production du biocarburant par pyrolyse

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de concevoir un dispositif qui va nous permettre de prouver la production du biocarburant par une voie de valorisation thermochimique d'une biomasse capable de constituer une alternative au carburant diesel., on parle de la « pyrolyse », c'est une technique qui permet d'obtenir une bio-huile directement de la poudre des noyaux d'olive, sans passer par une étape d'extraction de l'huile. La technique consiste à mettre la matière première brute dans un réacteur fermé à la température allant jusqu'à 600 °C sous atmosphère inerte.

La première partie est portée sur la préparation préalable de la biomasse non alimentaire. Ses caractéristiques physiques et chimiques doivent être déterminées pour pouvoir en produire un carburant compatible avec un moteur à combustion interne, mais avec le moins d'impacts possibles sur son fonctionnement.

La deuxième partie aborde les résultats et les interprétations dus aux produits récupérés soit en phase gazeuse où en phase liquide et même ceux récupérer en phase solide, il est souhaitable de présenter le protocole de mise en œuvre et d'expliquer le rôle de chaque élément avant de discuter les différents résultats.

VI.1. Préparation de la matière première

VI.1.1. Choix du substrat

Les noyaux d'olive ont fait l'objet d'une transformation pour la production de biodiesel. Ils sont une matrice valorisable dont les critères suivants :

- Les noyaux d'olive sont des déchets utilisés généralement comme aliments pour les animaux ;
- Ils contiennent un taux élevé de la matière grasse ;
- Ils sont abondants au niveau national ;
- Sa faible valeur marchande ;
- Sa facilité de conservation.

VI.1.2. Lieux de prélèvement

Les noyaux d'olive de la variété sigoise ont été collectés est effectué au niveau dans la région Sig, qui se situe dans la partie Nord de la wilaya de Mascara, à environ

48 km au nord-ouest du centre de la wilaya, cette région est un producteur important des olives et très riche en tonnage des olives en faible valeur marchande.

VI.1.3. Prétraitement des noyaux d'olive

L'olive dénoyautée est une olive étuvée ou les noyaux sont retirées et prête à être consommée, après avoir choisi de sélectionner les noyaux d'olive dénoyautée, nous sommes passés par plusieurs étapes pour préparer la matière première.

- **Lavage**

Laver les noyaux pour les débarrasser des impuretés avec de l'eau de robinet.

- **Séchage**

Le séchage de noyaux d'olive a été fait sous les rayons solaires dans une couverture 100 % coton pour assurer l'efficacité et la qualité de produit finis, pour réduire le taux d'humidité des noyaux et pour faciliter le broyage.

- **Broyage**

Les noyaux sont broyés à l'aide d'un broyeur électrique d'acier inoxydable.



Figure VI.1 : Broyage des noyaux d'olive.

- **Tonnage**

A l'aide d'une balance on détermine le poids de la poudre des noyaux de datte.

- **Stockage**

Enfin, les échantillons broyés sont conservés dans des flacons en verre.



Figure VI.2 : Stockage de noyau d'olive.

VI.1.4. Caractérisations du la poudre des noyaux d'olive (PNO)

VI.1.4.1. Détermination de la teneur en eau (NF V 03-921)

Le taux d'humidité de la poudre des noyaux d'olive frais permet de connaître la quantité d'eau contenue dans la poudre. Il peut être calculé en tenant compte de la masse brute de la poudre.

- **Principe**

La teneur en eau est mesurée par la dessiccation de l'échantillon dans une étuve ventilée à 103°C jusqu'à poids constant (48 heures).

- **Mode opératoire**

- Sécher des cartouches vides à l'étuve pendant 15 min à 103°C ;
- Mettre les cartouches après refroidissement dans un dessiccateur ;
- Peser dans un cartouche 30 g d'échantillon préalablement broyé et les placer dans l'étuve réglée à 103°C pendant 3 heures ;
- Retirer les cartouches de l'étuve, les placer dans le dessiccateur et après refroidissement les peser.



Figure VI.3 : Séchage de poudre des noyaux d'olive.

- **Expression des résultats**

La teneur en eau est calculée selon la formule suivante :

$$H (\%) = \frac{(M_1 - M_2)}{P} \times 100 \quad \text{Eq.VI.1}$$

Avec :

M₁ : La masse de capsule + matière fraîche avant étuvage.

M₂ : La masse de l'ensemble après étuvage.

P : La masse de la prise d'essai.

Le taux d'humidité de la poudre des noyaux d'olive est de 3 %, cette valeur est inférieure à celle trouvée par (TOUATI Lounis, 2013) qui est 8% pour le cas de grignons d'olive.

VI.1.4.2. Microscopie électronique à balayage Quanta 650 (MEB)

- **Principe**

MEB est une microscopie électronique qui permet de visualiser des objets en relief, il est possible de voir la surface d'objets, de matériaux. La grande profondeur de champ est un atout de ce microscope.

- **Technique de la microscopie électronique à balayage**

Le MEB utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons .des lentilles électromagnétique permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. Les résultats se trouvent dans ANNEXE C.

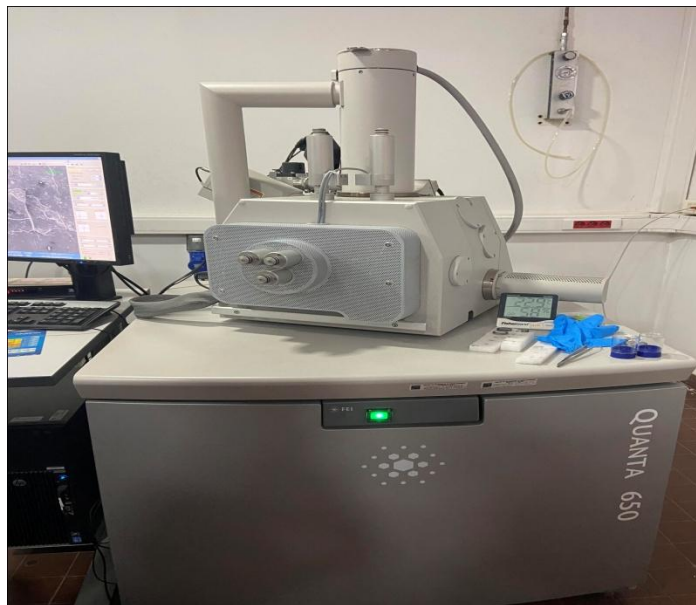


Figure VI.4 : Appareil MEB Quanta 650.

VI.1.4.3. Analyse du carbone organique total (COT)

- **Principe**

L'analyse du COT est une mesure de la teneur en composé organique, sans aucune indication sur la nature des composés organiques, sans différenciation. Connaitre le paramètre COT est essentiel pour déterminer la concentration totale en carbone organique qu'elle est un facteur important sur le processus de la pyrolyse.

Les résultats est illustré dans le tableau suivant :

Tableau VI.1 : La teneur en composé organique de la poudre des noyaux de datte.

Ech	Qty (mg)	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	S3 (mg/g)	Tmax (°C)	CoT (%)	CMin (%)
PND	65,3	45,25	84,59	44,08	314	31,24	0,38

VI.2. Production du biocarburant par voie thermochimique (la pyrolyse)

VI.2.1. Pilote d'essai de pyrolyse

Une installation de production de bio-huile a été utilisée afin d'atteindre l'objectif voulu. L'installation pilote est constituée de :

- **Réacteur** : d'une capacité de 1000 ml est utilisée comme un réacteur de pyrolyse « réacteur batch » en verre pyrex consiste en un système fermé sans entrée de réactifs durant le déroulement de la réaction et une sortie de fractions, relativement étanche, on a assuré la fermeture de la sortie avec un bouchon pour qu'il ne s'ouvre pas en cas de l'augmentation de la pression ;
- **Des tubes en plastique** : résistant aux températures et sert à déplacer et à évacuer les vapeurs et liquides produits durant la pyrolyse ;
- **Plaque chauffante** : pour chauffer la matière solide **300°- 600°C** ;
- **Système de refroidissement** : pour la condensation des vapeurs produits et les transformées en liquides ;
- **Flacon** : pour la récupération des produits pyrolytiques ;
- **Récipient rempli de l'eau froide** : pour refroidir les liquides produits ;
- **Baudruche** : pour la récupération des gaz incondensable.

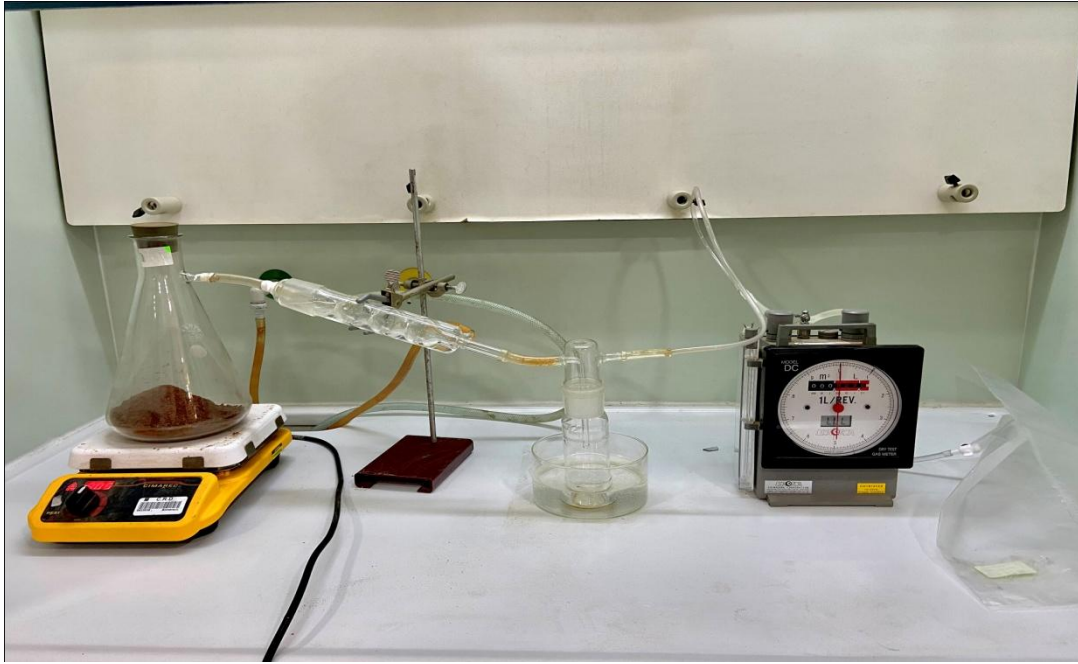


Figure II.5 : Installation de pyrolyse.

1. Des tubes en plastique
2. Baudruche
3. Conteur
4. Récipient rempli de l'eau froide
5. Flacon
6. Système de refroidissement
7. Plaque chauffante
8. Réacteur

- **Echec de l'expérience**

Après plusieurs tentatives, la fiole s'est cassée à cause de la chaleur intense, alors on a changé le réacteur de pyrolyse par un ballon bi-colles plus résistant avec une chauffe ballon.



Figure VI.6 : Ballon bi-colles avec une chauffe ballon.

- **Mode opératoire**

On dispose dans un ballon Bicol **200 g** de la poudre. Afin d'obtenir les produits, on relie le ballon à un flacon fermé par un tuyau, le flacon est partiellement immergé dans un récipient contenant de l'eau froide pour refroidir les liquides produits par la pyrolyse. Un compteur est relié de l'autre sortie de flacon pour afficher la quantité de gaz produits et relié avec une baudruche pour la récupération des gaz. On chauffe le ballon Bicol à l'aide d'une chauffe ballon jusqu'à **300°C - 600°C**. On surveillera l'augmentation de la température à ce qu'elle ne monte pas trop vite car l'excès de pression apportée par la chaleur dans le ballon risque de ne pas laisser le temps de compenser le départ des gaz formés vers le flacon, et donc, le bouchon en liège du ballon risque de sauter.

La charge placée dans le réacteur de pyrolyse après réaction produit une phase liquide, une phase solide et une phase gazeuse :

- ✓ **La phase liquide**, donne lieu à deux phases séparables par décantation : une phase aqueuse et une phase organique (bio-huile) riche en phénols et en molécules à masse molaire élevée ;
- ✓ **La phase solide ou le char**, est un produit très riche en carbone. Il renferme la matière minérale du fruit qui donne des cendres après combustion totale ;
- ✓ **La phase gazeuse** est constituée essentiellement d'hydrogène, de monoxyde et de dioxyde de carbone.



Figure VI.7 : Les produits pyroligneux.

- **Expression des résultats**

Le rendement en bio-huile est calculé en se basant sur la formule suivante :

$$R_{\text{biohuile}}(\%) = \frac{M_{\text{bio-huile}}}{M_{\text{charge initiale}}} \times 100 \quad \text{Eq.VI.2}$$

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau VI.2 : Rendement de la bio-huile.

Expériences	Masse de la prise d'essai (g)	Masse de la bio-huile (g)	Rendement (%)
1ère	200	25	12,5
2ème	200	20	10
3ème	200	22	11
4ème	200	22	11
5ème	200	27	13,5
6ème	200	30	15
7ème	200	24	12
8ème	200	22	11
9ème	200	20	10
10ème	200	25	12,5

VI.2.2. Propriétés physico-chimique des produits de pyrolyse

VI.2.2.1. Analyse de gaz

➤ Analyse chromatographique

Les gaz collectés dans les sachets sont analysée par chromatographie en phase gazeuse CPG.



Figure VI.8 : Le gaz obtenu.

1. Principe

Un chromatographe en phase gazeuse (Nexis GC-2030), de type AGILENT (figure), est utilisé pour l'analyse des gaz de pyrolyse ; il est équipé de deux détecteurs dont l'un est à ionisation de flammes (FID) pour analyser les hydrocarbures

et l'autre, un catharomètre (TCD) pour l'analyse du H₂, du CO et du CO₂. Le signal du détecteur est ensuite envoyé vers un logiciel d'intégration qui permet d'obtenir les chromatogrammes donnant le temps de rétention et l'aire intégrée de chaque gaz.

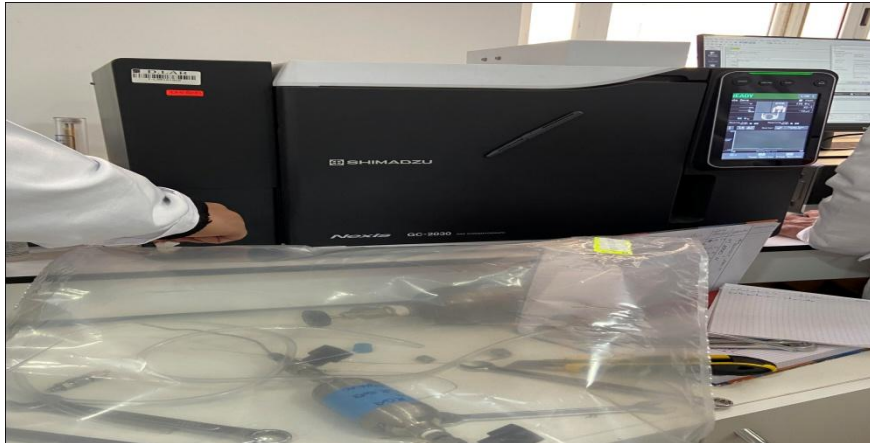


Figure VI.9 : Nexis GC-2030 chromatographe.

Le mélange gazeux utilisé comme charge dans une chromatographie, nous donne les résultats suivants groupés dans la figure suivante :

Component Results

Component Name	Ret. Time	Peak Area	Norm%	Gross HV (Dry) (BTU / Ideal cu.ft.)	Relative Gas Density (Dry)
Nitrogen	20.060	13955.0	1.1460	0.0	0.01108
2-2 Dimethylpropane	0.000	0.0	0.0000	0.0	0.00000
Oxygen	0.000	0.0	0.0000	0.0	0.00000
Methane	21.592	548548.0	58.5333	591.2	0.32422
Carbon Dioxide	14.624	479759.0	33.2199	0.0	0.50478
Ethane	17.542	104612.0	6.6707	118.1	0.06926
Propane	0.000	0.0	0.0000	0.0	0.00000
isobutane	0.000	0.0	0.0000	0.0	0.00000
n-Butane	6.262	10168.0	0.4301	14.0	0.00863
isopentane	0.000	0.0	0.0000	0.0	0.00000
n-Pentane	0.000	0.0	0.0000	0.0	0.00000
Hexane	0.000	0.0	0.0000	0.0	0.00000
Total:			100.0000	723.3	0.91796

Figure VI.10 : Les fractions de biogaz obtenu par la chromatographie CPG.

