

REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POULAIRE



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE 20 AOUT 1955- SKIKDA

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE PETROCHIMIE

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

FILIERE : Industries Pétrochimiques

OPTION : Catalyse en génie pétrochimique

Thème :

Optimisation Des Paramètres Opérateurs De La Production De Biodiesel Par Catalyse Hétérogène

Soutenu : le 09 / 07 /2022.

Présentés par :

ARKATI Ibrahim Ahmed

BOUSSAHA Zine eddine

Encadrée par :

Mme GUENDOUC Samira

Année universitaire : 2022/2023.

Remerciement

On tient à exprimer notre profonde reconnaissance à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire. Leur soutien inestimable et leurs encouragements ont été des éléments essentiels tout au long de ce parcours. On souhaite exprimer ma gratitude particulière à :

Notre encadrante, Mme S. GUENDOUZ, pour sa expertise, sa guidance précieuse et sa dévouement constant à notre projet. Ses conseils éclairés et ses suggestions ont grandement enrichi notre travail.

Les membres de jury d'évaluation, pour avoir accepté de consacrer leur temps et leur expertise à l'évaluation de ce mémoire. Leurs commentaires constructifs ont contribué à améliorer significativement la qualité de notre travail.

notre enseignants et notre professeurs, pour leurs connaissances partagées, leur enseignement inspirant et leur soutien pédagogique tout au long de notre cursus. Leur passion pour leur domaine m'a profondément motivées et a nourri ma passion pour la recherche.

Nos amis et nos familles, pour leur soutien indéfectible, leur amour et leurs encouragements tout au long de cette aventure académique. Leur présence nous a apporté un équilibre précieux et une motivation inébranlable.

Enfin, on tient à exprimer notre reconnaissance envers toutes les personnes qui ont contribué à ma recherche en fournissant des informations, des données et des ressources essentielles.



Dédicaces

Je dédie ce mémoire de fin d'étude à ceux pour qui les mots ne rendent pas justice, et dont les vertus ne peuvent être comptées par les chiffres.

A mon Père,

A ma Mère,

Mon frère et mes sœurs,

A toute ma famille,

A tous mes amis et mes collègues de la promotion

J'adresse mes remerciements les plus profonds et ma gratitude à tous Aidez-moi à faire ce sujet, en particulier mon collègue ARKATI Ibrahim Ahmed.



Dédicaces

Je dédie cette note de fin d'études à ma famille, qui a été un soutien constant tout au long de mon parcours académique. Votre amour, votre encouragement et votre confiance en moi m'ont permis de surmonter les défis et de toujours donner le meilleur de moi-même. Merci de croire en mes capacités et de m'inspirer à poursuivre mes rêves.

Cette note de fin d'études est le fruit de l'accompagnement, de l'amour et du soutien indéfectibles de ma famille, de mes amis et de mes enseignants. Je leur suis profondément reconnaissant pour leur présence à mes côtés tout au long de ce parcours académique. Cette note est dédiée à vous tous, qui avez contribué à mon épanouissement personnel et professionnel. Merci du fond du cœur.

Sommaire

Dédicace	
Remerciement	
Table des figures	i
Table des tableaux.....	iv
Table des abréviations	vi
Introduction générale.....	1
Référence bibliographiques.....	

Chapitre I : Bioénergie

I.1. Définition de Bioénergie.....	5
I.2. Cadre général des chaînes d’approvisionnement en bioénergie.....	5
I.2.1. Entités et les activités.....	6
I.2.2. Installations bioénergétiques (Technologies).....	6
I.3. Production de bioénergie.....	7
I.3.1. Besoins en eau, en terres et en éléments nutritifs.....	7
I.3.2. Concurrence avec la production alimentaire.....	7
I.3.3. Coût de production et commercialisation.....	8
I.4. Perspectives d’avenir de la bioénergie.....	9
I.4.1. Place des bioénergies dans le modèle énergétique mondial.....	10
I.4.1.1. Panorama des bioénergies dans le monde.....	10
Références bibliographiques.....	13

Chapitre II : Biodiesel

II.1. Définition de biocarburant.....	15
II.2. Différentes générations des biocarburants.....	15
II.2.1. Biocarburants de 1 ^{ere} génération.....	15
II.2.2. Biocarburants de 2 ^{ème} génération.....	16
II.2.3. Biocarburants de 3 ^{ème} génération.....	17
II.3. Généralités sur les huiles végétales.....	18
II.3.1. Définition.....	18
II.3.2. Différentes sources d'huile.....	18
II.3.3. Caractéristiques chimiques des huiles végétales.....	19
II.3.4. Utilisation.....	19
II.4. Généralité sur le biodiesel.....	19
II.4.1. Définition de biodiesel.....	19
II.4.2. Caractéristiques physico-chimiques principales de biodiesel.....	20
II.4.3. Utilisation du biodiesel.....	23
II.4.4. Méthodes de production de biodiesel.....	23
II.4.5. Synthèse de biodiesel par la méthode de transestérification.....	24
II.5. Réaction de transestérification.....	25
II.5.1. Historique.....	25
II.5.2. Définition.....	25
II.5.3. Mécanisme de la réaction de transestérification.....	25
II.5.4. Facteurs influençant de la réaction de transestérification.....	26
II.5.5. But de la réaction de transestérification.....	27

Références bibliographiques.....	28
----------------------------------	----

Chapitre III : Matériels et méthodes

III. 1. Matériels et produits chimiques utilisé.....	32
III.1.1. Appareillage.....	32
III.1.2. Produits chimiques.....	32
III.2. Matières premières utilisés.....	33
III.2.1. Huile Usagée.....	33
III.2.2. Coquille d'œuf.....	33
III.3. Protocol de la synthèse de biodiesel.....	33
III.3.1. Préparation des biocatalyseurs à partir des déchets des coquilles d'œuf.....	33
III.3.1.1. Préparation de la matière première.....	33
III.3.1.2. Calcination des coquilles d'œufs.....	34
III.3.2. Préparation de l'huile végétale usagée.....	35
III.3.3. Procédure expérimentale de la synthèse du biodiesel.....	35
III.4. Méthodes de caractérisation de biodiesel.....	37
Références bibliographiques.....	44

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Effet des paramètres opératoires sur le rendement de la réaction transestérification ...	46
IV.1.1. Effet de choix d'alcool.....	46
IV.1.2. Effet de masse de catalyseur	47
IV.1.3. Effet de rapport massique $m_{\text{alcool}}/m_{\text{huile}}$	48

IV.1.4. Effet de réutilisation de catalyseur	49
IV.2. Effet des paramètres opératoires sur la qualité de biodiesel.....	50
IV.2.1. Effet de choix d'alcool.....	51
IV.2.1.1. Densité.....	51
IV.2.1.2. Viscosité cinématique.....	51
IV.2.1.3. Point d'écoulement.....	52
IV.2.1.4. Point d'éclair.....	53
IV.2.1.5. Indice de cétane.....	53
IV.2.2. Effet de masse de catalyseur	54
IV.2.2.1. Densité.....	54
IV.2.2.2. Viscosité cinématique.....	55
IV.2.2.3. Point d'écoulement.....	55
IV.2.2.4. Point d'éclair.....	56
IV.2.2.5. Indice de cétane.....	56
IV.2.3. Effet de rapport massique $m_{\text{alcool}}/m_{\text{huile}}$	57
IV.2.3.1. Densité.....	57
IV.2.3.2. Viscosité cinématique.....	57
IV.2.3.3. Point d'écoulement.....	58
IV.2.3.4. Point d'éclair.....	58
IV.2.3.5. Indice de cétane.....	59
IV.2.4. Effet de la réutilisation de catalyseur.....	60
IV.2.4.1. Densité.....	60
IV.2.4.2. Viscosité cinématique.....	60

IV.2.3.3. Point d'écoulement.....	61
IV.2.3.4. Point d'éclair.....	61
IV.2.3.5. Indice de cétane.....	62
Références bibliographiques.....	63
Conclusion.....	65
Résumé	

Liste des figures

Chapitre I	
Figure I.1	Evolution du mix mondial d'énergie primaire de 1971 à 2015 par type d'énergie (Mtoe)
Figure I.2	Évolution de la consommation mondiale de bioénergie primaire
Figure I.3	Production de biocarburants par région
Chapitre II	
Figure II.1	Filière de bioéthanol
Figure II.2	Filière de biodiesel.
Figure II.3	Biocarburants de deuxième génération.
Figure II.4	Biocarburants de troisième génération.
Figure II.5	Réaction de transestérification.
Figure II.6	Réactions successives de la transestérification.
Chapitre III	
Figure III.1	Coquilles d'œufs commerciaux
Figure III.2	Coquilles d'œufs broyés
Figure III.3	Photo de four de calcination
Figure III.4	Montage expérimental de la transestérification
Figure III.5	Appareil de filtration sous vide
Figure III.6	Avant et après la décantation (séparation) de mélange réactionnel
Figure III.7	Avant et après lavage du biodiesel
Chapitre IV	
Figure IV.1	Effet de choix d'alcool sur le rendement de la réaction de transestérification.
Figure IV.2	Effet de masse de catalyseur sur le rendement de la réaction de transestérification.
Figure IV.3	Effet de masse d'alcool sur le rendement de la réaction de transestérification.
Figure IV.4	Effet de réutilisation de catalyseur sur le rendement de la réaction de transestérification.
Figure IV.5	Caractéristiques physicochimique de pétrodiesel algérien
Figure IV.6	Effet de choix d'alcool sur la densité

Figure IV.7	Effet de choix d'alcool sur la viscosité cinématique
Figure IV.8	Effet de choix d'alcool sur le point d'écoulement
Figure IV.9	Effet de choix d'alcool sur le point d'éclair
Figure IV.10	Effet de choix d'alcool sur l'indice de cétane
Figure IV.11	Effet de masse de catalyseur sur la densité
Figure IV.12	Effet de masse de catalyseur sur la viscosité cinématique
Figure IV.13	Effet de masse de catalyseur sur le point d'écoulement
Figure IV.14	Effet de masse de catalyseur sur le point d'éclair
Figure IV.15	Effet de masse de catalyseur sur l'indice de cétane
Figure IV.16	Effet de rapport massique sur la densité
Figure IV.17	Effet de rapport massique sur la viscosité cinématique
Figure IV.18	Effet de rapport massique sur le point d'écoulement
Figure IV.19	Effet de rapport massique sur le point d'éclair
Figure IV.20	Effet de rapport massique sur l'indice de cétane
Figure IV.21	Effet de la réutilisation de catalyseur sur l'indice de la densité
Figure IV.22	Effet de la réutilisation de catalyseur sur l'indice de la viscosité cinématique
Figure IV.23	Effet de la réutilisation de catalyseur sur le point d'écoulement
Figure IV.24	Effet de la réutilisation de catalyseur sur le point d'éclair
Figure IV.25	Effet de la réutilisation de catalyseur sur l'indice de cétane

Liste des tableaux

Chapitre III

Tableau III.1. Propriétés et caractéristique des produits chimiques utilisés

Liste des abréviations

Chapitre I	
FAO	Food and Agriculture Organisation
AIE	L'Agence internationale de l'énergie
ATEP	Approvisionnement Total en Energie Primaire
GES	Gaz à Effet de Serre
Chapitre II	
HVP	Huile végétale pure
TG	Triglycérides
DG	Diglycérides
MG	Monoglycérides
PET	Polytéréphtalate d'éthylène
Chapitre III	
FAME	Fatty Acide Methyl Ester
Moteur CFR	Coopérative Fuel Research

Introduction

Générale

Depuis la révolution industrielle, les énergies fossiles ont été des composantes essentielles du développement et de la bonne marche de l'économie mondiale, ces énergies de stock présentent deux caractéristiques, elles sont non renouvelables et sources de pollution [1].

La principale source d'émission des gaz à effet de serre est la combustion des énergies fossiles. En outre, la nécessité de satisfaire la demande énergétique croissant sans impact néfaste sur l'environnement résultant des combustibles fossiles, nécessite l'investissement dans la recherche-développement des énergies propres et durables.

Les bioénergies constituent une réelle opportunité pour répondre à nos besoins énergétiques qui ne cessent de croître. Elles sont considérées comme une voie prometteuse pour les énergies renouvelables surtout que les énergies fossiles commencent à se raréfier. D'autre part, la transformation des produits végétaux a toujours eu pour objectif de prolonger la durée de consommation de ces aliments au-delà de sa saison et de profiter ainsi toute l'année de ses qualités nutritionnelles [2].

Le biodiesel est un carburant alternatif produite dans le présent travail, par un processus de transestérification directement, suivant par une réaction de transestérification selon la valeur d'indice d'acide d'huiles végétale utilisé.

Les huiles végétales sont des denrées alimentaires [3];[4] qui se composent essentiellement de glycérides d'acides gras exclusivement d'origine végétale [4]. Ils constituent les principales matières premières bio sources pour le développement d'une nouvelle industrie chimique [5].

Le but de notre étude est de maximiser le rendement de la réaction de transestérification lors de la production de biodiesel, tout en veillant à ce que la qualité du biodiesel soit excellente. La transestérification est le processus chimique qui permet de convertir les huiles végétales ou les graisses animales en biodiesel. Le rendement de la transestérification dépend de plusieurs facteurs tels que la masse du catalyseur, le rapport massique $m_{\text{alcool}}/m_{\text{huile}}$ et le temps de réaction. En obtenant un rendement maximal, nous produisons plus de biodiesel à partir des mêmes quantités de matières premières, ce qui réduit les coûts de production et rend le biodiesel plus accessible. De plus, en veillant à ce que la qualité du biodiesel soit excellente, nous garantissons que le carburant est efficace et peut être utilisé dans les moteurs diesel sans problème. Notre étude permettra de faire progresser la

technologie de production de biodiesel et de contribuer à la création d'un avenir plus durable pour la planète.

Ce travail est divisé en deux parties :

La première partie contient : Le monde est confronté à un problème énergétique, à savoir que le pétrole est une substance non renouvelable, et après études, l'énergie organique renouvelable a été atteinte bioénergies.

- ❖ Chapitre 01 : Généralité sur les bioénergies.
- ❖ Chapitre 02 : Le biodiesel.

La deuxième partie : Nous parlons de tout ce qui concerne le travail expérimental que nous l'avons réalisé (élaboration de biodiesel). Cette partie est divisée en 2 chapitres

- ❖ Chapitre 03 : Matériels et méthodes.
- ❖ Chapitre 04 : Rassemble les principaux résultats obtenus au cours de ce travail, concernant l'effet des paramètres opératoires sur le rendement de la réaction de transestérification tels que:

L'effet de choix d'alcool

L'effet de la masse de catalyseur

L'effet de rapport massique ($m_{\text{alcool}}/m_{\text{huile}}$)

L'effet de la réutilisation de catalyseur

Et à la fin on terminera par une conclusion générale

Référence bibliographiques

- [1] ROUSSEOU, I. (2010). Défis et enjeux des énergies fossiles au XXI^{ème} siècle. Paris: Centre d'études internationales d'El Colegio de Mexico et chercheuse associée au Ceri.
- [2] CHAIRA, N. (s.d.). Nouvelles approches technologiques de valorisation des dattes tunisiennes à faible valeur marchande. Médenine: Etablissement institut des régions arides de Médenine (IRA)
- [3] FINE, F., & al. (2013). Les agro-solvants pour l'extraction des huiles végétales issues de graines oléagineuses. Oilseeds and fats crops and lipids, 5-20.
- [4] FAO. (1999). Norme pour les huiles végétales portant un nom spécifique. Codex alimentaires normes alimentaires internationales, 210-1999.
- [5] BOYER, A. (2010). Design de nouveaux synthons dérivés de l'acide oléique : application à la synthèse de polyuréthanes. : Université de Bordeaux.

Chapitre I :

Bioénergie

I.1. Définition de Bioénergie

La bioénergie est le terme global désignant la chaleur et l'énergie provenant de la matière organique [1]. La bioénergie est de l'énergie produite à partir de la biomasse et toutes les grandes organisations et pays du monde le définissent dans une manière similaire; L'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) définit la bioénergie comme énergie dérivée de biocarburants où les biocarburants sont des carburants produits directement ou indirectement à partir de biomasse [2]. L'Agence internationale de l'énergie (AIE) considère la bioénergie comme l'énergie produite à partir de matière directement ou indirectement produite par photosynthèse et qui est valorisée comme matière première dans la fabrication de carburants et de substituts pour la pétrochimie et d'autres énergies produits intensifs [3].

Les différentes façons d'utiliser la bioénergie :

- Production d'électricité et de chaleur à l'aide de centrales électriques exploitant la biomasse (utilisant principalement le bois comme matière première), système de chauffage central à la biomasse (bois, tourbe, et peut aussi être décentralisée), centrale de biogaz (le biogaz étant produit par fermentation).
- Combustibles sous forme de :
 - Bioéthanol (fermentation du sucre), huiles végétales (colza, soja), biodiesel (transestérification d'huiles végétales), biométhane (à partir de biogaz) c'est la première génération.
 - Les carburants de la filière BTL (biomass to liquid - from biomass to liquids) et le bioéthanol dérivé de la cellulose, et c'est la deuxième génération.
 - Les carburants obtenus à partir d'algues, la troisième génération [4].

I.2. Cadre général des chaînes d'approvisionnement en bioénergie

Habituellement, il y a trois segments dans les systèmes de production de bioénergie, en aval, en cours de route et en amont. Dans chaque segment, il y a plusieurs entités. L'aval Les entités font référence aux processus postérieurs à la conversion tels que le stockage, le mélange et la distribution des produits finaux. Le secteur intermédiaire fait référence aux installations de conversion où la biomasse est convertie en bioénergie et autres produits grâce à différentes technologies. Les entités en amont désignent l'approvisionnement en biomasse,

de la production de biomasse à la livraison aux installations de conversion. Ceci a besoin d'une bonne coopération entre les entités d'approvisionnement [5].

I.2.1. Entités et les activités

Ces entités comprennent la zone de demande, les centres de distribution, les sites de mélange, le prétraitement sites, technologies de conversion, sites de stockage, centres de collecte, sites de biomasse. Il commence par récolter la biomasse cultivée à partir de sites de biomasse, puis l'envoyer vers des sites intermédiaires ou centres de collecte, après cela, sites de prétraitement. Ensuite, la biomasse est acheminée vers les bioraffineries. Dans les bioraffineries, la biomasse est convertie en bioénergie, en biocarburants et en sous-produits. Il y a trois catégories principales pour les technologies, thermochimique, biochimique et chimique. Final Les produits peuvent être l'électricité, la chaleur, les produits biochimiques, les biocarburants (exemple le bioéthanol et biodiesel). Ensuite, les produits finaux sont livrés aux centres de distribution et aux clients. Note que certaines études ont envisagé la combinaison de certaines entités les unes avec les autres, par exemple, elles Envisager des installations de mélange à l'intérieur des bioraffineries. En outre, les principales activités des chaînes d'approvisionnement en bioénergie sont la culture de la biomasse, la récolte et la collecte de la biomasse, le prétraitement, le stockage, le transport, le mélange et la distribution de la biomasse. Ces activités logistiques peuvent être compliquées et coûteuses lorsqu'elles sont confrontés à certains défis tels que le faible contenu énergétique de la biomasse, la distribution géographique, nature saisonnière, faible densité apparente, ainsi que des incertitudes variables dans l'approvisionnement enchaîné [5].