Les résultats que nous avons obtenus dans ce bulletin représentent l'évolution du rendement des hydrocarbures contenus dans ce mélange gazeux en fonction du temps de rétention de chaque fraction. Notre échantillon a un taux élevé en méthane par rapport aux autres hydrocarbures (C₂, C₃, C₄, C₅, C₆) avec un rendement de **58,53%** avec un temps de rétention arrivant à **21,592 s** et le dernier gaz récupéré à un taux de **0.4301 %** avec un temps arrivant à **6,262 s**.

VI.2.2.2. Analyses de la bio-huile

Les analyses de la bio huile que nous avons réalisée ont suivi les recherches publiées par Naoufel JENDOUBI pour confirmer la qualité de ses huiles dans le domaine de la bioénergie. Cette quantité récupérée par le refroidissement rapide des vapeurs de pyrolyse contenant certaines produits chimiques dans des proportions très variables d'après les travaux détaillés sur la composition des huiles de pyrolyse de Milne et al., ou encore Oasmaet al. Ces principaux groupes chimiques sont essentiellement : les acides, les esters, les alcools, les cétones, les aldéhydes, les phénols, les sucres, les syringols, les guaiacols, les furanes, les alcènes, les aromatiques et autres composés azotés.

➤ Détermination de l'eau et des sédiments (BSW)

Cette analyse a été faite par une centrifugeuse NCP TECH.

• Principe

La prise d'essai est mélangée dans un tube gradué avec un égal volume de toluène (50/50). L'eau et les sédiments sont séparés par centrifugation (1500 tour/min) pendant 30 min à 60°C.

• Mode opératoire

La prise d'essai utilisée doit être représentative de l'échantillon ce qui implique son homogénéisation par les moyens appropriés. Immédiatement avant son introduction dans le tube de centrifugation.

Dans deux tubes de centrifugation de masses approximativement égales, introduire du toluène jusqu'au repère 50, compléter avec le produit à examiner jusqu'à repère 100, boucher les tubes d'une manière étanche, les agiter vigoureusement, jusqu'à ce que le contenu soit complètement mélangé et les immerger pendant environ 15 mm jusqu'à la graduation supérieure du tube dans le bain chauffant maintenu à 60°C \pm 1°C retirer les tubes du bain, les agiter vigoureusement, pendant 10s et les placer dans deux portes tubes de la centrifugeuse diamétralement opposés, centrifuger pendant 30 min à une vitesse constante telle que l'accélération centrifuge soit de 1500 tour/min.



Figure II.11 : Centrifugeuse NCP TECH.

- **Expression des résultats**

La valeur trouvée dans cette étude est de l'ordre de **4% BSW**.

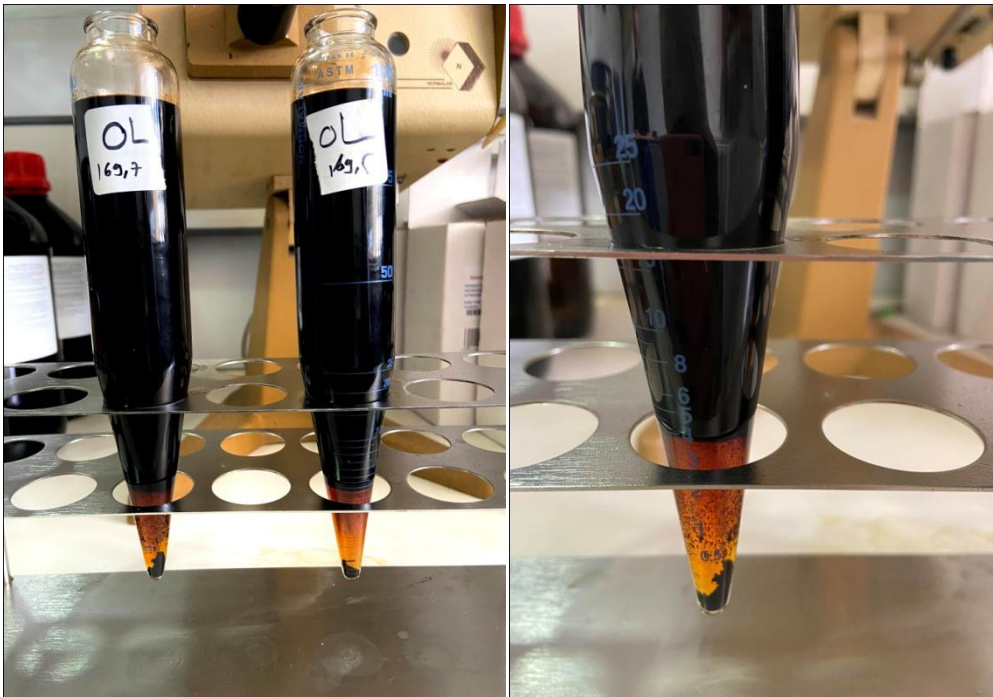


Figure VI.12 : La valeur de BSW de la bio-huile.

- **Mesure de la densité**

Cette analyse a été faite par le densimètre DMA4500M.

- **Principe de la méthode**

La méthode du tube en U oscillant utilisée, repose sur le principe de mesure de la fréquence d'oscillation de ce tube, contenant le produit à analyser.

- **Mode opératoire**

- L'échantillon est introduit dans le tube oscillant en U excité électriquement. L'excitation électrique de tube en U donne des oscillations électriques continues (non amortie) ;
- Seulement les deux sections droites de tube en U qui forme un ressort d'oscillation ;
- La direction d'oscillation est perpendiculaire par rapport au plan du tube ;
- Le remplissage se fait d'une manière à ce que le produit sort de l'autre côté du tube ;
- On assure la stabilité de la température, la masse Volumique "p" est calculer en fonction de la constante d'oscillation C et de la période d'oscillation T, des deux sections droites du tube remplie par un volume V de l'échantillon ;

La fréquence d'oscillation est donnée comme suit :

$$f = \frac{1}{2\pi \sqrt{\frac{C}{M + DV}}}$$

La période d'oscillation

$$T = 2\pi \sqrt{(M + DV)/C}$$

A partir de l'équation de la période on déduit la Masse Volumique "p"

$$p = T^2 * \frac{C}{2\pi^2 * V} - M/V$$

D'où

$$A = C/(4\pi^2 * V) \quad B = M/V$$

On arrive à l'équation finale de la Masse Volumique :

$$p = A * T^2 - B$$

Les constantes A et B sont déterminé en utilisant les masses volumiques à 20°C de l'air et de l'eau ultra pure lors de la calibration.

- Une fois la masse volumique est mesurée à 20°C, il est procédé à la conversion de la masse volumique de 20°C à 15 °C en utilisant les tables de conversion ASTM appropriés, conformément à la norme ASTM D1250-2004.



Figure VI.13 : Densimètre DMA4500M.

- **Expression des résultats**

La valeur de densité obtenue à 20 °C est de **1,01322 g/cm³**.

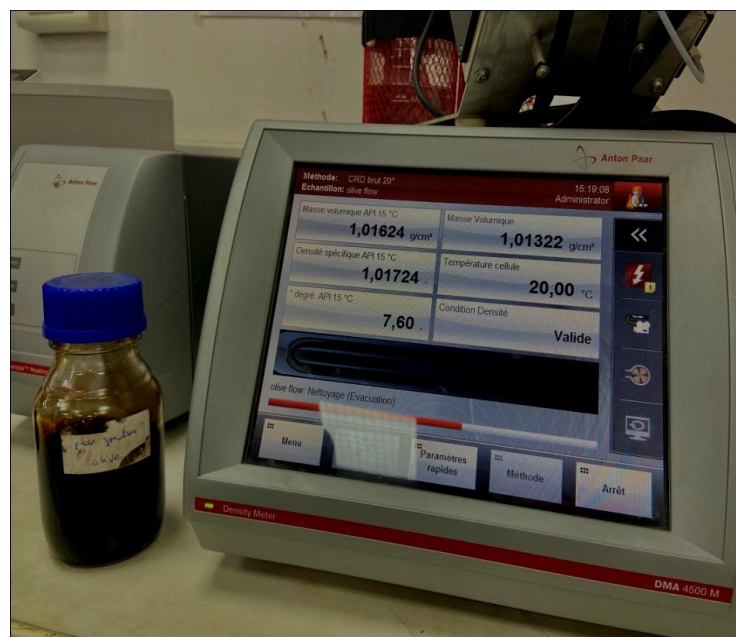


Figure VI.14 : Détermination de la densité de la bio-huile.

➤ **Mesure de la viscosité**

Cette analyse a été faite par le viscosimètre HVM472.

• **Mode opératoire:**

- Mettre en marche le viscosimètre et stabiliser la température du bain.
- Remplir le viscosimètre avec le produit jusqu'au trait de jauge et fermer le bouchon.
- L'introduire dans le bain et veiller à bien le fixer.
- Une fois la température stabilisée, ouvrir le bouchon et laisser le liquide couler jusqu'au trait de repère; puis déclencher le chronomètre pour enregistrer le temps d'écoulement du produit dans la première bulle noté t1
- Faire la même chose avec la deuxième bulle et noter le t2.
- Le temps d'écoulement des deux bulles doit être compris entre 200s et 700s.

La viscosité se calcule comme suit:

$$V = (K1*t1 + K2*t2)/2$$

K1 et k2: Constante du viscosimètre de la bulle 1 et 2 respectivement.



Figure VI.15 : Viscosimètre HVM472.

• **Expression des résultats**

La viscosité trouvée à 20 °C est 26,34 mm²/s.

➤ Analyse spectroscopie d'absorption IR

Cette analyse a été faite par spectromètre Spectrum two.

• Principe

La spectroscopie IR est une analyse spectral qui permet de déterminer le type de liaison dans un échantillon donné. Cette analyse est basée sur l'absorption d'énergie dans le domaine spectral infrarouge qui s'étend de 4000 à 400cm^{-1} .

- Mode opératoire
- Mettre sur une pastille quelque microlitre d'huile des noyaux de dattes ;
- Introduire la pastille dans le compartiment d'échantillonnage du spectromètre infrarouge.

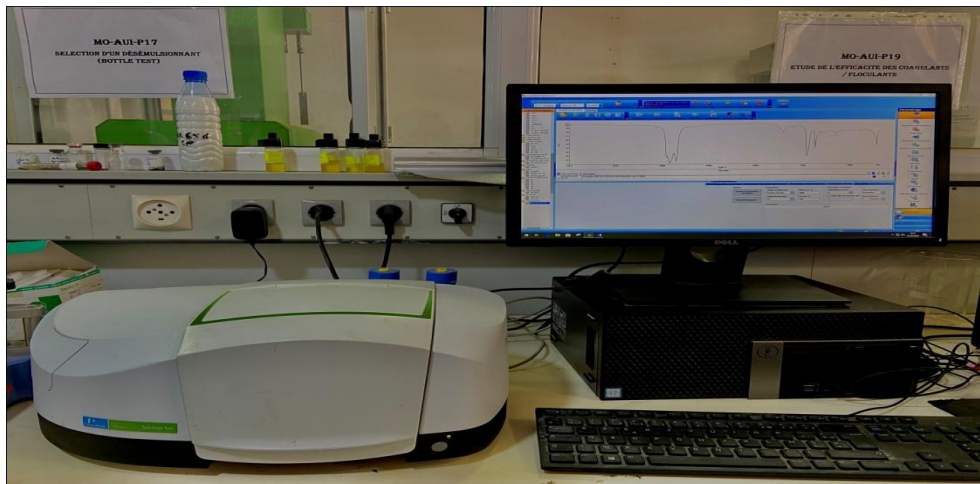


Figure VI.16 : Spectromètre Spectrum two.

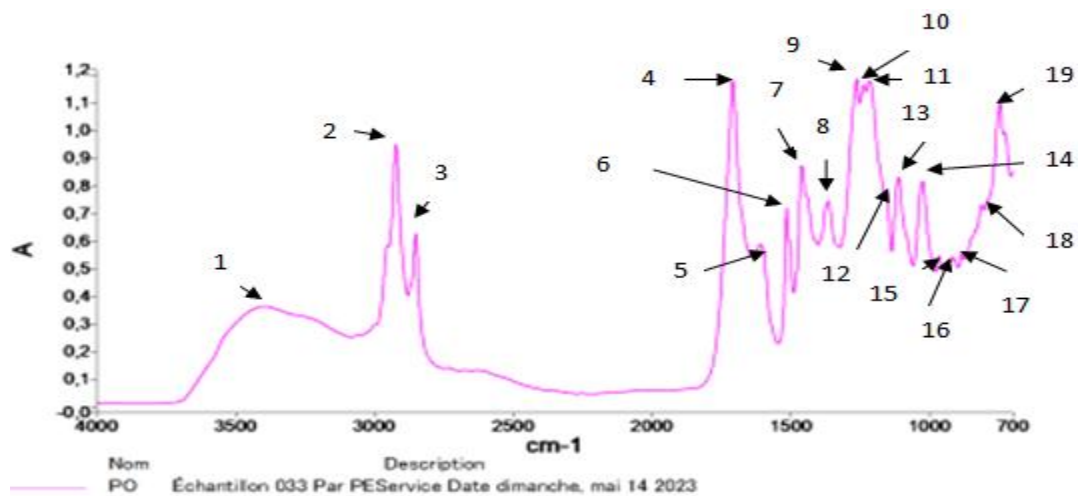


Figure VI.17 : Spectre IR de la bio-huile.

Les résultats obtenus indiquent que la surface de la bio-huile présente de nombreux pics d'absorption correspondant à divers groupements fonctionnels, qui sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat.

- ✓ **Pic 01 (X = 3404,47 cm⁻¹)** : Elongation O-H intermoléculaire (3200-3400 cm⁻¹), Bande très caractéristique par sa forme symétrique (gaussienne), différente de celle du OH acide "patate" et dont l'intensité diminue en cas de dilution.
- ✓ **Pic 02 (X = 2923,77 cm⁻¹)** : Elongation =C-H (2800-2900 cm⁻¹) des aldéhydes souvent noyée dans les elongations C-H mais parfois distincte comme dans le cas de aldéhydes benzéniques peu substituées par des chaînes alkyles.
- ✓ **Pic 03 (X = 2853,02 cm⁻¹)** : Elongations symétriques et asymétriques de C-H aliphatiques (2850-2980 cm⁻¹) le plus Souvent indiscernables et noyées dans une seule enveloppe.
- ✓ **Pic 04 (X = 1709,20 cm⁻¹)** : Elongation >C=O des cétones vers 1710 cm⁻¹. Cette fréquence diminue par effet de conjugaison alors qu'elle augmente pour les cétones à petit cycles de taille inférieure à 6 chaînons.
- ✓ **Pic 05 (X = 1610,61 cm⁻¹)** : Elongation >C=C< aromatique (1600-1640 cm⁻¹), fréquence faible à cause de la conjugaison.
- ✓ **Pic 06 (X = 1514,45 cm⁻¹)** : Elongation >C=C< aromatique (1520-1480 cm⁻¹) d'intensité variable.
- ✓ **Pic 07 (X = 1461,75 cm⁻¹)** : Déformation (cisaillement) vers 1450 cm⁻¹ des -CH₂-, bande peu exploitable dans cette région qui comporte entre autres les bandes du squelette carboné.
- ✓ **Pic 08 (X = 1364,93 cm⁻¹)** : Déformation O-H (phénols) 1315-1390 cm⁻¹ peu utile pour l'interprétation.
- ✓ **Pic 09, pic 10 (X = 1262,11 cm⁻¹; 1237,45 cm⁻¹)** : Elongation C-F des fluorures d'alkyles (1100-1250 cm⁻¹).
- ✓ **Pic 11 (X = 1214,74 cm⁻¹)** : C-O- (1100-1210 cm⁻¹) typique des alcools tertiaires R₁R₂R₃COH.
- ✓ **Pic 12, pic 13 (X= 1153,77 cm⁻¹; 1110,18 cm⁻¹)**: Elongation C- des éthers C-O-C (1000-1150 cm⁻¹)
- ✓ **Pic 14 (X = 1024,27 cm⁻¹)** : C-O- (1000-1075 cm⁻¹) typique des alcools primaires -CH₂OH.

- ✓ **Pic 15, pic 16 (X = 965,45 cm⁻¹ ; 915,01 cm⁻¹)** : Déformation (2 bandes) vers 910 et 990 cm⁻¹ pour les alcènes R-CH=CH₂.
 - ✓ **Pic 17 (X = 883,50 cm⁻¹)** : Elongation C-Cl de chlorures d'acides (860-1050 cm⁻¹).
 - ✓ **Pic 18 (X = 812,66 cm⁻¹)** : Elongation asymétrique C-O-C des époxydes vers 810-950 cm⁻¹.
 - ✓ **Pic 19 (X = 744,73 cm⁻¹)** : Déformation (740-770 cm⁻¹ pour 4 H) caractéristique des noyaux aromatiques porteurs de 4 hydrogènes (aromatiques mono substitués).
- **Détermination du pouvoir calorifique supérieur (PCS)**

Cette analyse a été faite par Parr 6200 calorimètre.