I.2.2. Installations bioénergétiques (Technologies)

Dans la chaîne d'approvisionnement en bioénergie, il existe des installations qui peuvent convertir des matières premières (biomasse) à différents produits:

- i) La bioénergie telle que la chaleur et l'électricité;
- ii) Les biocarburants tels que le bioéthanol et le biodiesel;

iii) Les produits biosourcé tels que les plastiques, les produits chimiques. Il y a trois principaux catégories pour ces installations, thermochimique, chimique, biochimique. Les produits générés sont envoyés aux clients via le réseau, ou canaux de distributeurs, de grossistes et de détaillants [5].

I.3. Production de bioénergie

La littérature a également nommé une génération différente pour la bioénergie en fonction de la consommation biomasse. Dans cette section, les avantages et les inconvénients de chaque génération sont discutés sous trois titres :

- a) besoins en eau, en terres et en éléments nutritifs ;
- b) concurrence avec la production d'aliments ;
- c) le coût de production et la commercialisation.

Ceux-ci sont importants les problèmes dans les systèmes de production de bioénergie, en particulier dans la production à grande échelle [5].

I.3.1. Besoins en eau, en terres et en éléments nutritifs

La première génération de bioénergie est alimentée par des cultures vivrières qui nécessitent une grande quantité de l'eau, des terres agricoles et d'autres intrants. Les cultures énergétiques ont besoin de moins d'eau, de terres et les besoins en engrais par rapport aux cultures vivrières. La raison en est que les cultures énergétiques ont le potentiel de pousser sur des terres marginales, une meilleure utilisation de l'eau et une plus grande tolérance aux nutriments. Notez que les cultures énergétiques nécessitent moins d'engrais, de qualité du sol et de disponibilité de l'eau. S'ils sont cultivés sur des terres arables, leur productivité peut améliorer considérablement avec suffisamment d'eau et d'engrais. Par rapport aux cultures énergétiques et aux cultures vivrières qui sont cultivées en marginalité ou en arable terres, les résidus de culture n'ont pas besoin de terres supplémentaires, ils ne sont pas en concurrence pour les terres, donc l'utilisation des terres les changements ne se produisent pas. Néanmoins, l'élimination excessive de Les résidus ont des effets négatifs tels que la fluctuation de l'érosion des sols et le climat mondial changement, dégradation du réservoir de carbone organique du sol, réduction de la qualité du sol. Les micro-algues sont un autre type de biomasse qui nécessite moins de terres pour être cultivée. Toutefois, l'utilisation de l'eau, du phosphate et de l'azote sur le cycle de vie est élevée [5].

I.3.2. Concurrence avec la production alimentaire

La première génération de bioénergie est directement produite à partir de cultures vivrières. Une grande production de cultures vivrières destinées à être utilisées comme biomasse entraîne le détournement de grandes quantités de cultures démarchées alimentaires au marché de la bioénergie, de sorte que cela conduit à la réduction de la sécurité alimentaire

et de l'alimentation augmentation des prix. La deuxième génération de bioénergie provient de matières premières non alimentaires (réside dans l'agriculture biologique). Cependant, ils n'ont pas pu résoudre entièrement le conflit entre la nourriture et le carburant. Dans la production à grande échelle de cultures énergétiques, la demande supplémentaire d'intrants (engrais, terre et eau) dont le prix augmente. En outre, l'adoption généralisée des cultures énergétiques entraîne une réaffectation des engrais, de l'équipement, du capital, de la main-d'œuvre et de la production agricole à la production de bioénergie. Cela influence négativement le prix des denrées alimentaires et il peut être responsable de la concurrence négative entre l'alimentation et l'énergie. Les macroalgues n'ont pas besoin de grandes terres pour pousser et peuvent être cultivées dans des terres marginales sans concurrencer les terres agricoles. D'autre part, il nécessite une grande quantité d'eau et nutriments. La production de microalgues à l'échelle de la langue pourrait concurrencer la production de nourriture pour l'eau et les engrais. Par conséquent, cela peut accroître la pression sur les prix des denrées alimentaires [5].

I.3.3. Coût de production et commercialisation

Depuis de nombreuses années, la première génération de bioénergie est utilisée à grande échelle dans le monde entier. Les technologies adoptées pour convertir les cultures vivrières en bioénergie ont atteint un bon niveau de maturité, donc il a rendu la première génération de bioénergie compétitive par rapport aux combustibles fossiles. Même si le coût de production dépend du type de culture et de la région géographique, Le coût de production de la première génération de bioénergie est proche des combustibles fossiles. Considérable Des progrès ont été réalisés dans l'amélioration des performances techniques de la première génération de bioénergie. Cependant, les deuxième et troisième générations de production de bioénergie ont quelques défis tels que : 1) des coûts de production élevés, 2) dans certaines bioraffineries, la technologie n'est pas assez mature, et 3) les besoins en microalgues Plus de processus et d'efforts technologiques pour accélérer la transition vers la production à grande échelle [5].

I.4. Perspectives d'avenir de la bioénergie

Les bioénergies recouvrent l'ensemble des énergies qui sont générées à partir de la biomasse, autrement dit la matière organique. Que ce soit l'électricité, la chaleur ou les carburants, ces énergies sont issues de la combustion directe ou après transformation de ressources telles que les cultures énergétiques, les résidus agricoles et les sous-produits de l'exploitation forestières, les fumiers animaux, les ordures ménagères et les boues d'épuration, etc. Plus précisément, on distingue les dendroénergies lorsqu'il s'agit de combustibles ligneux, principalement sous forme solide (bois de chauffage, charbon de bois, granulés de bois, etc.) mais également liquide (éthanol, liqueur noire (un dérivé de l'industrie papetière), etc.) ou gazeux (biogaz de méthanisation, syngaz), après recours à des processus dédiés. Les dendroénergies sont considérées comme les toutes premières sources d'énergie de l'homme (avec l'énergie musculaire). L'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture précise que plus de deux milliards de personnes sont tributaires de ces énergies à des fins de cuisson et/ou de chauffage, notamment dans les pays en développement ; les combustibles ligneux pour ces usages représentent ainsi un tiers de la consommation mondiale d'énergie renouvelable¹. Les bioénergies issues de la production agricole au travers de la conversion des cultures, des sous-produits et des déchets agricoles en combustibles solides (bagasses, pailles), liquides (biocarburants) ou gazeux (biogaz, syngaz, hydrogène) représentent quant à elle les agroénergies. Ce sont ces ressources qui peuvent poser des problèmes de compétition avec la production alimentaire. On compte également la biomasse algale qui peut être convertie en biocarburants ou en biogaz. Ces énergies sont collectées localement ou au sein d'algoculture en bassins ou en réacteurs. Enfin, les énergies issues des déchets organiques industriels et municipaux peuvent être exploitées par combustion avec cogénération d'énergie électrique et thermique ou par méthanisation et transformation en biogaz. Il est à noter que dans la suite de ce document, dendroénergies, agroénergies et autres ressources biomasses à des fins énergétiques seront dénommées bioénergies ou biomasse. On distinguera néanmoins la bioénergie traditionnelle de la bioénergie moderne. La première concerne particulièrement le bois (parfois converti en charbon de bois), la paille, les déchets végétaux, les déjections animales et le fumier et est en général utilisée par combustion dans les pays en développement par les populations pauvres pour des usages de cuisson, de chauffage et d'éclairage. Il s'agit d'une énergie à faible densité énergétique, souvent diminuée par ailleurs par l'humidité qu'elle contient, et grande consommatrice d'eau et d'espace. La bioénergie moderne recouvre des ressources plus diversifiées comme le bois issu des forêts, les résidus agricoles et forestiers,

ceux issus des industries agroalimentaires, les produits agricoles et les ordures ménagères. Ces constituants présentent une plus haute efficacité de par une densité énergétique améliorée via le recours à des solides, des liquides et des gaz. Ces vecteurs d'énergie secondaire facilitent ainsi son traitement, réduisent le coût du transport et apportent une flexibilité d'adaptation accrue dans les équipements finaux. La bioénergie moderne est destinée à la production d'électricité, de chaleur (les deux pouvant être combinées) et des biocarburants. Dans les deux cas, les bioénergies sont constitutives des systèmes énergétiques où elles représentent la première ressource renouvelable à l'échelle mondiale, à hauteur d'un peu plus de 10 % du mix énergétique. Considérée comme n'ayant pas d'impact sur l'effet de serre en vertu de son bilan carbone neutre, la filière bioénergie est appelée à jouer un rôle croissant dans le futur, eu égard aux transitions énergétiques qui sont opérées dans de nombreux pays afin de faire face aux menaces du réchauffement climatique. Avec une estimation d'un potentiel de biomasse sous-utilisé aujourd'hui pour la production d'électricité et/ou de chaleur, la bioénergie pourrait contribuer aux stratégies d'atténuation du changement climatique, aux enjeux de sécurité énergétique face aux ressources fossiles tout en permettant de répondre à la forte croissance attendue de la consommation énergétique mondiale au cours des années à venir. Ce chapitre vise à apporter un éclairage sur le positionnement actuel de la bioénergie dans le mix énergétique mondial et propose un focus sur la situation en Asie. Les stratégies de déploiement de la filière biomasse en Chine, en Inde, en Corée du Sud et au Japon afin d'inscrire ces énergies dans la transition énergétique comme une solution de substitution aux énergies fossiles seront ainsi explicitées. Enfin, nous présenterons la manière dont nous apporterons notre contribution à l'analyse prospective des enjeux de la bioénergie [6].

I.4.1. Place des bioénergies dans le modèle énergétique mondial

I.4.1.1. Panorama des bioénergies dans le monde

Avec une demande mondiale en énergie en constante augmentation, expliquée notamment par la croissance rapide des économies émergentes comme la Chine et l'évolution démographique, force est de constater la forte augmentation des consommations d'énergie fossile et de fait, des émissions de GES au cours des dernières décennies. Les énergies fossiles représentent en effet encore largement la part la plus importante de l'approvisionnement total en énergie primaire (ATEP, ou TPES en anglais, total primary energy supply), soit 80 % en 2015 selon la statistique de l'Agence Internationale de l'Energie (AIE) [6].

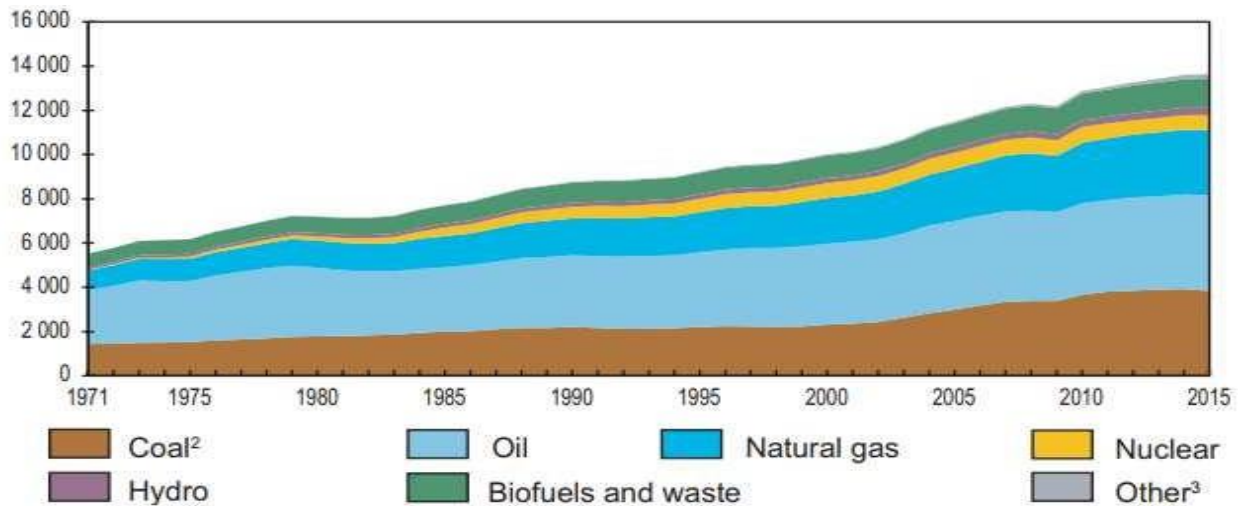


Figure I.1. Évolution du mix mondial d'énergie primaire de 1971 à 2015 par type d'énergie (Mtoe) [6].

Même si la consommation de pétrole continue de croître, sa domination dans le mix mondial s'est peu à peu atténuée au cours des dernières décennies au profit du gaz qui a connu une croissance plus soutenue (figure 4.1.1.2). La part du pétrole dans l'ATEP a ainsi diminuée de 46,2 % en 1973 à 31,7 % en 2015, pendant que sur la même période, celles du gaz et du charbon ont augmenté respectivement de 16 % à 21,6 % et de 24,5 % à 28,1 % [6].

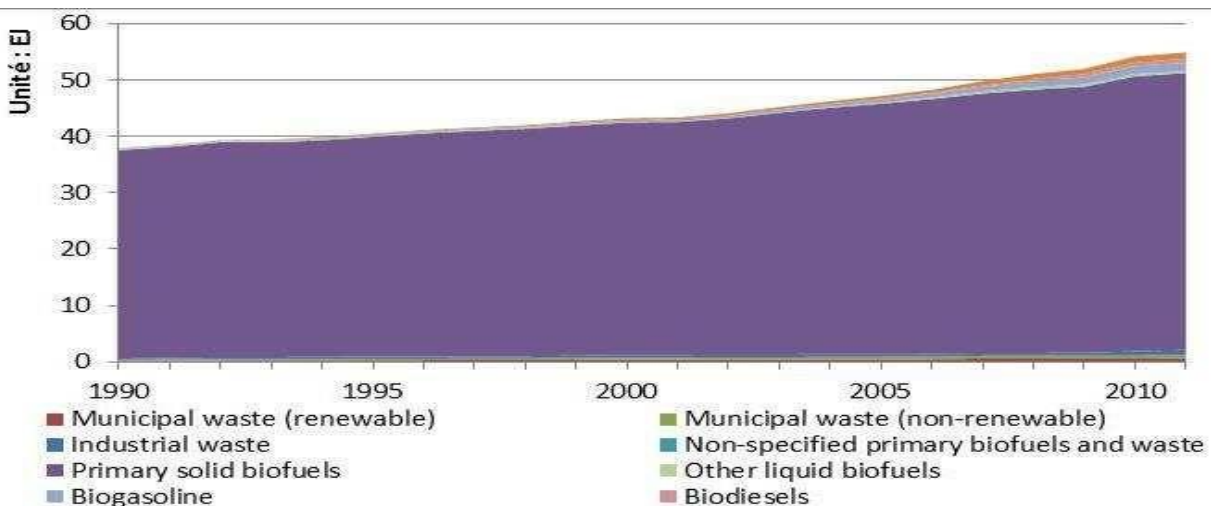


Figure I.2. Évolution de la consommation mondiale de bioénergie primaire [6].

Entre 1990 et 2011, la consommation mondiale de bioénergie primaire s'est accrue, passant de 38 à 55 EJ. Cette période a certes vu la hausse de la consommation de la biomasse

solide (de 37 à 49 EJ), cette ressource représentant le principal approvisionnement en bioénergie, mais aussi la pénétration de la bioénergie liquéfiée et/ou gazéifiée telle que l'éthanol, le biodiesel et le biogaz. Ces derniers représentaient à eux trois 6,63 % (3,6 EJ) en 2011 par rapport à 0,98 % (0,4 EJ) en 1990 [6]. Dans le secteur du transport, la consommation finale mondiale de biocarburant liquide a atteint 2,45 EJ, soit 7 % de la consommation finale d'essence et diesel en 2011 par rapport à la faible consommation de 0,25 EJ (1,3 %) en 1990. Les principaux producteurs et consommateurs de biocarburants liquides pour le transport sont les Etats-Unis (avec l'éthanol tiré du maïs) et le Brésil (avec l'éthanol issu de la canne à sucre), tous deux représentant près de 80 % de la production mondiale et ayant vu leur production fortement s'accroître [6].

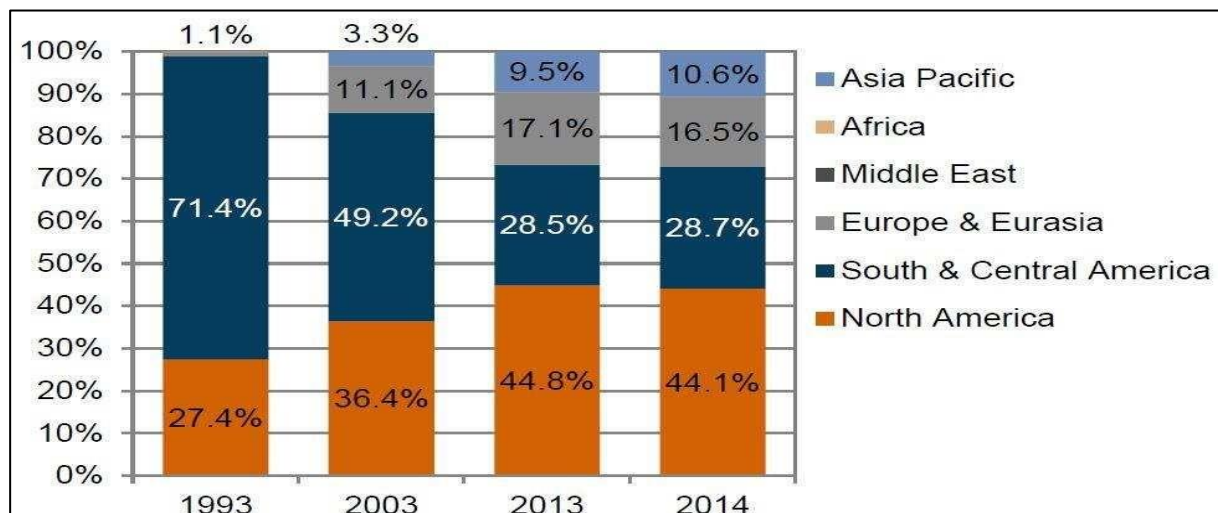


Figure I.3. Production de biocarburants par région [6].

Les pellets ont également connu une forte croissance ces dernières années, en particulier en Europe et en Amérique du Nord où leur production a été multipliée par cinq sur la période 2004-2014.

Références bibliographiques

- [1] www.rspb.org.uk/Bioenergy_a_burning_issue (24 avril 2023)
- [2] FAO views on bioenergy: www.fao.org/bioenergy/47280/en/ (24 avril 2023)
- [3] IEA Bioenergy: www.ieabioenergy.com/IEABioenergy.aspx (24 avril 2023)
- [4] Heinz-Joachim Barchmann, M.Besaïh, Le potentiel de la biomasse dans les pays méditerranéens, rapport de Projet, Commission Sur L'énergie, L'environnement Et L'eau.
- [5] Sobhan Razm. Tactical planning models for combined biofuel and bioenergy production. Operations Research [cs.RO]. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique, 2022. English. NNT : 2022IMTA0322. tel-03965502f
- [6] Seungwoo Kang. La place de la bioénergie dans un monde sobre en carbone : Analyse prospective et développement de la filière biomasse dans le modèle TIAM-FR. Ingénierie de l'environnement. Université Paris sciences et lettres, 2017. Français. : 2017PSLEM081. Tel -02096031

Chapitre II :

Biodiesel

II.1. Définition de biocarburant

Les biocarburants représentent aujourd'hui la principale alternative aux carburants d'origine fossile : pétrole, gaz, charbon, la substitution des carburants raréfiés [1,2]. On appelle les biocarburants (ou agro carburants) des carburants produits à partir de matériaux organiques renouvelables et non-fossiles encore appelées biomasse. Ils sont des énergies renouvelables et, contrairement aux énergies fossiles, ne contribuent pas à aggraver certains impacts environnementaux globaux, comme par exemple l'effet de serre [3,5].

II.2. Différentes générations des biocarburants

II.2.1. Biocarburants de 1^{ère} génération

Les biocarburants de la 1^{ère} génération se partagent principalement en deux filières : la filière de l'huile pour les moteurs diesel à allumage par compression, et la filière de l'alcool pour les moteurs à allumage commandé. La technologie utilisée par cette première génération consiste à utiliser uniquement le fruit de la plante [4,5]. Il existe deux grandes filières de production de biocarburant :

- **Filière de bioéthanol**

La filière bioéthanol 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 [5,2] (Figure II.1).

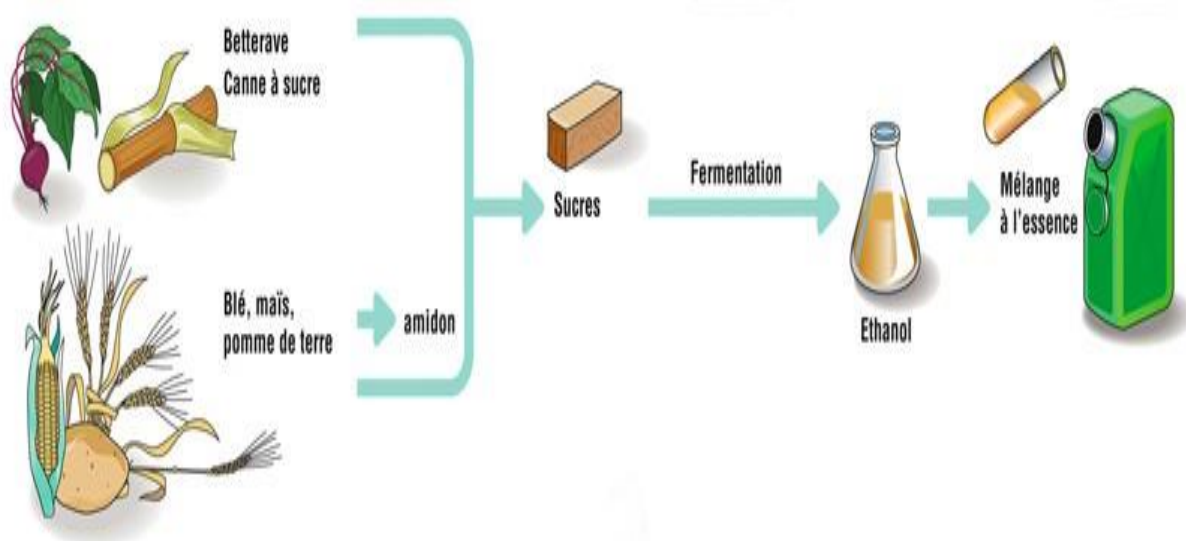


Figure II.1. Filière de bioéthanol [6].

- Filière de l'huile (biodiesel)

La filière biodiesel (huile végétale pure (HVP)) est un substitut de gazole, produit par transestérification [1], de ressources renouvelables telles que les huiles de grains oléagineux, les graisses de cuisson recyclées et les déchets de graisses animales [7] (Figure II.2).

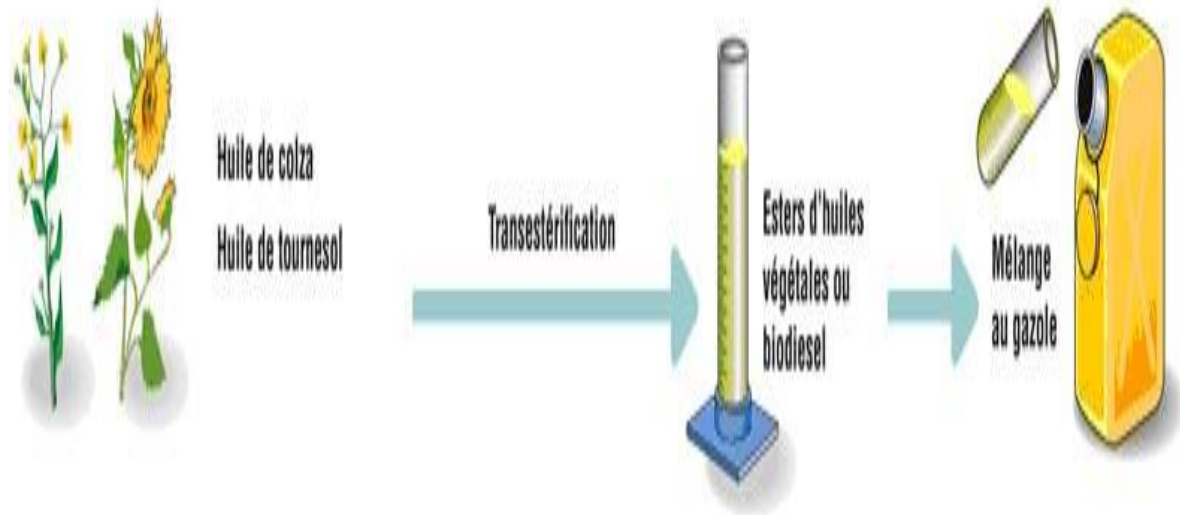


Figure II.2. Filière de biodiesel [8]

II.2.2. Biocarburants de 2^{ème} génération

Les biocarburants de seconde génération utilisant l'intégralité de la lignocellulose des plantes ou de la biomasse [4], disponible en grande quantité et sous différentes formes : résidus agricole (pailles de céréales, bagasses de canne à sucre), de cultures dédiées (taillis en croissance rapide), d'exploitation forestière (branches, troncs abimés laissés en forêt), déchets de l'industrie du bois et du papier, déchets ménagers (fraction organique) et industriels (palettes) [9]. Deux voies se distinguent : voie biochimique et les voie thermochimique.

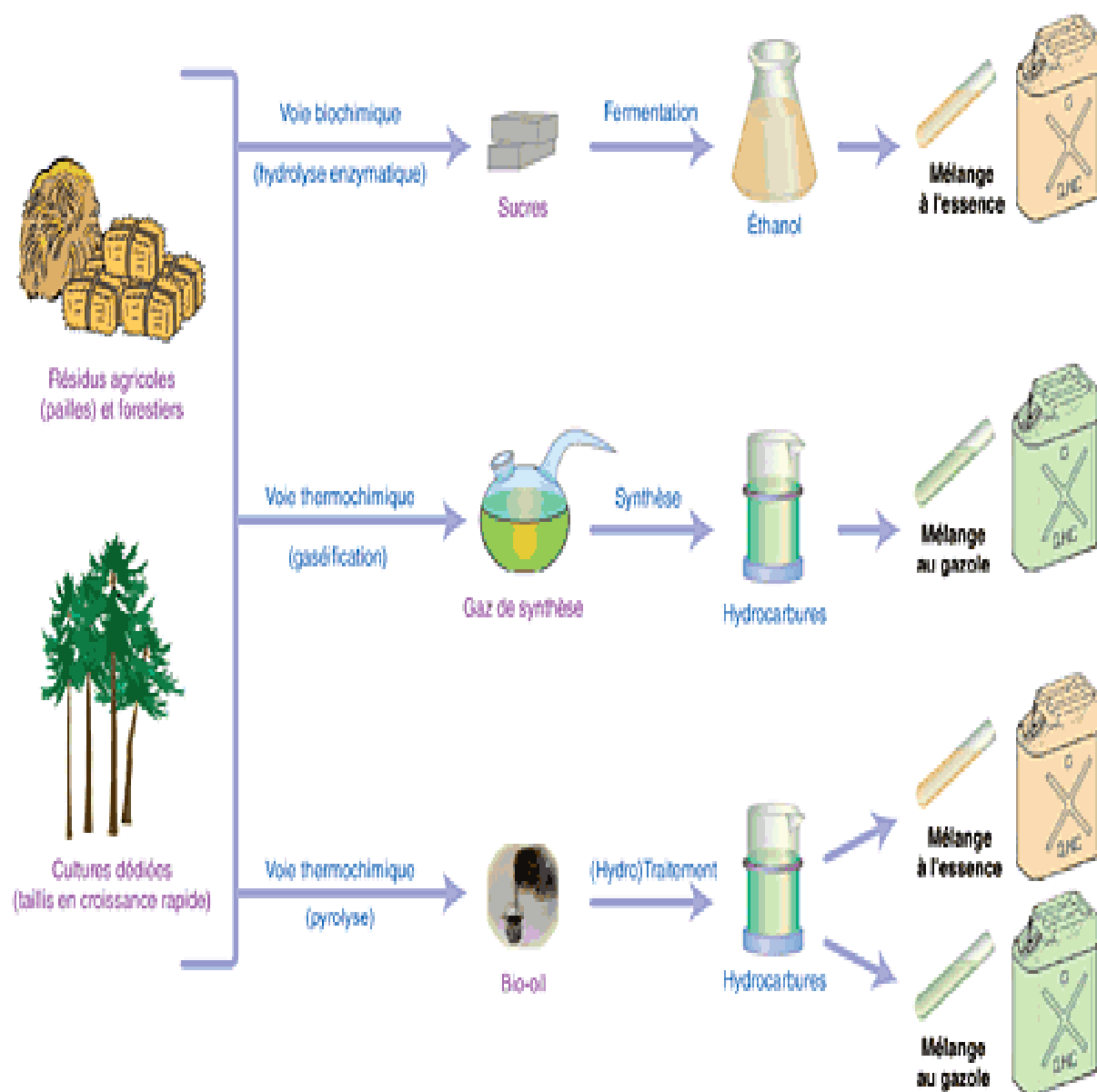


Figure II.3. Biocarburants de deuxième génération [9]

II.2.3. Biocarburants de 3^{ème} génération

Les biocarburants de troisième génération s'agissent de carburants produits à partir de lipides ou hydrocarbures produits par des micro algues [9] dont la productivité peut être théoriquement de 10 à 20 fois plus élevée que les oléagineux terrestres comme le colza ou le tournesol [6].

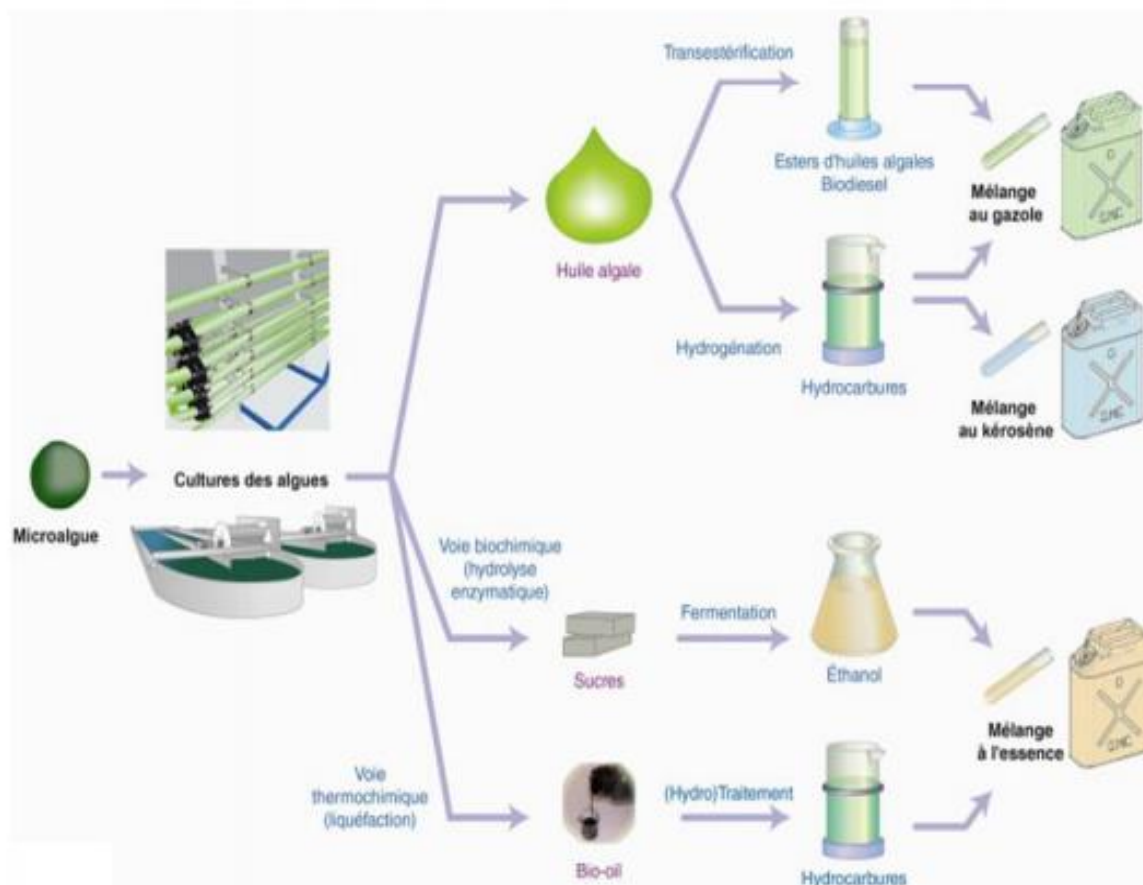


Figure II.4. Biocarburants de troisième génération [9]

II.3.Généralités sur les huiles végétales

II.3.1.Définition

Est une huile végétale pure de graines de colza, de moutarde, de tournesol, par exemple. En principe, la plupart des huiles disponibles dans tous les supermarchés peuvent être utilisées. L'HVB présente simplement des performances de carburant optimales pour les moteurs diesel modifiés. [12]

Les huiles végétales sont des triglycérides, soit des composés constitués de glycérine (alcool trivalent) et de trois acides gras liés. La glycérine est responsable de la viscosité. A 40 °C, l'huile végétale est presque dix fois plus épaisse que l'huile diesel [13].

II.3.2. Différentes sources d'huile

En principe, toute source de corps gras peut être utilisée pour préparer du biodiesel. Cependant, certaines sources sont privilégiées plus que d'autres selon les pays. Ainsi, aux

Etats-Unis, les fabricants utilisent l'huile de soja. Ils sont les plus grands producteurs de l'huile de soja devant le Brésil. Les brésiliens, quant à eux, utilisent différentes sources d'huile en raison de la biodiversité du pays. Par exemple dans le nord du pays c'est surtout l'huile de palme et de soja Alors que le centre-ouest, c'est l'huile de soja, de coton, de ricin, et de tournesol. En France, les producteurs utilisent principalement l'huile de colza [21].

II.3.3. Caractéristiques chimiques des huiles végétales

Toutes les huiles végétales sont composées, en proportions variables, de trois types d'acides gras : saturés, mono-insaturés et polyinsaturés. On les classe selon les acides gras prédominants. Toutes les huiles végétales sont hydrophobes au naturel. Elles doivent être formulées avec des agents tensio-actifs appropriés afin de les émulsionner dans l'eau pour certaine application [14].

II.3.4. Utilisation

Les huiles végétales sont obtenues par broyage de graines oléagineuses. Après leur purification par divers procédés (décantation, filtration, etc.), ces huiles végétales dites «pures» peuvent être utilisées sous certaines conditions comme carburant dans les moteurs diesel : - Dans les moteurs diesel légèrement modifiés : l'huile peut être utilisée à 100%, toutefois, l'huile pure étant plus visqueuse que le diesel, les systèmes d'injection doivent être protégés. - Dans les moteurs diesel non modifiés : les huiles végétales sont converties en esters méthyliques mieux connus sous le nom de diester (en France) ou biodiesel. Ce dernier peut être employé dans n'importe quelle proportion dans un moteur diesel non modifié. Il s'agit simplement de s'assurer que les conduites et les joints résistent bien aux propriétés de ce carburant. C'est le cas pour la grande majorité des constructeurs et des nouveaux modèles de voiture. [15]

II.4. Généralité sur le biodiesel

II.4.1. Définition de biodiesel

Le biodiesel est le nom qui a été donné aux huiles végétales transestérifiées. C'est une réaction entre l'huile et l'alcool, formant ainsi les esters méthyliques ou éthyliques d'huiles végétales (carburant alternatif au diesel d'origine fossile) et du glycérol, désigne sous le nom de glycérine, qui est un produit de grande valeur, sa valorisation est déterminante pour l'équilibre économique de la filière [15]. Le biodiesel peut être produit à partir des huiles

d'une très large gamme d'espèce végétale oléagineuse. Cependant en ce qui concerne la première génération de biodiesel, seules quelques espèces végétales sont rentables pour une utilisation relativement réduite comme carburant. Par ailleurs il est possible de produire du biodiesel à partir de graisse animale et d'huile usagée, mais la faible quantité disponible de ces matières premières compromet une production à grande échelle. La production de biodiesel à partir de produits agricoles oléagineux comprend deux phases de traitement :

- La première phase est identique à celle requise pour la consommation humaine, elle consiste en l'extraction d'huile par pressage (à chaud ou à froid) ou par extraction à l'aide de solvant.
- La seconde phase, consiste en la transformation de l'huile en biodiesel par Transestérification ; un procédé chimique qui, à l'aide d'un alcool, permet d'obtenir des composés d'ester (composante principale de biodiesel).