- **Principe**

La chaleur de combustion est déterminée dans cette méthode d'essai en brûlant un échantillon pesé dans un calorimètre à bombe à oxygène dans des conditions contrôlées. Elle est calculée à partir des observations de température avant, pendant et après combustion, avec une allocation appropriée pour la thermochimie et les corrections de transfert de chaleur.

- **Mode opératoire**
- **Préparation de l'échantillon**

Agiter soigneusement l'échantillon à tester avant d'effectuer la peser.

- **Déroulement de l'essai**

- Allumez le purificateur d'eau ;
- Allumez l'appareil ;
- Remplissez le seau avec 2000 ml d'eau distillé ± 0.5ml ;
- Placez le seau dans le calorimètre. Positionnez le seau grâce aux trois trous qui se trouvent au fond ;
- Mettez en marche le chauffage et pompe ;
- Attendez jusqu'à avoir l'accès au bouton marche ;
- Pesez le creuset propre et noter la masse à 0,1 mg près ;
- Pesez entre 0.5 et 0.6 g d'échantillon à 0.1mg près ;
- Mettez le creuset contenant la prise d'essai dans le support ;

- Attachez le fil fusible au circuit d'allumage et plongé son extrémité dans l'échantillon ;
- Placez l'échantillon dans la bombe calorimétrique en assurant l'herméticité du couvercle ;
- Vérifiez la fermeture de la valve de purge ;
- Procédez à la commande remplissage d'oxygène sur le menu de l'appareil.
- Ouvrez la bouteille d'oxygène ;
- Fermez la bouteille d'oxygène une fois le compte à rebours de 60sec est défilé et le signal sonore est lancé (pression recommandé 450 psig = 30MPa = 30 bar) ;
- Branchez les deux fils d'inflammation dans les prises terminales sur la tête de la bombe ;
- A l'aide de la "pince", plongez la bombe dans l'eau, ses pieds entourant le bossage circulaire dans le fond du seau. Manipulez la bombe avec précaution pendant cette opération de manière à ce que l'échantillon ne soit pas perturbé ;
- Vérifiez que la bombe ne dégage pas des bulles qui pourraient indiquer une fuite ;
- Fermez l'enceinte de l'appareil qui fait office de bouclier thermique ;
- Appuyez sur la commande marche de l'appareil ;
- Stipulez l'identification de l'échantillon ;
- Saisissez le poids de la prise d'essai ;
- Lancez l'essai ;
- Le calorimètre prend maintenant en charge et conduit la mesure. Pendant le temps durant lequel il établit l'équilibre initial le message "**PREPERIOD**" est affiché sur une échelle en bas de l'écran. Juste avant de mettre à feu la bombe, il fait entendre une série de bip-bip court pour avertir l'opérateur qu'il doit s'écarter du calorimètre ;
- Une fois que la bombe a été allumée, le message "**POST PERIOD**" est affiché. Le calorimètre s'assure qu'une augmentation de température se produit et ensuite recherche l'établissement des conditions d'équilibre final. **S'il n'arrive pas à établir les conditions d'équilibre initial ou final ou s'il n'arrive pas à détecter une augmentation de température dans le temps alloué, il arrête la mesure et avertit l'opérateur de l'erreur.**



Figure VI.18 : Bombe calorimétrique Parr 6200.

- **Expression des résultats**

Le PCS mesuré de la bio-huile de datte affichée sur l'écran est de l'ordre de **7422,25 Kcal/kg**. Il est inférieur par rapport à celui du diesel conventionnel qu'il est estimé à **10846,97 Kcal/kg** en raison de la fraction d'oxygène contenue dans la bio-huile.

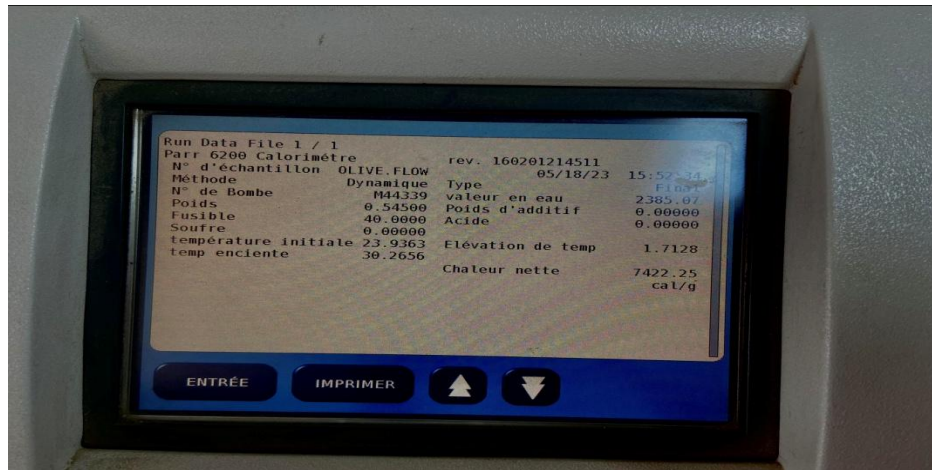


Figure VI.19 : La valeur de PCS de la bio-huile.

➤ Mesure du point d'écoulement

C'est la température à laquelle des cristaux commencent à se former dans la solution lorsque celle-ci est refroidie dans des conditions normalisées. Il garantit la pompabilité du combustible aux très basses températures rencontrées en altitude.



Figure VI.20 : Appareil de mesure du point d'écoulement.

• Expression des résultats

La valeur du point d'écoulement trouvée lors de cette caractérisation est de **7,25 °C** pour la bio-huile. Cette valeur est largement supérieure à celui du point d'écoulement de diesel commercial national qui varient selon le climat **-15°C et -7°C**.

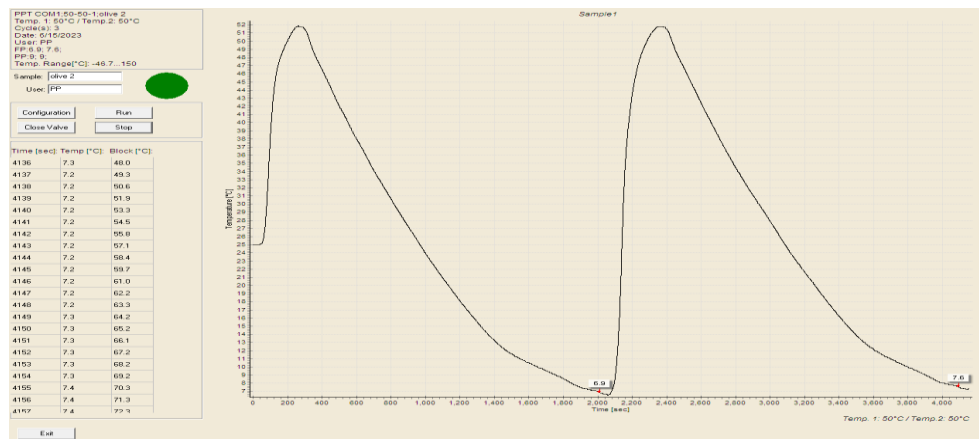


Figure VI.21 : Résultats du point d'écoulement de la bio-huile.

➤ Indice de réfraction

L'indice de réfraction d'un milieu transparent et homogène est le rapport de la vitesse de la lumière du vide sur la vitesse de la lumière dans le milieu étudié.

• Principe

Les mesures sont effectuées au réfractomètre d'ABBE, à la température ambiante. La méthode suivie est celle décrite dans la norme AFNOR T 60-212.

• Mode opératoire

- Après nettoyage de l'appareil, placer 2 ou 3 gouttes de la prise d'essai au milieu du prisme ;
- Regarder dans l'oculaire et le mesure se fait en tournant les boutons de réglage de l'indice de réfraction pour but d'amener les zones sombres et éclairées au centre du réticule ;
- Finalement, noter la valeur de l'indice et la température de mesure.



Figure VI.22 : L'appareil de réfractomètre

- **Expression des résultats .**

La valeur de l'indice de réfraction a été mesurée avec un réfractomètre à la température ambiante est égale à **1.5055**. C'est une valeur acceptable comparée avec les travaux effectués.

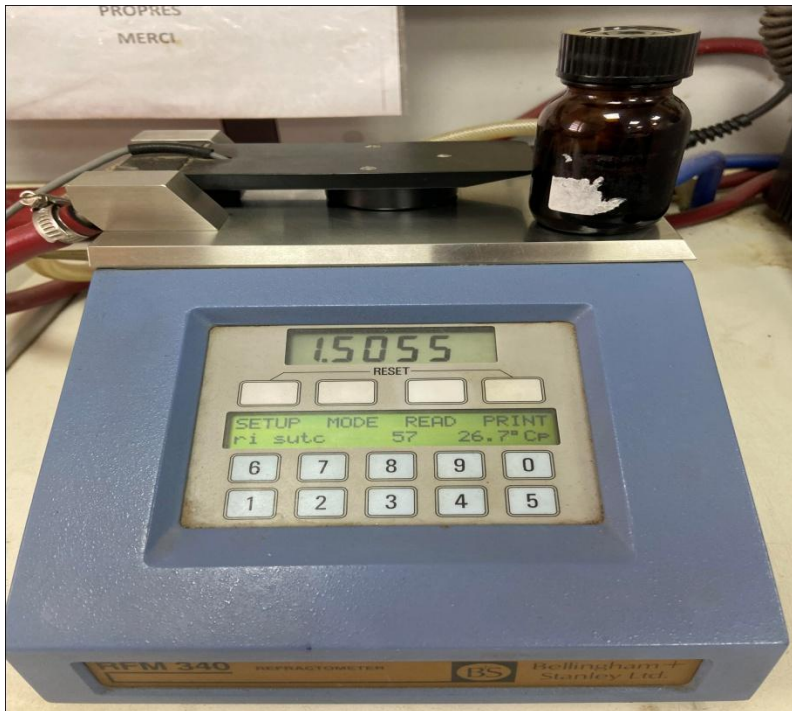


Figure VI.23 : La valeur de l'indice de réfraction de la bio-huile.

➤ Distillation ASTM D86

La distillation ASTM « American Society for Testing Materials » est utilisée pour fournir les spécifications de distillation des produits pétroliers. En effet, la courbe de distillation ASTM fournit à l'utilisateur de précieux renseignements sur la composition du pétrole brut. Son principal avantage est le temps court qu'elle nécessite. Son mode d'utilisation est simple. L'appareillage utilisé dans cette technique de distillation dite ASTM comporte un ballon de distillation pouvant contenir 100 ou 200 ml de produit qui sera chauffé et distillé à une vitesse déterminée. Les vapeurs formées sont condensées dans un tube en cuivre baignant dans un mélange d'eau et de glace pilée, puis recueillis dans une éprouvette graduée. Lorsque la première goutte de condensat apparaît à la sortie du tube, la valeur de la température est notée: c'est le point initial de la distillation P_i . Ensuite, la température est relevée régulièrement lorsque 5, 10, 20,..., 90, 95% du produit sont distillés et recueillis dans l'éprouvette. En fin de distillation, la température décroît par suite de l'altération thermique de dernières traces liquides dans le ballon. Le maximum de température est le point final de distillation. La courbe de la température en fonction du pourcentage distillé est appelée « courbe de distillation ASTM ».



Figure VI.24 : La distillation ASTM.

- **Expression des résultats**

Le tableau et la courbe montrent le résultat de la distillation pour la bio-huile :

Tableau VI.3 : Distillation ASTM de la bio-huile.

Volume distillé (%)	Température (°C)
0	PI = 80
5	90
10	96
15	112
20	154
25	170
30	186
35	209
40	210
45	216
50	219
55	222
60	PF = 231

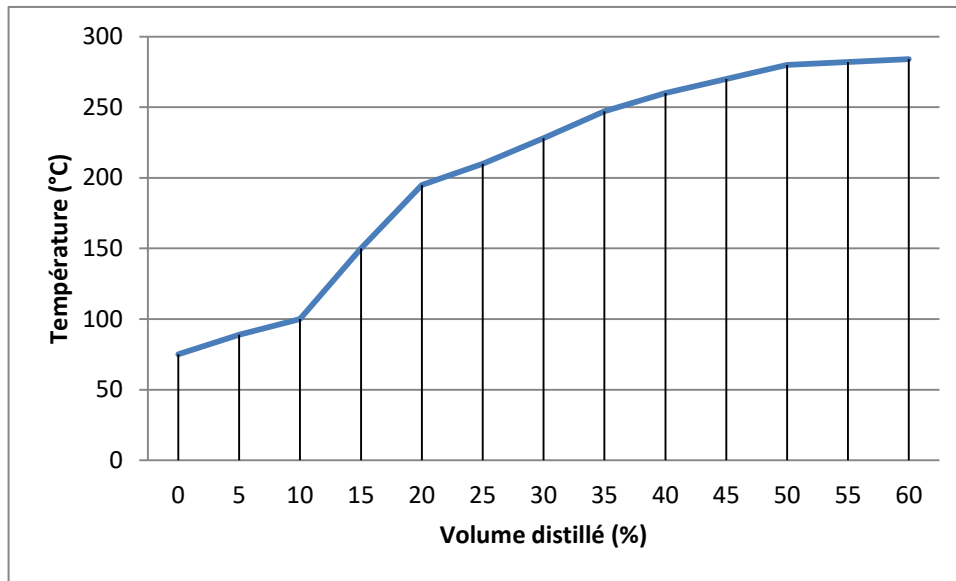


Figure VI.25 : Courbe distillation ASTM de la bio-huile.

VI.2.2.3. Analyses du distillat de la bio-huile

Les caractérisations du distillat sont faites par les mêmes méthodes citées au préalable.

Tableau VI.4 : Propriétés physico-chimiques de la bio-huile.

Propriétés	Valeurs
Densité à 20 °C	1,05
Viscosité (mm²/s) à 40 °C	3,7949
Indice de réfraction	1,4732
PCS (Kcal/kg)	7069,99
Point d'écoulement (°C)	-12,3

La distillation ASTM a permis d'améliorer certaines propriétés physico-chimiques de la bio-huile distillée tel que la viscosité, le point d'écoulement et l'indice de réfraction, ce qui implique qu'il y a un changement dans la structure de la bio-huile et de distillat.

➤ **Analyse chromatographique**

• **Principe**

La chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC) est une méthode de séparation des composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans subir une altération thermique. Elle s'articule comme indique son nom une phase mobile gazeuse et une phase stationnaire solide ou liquide.

• **Mode opératoire**

A l'aide d'une microseringue, l'échantillon est d'abord introduit dans l'injecteur. Ce dernier est porté à une température appropriée à la température d'ébullition de l'analyte. L'injecteur est traversé par le gaz porteur (N₂, H₂ ou He), qui amène l'analyte à l'entrée de la colonne où elle se recondense en gardant les particules lourdes retenues dans le liner.

Pour favoriser le transport de tous les composés à travers la colonne, il faut déterminer la bonne température du four. En général, la température doit être supérieure à la température d'ébullition des composés. On peut travailler en isotherme, c'est-à-dire avec une température fixe durant toute l'analyse ou avec un programme de température qui varie. À la sortie de la colonne, les constituants de l'analyte rencontrent séparément dans un organe essentiel qui est appelé détecteur.

Le détecteur donne un signal au passage de chaque constituant, sans interaction avec le gaz vecteur. Dans ce cas, c'est le détecteur FID (détecteur à ionisation de flamme). Le gaz portant les constituants pénètre dans une flamme générée par un petit filament alimenté par un mélange d'hydrogène et d'air. Ces constituants sont ionisés suite à une forte combustion produisant des ions chargés positivement, responsables du passage d'un très faible courant ionique entre deux électrodes, l'extrémité du brûleur sert d'électrode de polarisation, et une seconde électrode annulaire, positive entourant la flamme recueille le courant ionique, extrêmement faible. Le signal est amplifié par un électromètre en une tension mesurable traduite par un graphe. Les conditions opératoires de l'analyse sont décrites dans le tableau (voir **ANNEXE D**).



Figure VI.26 : Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC).

- **Expression des résultats**

Le produit issu de la distillation de la bio-huile est également analysé moyennant la GC suivant les mêmes conditions opératoires. Bien que, le chromatogramme obtenu comporte plusieurs constituantes notamment les substances légères, le produit issu d'olive a montré une distribution moléculaire marquée par une forte présence des substances plus lourdes.