La production de biodiesel à partir de grains oléagineux génère deux types de coproduits. D'une part, nous avons les tourteaux oléagineux résidus solides de la trituration des grains qui représente 50 % à 75 % de la masse des grains. La valeur économique de ces coproduits est fonction de leur teneur en protéines qui varie d'une espèce à une autre. Les revenus dégagés par la vente des coproduits permettent d'amortir le coût de revient du biodiesel, au vu de l'importante quantité de tourteaux générée. D'autre part, le glycérol un liquide qui connaît plusieurs applications, notamment pour la fabrication de produits pharmaceutiques et cosmétiques. A l'évidence, la production de biodiesel est plus aisée à mettre au point par rapport à la production d'éthanol, dans le sens où, les procédés de fabrication d'éthanol nécessitent plus d'étapes de transformation et font appel à plus d'intrants chimiques, pour arriver au produit final. Pour les biocarburants de première génération, une avancée technologique permettant une baisse spectaculaire des coûts de production ne semble plus envisageable les techniques utilisées arrivent à maturité. [16]

II.4.2. Caractéristiques physico-chimiques principales de biodiesel

Les carburants doivent subir des tests de caractérisation afin de déterminer leurs propriétés physiques et chimiques. Des normes spécifiques doivent être respectées dans chaque pays et suivant chaque type de carburant. Lors de la caractérisation d'un carburant destiné à l'utilisation dans un moteur diesel, les caractéristiques les plus intéressantes à étudier sont :

- **Densité:** La densité d'un carburant a un effet important sur les performances du moteur. En fait les pompes d'injection de carburant sont des pompes volumétriques et le dosage de carburant se fait en calculant la masse du volume injecté en passant par la densité. Un carburant ayant une densité élevée conduit à une masse de carburant injecté plus importante et augmente la consommation [17].
- **Viscosité:** C'est la capacité d'un fluide à s'écouler telle que la viscosité d'un carburant joue un rôle très important dans la combustion et affecte les performances du moteur et ses émissions polluantes. En fait le rôle de l'injection est de pulvériser le carburant en fines gouttelettes afin d'augmenter la surface de contact avec l'air. La viscosité élevée conduit à une mauvaise pulvérisation ce qui réduit la surface de contact air carburant. Cette mauvaise pulvérisation liée à une mauvaise volatilité provoque une combustion incomplète dans le moteur. Cette mauvaise combustion se traduit par des performances dégradées du moteur et des émissions polluantes plus élevées (suies, monoxydes de carbone et hydrocarbures imbrûlés). D'autre part, une faible viscosité limite la pénétration du jet de carburant dans le moteur et conduit aux mêmes effets qu'une viscosité élevée [17].
- **Pouvoir calorifique:** Le pouvoir calorifique est mesure la quantité de chaleur libérée lors de la combustion d'une masse donnée du carburant [17].
- **Point d'éclair:** Le point d'éclair est la température à laquelle la vapeur d'un carburant s'enflamme en présence de l'air sous l'effet d'une étincelle. En d'autres termes il est un indice de la présence des matières volatiles et inflammables dans le carburant. Un point éclair élevé indique que la matière présente moins de risques de s'enflammer lors du stockage ou de la manipulation [17].
- **Point d'écoulement:** Le point d'écoulement est la température à partir de laquelle le liquide commence à s'écouler. [17]
- **L'indice de cétane: mesure** la facilité d'inflammation du combustible lorsqu'il est comprimé, il est dans la gamme de 37-42 pour les huiles. Plus il est élevé, plus le carburant est facilement inflammable. Il indique la qualité de la combustion dans un moteur diesel et c'est important pour les moteurs diesel où le carburant doit s'auto-enflammer sous l'effet de la compression. Cette caractéristique s'applique donc au biodiésel. [17]Un biodiesel à haut indice de cétane est caractérisé par sa facilité à s'auto-inflammation. Un faible indice de cétane cause une longue durée d'auto-

inflammation, une combustion lente augmente les émissions polluantes dans un moteur diesel. [17]

- **Composition chimique C, H, N, O:** Elle donne une idée sur le pouvoir calorifique et les produits et la qualité de la combustion [17].
- **Teneur en soufre:** La présence du soufre dans un carburant provoque la formation des produits dangereux comme les oxydes de soufre qui forment des acides lors de leur contact avec l'eau, ils corrodent les pièces du moteur et favorisent la formation des suies dans les gaz d'échappement [17].
- **Teneur en eau:** La présence de l'eau dans le carburant est une cause d'une mauvaise combustion surtout aux charges partielles. Elle peut contribuer à la corrosion des pièces du moteur [17].
- **Cendres:** Elles proviennent des impuretés qui se trouvent dans le liquide comme des métaux et sels minéraux ou de la boue et de la rouille. Leur présence provoque des dégâts sur les pièces du moteur. A côté de ces caractéristiques communes à tous les carburants compatibles avec le diesel on ajoute pour les biocarburants des caractéristiques concernant la stabilité à l'oxydation et à la corrosion des pièces du moteur [17].
- **L'indice d'iode:** C'est un indice des doubles ou triples liaisons qui se trouvent dans le carburant. La présence de ces types de liaisons indique l'aptitude de ce liquide à s'oxyder ou former des gommages ou des polymères lors des longues durées de stockage. Des antioxydants sont ajoutés aux carburants ayant des indices d'iode élevés lors de leur stockage à longues durées [17].
- **L'indice d'acidité:** Est mesuré par l'équivalence de milligramme d'hydroxyde de potassium (KOH) ou de milligramme d'hydroxyde de sodium (NaOH) nécessaires pour neutraliser un gramme de carburant. Il indique la teneur du liquide en acides organiques. Les hautes teneurs en acides organiques favorisent la corrosion des pièces du moteur [17].
- **Teneur en esters:** Théoriquement le biodiesel est composé d'esters (éthylque ou méthylques) des acides gras. Mais en pratique le biodiesel contient des impuretés qui viennent soit de l'huile qui n'est pas complètement transformée en esters d'où la génération des mono, di et triglycérides. D'autre part il y a des quantités d'alcool, de glycérine, et des impuretés qui restent dispersées dans le biodiesel [17].

- **Teneur en alcool:** La présence d'alcool dans le biodiesel réduit son point d'auto-inflammation et risque de tomber sous les seuils recommandés par les normes [17].

II.4.3.Utilisation du biodiesel

Bien qu'il puisse être employé à l'état pur, le biodiesel est généralement mélangé avec le diesel dérivé du pétrole (pétrodiesel). Les mélanges de biodiesel-pétrodiesel sont identifiés par l'abréviation « Bxx », où « xx » indique le pourcentage de biodiesel dans le mélange. Ainsi, un carburant B20 contient 20 % de biodiesel et 80 % de pétrodiesel alors qu'un carburant B100 correspond au biodiesel pur. Plusieurs types de mélange sont commercialisés dont les plus fréquents sont le B2, B5, B20 et B100[18]. La complexité et la diversité chimique du biodiesel (mélange d'esters) font en sorte qu'il doit être homologué selon plusieurs critères de qualité (par exemple, les normes ASTM D6751 en Amérique du Nord ou EN 14214 en Europe) avant d'être commercialisé. Tout biodiesel homologué à ces standards comporte une garantie de qualité minimale, entre autres pour l'indice de cétane, la viscosité et les teneurs en phosphore et en soufre. En Amérique du Nord, il existe également un programme de certification volontaire pour les producteurs et distributeurs de biodiesel, le BQ-9000. Ce programme, similaire aux programmes ISO, vise à assurer que le biodiesel produit respecte des normes de qualité préétablies au niveau de tous les maillons de la chaîne (pratiques d'entreposage, d'échantillonnage, d'évaluation, de mélange, de distribution et de gestion du biodiesel) et donc, jusqu'à ce qu'il soit rendu dans le réservoir du consommateur.[18]

II.4.4.Méthodes de production de biodiesel

Beaucoup de travaux ont été effectués dans le but de produire des dérivés des huiles végétales ayant des propriétés et performances assez voisines de celles du diesel. On distingue quatre méthodes principales de production de dérivés d'huiles végétales[19] :

- ✓ Microémulsion.
- ✓ Pyrolyse.
- ✓ Dilution.
- ✓ Transestérification.

II.4.5. Synthèse de biodiesel par la méthode de transestérification

Cette méthode est divisée en cinq étapes [20]:

1^{ère} étape: Mélange des réactifs

Pour la production du biodiesel, Les réactifs mis en jeu sont l'huile et l'alcool (méthanol ou éthanol) sont introduits, puis mélangés dans la cuve servant de réacteur en présence du catalyseur. Selon la configuration du réacteur, les réactifs sont introduits soit directement dans la même cuve, soit de manière séparée dans différentes cuves puis mélangés dans la cuve contenant l'huile[20].

2^{ème} étape: Transesterification

Une fois le mélange huile/alcool est introduit dans le réacteur, le processus de la réaction de transesterification se déclenche pendant un certain temps. Un système de chauffage du réacteur et de l'agitation est nécessaire pour la réaction. À la fin de la réaction, l'huile passe à l'état d'ester avec changement de ses propriétés physico-chimiques : la viscosité, la densité et la masse molaire, etc. [20]

3^{ème} étape: Décantation (Séparation)

Après la formation des esters au cours de la transestérification, une étape de décantation du produit est nécessaire pour séparer le biodiesel du glycérol. Le glycérol plus dense que le biodiesel qui se décante dans le bas du récipient. La décantation peut s'effectuer dans le réacteur par gravité, ou dans des décanteurs statiques ou par des centrifugeuses pendant deux à trois heures de temps[20].

4^{ème} étape: Lavage(Purification)

L'élimination des impuretés telle que la glycérine résiduelle, l'excès d'alcool, les traces de catalyseurs, savons et sels formés par la catalyse homogène. Cette opération s'effectue par lavage du biodiesel à l'eau, pendant 24 heures[20].

5^{ème} étape: Séchage

Le séchage permet d'évacuer l'eau présente. Elle est le plus souvent réalisée par chauffage à une forte température du biodiesel lavé, La température de séchage pouvant atteindre 140°C en procédé continu par catalyse homogène [20].

II.5. réaction de transestérification

II.5.1. Historique

La transestérification des triglycérides n'est pas un processus nouveau. Elle date dès 1853 lorsque Patrick et Duffy ont mené cette réaction beaucoup d'années avant que le premier moteur diesel soit fonctionnel.

Cette réaction a été l'objet de recherches intensives grâce aux utilisations diverses de ces produits comprenant la synthèse des polyesters ou PET dans l'industrie des polymères, la synthèse des intermédiaires pour l'industrie pharmaceutique, le durcissement des résines dans l'industrie de peinture et dans la production du biodiesel en tant que alternatif du diesel [21].

II.5.2. Définition

Transestérification consiste en la réaction d'un alcool et des esters gras pour former des esters de cet alcool et de la glycérine. Les esters gras sont constitués de triglycérides solides à température ambiante dans le cas des graisses, et liquides à température ambiante dans le cas des huiles. La réaction de transestérification peut s'écrire [22].

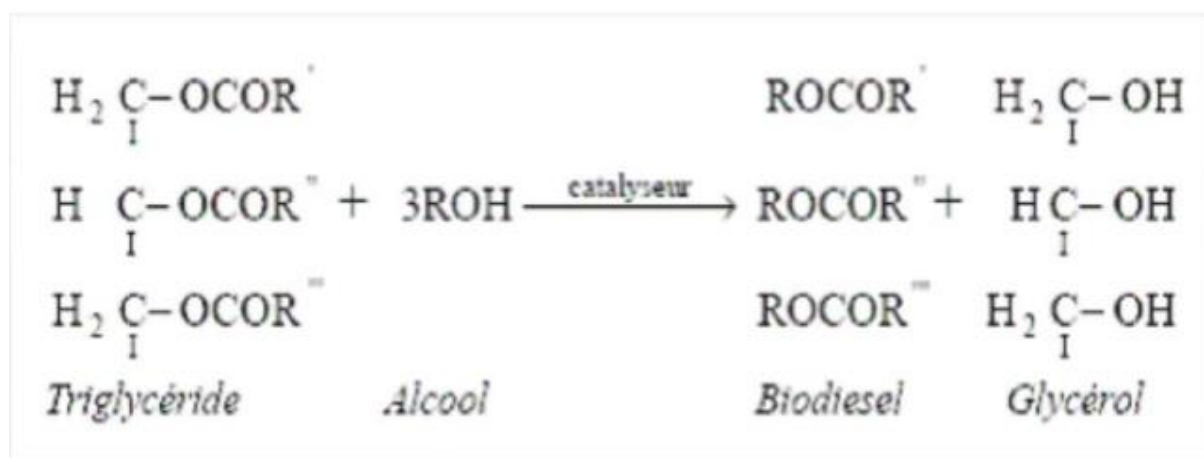


Figure II.5. Réaction de transestérification [22]

II.5.3. Mécanisme de la réaction de transestérification

Il est à noter que la libération du glycérol ou glycérine n'est effective qu'après plusieurs réactions consécutives de transestérification. Elle divisé en trois réactions [24] :

1^{ère} étape : La transformation des triglycérides (TG) en diglycérides (DG).

2^{ème} étape : La transformation des diglycérides (DG) en monoglycérides (MG).

3^{ème} étape : En dernier la transformation des monoglycérides (MG) en glycérol (GL).

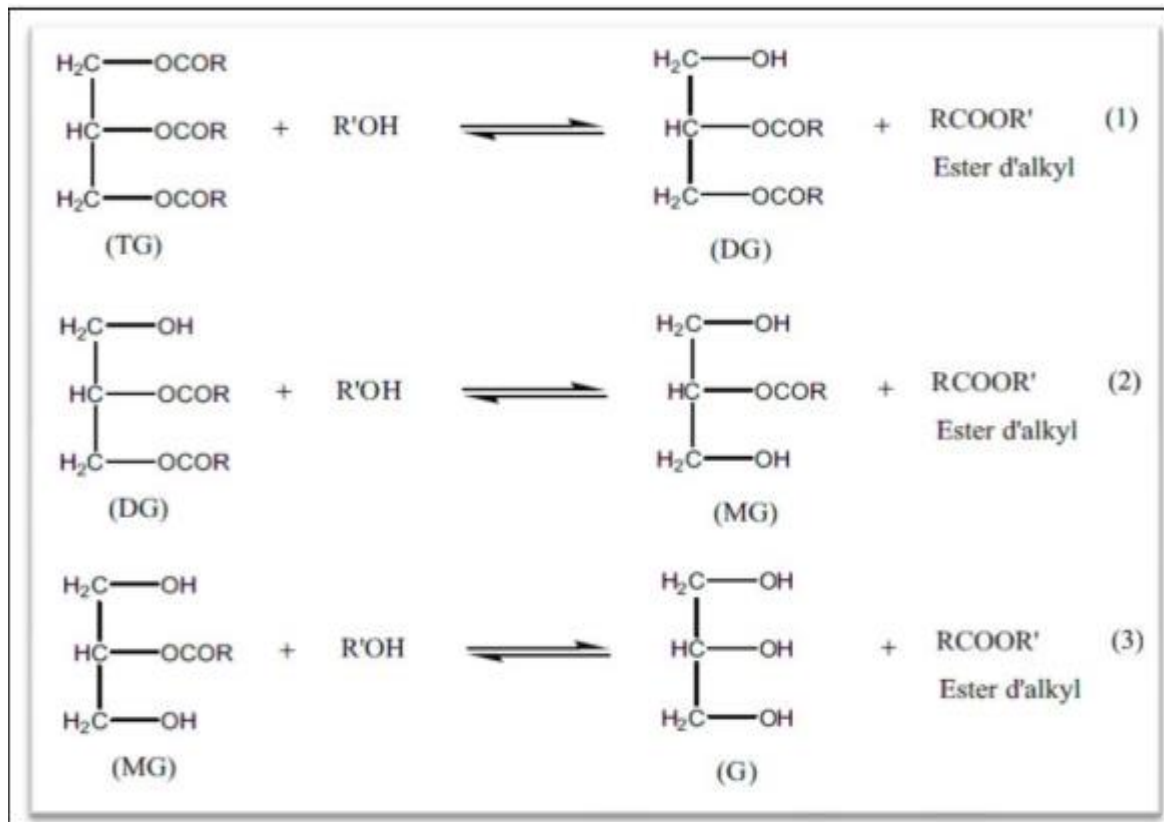


Figure II.6. Réactions successives de la transestérification [24].

La réaction de transestérification est chimiquement équilibrée. Les étapes (1) et (2) sont rapides car les fonctions esters primaires sont transestérifiées en premier, l'étape (3) est plus lente [21].

II.5.4. Facteurs influençant de la réaction de transestérification

Le procédé de transestérification est influencé par les facteurs dépendant de la condition de la réaction effectuée. Les principaux facteurs sont les suivants [25] :

- Le rapport molaire d'alcool et de l'huile.
- Le teneur en eau et l'acide gras libre dans l'huile.
- Le type de catalyseur et la dose de catalyseur.
- La température.
- L'intensité de mélange.
- La durée de réaction.

II.5.5. But de la réaction de transestérification

La décomposition thermique d'une huile qui est un ester de glycérine, en l'absence d'oxygène conduit à la formation de glycérol et d'un mélange d'esters. L'objectif d'une telle étude est l'utilisation des esters obtenus comme carburant diesel ; l'étude conduit en même temps à [23]:

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

Références bibliographiques

- [1] MACHADO, M. F. (2013). Nouvelles approches pour l'évaluation environnementale des biocarburants avancés. Paris: ENAM.
- [2] BELLERINI, D., & ALAZARD-TOX, N. (2006). Les Biocarburants : Etat Des Lieux, Perspectives Et Enjeux Du Développement. Dans D. BALLERINI, & N. ALAZARD-TOX, Les Biocarburants : Etat Des Lieux, Perspectives Et Enjeux Du Développement (p. 348). Paris : Editions Technip
- [3] POITRAT, é. (s.d.). Biocarburants. Centre français d'exploitation
- [4] AKBI, A. (2014). Les implications du développement des biocarburants : Quel impact sur les pays en développement? paris: HAL Id.
- [5] HAMAD. (2009). Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique. Lyon: Hal id.HAMADAA, J. S., & al. (2011). Preliminary analysis and potential uses of date pits in foods. Al ain: El servier
- [6] GILLES, p. (2013). Des microalgues pour la producton de biocarburants ? marseille: Commissariat à l'énergie atomique et aux energies alternatives.
- [7] HAMATH, S. (2007). Programme spécial biocarburant. senegal.
- [8] DELRUE, F. (2012). Micro-algue et biocarburants de roisième génération. Rencontres ceaindustries.
- [9] JEACKER-VORIOL, A. (2015). Les biocarburants d'aujourd'hui et de demain en jeux et perspectives. Paris: IFP school- fondation tuk
- [10] GAUTHIER, G. (2013). Synthèse de biocarburants de deuxième génération : étude de la pyrolyse à haute température de particules de bois centimétriques. PARIS: École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux conjointement avec l'INP Toulouse.
- [11] MOSER, B. R. (2009). Biodiesel production, properties, and feedstocks. The society for in vitro biology, 229-266.
- [12] Peder Jensen, IPTS .L'huile végétale brute comme carburant automobile. L'université technique du Danemark.

<http://www.jrc.es/home/report/french/articles/vol74/TRA1F746.htm>

[13] Martin Meyer. (2004). Huile végétale le carburant renouvelable pour un marché de niche. Haute École Suisse D'agronomie, 3052 Zollikofen, FORUM 3.04, pp: 06-11.

[14] Aimé Agbizounon. (2010). Tests d'efficacité d'extraits d'huiles végétales sur anophèles gambiae giles et culex quinquefasciatus Say résistants aux pyréthrinoides. Mémoire ingénieur. Université d'Abomey- Calavi, Bénin.

[15] Alloune Rhiad. (2012). Le biodiesel : une source d'énergie propre et prometteuse. Recherche et Développement, 22, pp: 18-19.

[16] Amine Akbi. (2013). Les implications du développement des biocarburants : Quel impact sur les pays en développement? .Thèse du Doctorat .Université Nice Sophia Antipolis, Français.

[17] SARY AWAD, « THÈSE DE DOCTORAT: Contribution à l'étude de la valorisation énergétique des résidus gras et de leur combustion dans les moteurs à combustion interne », Ecole polytechnique de l'Université de Nantes, 2011.

[18] C. BRODEUR, J. CLOUTIER, D. CROWLEY, X. DESMEULES, S.PIGEON, ROSALIE-MAUDE ST-ARNAUD « La production de biodiesel à partir de cultures oléagineuses ». Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec, 2008.

[19] Radia SELAIMIA, « Etude de l'huile d'olive d'Algérie », THÈSE, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2018.

[20] AOUCHAR Kenza, GUERMACHE Bouchra « Mémoire: Valorisation des huiles de friture usagées en biodiesel par la réaction de transestérification », Universités akli mohand oulhadj – BOUIRA, 2017.

[21] Hamad Berna. (2009). Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique. Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard - Lyon I, France.

[22] Mahacine Amrani. (2007). Simulation Du Procédé De Fabrication Du Biodiesel A Partir Des Graisses Jaunes. Université de FACTA Tanger, Maroc

[23] Mactar Diop. (2009). Production de Biodiesel à partir de l'huile de jatropha. Mémoire d'ingénieur. Université cheikh anta diop de Dakar, Dakar.

[24] ROMAIN RICHARD, « Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs : transposition du batch au continu », thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2011.

[25] BENALI Cherif, CHAREF BENDAHA Cherif, « Mémoire: Production de biocarburant (biodiesel) à partir des huiles des microalgues et des macroalgues », Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, 2019.

Chapitre III :
Matériels
et
méthodes

III. 1. Matériels et produits chimiques utilisé

III.1.1. Appareillage

- ✚ Plaque chauffante et agitateur magnétique
- ✚ Ballon tri-col en verre de 500ml
- ✚ Condenseur
- ✚ Thermomètre
- ✚ Ampoule à décanté
- ✚ Bécher 100ml
- ✚ Agitateur magnétique
- ✚ Balance de précision
- ✚ Fours de chauffage et séchage
- ✚ Entonnoir
- ✚ Verre de montre
- ✚ Creuset de calcination
- ✚ Aspiration flacon (fiolle de récupération)
- ✚ Entonnoir Büchner
- ✚ Pompe d'air
- ✚ Fiolle erlenmeyer
- ✚ appareil de filtration sous vide

III.1.2. Produits chimiques

Tableau III.1. Propriétés et caractéristique des produits chimiques utilisés

N°	Désignation	Formule chimique	L'état
01	Méthanol	CH ₃ OH	Liquide
02	Ethanol	C ₂ H ₅ OH	Liquide
03	Hydroxyde de Sodium	NaOH	Solide

III.2. Matières premières utilisés**III.2.1. Huile Usagée**

L'huile utilisée dans cette étude est une huile alimentaire usée de type Elio qui se vent sur le marché algérien. Cette dernière est un mélange de soja et de maïs, plus des additifs alimentaires. Et nous l'avons récupéré de nos maisons.

III.2.2. Coquille d'œuf

Dans notre étude, nous avons choisi un biocatalyseur, qui est les coquilles d'œufs de poulets commerciaux. Qui ont été achetées à partir des marchés nationaux à El Eulma et Mila.



Figure III.1. Coquilles d'œufs commerciaux

III.3. Protocol de la synthèse de biodiesel**III.3.1. Préparation des biocatalyseurs à partir des déchets des coquilles d'œuf****III.3.1.1. Préparation de la matière première**

Les coquilles d'œuf collectés sont rincés plusieurs fois par l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés et par la suite on a enlevé les membranes pour éliminer toutes la matière carbonique, puis sont séchés a l'air libre pendent 24h. Les coquilles séchés sont broyés (figure III.2). Puis, elles sont stockées dans un dessiccateur jusqu'à une utilisation ultérieure.



Figure III.2. Coquilles d'œufs broyés

III.3.1.2. Calcination des coquilles d'œufs

La calcination des coquilles d'œufs broyés a été effectuée dans un four à moufle, selon la réaction suivante :



La quantité des coquilles d'œufs broyés a été introduite dans un creuset puis placés dans un four (figure III.3) sous une température de 900°C pendant 2 heures pour générer de l'oxyde de calcium.



Figure III.3. Photo de four de calcination

III.3.2. Préparation de l'huile végétale usagée

Après avoir récupéré une quantité suffisante de l'huile usagée (presque 2 L), nous l'avons mis dans une étuve à 100°C pendant une 30min de temps pour être sure que l'eau est éliminée définitivement. Une fois l'élimination de l'humidité est faite, on utilise la filtration afin de retirer toutes impuretés indésirables.

III.3.3. Procédure expérimentale de la synthèse du biodiesel**❖ Réaction de la transestérification**

La transestérification est réalisé dans un ballon tri-col en verre de 500 ml équipée d'un réfrigérant relié à un système de refroidissement. On verse 300 g de l'huile dans le ballon et on chauffe à l'aide d'une plaque chauffante agitée jusqu'à ce que la température atteigne 60°C à ce moment et dans un autre coté on mélange le catalyseur avec l'alcool choisi (Méthanol ou l'éthanol). Lorsque l'huile atteint une température de 60 °C, on introduit le mélange (catalyseur + alcool). Ce mélange est soumis à une agitation continue pendant 2h sous une température de 60°C maintenu tout au long de la réaction.

❖ Décantation de mélange

Effectivement, après la transestérification de l'huile usagée avec un réactif alcoolate et un catalyseur, une étape courante consiste à utiliser la filtration sous vide (Figure III.5) pour récupérer le catalyseur résiduel. Cette étape vise à éliminer les particules solides et à obtenir un mélange plus pur.



Figure III.5. Appareillage de filtration sous vide

Ensuite, le mélange résultant est placé dans une ampoule à décanter pendant une période allant de 12 à 24 heures. Cette étape permet la séparation des deux phases miscibles présentes dans le mélange (Figure III.6).



Figure III.6. Avant et après la décantation (séparation) de mélange réactionnel

❖ Lavage de biodiesel obtenu

Le biodiesel brut séparé peut contenir des traces de glycérine, d'alcool et de résidus de catalyseur, qui doivent être éliminés pour obtenir un biodiesel purifié. Donc un lavage avec 15% en poids d'eau distillé ont été nécessaires afin d'éliminer le glycérol, l'alcool et les résidus des catalyseurs après on place le mélange dans une ampoule à décanter pendant 20 min (Figure III.7).



Figure III.7. Avant et après lavage du biodiesel

❖ Déshydratation de biodiesel obtenu

Après le lavage, le biodiesel récupéré est chauffé dans l'étuve à 100 °C afin d'éliminer les traces de l'alcool (méthanol ou l'éthanol) et de l'eau. Une fois que l'étape de chauffage et d'évaporation est terminée, on peut procéder à la pesée du biodiesel purifié. Cette mesure de masse permet de déterminer la quantité de biodiesel obtenue après toutes les étapes de purification.

Pour calculer le rendement, on utilise la formule suivante :

$$R = \frac{m_B}{m_H} \times 100 \dots (\text{III.1})$$

m_B : Représente la masse du biodiesel obtenu après purification,

m_H : Représente la masse initiale de l'huile utilisée pour la production du biodiesel.

III.5. Méthodes de caractérisation de biodiesel

Les propriétés physicochimiques du biodiesel qui suscitent le plus grand intérêt sont les suivantes :

La viscosité, densité, le point d'éclaire, le point d'écoulement, teneur en eau, l'indice de cétane, ces propriétés physicochimiques sont essentielles pour évaluer la qualité du biodiesel, sa compatibilité avec les moteurs et les systèmes de carburant, ainsi que pour assurer une performance optimale et une durabilité à long terme [1].

❖ densité

La densité constitue une caractéristique importante, principalement pour les biocarburants, car elle conditionne le dimensionnement et les particularités technologiques des organes d'alimentation (pompes, injecteurs), de plus, sur un système installé, une utilisation de biocarburants de densité largement différentes, entraînerait des modifications de réglages de combustion avec des répercussions sur la puissance maximale, le rendement et les émissions de polluant [2].

- **Manipulation**

- * Préparer l'échantillon dans un tube à essai propre ;
- * Appuyer sur le bouton POWER pour allumer l'appareil ;
- * Laisser l'appareil se stabiliser pendant 15 min ;
- * Après stabilisation de l'appareil, injecter de l'eau ;
- * Remplir le produit à analyser dans une seringue de 2 ml ;
- * Fixer la seringue sur l'embout de remplissage et enfoncer lentement le piston en continue, éviter la formation des bulles d'air dans le capillaire de l'appareil ;
- * Laisser la seringue en position de remplissage pour éviter toute fuite de l'échantillon ;
- * Vérifier l'absence des bulles de gaz dans la cellule de mesure ;
- * Après quelques secondes le résultat de la mesure s'affiche [8].

- ❖ **Viscosité**

La viscosité peut être mesurée de deux manières différentes : la viscosité cinématique et la viscosité dynamique.

La viscosité cinématique (exprimée en m^2/s ou en stokes) est définie comme la viscosité dynamique (exprimée en Pas ou en poise) divisée par la masse volumique du fluide. Elle représente la résistance d'un fluide à l'écoulement sans tenir compte de sa densité. La viscosité cinématique est souvent utilisée dans les calculs d'écoulement et de transfert de chaleur, ainsi que dans les études de lubrification.

La viscosité dynamique, également appelée viscosité absolue, est la mesure directe de la résistance d'un fluide à l'écoulement en fonction de sa densité. Elle représente la force interne de frottement entre les différentes couches de fluide qui s'opposent à son écoulement. La viscosité dynamique est généralement utilisée dans les analyses de fluide, les calculs d'écoulement et les conceptions d'équipements.

La relation entre la viscosité cinématique et la viscosité dynamique est donnée par la formule :

$$\text{Viscosité cinématique} = \text{Viscosité dynamique} / \text{Masse volumique}$$

La viscosité cinématique est souvent utilisée pour comparer les fluides indépendamment de leur densité. Par exemple, lors de la sélection d'un lubrifiant, la viscosité cinématique est un paramètre clé pour s'assurer que le fluide a les propriétés d'écoulement appropriées dans le système. La viscosité dynamique, en revanche, est utilisée dans les calculs précis de débit, de résistance au frottement, de viscosité apparente, etc..... [8].

- **Manipulation**

1 .NETTOIYAGE :

Nettoyer le viscosimètre avec un solvant adapté, sécher en insufflant de l'air propre et sec.

2 .REMPLEISSAGE :

Retourner le viscosimètre, immerger le tube (petite section) dans le liquide à mesurer et appliquer l'aspiration au tube (grande section) et amener l'échantillon jusqu'à remplir les deux bulbes.

3 .MISE EN PLACE :

Mettre en place le viscosimètre à l'aide d'un support adapté Attendre jusqu'à ce que l'échantillon atteigne la température de mesure

Appliquer une aspiration afin que le liquide remonte dans le bulbe supérieur (légèrement au-dessus) puis laissé le liquide s'écouler librement à travers le capillaire Chronométrer le temps d'écoulement du ménisque supérieur au ménisque inférieur. Effectuer une seconde mesure, calculer la moyenne.

4 .CALCUL :

Calculer la viscosité cinématique en utilisant le coefficient d'étalonnage.

$$V=C \times T$$

V : viscosité en centistokes

C : constante de viscosimètre

T : temps de flux de l'échantillon en secondes [8].

❖ point d'écoulement (Le point trouble)

Les propriétés d'écoulement à froid sont des paramètres importants lors de la production de biodiesel pour les pays nordiques comme le Canada et pourraient être évaluées par le point trouble et le point d'écoulement. La diminution de la température pourrait conduire à la formation de cristaux visible ($d > 0.5 \mu\text{m}$) dans le biodiesel à une limite de température appelée point trouble [3]. La température du point trouble diminue avec la fraction molaire de composés non saturés et augmente légèrement avec la longueur de la chaîne carbonée [5]. Le point d'écoulement est défini comme la température à laquelle le biodiesel ne coule plus. Habituellement, les points de trouble et d'écoulement augmentent en fonction du rapport volumique de biodiesel dans le carburant pétro-diesel. [4].

• Manipulation

- * Filtrer l'échantillon.
- * Verser l'échantillon limpide dans le tube jusqu'au trait de jauge ;
- * Bien fermer le tube avec le bouchon de liège muni de thermomètre ; (placer le thermomètre en position verticale avec le bulbe immergé dans l'échantillon de telle façon que le début du trait capillaire de la colonne de mercure se trouve à 3 mm au-dessous du niveau d'échantillon).
- * Réchauffer l'échantillon dans un bain marie à une température supérieure à 46°C.
- * Laisser refroidir à la température ambiante jusqu'à 35°C ;
- * Introduire le tube dans la cavité du bain réfrigérant.
- * Chaque 3°C ôter le tube de la cavité, tenir le en position horizontale,
- * Si l'échantillon n'a pas cessé de s'écouler à 10°C, déplacer le dans le second bain à température de -17 °C.
- * Si l'échantillon n'a pas cessé à s'écouler à -7°C, déplacer le dans le troisième bain à température de -34 °C.
- * Continuer l'essai de cette façon jusqu'à rejoindre le point où l'échantillon, tenue horizontale pendant 5 secondes, reste immobile.
- * Noter la température lue sur le thermomètre ;

✓ Lecture :

* Le point d'écoulement est la température relevée en ajoutant 3°C. [9]

❖ L'indice de cétane

L'indice de cétane est un indicateur de qualité de rallumage d'un carburant qui augmente avec le nombre de carbone et diminue avec le nombre de liaisons de carbone insaturées [6]. Par un indice de cétane du biodiesel avec une instauration élevée comme le biodiesel issu des micro-algues aurait un indice de cétane plus faible que celui du biodiesel saturé. Selon nos connaissances, aucune mesure de l'indice de cétane du biodiesel des micro-algues n'a été effectuée. Cependant, certaines études ont estimé l'indice de cétane de nombreuses espèces de micro-algues en fonction de leur teneur en FAME (Fatty Acide Methyl Ester) et ont trouvé des valeurs variant de 39 à 54, tandis que l'indice de cétane du carburant pétro-diesel se situe entre 47 et 51[7].

• Manipulation

Matériel nécessaire :

1. Moteur CFR (Cooperative Fuel Research) ou un équipement équivalent.
2. Échantillon de carburant diesel à tester.
3. N-heptane pur (référence).
4. Additifs (le cas échéant).

Voici les étapes générales du mode opératoire :

1. Préparation de l'équipement : Assurez-vous que le moteur CFR est correctement calibré et prêt à être utilisé. Vérifiez également que tous les instruments de mesure, tels que les thermomètres et les manomètres, sont en bon état de fonctionnement.
2. Préparation des échantillons : Préparez l'échantillon de carburant diesel à tester en le filtrant pour éliminer les impuretés. Assurez-vous que l'échantillon est représentatif de la qualité du carburant que vous souhaitez évaluer.
3. Préparation de la chambre de combustion : Remplissez la chambre de combustion du moteur CFR avec un mélange spécifique de carburant diesel et d'additifs, le cas échéant, conformément aux instructions du fabricant ou aux normes en vigueur.
4. Réglage des conditions de test : Configurez les conditions de test, telles que la température de l'air d'admission, la pression de combustion et la vitesse de rotation du moteur CFR, conformément aux spécifications du test d'indice de cétane.

5. Test de référence : Pour établir une référence, effectuez un test avec du n-heptane pur, qui a un indice de cétane de 100. Ce test vous permettra de calibrer le moteur CFR et de vous assurer de son bon fonctionnement.
6. Test de l'échantillon : Après avoir effectué le test de référence, videz la chambre de combustion et nettoyez-la soigneusement. Remplissez ensuite la chambre de combustion avec l'échantillon de carburant diesel à tester.
7. Mesure de l'indice de cétane : Lancez le test en suivant les paramètres prédéfinis. Le moteur CFR effectuera plusieurs cycles de combustion pour déterminer le délai d'auto-inflammation du carburant. L'indice de cétane est calculé en comparant le délai d'auto-inflammation de l'échantillon de carburant diesel à celui du n-heptane pur.
8. Interprétation des résultats : En fonction du délai d'auto-inflammation mesuré, l'indice de cétane de l'échantillon de carburant diesel sera déterminé. Plus l'indice de cétane est élevé, meilleure est la qualité du carburant en termes de combustion spontanée [8].

❖ le point d'éclaire

Il s'agit de la température minimale à laquelle le biodiesel émet suffisamment de vapeurs pour former un mélange inflammable dans l'air. Un point éclair plus élevé indique une meilleure sécurité lors du stockage et de la manipulation du biodiesel [8].

Point éclair vase fermé norme ASTM-D 93]

• Manipulation

*Remplir le creuset avec l'échantillon jusqu'au trait de repère circulaire.

*Insérer le creuset dans sa loge

*Placer le thermomètre

*Allumer la veilleuse (perle de flamme).

*Lancer le chauffage et l'agitation.

• Lecture

*Ramener lentement la perle de flamme à l'aide du dispositif jusqu'à l'ouverture du couvercle.

*Voir le mouvement de la perle de flamme et l'aspect.

*Si un flash (éclair dû à une petite explosion) se produit lire la température en °C noter cette dernière comme point d'éclair [8].

Point éclair vase ouverte norme ASTM-D 92

- **Manipulation**

*Même procédure que pour le vase fermé seulement le creuset est dépourvu de couvercle et d'agitation.