Puisque le produit n'est pas obtenu par la transestérification, leur teneur en EMAG est non probable, ce qui rend difficile de s'informer sur leur composition qui est très complexe. En effet, le recours au GCMS est crucial pour ce faire, ce qui n'était pas disponible. Cependant, les valeurs de la densité, de la viscosité ainsi que celles de pouvoir calorifique indiquent que le produit obtenu est un biocarburant.

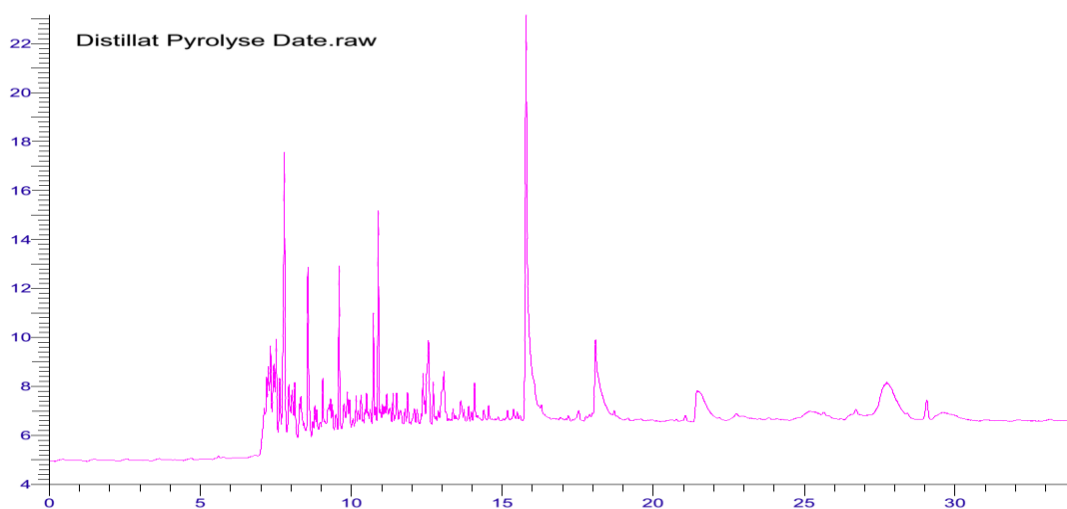


Figure VI.27 : Chromatogrammes du distillat de la bio-huile.

Chapitre VII : Production du biocarburant par transestérification

Introduction

Dans ce chapitre, l'opportunité d'utiliser un carburant à base de culture locale non alimentaire sera présentée. C'est à base d'une huile extraite à partir de la poudre des noyaux d'olive (Sigoise). Après avoir caractérisé cette huile (Densité, viscosité, acidité, ...) une procédé chimique est investi, afin d'avoir une meilleur valorisation de cette huile en biocarburant capable de constituer une alternative au carburant diesel.

Tout d'abord, la méthodologie envisagée pour l'extraction de l'huile sera circonstancié. Par la suite, nous allons étudier le procédé de transestérification avec plus de détails. C'est un procédé qui met en réaction de l'huile extraite de cette poudre avec un alcool en présence d'un catalyseur basique. En outre, nous allons aborder les résultats et les interprétations dus au biodiesel synthétisé.

VII.1. Production du biocarburant par voie chimique : la transesterification

VII.1.1. Extraction de l'huile des noyaux d'olive

L'appareil d'extraction Soxhlet devait extraire l'huile des noyaux d'olive, Il s'agit d'une extraction solide liquide, une masse (m) de la poudre de noyaux d'olive a été mise dans des cartouches puis introduite dans l'extracteur soxhlet (**Figure VII.1**). Une quantité de de solvant (l'éthanol) est portés à ébullition (73 °C) dans un ballon. Quand on chauffe le ballon l'éthanol s'évaporé, il traverse la conduite de vapeur vers le soxhlet puis le réfrigérant ou il se condense, formant des gouttes d'éthanol qui tombent en immergeant la cartouche contenue dans l'extracteur pour solubiliser le produit que l'on cherche à extraire du solide. Lorsque l'appareil soxhlet est plein la solution siphonne et retourne dans le ballon, ou le mélange extrait soit déversé pour refaire le cycle à nouveau, le ballon contenant l'huile et le solvant est enlevé. L'évaporation est ensuite utilisée pour séparer l'huile et le solvant par Rota-vapeur (**Figure VII.2**).



Figure VII.1 : Présentation d'appareil d'extraction par Soxhlet.

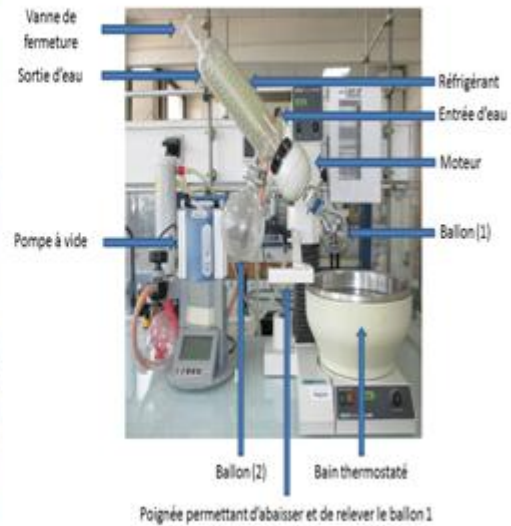


Figure VII.2 : Appareil de Rota-vapeur.

❖ Expression des résultats

La teneur en matière grasse est déterminée selon la formule suivante :

$$MG (\%) = \frac{M_{\text{huile extraite}}}{M_{\text{poudre}}} \times 100$$

Le résultat est illustré dans le tableau suivant :

Tableau VII.1 : Rendement de l'extraction de l'huile des noyaux de datte.

Solvant	Masse de la poudre (g)	Masse de l'huile extraire (g)	Rendement (%)
Ethanol	1800	196	11

VII.1.2. Caractérisations de l'huile des noyaux de datte

➤ Couleur et saveur

L'observation visuelle montre une couleur orange, une odeur et saveur agréable a été relevée. A la température ambiante cette huile est un fluide.



Figure VII.3 : L'huile de la poudre des noyaux d'olive.

➤ Mesure de la densité et viscosité

Les caractérisations de l'huile sont faites par les mêmes méthodes citées au préalable.

Tableau VII.2 : Caractéristiques physiques de l'huile des noyaux de datte.

Propriétés	Valeurs
Densité à 15 °C (g /cm ³)	0,9560
Viscosité à 40 °C (mm ² /s)	35,37

➤ **L'acidité TAN**

1. Principe

La T.A.N. total Acid number est la quantité de base exprimée en mg de KOH utilise pour neutraliser toutes les constituants acides présents dans un échantillon. L'échantillon est dissous dans un solvant de titrage et en suite subit un titrage potentiometrique avec hydroxyde de potassium alcoolique en utilisant une électrode de verre combinée. Une courbe est tracée en fonction de volume de titrage.

2. Protocol d'analyse

- Mettre l'appareil sous tension ;
- Prendre un bécher de 125ml et pesé une quantité d'échantillons ;
- Ajouter 75 ml du solvant de titrage ;
- Préparer l'électrode et essuyé soigneusement avec du papier ;
- Placer le bécher sur l'appareil et positionner l'agitateur et l'électrode de tel sorte que l'électrode soit à moitié émergé ;
- Cliquer sur TAN et entrer l'identification d'échantillons et son poids.
- Start ;
- Un graph s'affiche sur l'écran, la fin du titrage correspond l'affichage de EP1 qui correspond au point d'inflexion, arrêter le titrage et le résultat s'affiche sur l'écran en mg KOH/g.

✚ Préparation de solvant de titrage

Ajoutez 5ml ‡ 0.2ml de l'eau distillée a 495 ml ‡ 5ml propanol-2 ensuite ajoutez à 500ml ‡ 5 ml de toluène et agitez bien la solution préparée.

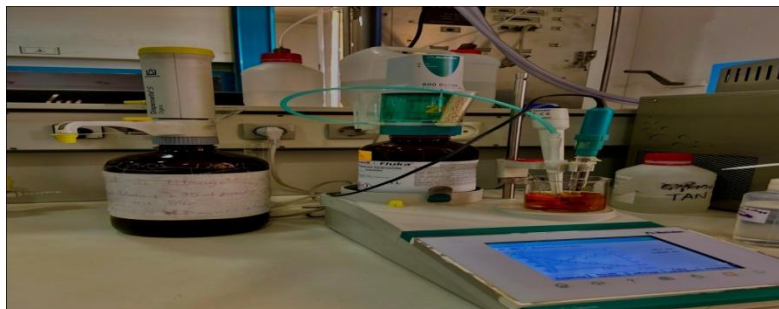


Figure VII.4 : Appareil de l'acidité TAN.

3. Expression des résultats

La valeur de TAN affichée sur l'écran est de l'ordre de **94,66 mg KOH/g**.

VII.1.3. Protocole de synthèse du biodiesel

Dans notre travail, la catalyse homogène basique a été utilisée pour la production du biodiesel. Le catalyseur basique utilisé est l'hydroxyde de potassium (KOH). Le choix de l'alcool a une importance cruciale dans la réussite de la réaction de transestérification. Pour cela le méthanol est le meilleur solvant pour notre étude.

Partie A : Biodiesel synthétisé à partir de l'huile de friture usagée (HFU)

➤ Processus de la transestérification

Pour mieux mener l'expérience de production du biodiesel par transestérification, on doit déterminer les meilleures conditions opératoires pour avoir le bon rendement de la réaction. C'est pour cela, on fait notre expériences d'abord sur l'huile de friture usagée afin de maîtriser bien la procédure. Cinq réactions sont faites avec différentes rapport molaire alcool/huile pour réaliser une étude paramétrique.

Dans un ballon de 100 ml, auquel est adapté un réfrigérant, 100g d'huile de friture usagée sont chauffées à la température de 60°C sous agitation magnétique. La température étant stabilisée, une solution de méthylate de potassium CH_3OK (KOH 1 % de la masse de l'huile) préalablement préparée est ajoutée à l'huile sous agitation.

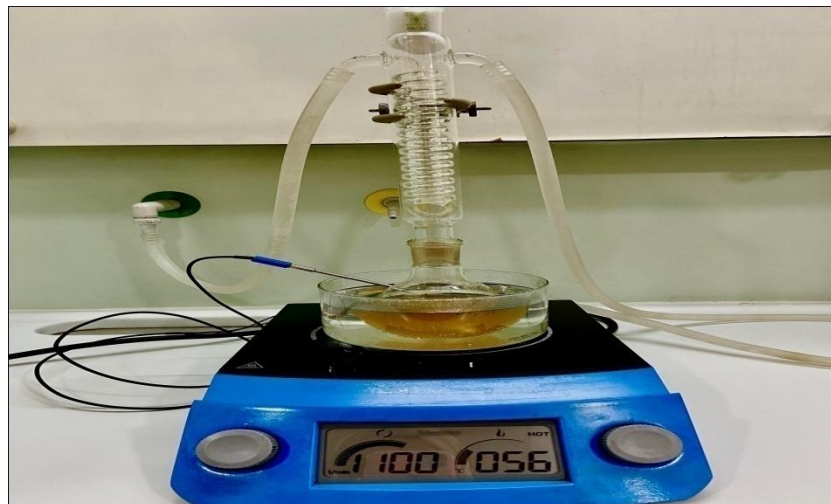


Figure VII.5 : Montage expérimental de la transestérification.

Une fois la réaction terminée, le réacteur est mis à refroidir sous température ambiante et puis le mélange est versé dans une ampoule à décanter pendant un certain temps jusqu'à la formation de deux phases, la phase supérieure riche en esters méthyliques et la phase inférieure riche en glycérol. Ensuite le biodiesel est lavé avec l'eau distillée.



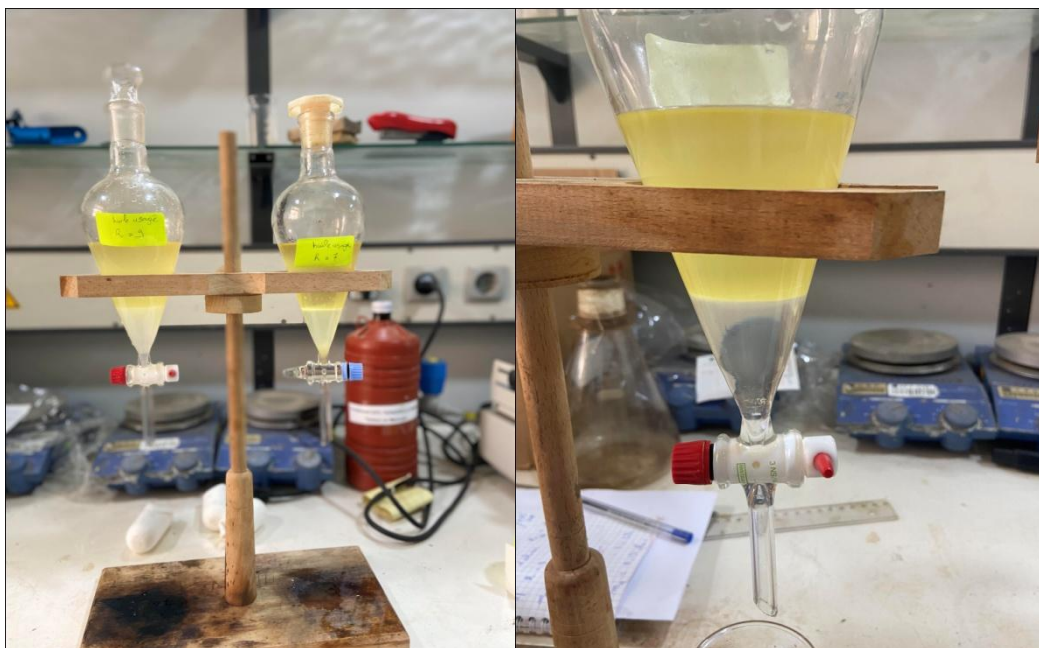


Figure VII.6 : Séparation et lavage du biodiesel.

❖ Expression des résultats

Le rendement est une façon de connaître le succès du processus de conversion d'huile en biodiesel. Il se calcule par la formule suivante :

$$R (\%) = \frac{M_{\text{ester}}}{M_{\text{huile}}} \times 100$$

Le rendement de synthèse est fortement dépendant au rapport choisi, la quantité du solvant utilisée doit être minimum trois fois molaire celle de HFU. En revanche, un excès de solvant engendre des frais supplémentaires et provoque la réaction inverse (la saponification).

Le meilleur rendement est enregistré pour l'expérience dont le ratio est de 6 :1 attendant une valeur de 95%, ce qui confirme ce qui a été rapporté dans la littérature. Alors que dans le cas du rapport 9 :1 le rendement de biodiesel ne dépasse pas les 70 %. Par contre, la séparation des deux phases est impossible pour le cas de la proportion 12 :1 provoque la réaction inverse, ce qui rend la séparation impossible des deux phases produites. Les résultats obtenus avec les différents ratios sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau VII.3 : Rendement de l'extraction du biodiesel.

Expériences	Rendement (%)
Ratio 5 :1	90,12
Ratio 6 :1	95
Ratio 7 :1	75,4
Ratio 9 :1	70
Ratio 12 :1	Aucune séparation

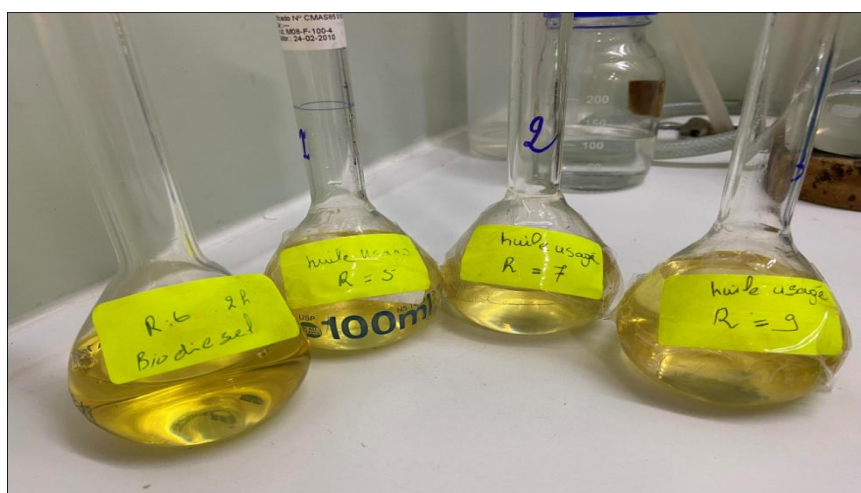


Figure VII.7 : Produit final : le biodiesel.