*Le thermomètre est placé directement dans liquide.

*Lors de la lecture la perle de flamme est dirigée lentement et horizontalement juste au-dessus des bords du creuset.

*Si un flash (éclair) apparaît au contact de la flamme, noter la température en °C comme un point d'éclair [8].

- ❖ **teneur en eau**

Une faible teneur en eau et en impuretés est souhaitable pour éviter les problèmes de corrosion, de formation de dépôts et de détérioration du carburant dans les systèmes de carburant diesel [8].

- **Manipulation**

*Prendre deux parts égales (solvant /échantillon de 100ml ou 2/1 si la teneur en eau est faible).

*Assembler l'appareillage.

*Ouvrir l'eau de refroidissement et vérifier l'étanchéité des raccords.

*Chauffé prudemment de façon à ce que le volume condensé s'écoule dans le récepteur environ 2 à 5 gouttes par seconde.

*Augmenter petit la chauffe pour éviter l'anneau de brouillard d'eau persistant au point de condenseur des vapeurs dans le tube à condenseur et pour un équilibre (vapeur-liquide) ;

*Si le volume d'eau condensé ne change plus pendant 5 minutes, l'essai et terminer.

*Interrompre le chauffage et lire après refroidissement les résultats [8].

Volume d'eau lu exprimé en % volume

Références bibliographiques

- [1] FERNANDO S. KARRA P. HERNANDEZ R et JHA, S.K, (2007). Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality. *Energy*, volume 32, p844-851
- [2] Normes Européennes- NF EN 14214: 'Produits Pétroliers Liquides - Esters Méthyliques d'Acides Gras (EMAG) pour Moteurs Diesel et comme Combustible de Chauffage', - Exigences et méthodes d'essai - Carburants pour automobiles, 2013.
- [3] KNOTHE, G. RAZON, L. F. Biodiesel fuels. *Prog Energy CombustSci*, (2017), 58, 36-59
- [4] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, (2009). Biodiesel handling and use guide .PP.1-56
- [5] IAHARA H. MINAMI, E. ET SAKA, S, (2006). Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. *Fuel*, volume 85, numéro 12, p.1666-1670
- [6] HART ENERGY CONSULTING, (2007). Establishment of the Guidelines for the Development of Biodiesel Standards in the APPEC Région Asia Pacific EconomieCoopération, P.1-136
- [7] STANSELL, G.R, GRAY, V.M. ETSYM, S.D, (2012). Microalgal fatty acid composition: implications for biodiesel quality. *Journal of applied phycology*, volume 24, numéro 4, p.791- 801.
- [8] le guide des méthodes d'analyse de la raffinerie de Skikda (sonatrach).

**Chapitre
IV :
Résultats
et
discussion**

IV.1. Effet des paramètres opératoires sur le rendement de la réaction transestérification

Pour étudier l'effet des paramètres opératoire sur le rendement de la réaction de transestérification on a testé l'effet de choix d'alcool, l'effet de la masse de catalyseur, l'effet du rapport $m_{\text{alcool}}/m_{\text{huile}}$ et l'effet de nombre de cycle de réutilisation de ce catalyseur.

IV.1.1. Effet de choix d'alcool

Pour ces tests nous avons choisi le méthanol et l'éthanol comme des alcools pour la réaction de transestérification. Ces alcools sont les principaux alcools utilisés dans les réactions de transestérification. Le méthanol a une meilleure réactivité que l'éthanol mais sa solubilité est moindre d'où une limitation de rendement de transfert de masse. L'éthanol, par contre, est soluble mais moins réactif que le méthanol, ce qui a un impact positif sur le rendement mais négatif sur la vitesse de réaction. Cet avantage sur le rendement se trouve affecté par ailleurs, par le fait que le mélange obtenu après la réaction faite avec l'éthanol, forme une forte émulsion et pose donc de difficultés lors de la séparation [1].

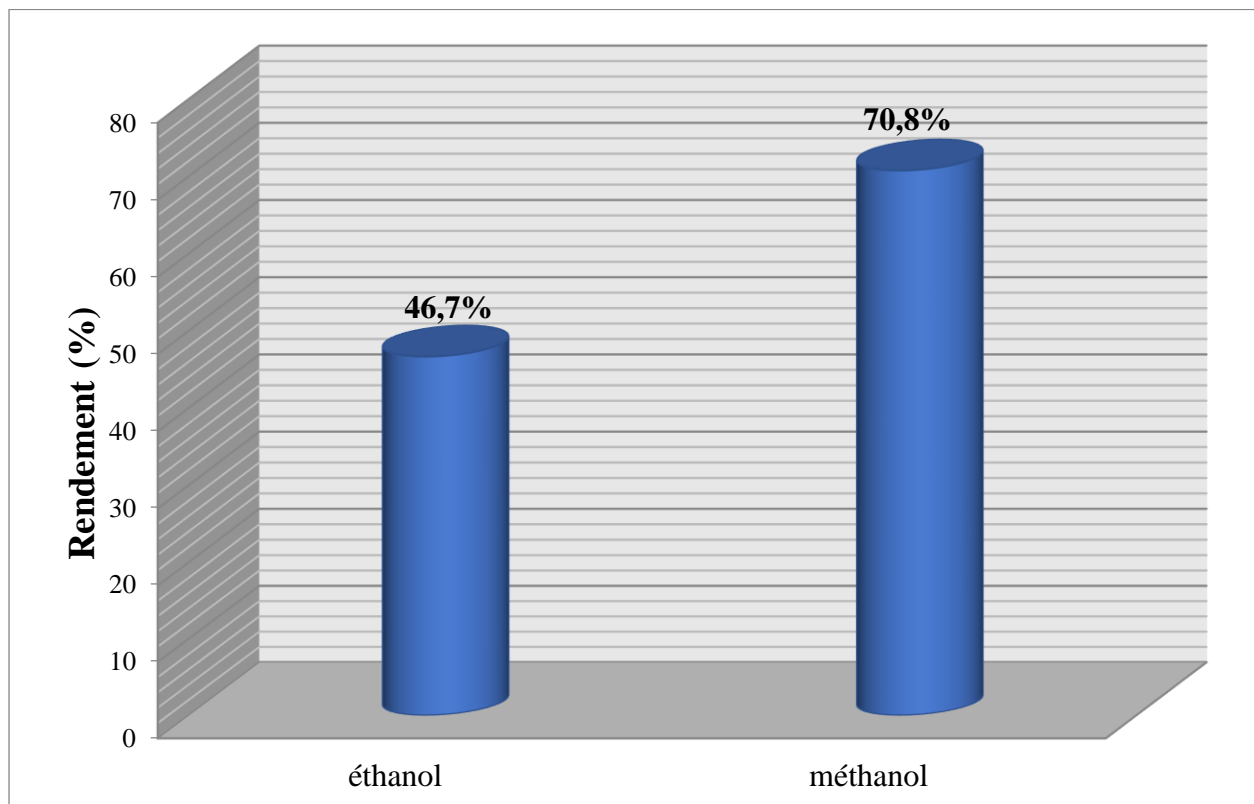


Figure IV.1. Effet de choix d'alcool sur le rendement de la réaction de transestérification.

D'après (Figure IV.1.) on remarque que le rendement de biodiesel obtenu par le méthanol est de 70,8% et le rendement obtenu par l'éthanol est de 46,7%. Donc il est clair que le rendement le plus élevé est celui obtenu à partir de méthanol.

IV.1.2. Effet de masse de catalyseur

L'effet de masse d'un catalyseur sur le rendement de la production de biodiesel peut être significatif. Le catalyseur est utilisé pour accélérer la réaction chimique de transestérification, qui convertit les triglycérides présents dans les huiles végétales en esters méthyliques ou éthyliques de biodiesel. Donc nous avons choisi trois masses de catalyseur pour ces essais.

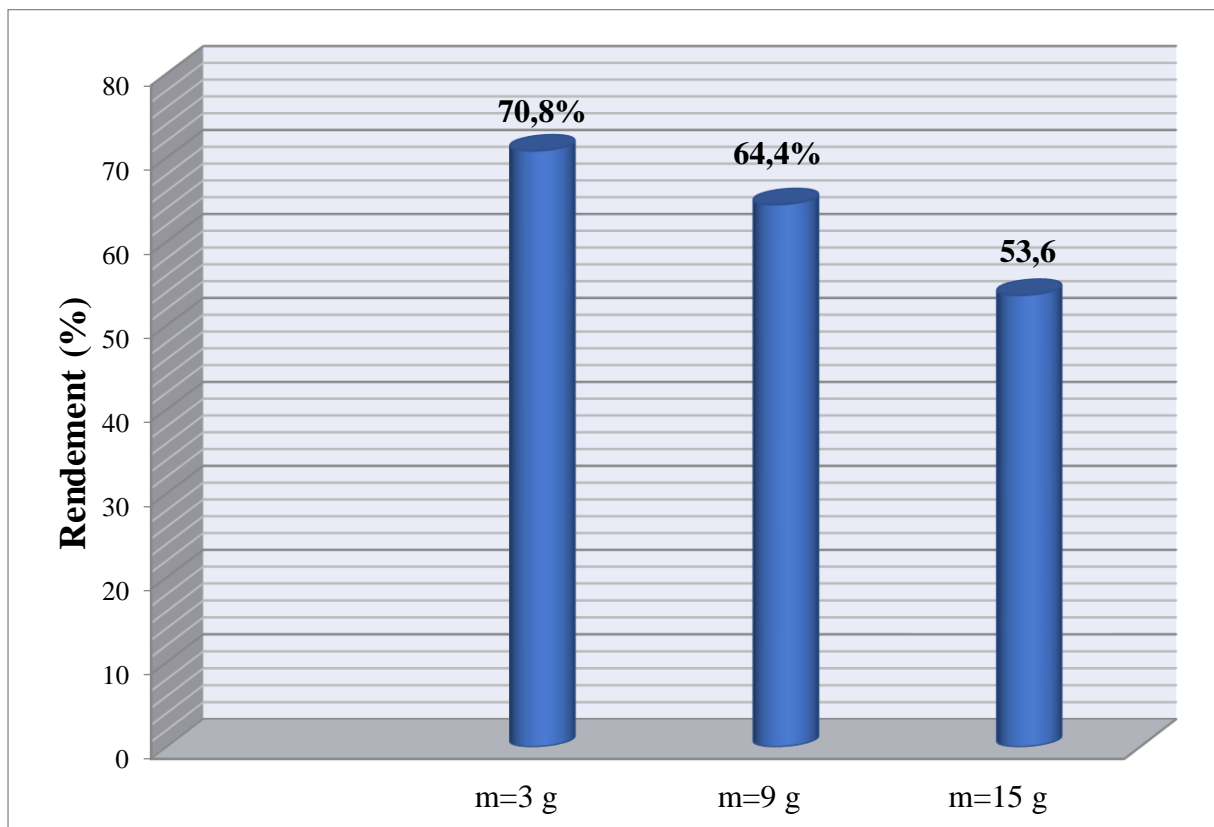


Figure IV.2. Effet de masse de catalyseur sur le rendement de la réaction de transestérification.

D'après Les résultats présentés sur (la Figures IV.2) on remarque que le rendement varie entre 50% et 70% en fonction de masse de catalyseur, et on observe que la masse $m=3$ g a le plus grand rendement que les autres masses. L'effet de masse du catalyseur fait référence à la quantité de catalyseur utilisée par rapport à la quantité d'huile végétale. En général, l'utilisation d'une quantité adéquate de catalyseur est essentielle pour favoriser une réaction

complète et rapide. Cependant, l'utilisation d'une quantité excessive de catalyseur peut avoir des effets négatifs sur le rendement de la production de biodiesel [2].

IV.1.3. Effet de rapport massique $m_{\text{alcool}}/m_{\text{huile}}$

Le rapport massique est un paramètre très important qui influence le rendement du biodiesel. En effet, la réaction de transestérification est de nature réversible donc un excès d'alcool est nécessaire pour favoriser la réaction dans le sens direct [3]. Théoriquement, la réaction de transestérification nécessite trois moles de méthanol pour convertir une mole de triglycérides en esters méthyliques. Pour étudier l'effet de la masse d'alcool sur le rendement de la réaction de transestérification on a choisi trois valeurs de masse d'alcool.

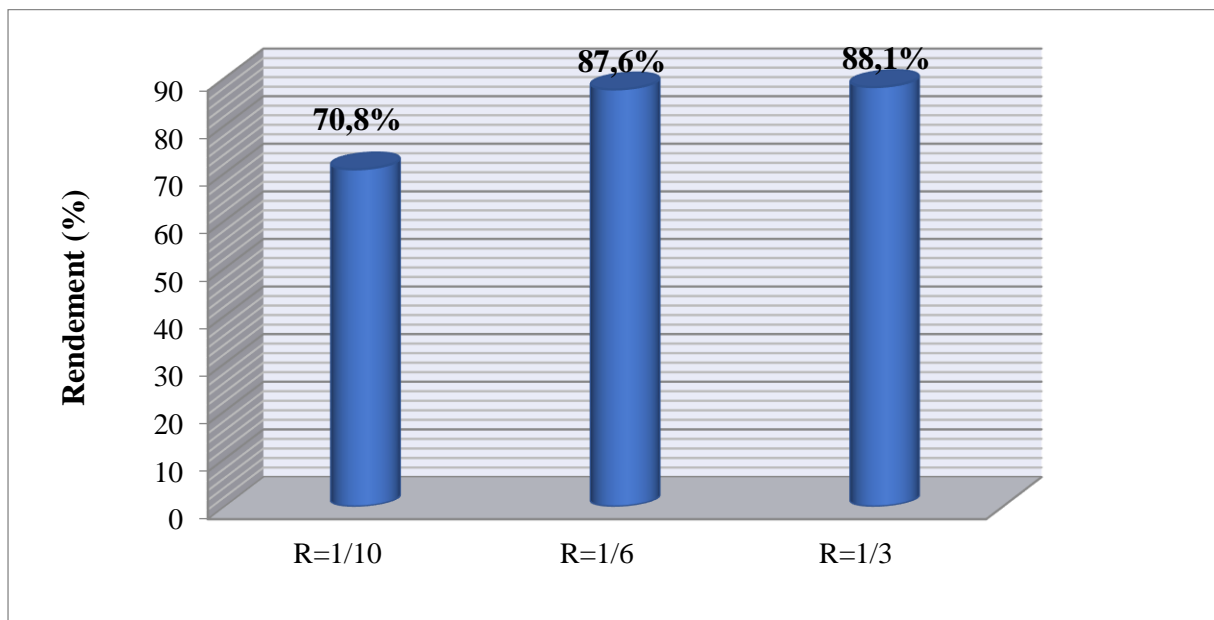


Figure IV.3. Effet de rapport massique $m_{\text{alcool}}/m_{\text{huile}}$ sur le rendement de la réaction de transestérification.

Selon les résultats présentés sur (la figure IV.3), il est clair que l'augmentation de la quantité d'alcool (rapport molaire) est directement liée à une augmentation du rendement de la réaction de transestérification. En d'autres termes, un rapport molaire élevé induit une conversion élevée plus rapide [3]. Cependant, l'excès de méthanol à quantité supérieures à 68g ($R=1/6$ d'alcool) n'apporte aucune amélioration au rendement. Pour cela, le rapport massique optimal est fixé à $R=1/6$ pour une masse de 68g d'alcool.

IV.1.2. Effet de réutilisation de catalyseur

L'effet de la réutilisation d'un catalyseur sur le rendement de la réaction de transestérification dépendra de la spécificité du catalyseur utilisé et des conditions de réaction. Pour étudier la qualité de catalyseur on a fait des essais de deux cycles. Les résultats obtenus sont illustrés sur la (figure IV.4.).

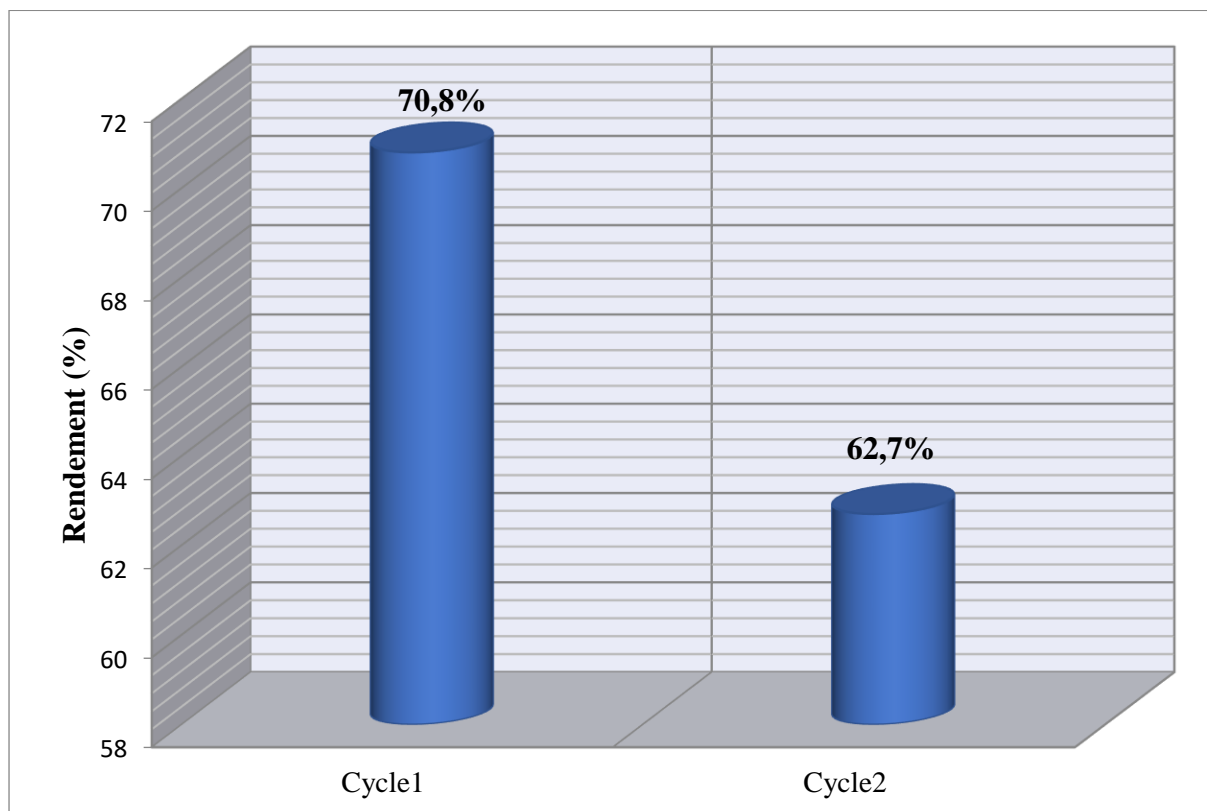


Figure IV.4. Effet de réutilisation de catalyseur sur le rendement de la réaction de transestérification.

D'après Les résultats donnés sur (la figure IV.4). On observe une diminution sur le rendement de la réaction dans le cycle 2 par rapport le cycle 1. Il convient de noter que l'impact de la réutilisation du catalyseur sur le rendement dépendra du type de catalyseur utilisé, des conditions de réaction spécifiques et de la qualité du catalyseur après chaque cycle de réutilisation. Il est important de surveiller l'activité du catalyseur et d'effectuer des contrôles réguliers pour évaluer son efficacité au fil du temps. Si nécessaire, des mesures telles que le nettoyage, la régénération ou le remplacement du catalyseur peuvent être prises pour maintenir un rendement optimal de la réaction de transestérification [4].

IV.2. Effet des paramètres opératoires sur la qualité de biodiesel

Les caractéristiques physicochimiques de pétrodiesel algérien fournis par le complexe de Sonatrach SKIKDA sont illustrées sur (la figure IV.5). Cette figure présente les valeurs minimales et/ ou maximale de chaque paramètre selon la norme algérienne. Afin de savoir si le biodiesel obtenu est adapté aux normes et semblables au pétrodiesel, nous avons effectué des analyses physicochimiques du biodiesel obtenu et on a les comparé avec celle de pétrodiesel.

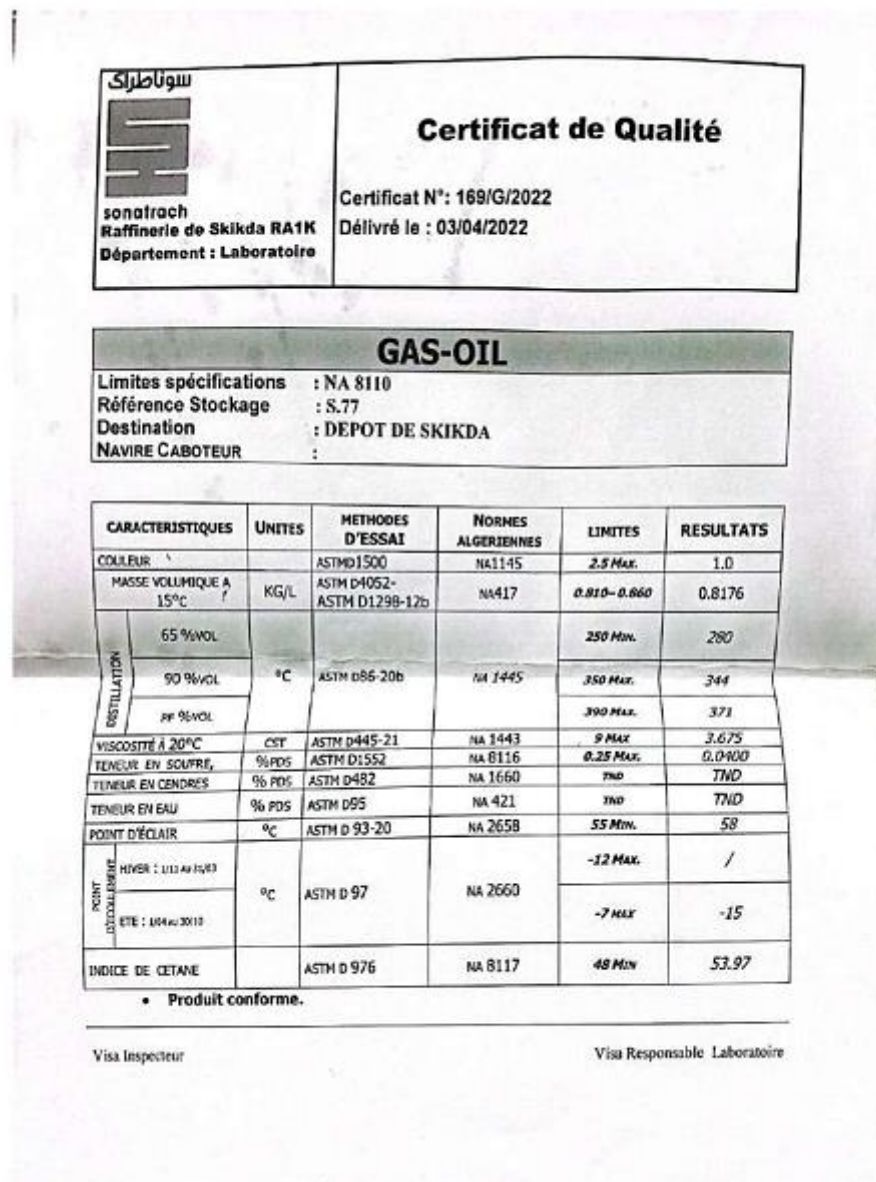


Figure IV.5. Caractéristiques physicochimique de pétrodiesel algérien

IV.2.1. Effet de choix d'alcool

IV.2.1.1. Densité

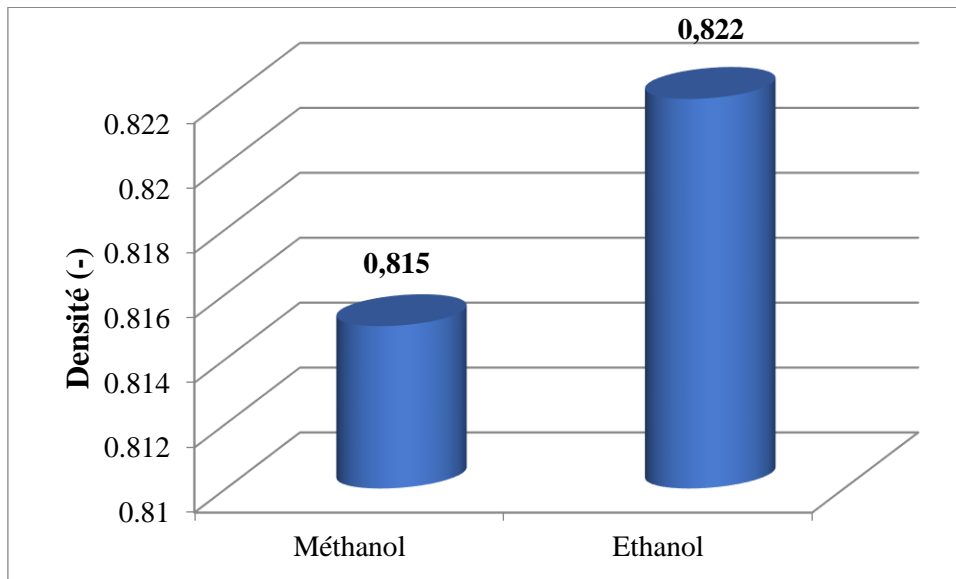


Figure IV.6. Effet de choix d'alcool sur la densité

(La figure IV.6) illustre l'effet de choix d'alcool sur la densité de biodiesel obtenu, ces résultats révèlent que la densité de biodiesel obtenu à partir de méthanol est égale à 0,815 et celle obtenu à partir de l'éthanol est de 0,822. La valeur de la densité de pétrodiesel est comprise entre 0,810 et 0,860 donc la densité de biodiesel obtenu par les deux alcools est adapté aux normes algériennes.

IV.2.1.2. Viscosité cinématique

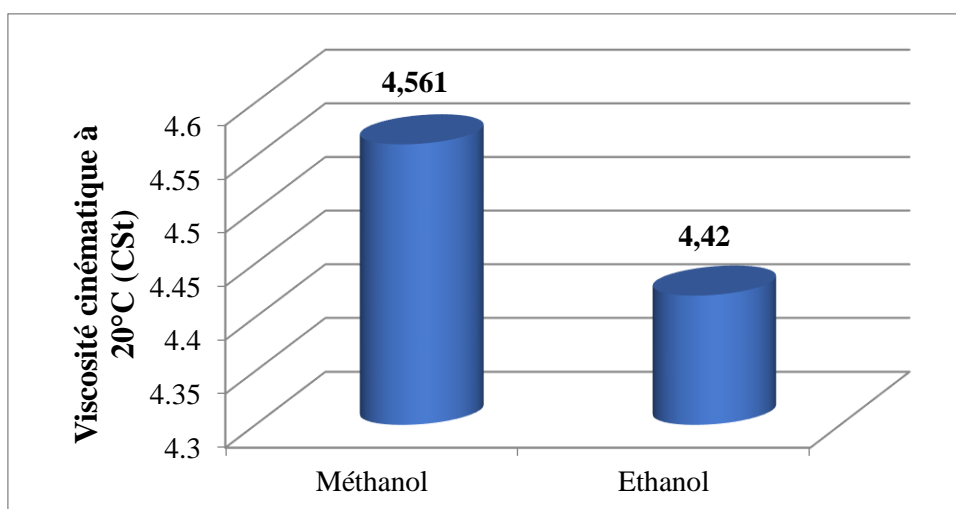


Figure IV.7. Effet de choix d'alcool sur la viscosité cinématique

(La figure IV.7) présente l'effet de choix d'alcool sur la viscosité cinématique de biodiesel obtenu, ces résultats révèlent que la viscosité cinématique de biodiesel obtenu à partir de méthanol est égale à 4,561CSt et celle obtenu à partir de l'éthanol est de 4,420CSt. La valeur maximale de la viscosité cinématique de pétrodiesel est 9,00CSt donc la viscosité cinématique de biodiesel obtenu par les deux alcools est adaptée aux normes algériennes.

IV.2.1.3. Point d'écoulement

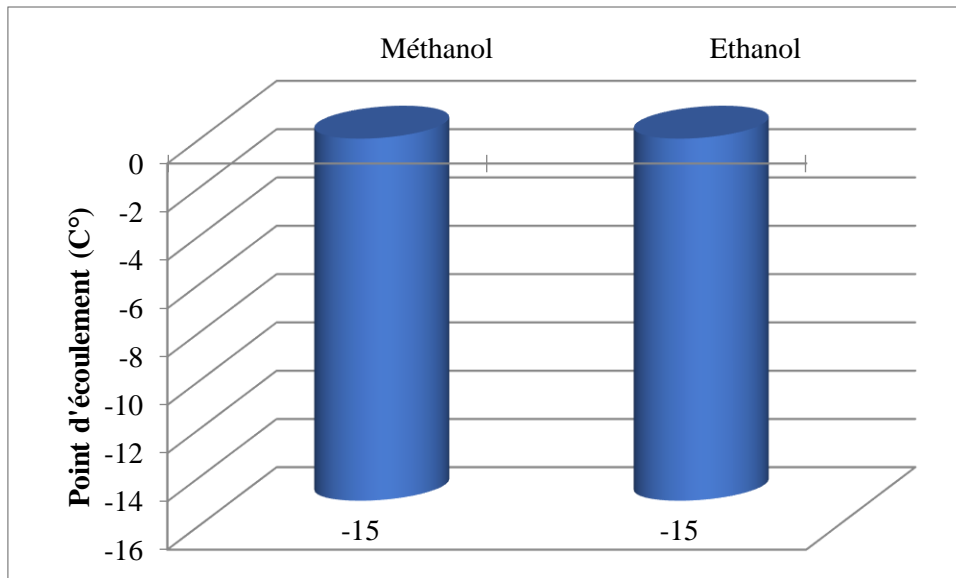


Figure IV.8. Effet de choix d'alcool sur le point d'écoulement

(La figure IV.8) présente l'effet de choix d'alcool sur le point d'écoulement de biodiesel obtenu, ces résultats révèlent que le point d'écoulement de biodiesel obtenu à partir les deux alcools est égale -15 C°. La valeur maximale du point d'écoulement de pétrodiesel est -7C° donc le point d'écoulement de biodiesel obtenu par les deux alcools est non adapté aux normes algériennes.

IV.2.1.4. Point d'éclair

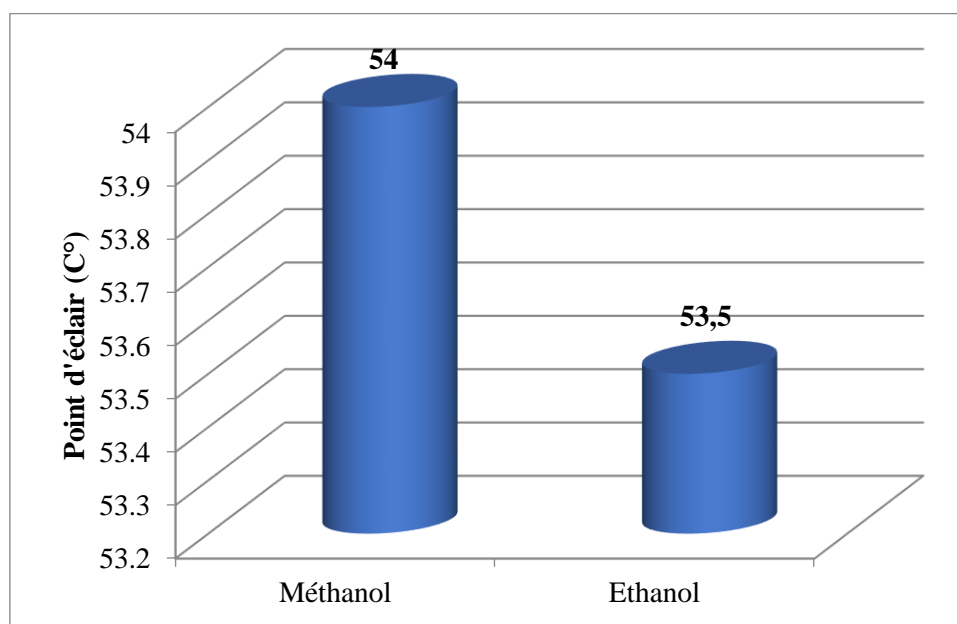


Figure IV.9. Effet de choix d'alcool sur le point d'éclair

Les histogrammes illustrés sur (la figure IV.9) présentent l'effet de choix d'alcool sur le point d'éclair de biodiesel obtenu, ces résultats révèlent que le point d'éclair de biodiesel obtenu à partir du méthanol est égale 54 C° et celle obtenu à partir de l'éthanol est de 53,5C°. La valeur minimale du point d'éclair de pétrodiesel est 55 C° donc le point d'éclair de biodiesel obtenu par les deux alcools est non adapté aux normes algériennes

IV.2.1.5. Indice de cétane

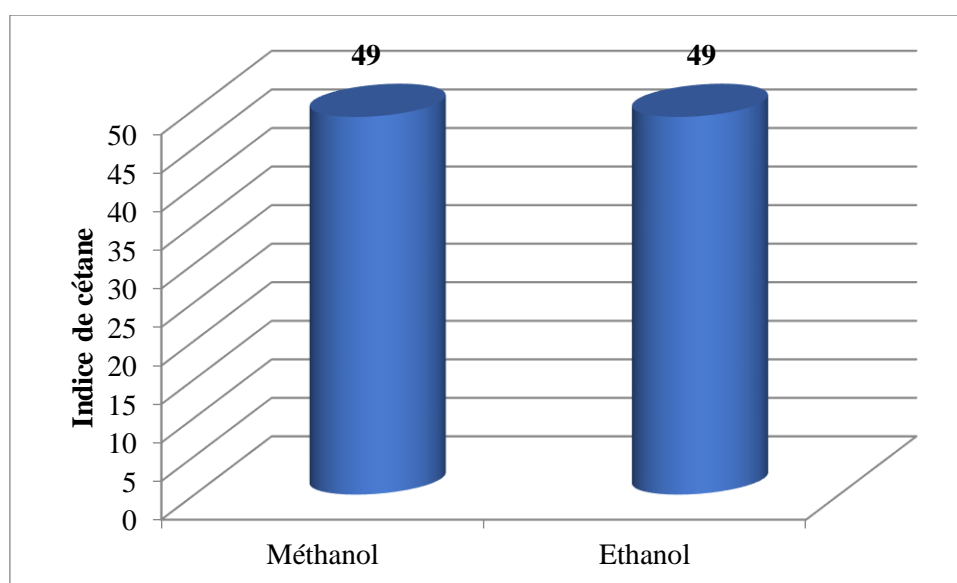


Figure IV.10. Effet de choix d'alcool sur l'indice de cétane

Les histogrammes illustrés sur (la figure IV.10) présentent l'effet de choix d'alcool sur l'indice de cétane de biodiesel obtenu, ces résultats montrent que l'indice de cétane de biodiesel obtenu à partir des deux alcools est égale 49. La valeur minimale de l'indice de cétane de pétrodiesel est 48 donc le point d'éclair de biodiesel obtenu par les deux alcools est adapté aux normes algériennes.

IV.2.2. Effet de masse de catalyseur

Pour étudier l'effet de la masse de catalyseur sur la qualité de biodiesel obtenu, on a choisi un intervalle des masses de 3g, 9g, et 15g.

IV.2.2.1. Densité

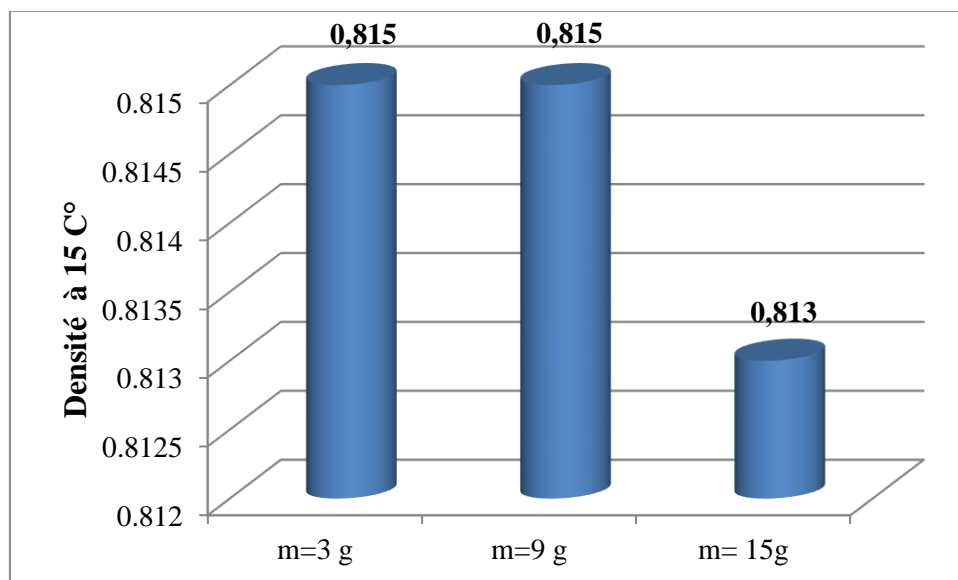


Figure IV.11. Effet de masse de catalyseur sur la densité

Les histogrammes présentés sur (la figure IV.11) montre que les densités de biodiesel obtenu en utilisant les différentes masses de catalyseur sont presque proches et sont adaptés aux normes algériennes.