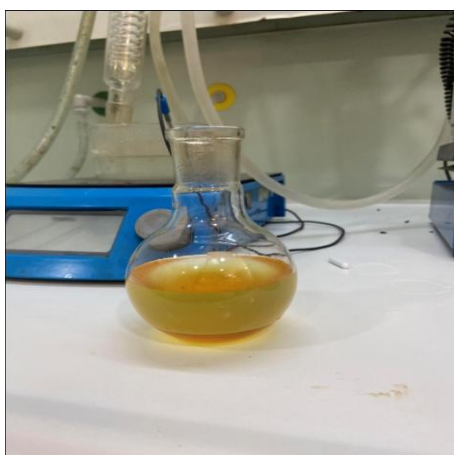


Figure VII.8 : Biodiesel non séparé.

➤ Analyse chromatographique

Le biodiesel constitué majoritairement d'ester méthylique d'acides gras EMAG ayant un nombre de carbone variable selon la composition de la biomasse.

Afin de s'informer sur la composition des dudit produits et préciser leur nature, ils ont été analysés par la GC dans les mêmes conditions opératoires.

L'analyse d'un étalon comportant une série des EMAG dans les mêmes conditions que les produits résultants de la transformation est indispensable. En effet, La comparaison de l'allure des chromatographes obtenus et de temps rétention correspondant à chaque pic, rend l'identification des molécules qui constituent ces produits plus facile.

Vu l'indisponibilité d'un étalon au niveau de laboratoire, un chromatogramme d'un étalon constitué de trente sept (37) EMAG allant de C4 jusqu'à C26 est pris comme référence, ce dernier a été analysé suivant les même conditions que les échantillons (Cf Chromatographes et tableaux en **ANEXXE C**).

Tous les chromatogrammes issus d'analyse chromatographique des produits résultants de cette transformation ont montrée une distribution moléculaire identique. En se référant au chromatogramme de l'étalon, ces molécules ont été identifiées, il s'agit uniquement d'un mélange de EMAG regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau VII.4 : La composition en acides gras du biodiesel synthétisé à partir des huiles de friture usagés.

Temps de rétention (min)	Nom de la molécule	Formule chimique	Masse molaire (g/mole)
13.947	Acide myristique méthyle ester	C14 :0 C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242
15.579	Acide palmitique méthyle ester	C16 :0 C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270
15.875	Acide palmitoléique méthyle ester	C16 :1 C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268
16.425	Acide stéarique méthyle ester	C18 :0 C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298
17.071	Acide oléique méthyle ester+ Acide élaidique méthyle ester	C18 :1cis + C18 :1trans C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296
20.523	Acide arachidique méthyle ester	C20 :0 C ₂₁ H ₄₂ O ₂	326

Cette distribution est s'associe au biodiesel, ce qui confirme l'aboutissement de la transestérification. D'autre part, la similitude de la distribution des molécules qui constituant le biodiesel obtenu dans toutes les expériences indique que les paramètres influençant le rendement de transestérification, n'ont pas un impact sur la composition moléculaire de biodiesel issus de la même biomasse, mais plutôt ils ont à une légère influence sur le pourcentage de ces molécules.

Partie B : Biodiesel synthétisé à partir de l'huile des noyaux d'olive (HNO)

➤ **Processus de la transésterification**

Faire dissoudre 0.25 g du catalyseur dans de méthanol sous une agitation et un chauffage léger. Verser cette solution à 25g de l'huile des noyaux d'olive sous agitation vigoureuse dans un bain-marie à une température de 60°C - 70°C.

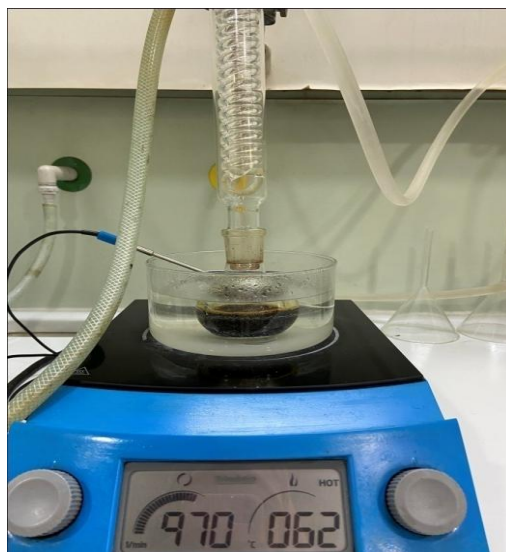


Figure VII.9 : Synthèse de l'ester méthylique à partir de l'huile des noyaux d'olive.

Après deux heures de réaction, on procède à la séparation des deux phases afin de récupérer le biodiesel.



Figure VII.10 : Produits finals de la transestérification.

➤ **Analyse chromatographique**

Le chromatogramme issu de l'analyse de distillat d'extrait d'olive récupéré après la transestérification en prenant un rapport molaire de 9 :1 sous une température de 60 °C à 70 °C a montré une faible contenance en EMAG. Tandis que le méthanol était abondant dans le mélange avec la présence des autres substances, ce qui dénote

que la transformation n'a pas achevée. (Cf. Chromatogrammes de comparaison en ANNEXE D).

Quant au raffinat, aucune substance n'a apparu sur le graphe. Ceci peut mener de dire qu'il s'agit de la glycérine ou de produit résiduels de la transestérification. (Cf. Chromatogrammes de comparaison en ANNEXE D).

Le travail est interrompu à cause de plusieurs circonstances :

- ❖ La disparition des flacons des échantillons (produits finals et le huile des noyaux d'olive extrait) au niveau de laboratoire ;
- ❖ Expiation du stock de la poudre des noyaux d'olive, ce qui rend impossible de refaire l'extraction à nouveau.

VII.1.4. Caractérisations du biodiesel

Les caractérisations du biodiesel sont faites par les mêmes méthodes citées au préalable.

Tableau VII.5 : Propriétés physico-chimiques du biodiesel de HFU.

Propriétés	Biodiesel HFU	
	Ratio 6 :1	Ratio 9 :1
Densité à 15 °C (g/cm ³)	0,8867	0,8846
Viscosité à 40 °C (mm ² /s)	4,3768	4,1082
Point d'écoulement (°C)	-3,1	-2,2
Pouvoir calorifique (kcal/kg)	9511,38	9368,5

La mesure de la densité du biodiesel de HFU et du diesel (**déterminé à 15°C**) sont respectivement **0,8867 g/cm³ (Ratio 6 :1)**, **0,8846 g/cm³ (Ratio 9 :1)** et **0,820 g/cm³**, résultat en parfaite concordance avec la norme ASTM D et EN14214 (**0,860 à 0,90 g/cm³**). Cette différence de densité entre le biodiesel et le diesel entraine une augmentation de la quantité de carburant injecté par le système d'injection. Les valeurs de la densité des biodiesels sont inférieures à ceux des huiles (BETTAHER & al, 2016).

La valeur de la viscosité du biodiesel HFU mesurée à **40 °C** est respectivement de **4,3768 mm²/s (Ratio 6 :1)** et **4,1082 mm²/s (Ratio 9 :1)**. Cette valeur répond à la norme ASTM D6751 (**1,9 à 6 mm²/s**) et la norme EN14214 (**3,5 à 5 mm²/s**).

Les valeurs du le point d'écoulement de biodiesel de HFU sont légèrement inférieure à celles du gazole qui varier selon le climat **-15°C** et **-7°C**. Cette résultat est donne une importance positif parce que le point d'écoulement influence au transport de biodiesel surtout au pays froid.

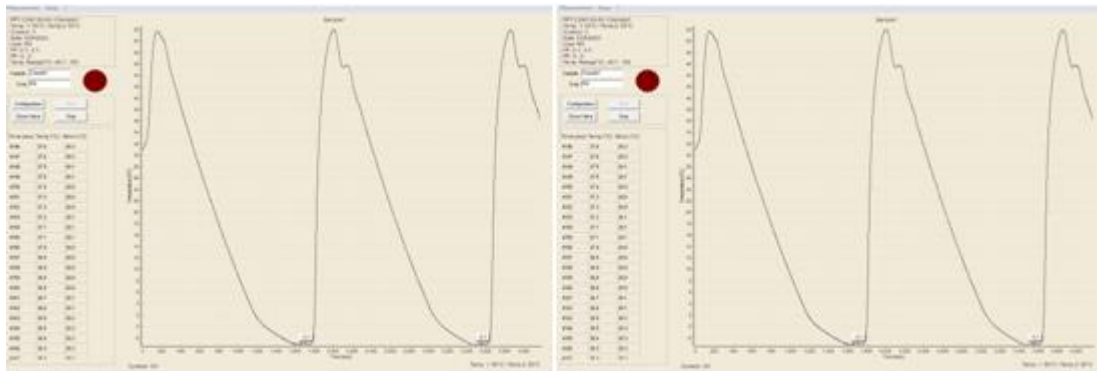


Figure VII.11 : Résultats du point d'écoulement du biodiesel de HFU.

Le pouvoir calorifique mesuré du biodiesel de HFU synthétisé a été estimés respectivement à **9511,38 Kcal/kg (Ratio 6 :1)** et **9368,5 Kcal/kg (Ratio 9 :1)**. Cependant, le PCS du diesel conventionnel est de **10846,97 Kcal/kg** (KHIARI, 2017). Cette valeur est supérieure de **13%** par rapport à celles du biodiesel à cause probablement de l'excès d'oxygène contenues dans ce dernier.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'utilisation des énergies fossiles, en raison de leur épuisement, a entraîné d'importants dommages environnementaux tels que la pollution de l'air, des eaux et du sol, ainsi que contribué au réchauffement climatique en raison des émissions de gaz à effet de serre. En réponse à cela, des normes environnementales ont été établies lors du protocole de Kyoto pour limiter ces émissions. Aujourd'hui, les biocarburants sont considérés comme une source d'énergie alternative incontournable pour remplacer les combustibles fossiles, permettant ainsi de réduire les émissions polluantes croissantes et de faire face à l'épuisement des ressources énergétiques fossiles, d'autant plus que la demande en carburant a augmenté au cours de la dernière décennie.

Le but de cette étude a été de proposer deux méthodes de production d'un biocarburant, l'une par voie chimique et l'autre par voie thermochimique. La transestérification, un procédé chimique largement utilisé, permet de produire du biodiesel en faisant réagir une huile avec un alcool en présence d'un catalyseur. Quant au procédé thermochimique utilisé dans cette recherche, il s'agit de la pyrolyse, qui consiste à convertir la biomasse en bio-huile à l'aide de la chaleur, sans présence d'air ou d'oxygène, à des températures comprises entre 400 et 850 °C.

L'huile de frites usagée et l'huile des noyaux d'olive sont utilisées comme des matières premières pour la production du biocarburant. Le HNO est une huile non comestible extraite à partir de la poudre des noyaux d'olive qui a été réalisée par la méthode Soxhlet, la biomasse est disponible dans tout le territoire algérien. L'utilisation de l'éthanol a conduit à l'extraction de HNO avec un rendement d'environ 11%.

Après avoir fait le tour des différents procédés de production de biodiesel, la transestérification catalytique basique semblait être la méthode la plus simple et la plus appropriée, offrant plus d'avantages que les autres procédés existants. Un taux de conversion de 95% (sur la masse de l'ester méthylique) a été obtenu en utilisant les conditions opératoires optimales de réaction : une température de 60 °C, un temps de réaction de deux heures, 1% d'hydroxyde de potassium KOH (par rapport à la masse de l'huile) et un rapport molaire alcool/huile de 6 :1 par rapport aux HFU et un rendement de 87%, mais malheureusement l'extraction à partir de HNO est interrompue cause de la disparition des

échantillons au niveau de laboratoire et l'expiation du stock de la poudre des NO, ce qui rend impossible de refaire l'extraction à nouveau.

En ce qui concerne le procédé de pyrolyse utilisé dans notre travail basé essentiellement sur le fait de valoriser toute la quantité de la poudre pour la production d'un biocarburant. L'optimisation de ce procédé nous a permis de déterminer les conditions optimales assurant à la fois, un rendement en bio-huile maximal et une viscosité acceptable qui nous permet de les considéré comme un biocarburant.

A la lumière de ce qui a été fait dans ce travail et dans un souhait de continuer sur cette optique, les perspectives pourraient être :

- D'améliorer le rendement de la bio-huile en optimisant les conditions opératoires du procédé de pyrolyse, tels que la vitesse de chauffe, la température et l'effet de présence du catalyseur.
- De refaire l'extraction de biodiesel à partir NO à nouveau.
- D'étudier d'autres types de réactions de transestérification comme la transestérification assistée par ultrasons et la transestérification assistée par microondes.
- De réaliser des essais moteurs.
- L'emploi des carburants, bio-huile, diesel et leurs mélanges (B10, B20, B30, Bh10 et Bh20).
- D'envisager une étude économique pour les deux procédés avec une comparaison du coût de production par rapport au diesel conventionnel.

Références bibliographiques

Référence

- [1] : A.TOMBESI; A.CARTECHINI, «L'effetto dell'ombreggiamento dell'achioia sulla differenziazione delle gemme a fiore dell' olivo». Rivista di orto floro frutticoltura italiana ,PP .277-285, 1986
- [2] : <https://www.jardiner-malin.fr/fiche/olivier.html> ; consulté le 05/06/2023, 16:25
- [3] : BOUSSENADJI : L'huile d'olive et la santé. Santé plus n° 39-40, Janvier-Février 1995.
- [4] : LOUSSERT R, et BROUSSE G, « L'olivier » Edition Moissonneuve et Larose Paris 1978.
- [5] : <https://www.atlasbig.com/ar-qa/> ; consulté le 08/06/2023 , 23 : 08.
- [6] : CHAUX C, Rapports de la station expérimentale de Sidi-Aich(Algérie) et du conseil de l'expérimentation et des recherches agronomiques Alger.
- [7] : NEFZAOUI A. « Importance de la production oléicole et des sous-produits de l'olive ». 1984.
- [8] : La terre est un jardin ; L'olivier un arbre de légende , écrit le Août 18, 2019 .
- [9] : <https://www.alroeya.com/5-0/2309837-6> ; consulté le 06/06/2023 , 23:15.
- [10] : <https://www.aps.dz/ar/economie/84956-3-;10?fbclid=IwAR3Y8Uww2MTOtMB4pij0z2OtTk6NgJ0LK9sfLEasBKKNARTYViZnzE7dtx8> ; Algérie Press Service , Inscrit le: lundi 9 mars 2020 14:53 ; 06/06/2023 , 23:15
- [11] : P.R.Masdemont et al ; Guide des résidus agro-industriels à l'énergie Promotion de solutions de chauffage utilisant des agrocombustibles en Europe 2022.
- [12] : Élaboration AVEBIOM avec les données FAOstat.
- [13] : Fiche d'information sur les noyaux d'olive, AgroBioHeat.
- [14] : J.LAMBERT, « Les huiles végétales : 2000 plantes oléagineuses répertoriées » Institut français des huiles végétales pures, 2005.

[15] : CHAIB Faiza et KHENFER Afaf ; Synthèse de biodiesel par la transestérification des huiles commercialisées, mémoire master Génie Chimique ; université kasdi merbah Ouargla Algérie , 2013.

[16] : ABDELILAH BOUTAYEB, « Mémoire: Etude bibliographique sur les huiles essentielles et végétales », Université Ibn Tofail, 2013.

[17] : GOSSA FATMA, MEKCHICHE KARIMA « Mémoire de fin d'études: Extraction et caractérisation physico-chimique des huiles des graines de conifères », Université Kasdi Merbah – Ouargla- 2014.

[18] : J.L. PERRIN, Rev. Fr. Corps Gras, 1992.

[19] : CUVELIER.C ; Acides gras : nomenclature et sources alimentaires, Formation continue (2004)- article de synthèse, 133-140.

[20] : Kosi Mawuéna NOVIDZRO, « Etude de quelques paramètres physicochimiques et analyse des éléments minéraux des pigments chlorophylliens et caroténoïdes de l'huile de graines de Griffonia simplicifolia », International journal of biological and chemical sciences, 2019. Page 2363 et volume de pages 2373.

[21] : SI BENNASSEUR RZOZI, « Thèse: les utilisations alternatives des huiles végétales », Département d'Agronomie et d'Amélioration des Plantes, Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II, 2002.

[22] : Y.TOUITOU, Biochimie : « Document médical: structure des glucides et lipides». Université Pierre et Marie Curie, France, 2005.

[23] : CHEKROUN Nabila, «Mémoire de master en chimie: Détermination de la capacité antioxydante des huiles végétales : Huile Afia », Université Abou Bekar Belkaid Tlemcen, 2013.

[24] : BOURACHOUCHE Karim, BOUDEI Amir «Mémoire: Caractérisation Physicochimique des huiles végétales alimentaires », Université A. MIRA – BEJAIA, 2017.

[25] : PENCHEV P.I. «étude des procédés d'extraction et de purification de produits bioactifs à partir de plantes par couplage de techniques séparatives à basses et hautes pressions», thèse en vue de l'obtention du doctorat de l'université de Toulouse, 2010.

[26] : Société française de chimie

[27] : A. Barka, Evaluation des indices de nature physico-chimiques de quelques huiles alimentaires de friture et impact sur la santé du consommateur, Mémoire de master, Université de Tlemcen, 2016.

[28] : A.G.E. Abaga, «Valorisation non alimentaire des huiles de friture usagées en tant que biolubrifiants», Thèse de doctorat, Université de Lorraine 2013.

[29] : I.S. Saguy et D. Dana, Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects. Journal of food engineering, 2003, vol. 56, no 2-3, p. 143-152.

[30] : P. Bouchon, Understanding oil absorption during deep-fat frying. Advances in food and nutrition research, 2009, vol. 57, p. 209-234.

[31] : I. Boumesbah, Production d'esters d'alkyle d'acides gras par transestérification d'huiles végétales , étude de quelques propriétés physico-chimiques, Thèse de doctorat, 2012.

[32] : JEAN PIERRE WAUQUIER ; pétrole brut et produits pétrolier -schéma de fabrication ; IFP ; éd technique 1994 ; pages (339-349).

[33] : HELENA P. RAMIREZ L ; Etude expérimentale et modélisation cinétique de l'oxydation, l'auto-inflammation et la combustion de carburants Diesel et bio Diesel ; Soutenue publiquement le 27 Janvier 2012.p26

[34] : PAPA CISS ; étude de l'utilisation du diesel oil dans les moteurs diesel turbocompresseurs aux ics plate-forme darou ; Diplôme d'Ingénieur de Conception ; école supérieure polytechnique; 2002-2003. P 30-35.

[35] : JAMES G. SPEIGHT.- Handbook of Petroleum Product Analysis, New York,

[36] : JEAN PIERRE WAUQWEK ; pétrole brut et produit pétrolier – schéma de fabrication ; IFP ; éd technique 1994 ; p3-11.

- [37] : JAMIN Pernard, Généralité sur le raffinage de pétrole brut (tom I), deuxième édition 1972, p 09.
- [38] : BEDDA KAHINA ; modélisation des procédés d'hydrotraitement de gazole à l'aide des réseaux d'un neurone artificielle ; soutenu 6/5/2008 à l'université de M'HAMED BOUGARA boumerdes ; faculté des hydrocarbures et de la chimie.
- [39] : JAMIN Pernard, Généralité sur le raffinage de pétrole brut (tom I), deuxième édition 1972, p 30.
- [40] : JEAN PIERRE WAUQWEK ; pétrole brut et produit pétrolier – schéma de fabrication ; IFP ; éd technique 1994 ; p 220.
- [41] : JAMIN Pernard, Généralité sur le raffinage de pétrole brut (tom I), deuxième édition 1972, p 31.
- [42] : : JAMIN Pernard, Généralité sur le raffinage de pétrole brut (tom I), deuxième édition 1972, p 5.
- [43] : : JAMIN Pernard, Généralité sur le raffinage de pétrole brut (tom I), deuxième édition 1972, p 329.
- [44] : « DURIERY » , caractérisation des carburants et combustibles et leur influence sur le fonctionnement des moteurs 1971 .
- [45] : JAMES G, SPEIGHT.- The Chemistry and Technology of Petroleum. 4th Edition, NewYork, 2006.
- [46] : Mr MALAININE Cheikh Malainine, Désulfuration du Gasoil Algérien Selon les Nouvelles Normes Européennes, Mémoire de Magister, université UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM, 2011.
- [47] : JAMIN Pernard, Généralité sur le raffinage de pétrole brut (tom I), deuxième édition 1972, p 391.
- [48] : Boufrioua Omar, Amirat Yasser, Ben Mousa Tarek ; " Caractérisation physicochimique de la qualité de l'essence au niveau de laboratoire RA1K". A la raffineri de Skikda RA1K ; Ecole de Skikda Département Sécurité Industrielle et Environnement ; 03 Mars 2020.

[49] : Mr MALAININE Cheikh Malainine, Désulfuration du Gasoil Algérien Selon les Nouvelles Normes Européennes, Mémoire de Magister, université UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM, 2011.

[50] : JEAN PIERRE WAUQWEK ; pétrole brut et produit pétrolier – schéma de fabrication ; IFP ; éd technique 1994 ; p 353-362.

[51] : LA NR ;Quotidien d'information indépendant - n° 7669 - Mardi 23 Mai 2023.

[52] : M. Stéphane DEMILLY ; Biocarburants: pour un développement raisonné et encadre des biocarburants ; ASSEMBLEE PARLEMENTAIRE FRANCOPHONIE, COMMISSION Coopération et développement ; OTTAWA (CANADA) , 5 juillet 2014.

[53] : P.PIERRE ; Biocarburants de deuxième génération : ou en est la recherche? ; Institut français de pétrole; 2011.

[54] : Institut Français de Pétrole 2009.

[55] : J.Hamadaa ; Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique ; 2011.

[56] : Lettre de politique agricole de la CMA/AOC (LEPAC) ;Développement des biocarburants et formulation des politiques agricoles futures Afrique de l'ouest et du centre, 13p ; 2007.

[57] : J.VALLEE, R.BEHAGHEL; Biocarburants de deuxième génération; institue national de pétrole France; 2008.

[58] : Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS) ;2006.

[59] : Guillaume GAUTHIER ; «Synthèse de biocarburants de deuxième génération : étude de la pyrolyse à haute température de particules de bois centimétriques» ; thèse en vue de l'obtention doctorat en Énergétique et transferts ; UNIVERSITE DE TOULOUSE ; 20 novembre 2013.

[60] : L.Daphné ; Les biocarburants à partir de micro-algues, Institut Français de Pétrole, article ; 2011.

- [61] : A.W. Schwab, M.O.Bagby ; B. Fuel (Guildford) , Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils.
- [62] : L.E.Rincón, J.J.Jaramillo, C.A.Cardona ;Renew. Energy 69 ; Comparison of feedstocks and technologies for biodiesel production: An environmental and techno-economic evaluation ; 2014.
- [63] : K. Khiari, « Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques des biocarburants de seconde génération et leur influence sur le comportement des moteurs » ; thèse en vue de l'obtention doctorat en génie des procédés ; Université Bretagne Loire ; 2016.
- [64] : Meneghetti, S. M. P., Meneghetti, M. R., Wolf, C. R., Silva, E. C., Lima, G. E., de Lira Silva, L., and de Oliveira, L. G. Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolysis versus methanolysis. *Energy & Fuels*, 2006; 20(5): 2262-2265.
- [65] : Hamad, B., De Souza, R. L., Sapaly, G., Rocha, M. C., De Oliveira, P. P., Gonzalez, W. A., & Essayem, N. Transesterification of rapeseed oil with ethanol over heterogeneous heteropolyacids. *Catalysis Communications*, 2008; 10(1): 92-97.
- [66] : Canakci, M., and Van Gerpen, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Transactions of the ASAE*, 2001; 44(6): 1429-1436.
- [67] : Wright, H. J., Segur, J. B., Clark, H. V., Coburn, S. K., Langdon, E. E., and Du Puis, R. N. A report on ester interchange. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1944; 21(5): 145-148.
- [68] : S. Baroutian, M. K. Aroua, A. A. A. Raman, et al. Potassium hydroxide catalyst supported on palm shell activated carbon for transesterification of palm oil. *Fuel Processing Technology*, 2010, vol. 91, no 11, p. 1378-1385.
- [69] : S.H. Dhawane, T. Kumar, G. Halder. Central composite design approach towards optimization of flamboyant pods derived steam activated carbon for its use as heterogeneous catalyst in transesterification of Hevea brasiliensis oil. *Energy Convers. Manag.* 100, 277-287. doi:10.1016/j.enconman.2015.04.

- [70] : S. H. Dhawane, T. Kumar, et G. Halder. Parametric effects and optimization on synthesis of iron (II) doped carbonaceous catalyst for the production of biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 2016, vol. 122, p. 310-320
- [71] : A. K. Agarwal. Applications des biocarburants (alcools et biodiesel) comme carburants pour moteurs à combustion interne. *Progrès des sciences de l'énergie et de la combustion*, 2007, vol. 33, n° 3, p. 233-271.
- [72] : AW. Schwab, MO. Bagby, et B. Freedman. Préparation et propriétés des carburants diesel à partir d'huiles végétales. *Carburant*, 1987, vol. 66, n° 10, p. 1372-1378
- [73] : R. Richard. Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs : transposition du batch au continu. 2011. Thèse de doctorat.
- [74] : Y. Idrissou. Préparation-caractérisation des polyoxométallates supportés-application" synthèse des glycérides". 2016. Thèse de doctorat.
- [75] : R. Stern, G. Hillion, J. Rouxel, Process for the production of esters from vegetable oils or animal oils alcohols, US Patent 5 908 946, 1999.
- [76] : Collard FX, Blin J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and sustainable energy reviews* 2014; 38: 594–608.
- [77] : White JE, Catallo WJ, Legendre BL. Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2011; 91: 1–33.
- [78] : Fisher T, Hajaligol M, Waymack B, Kellogg D. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2002; 62: 331–49.
- [79] : Stefanidis SD, Kalogiannis KG, Iliopoulou EF, Michailof CM, Pilavachi PA, Lappas AA. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2014; 105: 143–50.
- [80] : Guizani C, Sanz FJE, and Salvador S. Effects of CO₂ on biomass fast pyrolysis: reaction rate, gas yields and char reactive properties. *Fuel* 2014; 116: 310–320.

- [81] : Li JF, Yan R, Xiao B, Wang XL, Yang HP. Influence of temperature on the formation of oil from pyrolyzing palm oil wastes in a fixed bed reactor. *Energy Fuels* 2007; 21 (4): 2398–2407.
- [82] : Ates F, Isikdag MA. Evaluation of the role of the pyrolysis temperature in straw biomass samples and characterization of the oils by GUMS. *Energy Fuels* 2008; 22: 1936–43.
- [83] : Akhtar J, Amin NS. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012; 16 (7): 5101–5109.
- [84] : Ates F, Aslı Isikdag M. Influence of temperature and alumina catalyst on pyrolysis of corncob. *Fuel* 2009; 88: 1991–7.
- [85] : S. Li, S. Xu, et al., Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas, *Fuel Processing Technology* 2004; 85: 1201-1211.
- [86] : G. Knothe. History of vegetable oil-based diesel fuels. In : *The biodiesel handbook*. AOCS Press, 2010. p. 5-19.
- [87] : A. Datta, et B. K. Mandal. A comprehensive review of biodiesel as an alternative fuel for compression ignition engine. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, vol. 57, p. 799-821.
- [88] : H. Chen et X. FU. Industrial technologies for bioethanol production from lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, vol. 57, p. 468-478.
- [89] : P. Abdeshahian, J. S. Lim, W. S. HO, et al. Potential of biogas production from farm animal waste in Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, vol. 60, p. 714-723.
- [90] : R. Amirta, E. Herawati, W. Suwinarti, et al. Two-steps utilization of shorea wood waste biomass for the production of oyster mushroom and biogas—a zero waste approach. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 2016, vol. 9, p. 202-208.
- [91] : Site web :

<https://urbjowoeb.cirad.fr/content/download/4819/35626/version/1/file/fiche%2Bpyrolyse>. Consulté le 31/05/2023

[92] : S. Hoekman, K. Broch, A. Robbins, Curtis, et al. Examen de la composition, des propriétés et des spécifications du biodiesel. Bilans des énergies renouvelables et durables, 2012, vol. 16, n° 1, p. 143-169.

[93] : Perspectives agricoles de l'OCDE et de la FAO 2010-2019. ISBN 978-92-64-08378-3.

[94] : Loi n° 04-09 du journa ethania 1425 correspondant au 14 août 2004 relative à la promotion des énergies renouvelables dans le cadre du développement durable. Journal officiel 2004.

[95] : B.R. MOSER ; Biodiesel production, properties, and feedstocks : The society for in vitro biology, 229-266 ; 2009.

[96] : ALLOUNE.R ; « Contribution à la mise au point d'un combustible innovant à base de culture locale non alimentaire pour les moteurs à combustion interne » ; thèse en vue de l'obtention doctorat en Génie Mécanique ; Université M'hamed Bougara BOUMERDES ; 2017.

[97] : A. GERINI et X. MONTAGNE ; Analyse de la sensibilité aux paramètre gazoles d'un moteur diesel d'automobile à injection directe ; revue de l'institut français du pétrole VOL. 52, N°5, September-October 1997.

[98] : http://www.fordservicecontent.com/Ford_Content/vdirsnet/OwnerManual/Home/Content?variantid=6500&languageCode=fr&countryCode=CAN&Uid=G1914466&ProcUid=G1717167&userMarket=CAN&div=f&vFilteringEnabled=False#:~:text=Votre%20v%C3%A9hicule%20diesel%20requiert%20du,maximum%2015%20ppm%20de%20souffre ; consulté le 08/05/2023 , 00 :15.

[99] : www.neste.be/fr/diesel-renouvelable-neste-my/hvo/hvo-vs-biodiesel; consulté le 07/05/2023 , 12:55

[100] : <https://www.mpbiodiesel.ch/fr/environnement/avantages-et-inconvenients-pour-les->

[moteurs?fbclid=IwAR1MSYOHauJukdx1uNfOXYgmse6wTvVoI6LnCvcJLeW60flk1F3wMFx6Dc8#:~:text=Avantages%20et%20inconv%C3%A9nients%20du%20biodiesel%20pour%20les%20moteurs&text=La%20tr%C3%A8s%20bonne%20lubrification%20engendre,m%C3%A9lang%C3%A9%20avec%20du%20diesel%20fossile](#); consulté le 07/05/2023, 23 :41.

[101] : https://www.projetecolo.com/biodiesel-definition-avantages-et-inconvenients-267.html?fbclid=IwAR0fA3UWxkFFpg9Yg2QPeNKIUxv8RrquCWgztrHexy3nL1eGyyj_7djHDYQ; consulté le 07/05/2023, 23 :43.

[102] :F. David, P. Sandra, A. K. Vickers. Column selection for the Analysis of Fatty Acid Methyl Esters. Agilent Technologies Application Note, publication number 5989-3760EN, 2005.

[103] :IRWIN, WIEHE. - Process Chemistry of Petroleum Macromolecules. New Jersey, 2008.

[104] : JAMES G, SPEIGHT. - The Chemistry and Technology of Petroleum. 4th Edition, NewYork, 2006.

[105] : SURINDER PARKAS. - Refining Processes Handbook. New York, 2003.

[106] : I. Cantin, La production du biodiesel à partir des microalgues ayant un métabolisme hétérotrophe, Université de Sherbrooke, 2010.

ANNEXES

ANNEXE A

Tableau 1 : Spécification moyennes du gasoil [102 ; 103 ; 104].

Caractéristique moyennes		Unité	Valeur			Normes
Couleur		Kg/m^3	2,5 max			ASTM D1500
Densité 15/4		g/cm^3	0,820 à 0,860			ASTM D4052
Distillation	PI	°C	178			ASTM D86
	30% vol		250 min			
	85% vol		350			
	95% vol		370			
	PF		385 max			
Point d'éclair		°C	52 à 66 min			ASTM D93
Point d'écoulement 01/11 au 31/03		°C	-12 max			ASTM D97
Point d'écoulement 01/04 au 31/10		°C	-9max			ASTM D97
Indice de cétane		-	45 à 50 min			ASTM D976
Teneur en cendre		%Pds	0,01 max			ASTM D482
Teneur en eau		%Vol	0,05			ASTM D95
Viscosité à 40°C		Sct	2 à 9 max			ASTM D445
Teneur en soufre		%Pds	0,2 max			ASTM D4294
Acidité		mg KOH/g	1,5 max			ASTM D 664
Pouvoir calorifique		kJ/kg	43 000			ASTM D-240
Carbone résidu 10% de Conradson		%Pds	0,15 à 0,2			ASTM D 189
Carbone résidu 10% de Ramsbottom		%Pds	0,02			ASTM D 524
Point de trouble		°C	été	inter m	hiver	ASTM D 2500
			+4	-3	-7	
Point de congélation		°C	0 à -15			ASTM D5972
Point de filtrabilité		°C	0 à -20			ASTM D6371
Corrosion sue lame de cuivre		-	négatif			ASTM D130
Stabilité à l'oxydation		g/cm^3	25			ASTM D2274

Teneur en sédiment	%Pds	0,01	ASTM D473
--------------------	------	------	-----------

Tableau 2 : Spécification du gasoil selon ls normes Algériennes NA 8110 [105].

Propriétés		Unité	Valeur	Normes
Couleur		Kg/m^3	2,5 max	ASTM D1500
Densité 15/4		g/cm^3	0,81-0,68	ASTM D4052
Distillation	65%	°C	250 min	ASTM D86
	90%		350 max	
	PF		390 max	
Point d'éclair		°C	55min	ASTM D93
Point d'écoulement 01/11 au 31/03		°C	-12 max	ASTM D97
Point d'écoulement 01/04 au 31/10		°C	-7 max	ASTM D97
Indice de cétane		-	48 min	ASTM D976
Teneur en cendre		%Pds	TND	ASTM D482
Teneur en eau		% Vol	TND	ASTM D95
Viscosité à 40°C		mm^2/s	9 max	ASTM D445
Teneur en soufre		%Pds	0,15max	ASTM D4294

ANNEXE B

Tableau 1 : Normes européenne sur la qualité du biodiesel (norme EN 14214) [106].

Propriété	Unité	Limite min	Limite max	Méthode de test
Teneur en ester	% (m/m)	96,5	-	Pr EN 14103 d
Masse volumique à 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675
Viscosité cinématique à 40°C	mm ² /s	3,5	5	EN ISO 3104
Point d'éclair	°C	>101	-	ISO CD 3679
Teneur en soufre	mg/kg	-	10	-
Indice de cétane	-	51,0	-	EN ISO 5165
Teneur en cendres sulfatées	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Teneur en eau	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Contamination totale	mg/kg	-	24	ISO 12662
Corrosion à la lame de cuivre (3h à 50°C)	-	Classe 1	Classe 1	EN ISO 2160
Stabilité à l'oxydation à 110°C	heures	6	-	Pr EN 14112 k
Indice d'acide	mg KOH/g	-	0,5	Pr EN 14104
Indice d'iode	-	-	120	Pr EN 14111
Ester méthylique d'acide linoléique	% (m/m)	-	12	Pr EN 14103 d
Esters méthyliques polyinsaturés (≥ 4 doubles liaisons)	% (m/m)	-	1	-
Teneur en méthanol	% (m/m)	-	0,2	Pr EN 141101

Teneur en monoglycéride	% (m/m)	-	0,8	Pr EN 14105m
Teneur en diglycéride	% (m/m)	-	0,2	Pr EN 14105m
Teneur en triglycéride	% (m/m)	-	0,2	Pr EN 14105m
Glycérol	% (m/m)	-	0,02	Pr EN 14105m
Glycérol total	% (m/m)	-	0,25	Pr EN 14107p
Teneur en phosphore	mg/Kg	-	10	Pr EN 14108, Pr
Métaux alcalins (Na, K)	mg/Kg	-	5	EN14109
Phosphore	mg/Kg	-	10	Pr EN 14107

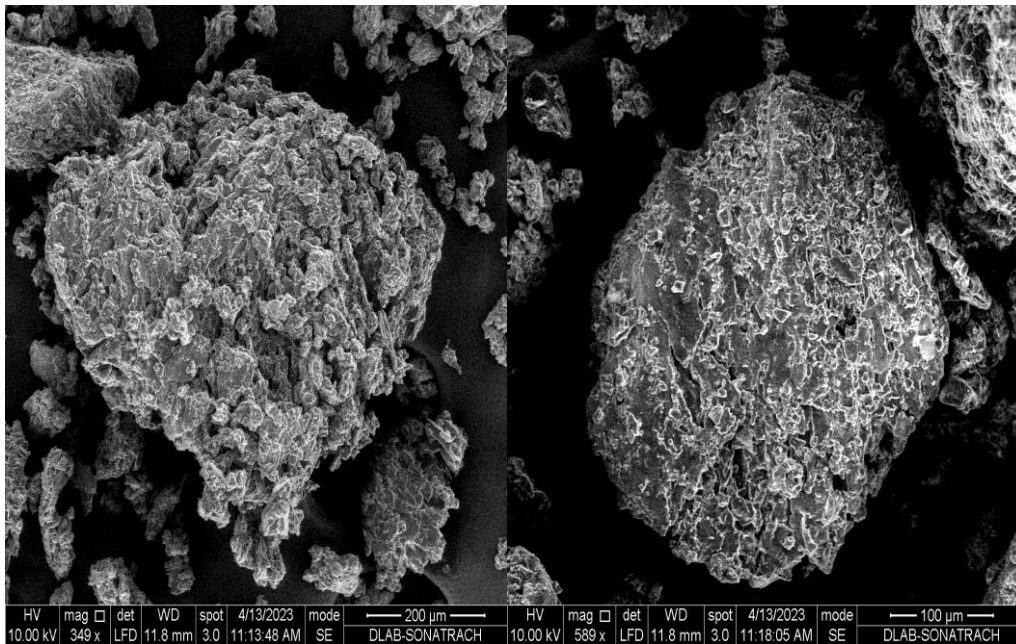
Tableau 2 : Normes américaine sur la qualité des biodiesels (norme ASTM D6751). [106].

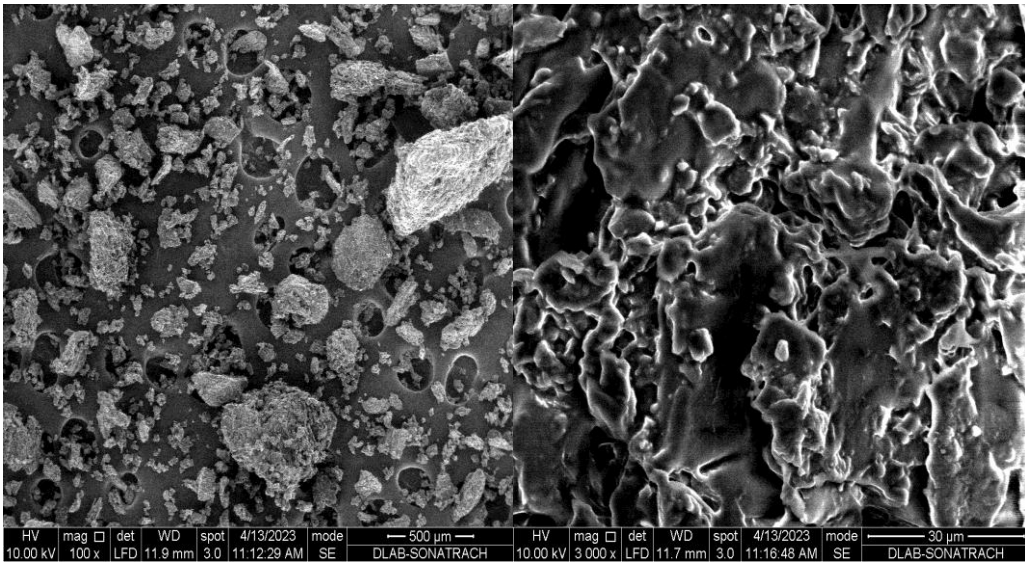
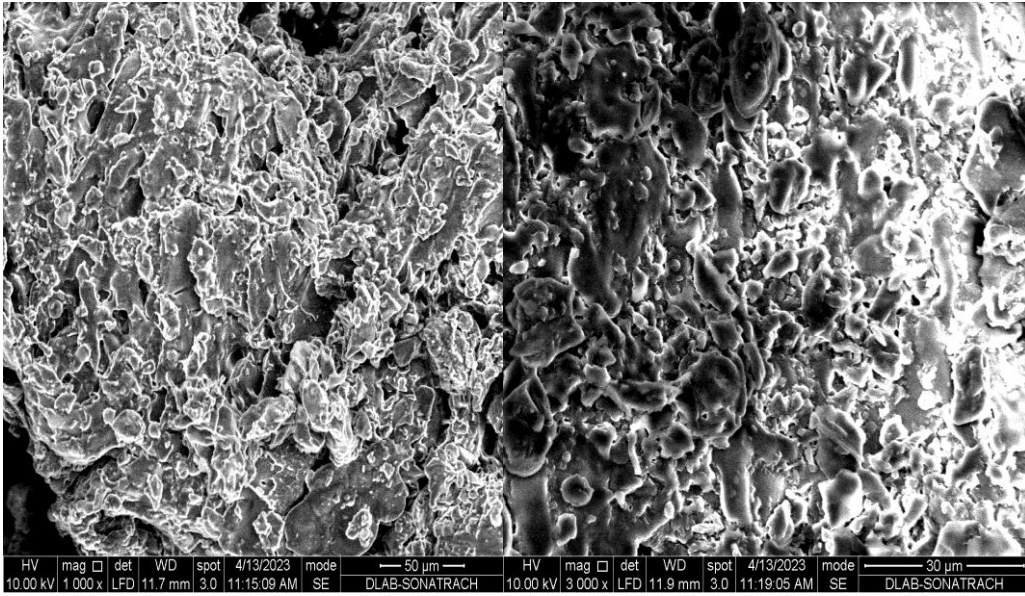
Propriété	Unité	Limite min	Limite max	Méthode de test
Densité à 15 °C	-	0,810	0,860	D1298
Viscosité cinématique à 40°C,	mm/s	1.9	6	D 445
Indice de cétane	-	47	-	D976
Point d'éclair	°C	130	-	D 93
Point d'écoulement	°C	-15	10	D97
Pouvoir calorifique supérieur	kJ/kg	-	-	D240
Eau et sédiments	% volume	-	0,050	D 2709
Cendre sulfatée	% mt	-	0,02	D 874
Soufre	% mt	-	0,05	D 5453
Corrosion par la lame de cuivre	-	-	N° 3	D 130
Résidus de carbone	% mt	-	0,05	D 2500
Indice d'acide	mg KOH/g	-	0,8	D 4530

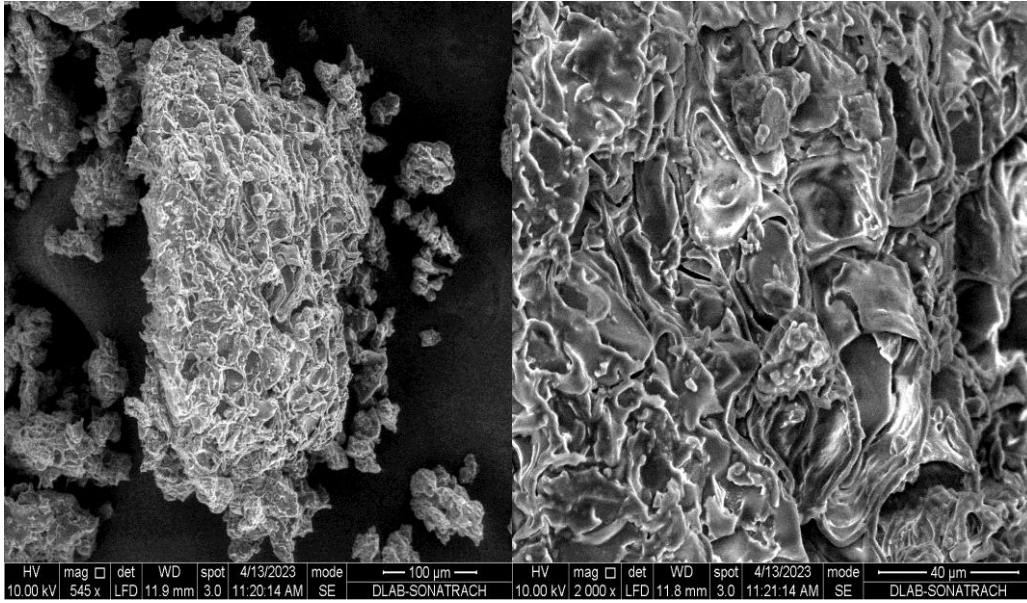
ANNEXE B

Glycérine libre	% mt	-	0,02	D 664
Glycérine totale	% mt	-	0,24	D 6584
Phosphore	% mt	-	0,010	D 6584
Points de distillation	°C	-	360°C à 90% distillat	D 4951
Point de nuage	°C	Rapport		D 1160

ANNEXE C : Les résultats de l'analyse MEB







ANNEXE D : Les chromatogrammes et les tableaux des résultats

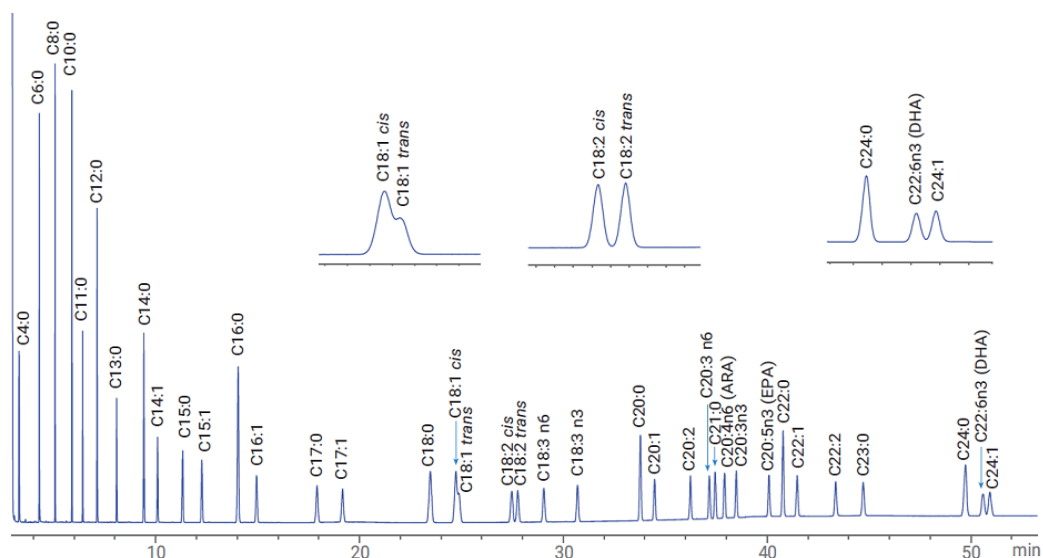


Figure 1 : Chromatogramme de l'étalon utilisé.

Tableau 1 : Les conditions opératoire de la méthode Agilent J&W DB-FATWAX Ultra Inert.

Appareillage	GC	Perkin Elmer Clarus 500
Injecteur	Volume injecté	1 μ L
	Mode d'injection	Split ratio 50 : 1
	Température	250 °C
Colonne	Type	Supelco Wax
	Longueur	60 m
	Diamètre interne	0.250 mm
	Epaisseur du film	0.25 μ m
Four	Programmation de la température du four	40 °C (2 minutes), 55 °C/min to 171 °C (25 minutes), 10 °C/min to 215 °C (25 minutes)
Gaz vecteur	Débit constant	Vitesse: 30 cm/s
Détecteur	FID	H ₂ : 40 ml/min H ₂ O : 400 ml/min T: 280 °C

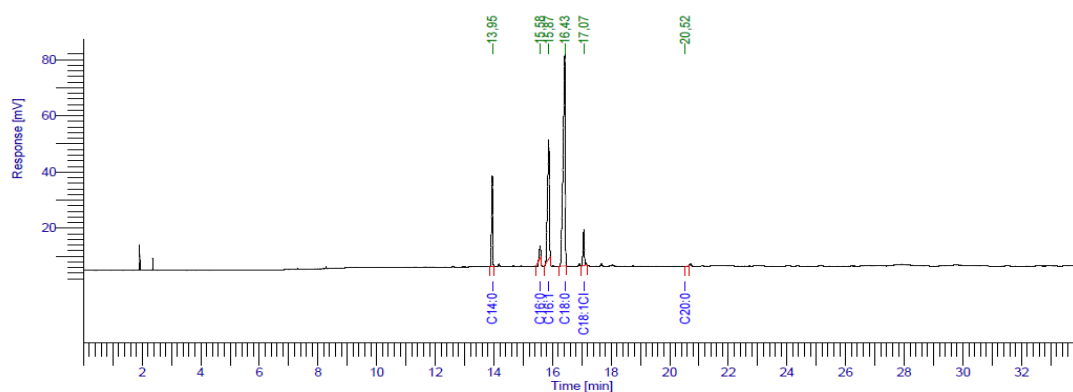


Figure 2 : Chromatogramme du biodiesel HFU ratio 5 :1.

Tableau 2 : La composition en acides gras du biodiesel HFU ratio 5 :1.

Peak #	Component name	Area [uV*sec]	Area [%]
1	C14 :0	85913,04	12,13
2	C16 :0	12489,27	1,76
3	C16 :1	178005,13	25,14
4	C18 :0	390861,93	55,19
5	C18 :1cis C18 :1trans	40623,26	5,74
6	C20 :0	260,25	0,04
		708152,89	100,00

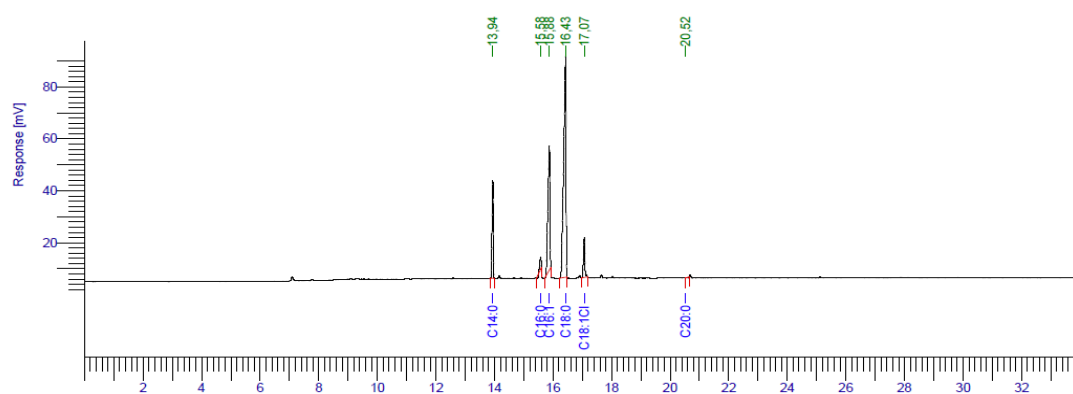


Figure 3 : Chromatogramme du biodiesel HFU ratio 6 :1.

Tableau 3 : La composition en acides gras du biodiesel HFU ratio 6 :1.

Peak #	Component name	Area [uV*sec]	Area [%]
1	C14 :0	105130,06	12,07
2	C16 :0	15003,58	1,72
3	C16 :1	220280,23	25,30
4	C18 :0	478110,99	54,91
5	C18 :1cis C18 :1trans	50509,39	5,80
6	C20 :0	1691,36	0,19
		870725,62	100,00

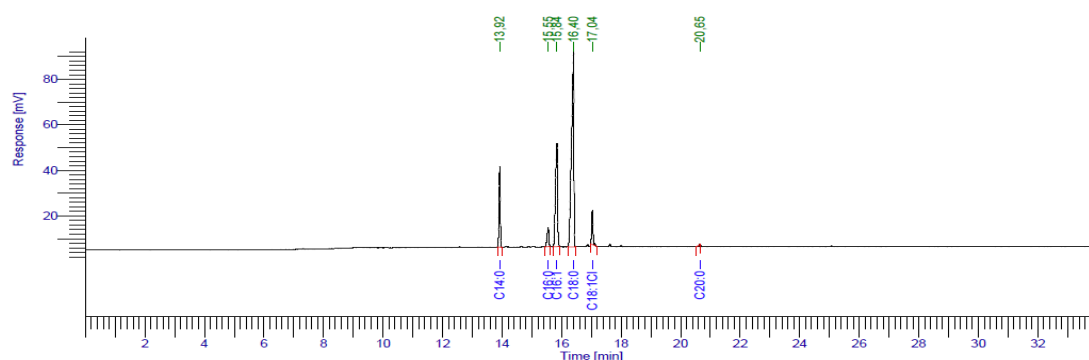
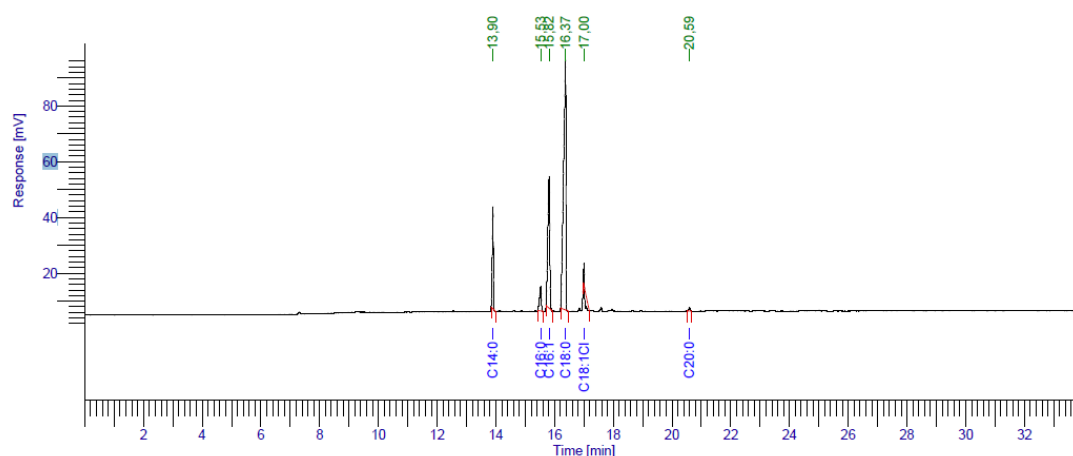


Figure 4 : Chromatogramme du biodiesel HFU ratio 7 :1.

Tableau 4 : La composition en acides gras du biodiesel HFU ratio 7 :1.

Peak #	Component name	Area [uV*sec]	Area [%]
1	C14 :0	97330,32	11,09
2	C16 :0	35512,57	4,04
3	C16 :1	218912,34	24,93
4	C18 :0	480015,89	54,67
5	C18 :1cis C18 :1trans	46038,38	5,24
6	C20 :0	141,19	0,02
		877950,69	100,00

**Figure 5** : Chromatogramme du biodiesel HFU ratio 9 :1.**Tableau 5** : La composition en acides gras du biodiesel HFU ratio 9 :1.

Peak #	Component name	Area [uV*sec]	Area [%]
1	C14 :0	97922,48	11,09
2	C16 :0	38032,87	4,31
3	C16 :1	223002,64	25,25
4	C18 :0	506135,38	57,30
5	C18 :1cis C18 :1trans	14057,51	1,59

6	C20 :0	4095,67	0,46
		883246,54	100,00

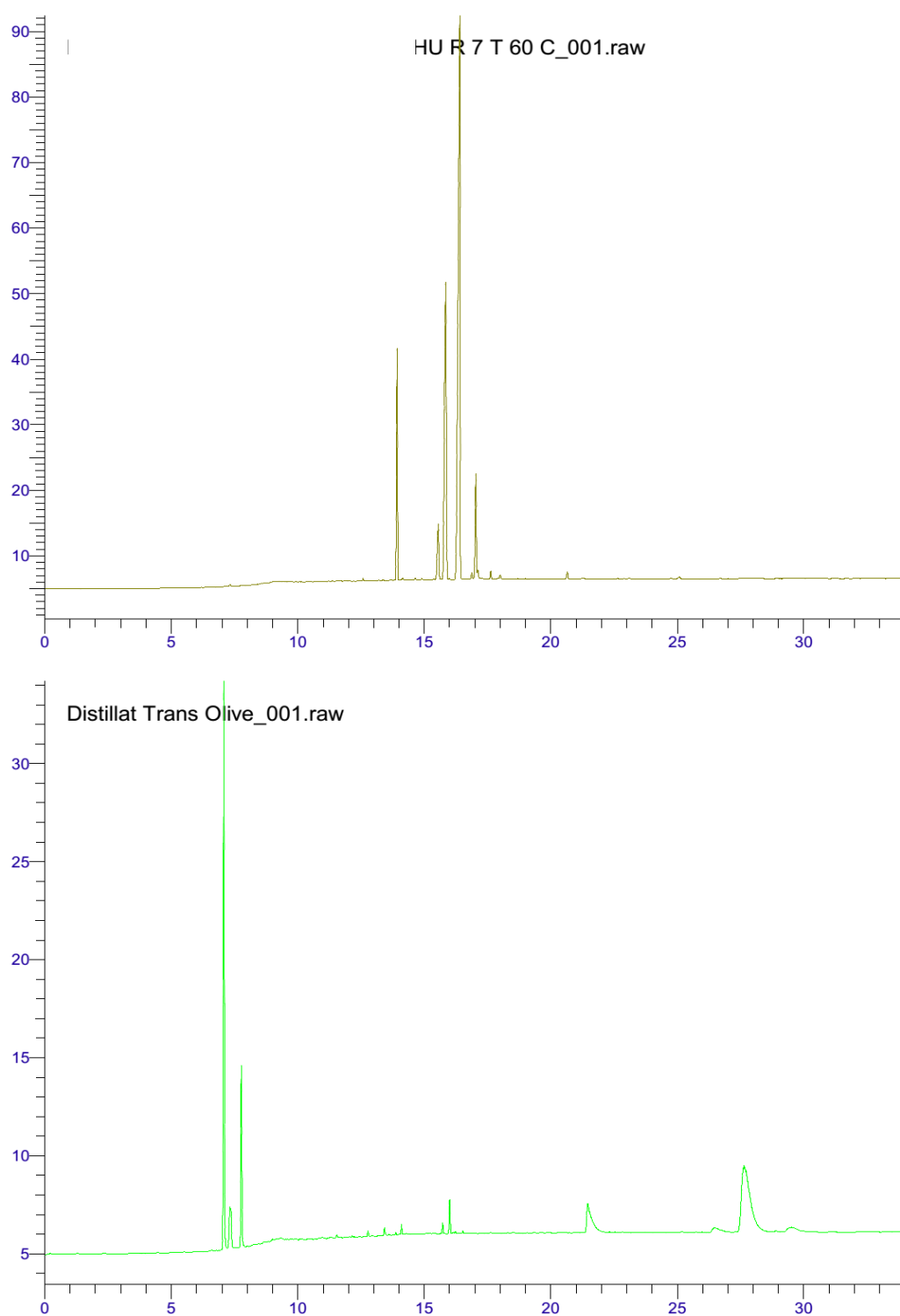


Figure 6 : Chromatogramme de comparaison entre le distillat trans olive et le biodiesel HFU ratio 7 :1.

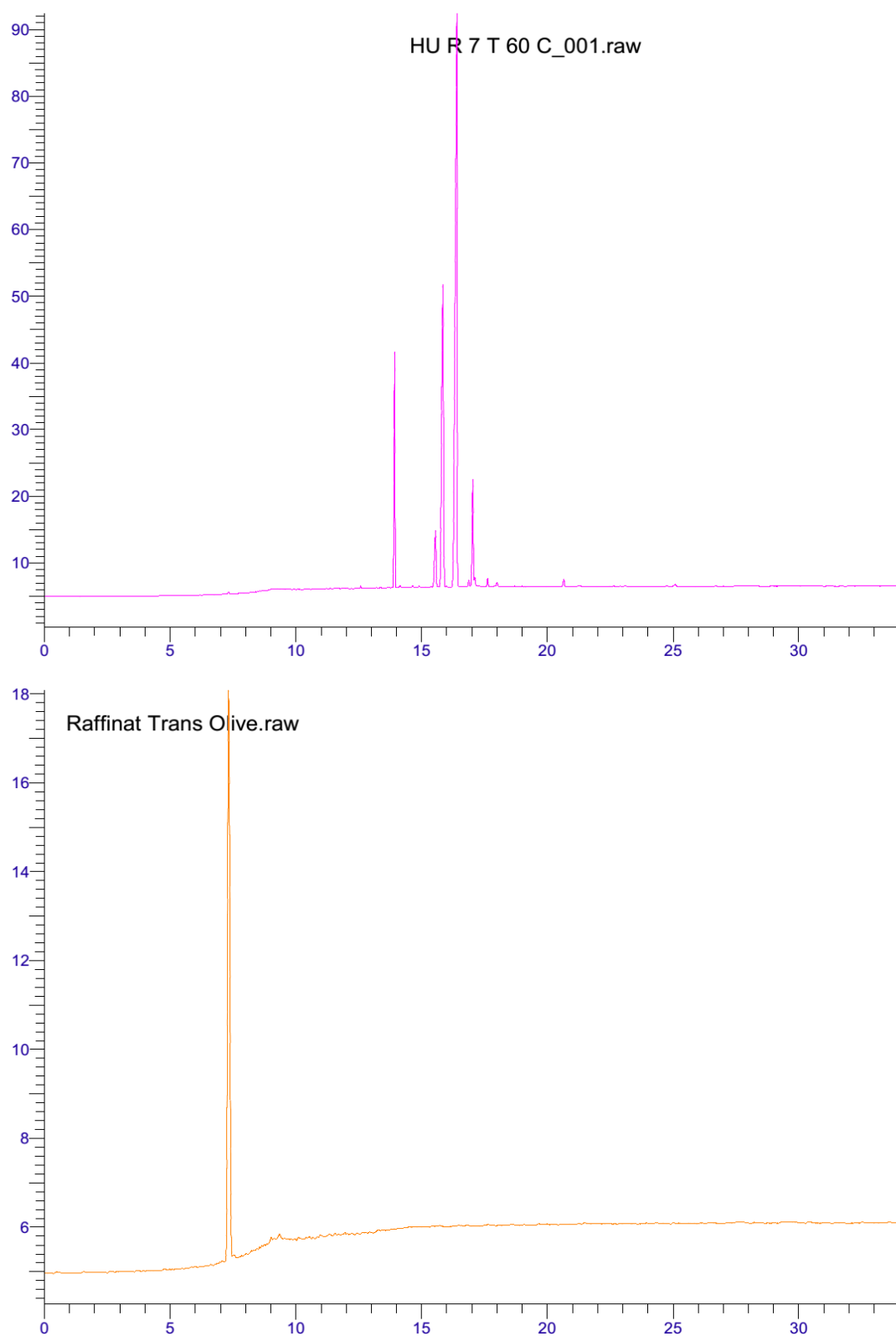


Figure 7 : Chromatogrammes de comparaison entre le raffinat trans olive et le biodiesel HFU ratio 7 :1.

Résumé

La recherche d'énergies alternatives, renouvelables et écologique en raison de l'épuisement des combustibles fossiles et des dommages environnementaux causés par les émissions des véhicules a conduit à l'exploration du biocarburant comme carburant de substitution au diesel conventionnel. Ses caractéristiques physico-chimiques et sa teneur énergétique lui confèrent un potentiel pour être utilisé comme carburant dans les moteurs à combustion interne. Dans cette étude, nous nous sommes concentrés sur le développement d'un biocarburant à partir des déchets agricoles abondants en Algérie qui sont d'olives mais aussi sur les huiles de fritures usagées. La production du biocarburant a été réalisée à l'aide de deux procédés : la transestérification chimique et la pyrolyse thermochimique. Les propriétés physiques et chimiques de l'huile et des biocarburants obtenus, telles que la composition chimique, la viscosité, le pouvoir calorifique et l'acidité, ont été déterminées et comparées aux normes américaines (ASTM D6751) et européennes (EN 14214). Les propriétés physico-chimiques obtenues sont comparables à celles du diesel conventionnel.

Mots clés : noyaux d'olive, les huiles de fritures usagées, biodiesel, biocarburant, transestérification, pyrolyse, émission, combustion.

ملخص

بحثا عن مصادر الطاقة البديلة والمتجددة والصديقة للبيئة بسبب نضوب الوقود الأحفوري والضرر البيئي الناجم عن انبعاثات المركبات، أدى ذلك إلى استكشاف البيوكاربون كبديل للوقود التقليدي. في هذه الدراسة، ركزنا على تطوير وقود حيوي من نفايات الزراعة الوفيرة في الجزائر، بما في ذلك نوى الزيتون، بالإضافة إلى زيوت القلي المستخدمة. تم إجراء إنتاج الوقود الحيوي باستخدام عمليتين: التحول الاسترة الكيميائي والتحلل الحراري الكيميائي. تم تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية للزيت والوقود الحيوي المحصل عليه، مثل التركيب الكيميائي، اللزوجة، القيمة الحرارية والحموضة ثم مقارنتها بالمعايير الأمريكية والأوروبية (EN 14214) ; (ASTM D675) إن كانت تتفق مع خصائص الديزل التقليدي.

كلمات البحث : نوى الزيتون، زيوت القلي، وقود الديزل الحيوي، أسترة، التحلل الحراري، الانبعاثات والاحتراق.

Abstract

The search for alternative, renewable, and environmentally-friendly energy sources, due to the depletion of fossil fuels and environmental damage caused by vehicle emissions, has led to the exploration of biocarburant as a substitute for conventional diesel fuel. In this study, we focused on the development of a biofuel from abundant agricultural waste in Algeria, including olive pits and used frying oils. The production of the biofuel was carried out using two processes: chemical transesterification and thermochemical pyrolysis. The physical and chemical properties of the oil and biofuels obtained, such as chemical composition, viscosity, calorific value, and acidity, were determined and compared to American (ASTM D6751) and European (EN 14214) standards. The obtained physicochemical properties are comparable to those of conventional diesel fuel.

Keywords:, olive pits, used frying oils, biodiesel, biocarburant, transesterification, pyrolysis, emission, combustion.