IV.2.2.2. Viscosité cinématique

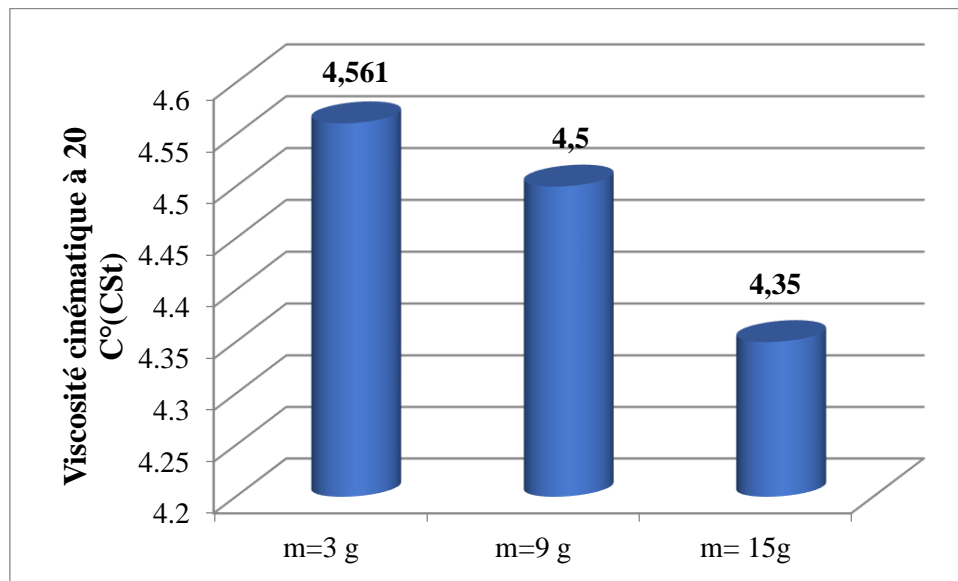


Figure IV.12. Effet de masse de catalyseur sur la viscosité cinématique

Les histogrammes présentés sur (la figure IV.12) montre que les viscosités cinématiques de biodiesel obtenu en utilisant les différentes masses de catalyseur sont presque proches et sont adaptés aux normes algériennes.

IV.2.2.3. Point d'écoulement

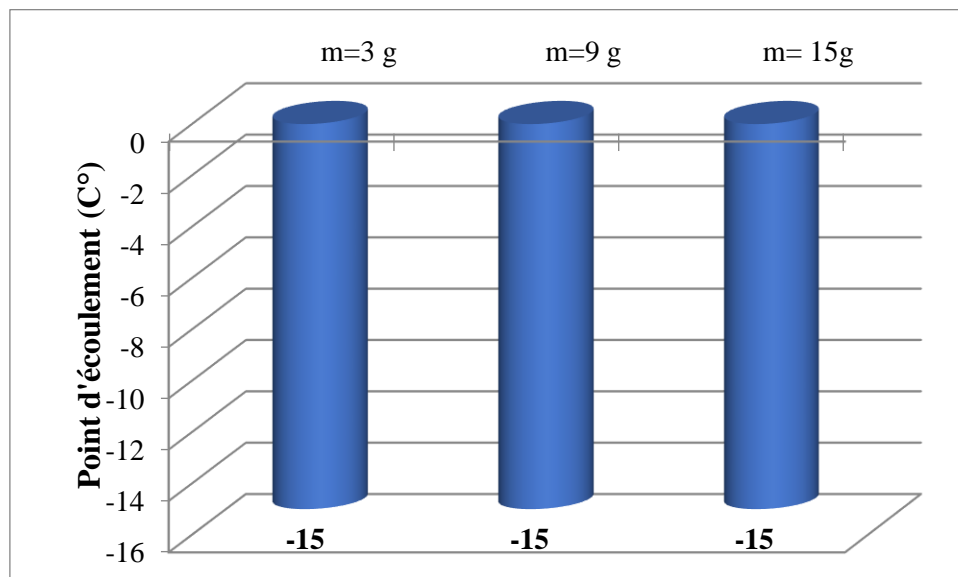


Figure IV.13. Effet de masse de catalyseur sur le point d'écoulement

(La figure IV.13) présente les histogrammes l'évolution de point d'écoulement en fonction des différentes masses utilisées, cette figure montre que les points d'écoulement de biodiesel

obtenu en utilisant les différentes masses de catalyseur sont les mêmes et sont non adaptés aux normes algériennes.

IV.2.2.4. Point d'éclair

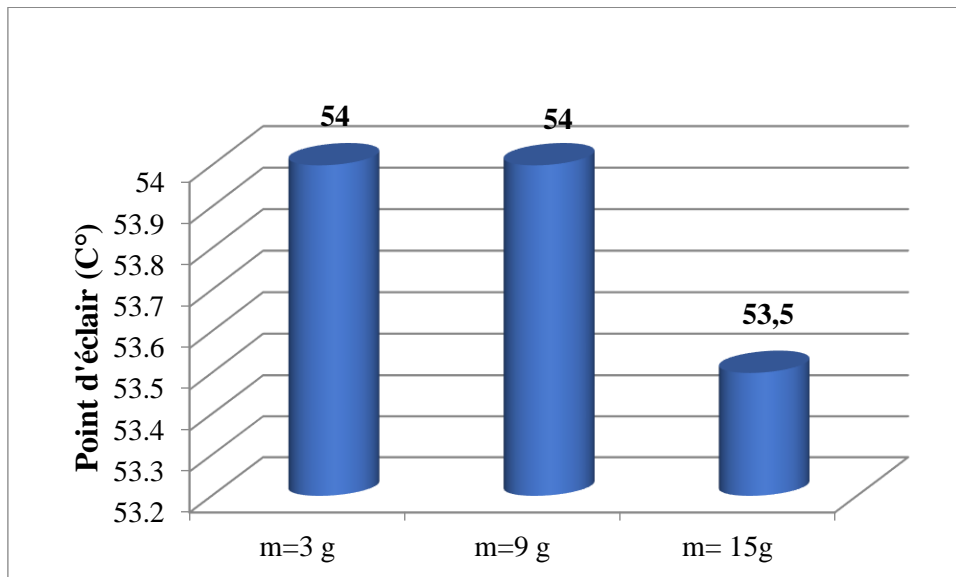


Figure IV.14. Effet de masse de catalyseur sur le point d'éclair

(La figure IV.14) présente les histogrammes de l'évolution de point d'éclair en fonction des différentes masses utilisées, cette figure montre que les points d'éclair de biodiesel obtenu en utilisant les différentes masses de catalyseur sont presque proches et sont non adaptés aux normes algériennes.

IV.2.2.5. Indice de cétane

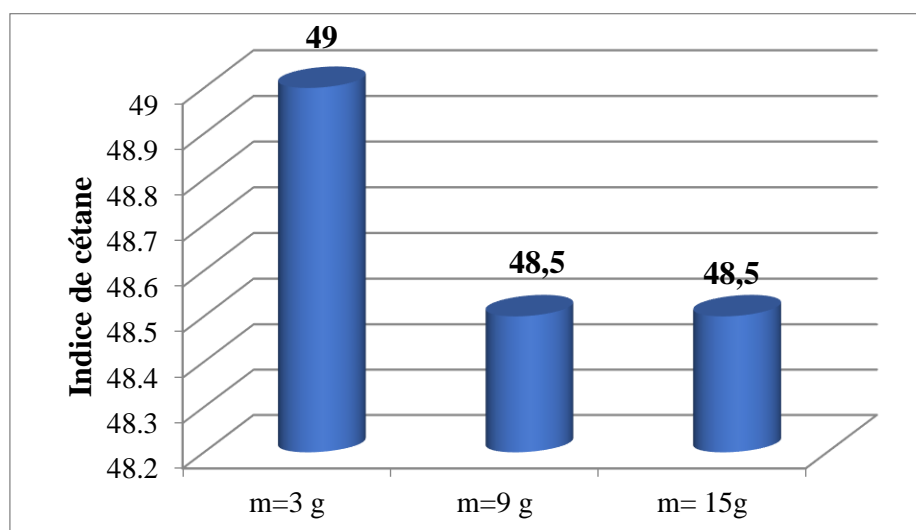


Figure IV.15. Effet de masse de catalyseur sur l'indice de cétane

Les résultats expérimentaux illustrés sur (la figure IV.15) présentent l'évolution de l'indice de cétane en fonction des différentes masses utilisées. Ces histogrammes montrent bien que l'augmentation de la masse entraîne une diminution de l'indice de cétane mais généralement les valeurs obtenues de l'indice de cétane sont adaptés aux normes algériennes.

IV.2.3. Effet de rapport massique $m_{\text{alcool}}/m_{\text{huile}}$

IV.2.3.1. Densité

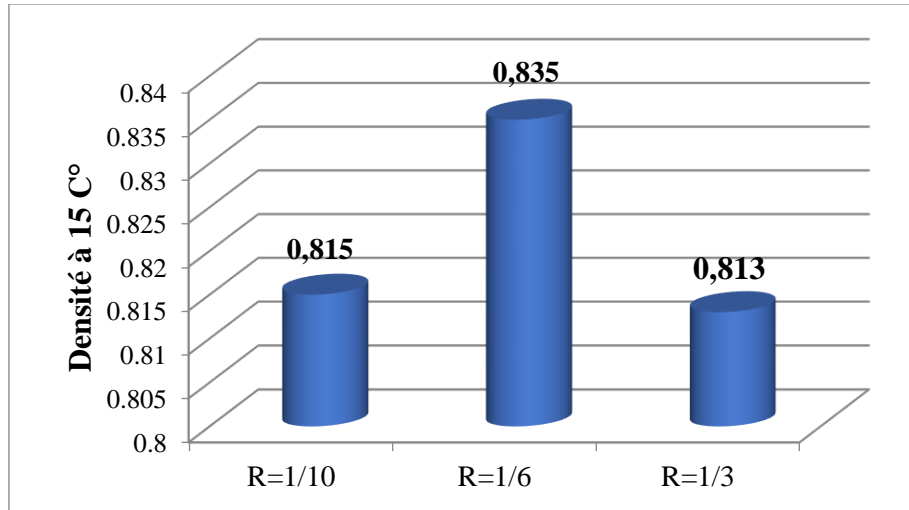


Figure IV.16. Effet de rapport massique sur la densité

Les histogrammes présentés sur (la figure IV.16) montrent que pour les trois rapports massiques étudiés les valeurs de densité sont toujours adaptées aux normes algériennes.

IV.2.3.2. Viscosité cinématique

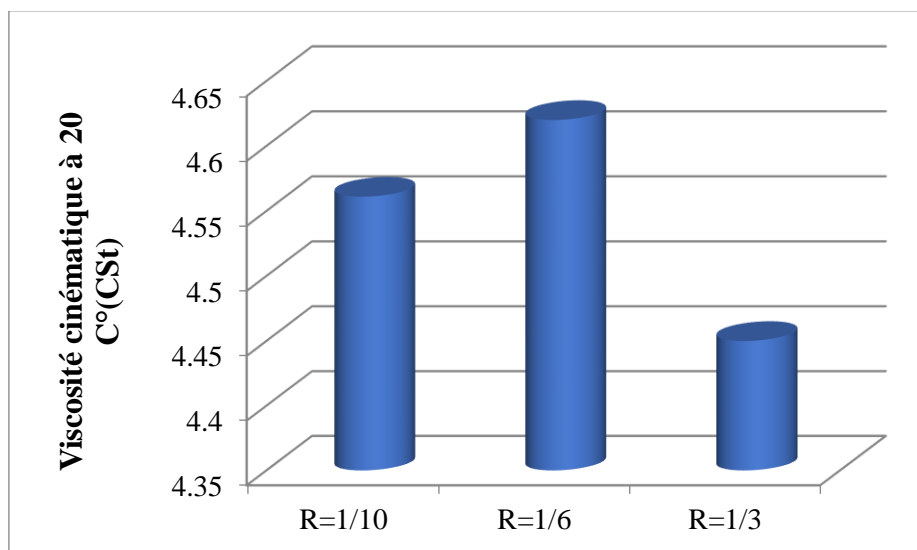


Figure IV.17. Effet de rapport massique sur la viscosité cinématique

Les histogrammes présentés sur (la figure IV.17) montrent que pour les trois rapports massiques étudiés les valeurs de viscosité cinématique sont toujours adaptées aux normes algériennes

IV.2.3.3. Point d'écoulement

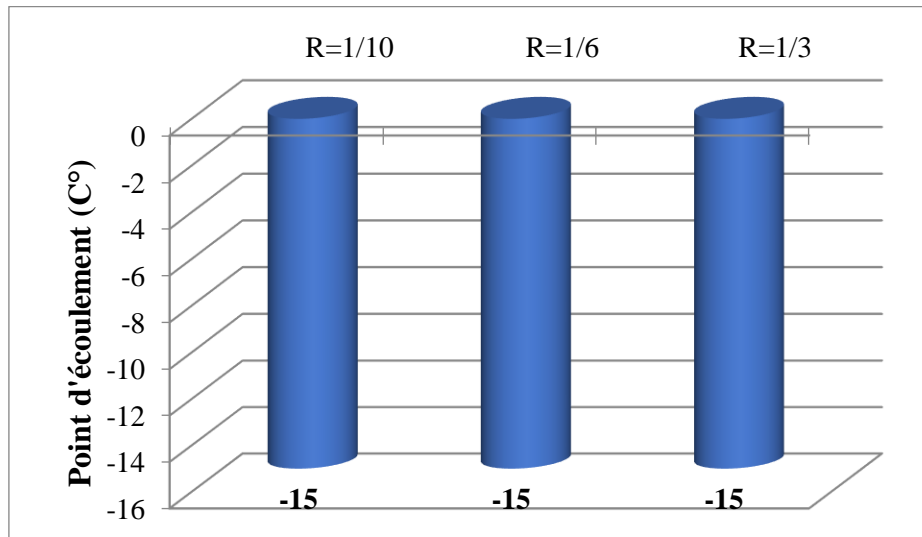


Figure IV.18. Effet de rapport massique sur le point d'écoulement

Les histogrammes présentés sur (la figure IV.18) montrent que pour les trois rapports massiques étudiés les valeurs de point d'écoulement sont toujours non adaptées aux normes algériennes

IV.2.3.4. Point d'éclair

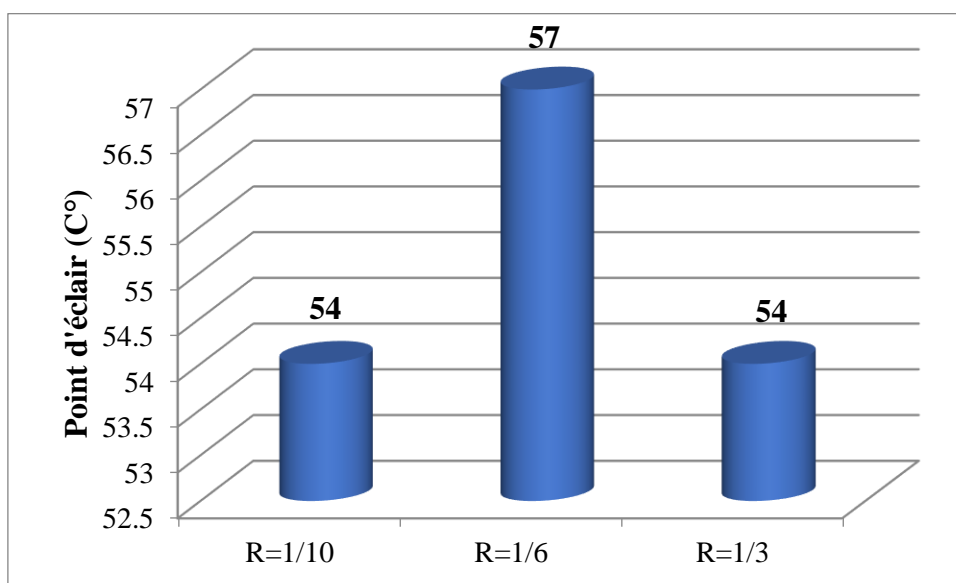


Figure IV.19. Effet de rapport massique sur le point d'éclair

Les histogrammes présentés sur (la figure IV.19) montrent que pour les deux rapports massiques ($R=1/10$ et $R=1/3$) les valeurs de point d'éclair sont toujours non adaptés aux normes algériennes. Mais pour le rapport massique on remarque une augmentation de la valeur point d'éclair ça ce qu'indique que le point d'éclair de biodiesel obtenu pour le rapport massique $R=1/6$ adapté aux normes algériennes.

IV.2.3.5. Indice de cétane

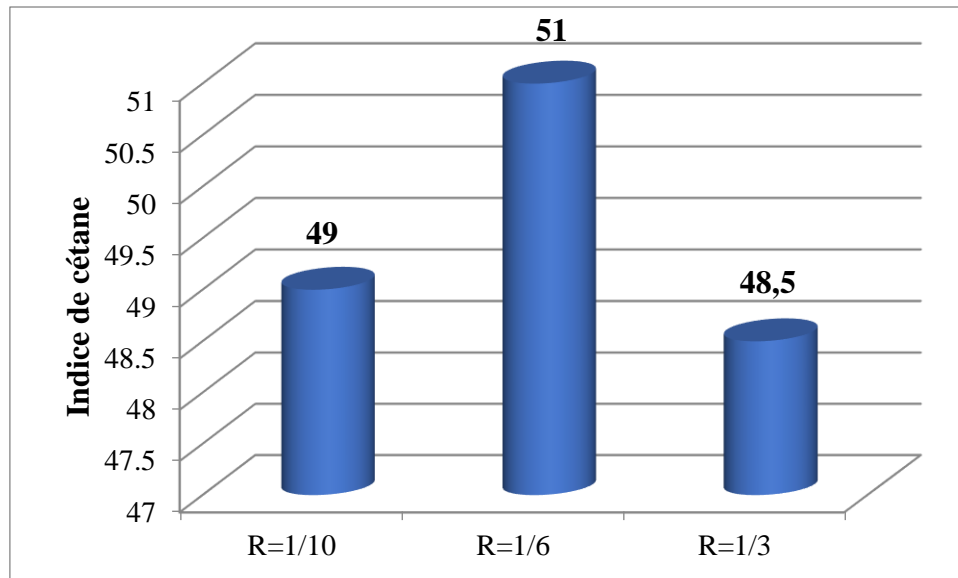


Figure IV.20. Effet de rapport massique sur l'indice de cétane

Les histogrammes présentés sur (la figure IV.20) montrent que pour les deux rapports massiques ($R=1/10$ et $R=1/3$) les valeurs de l'indice de cétane sont toujours non adaptés aux normes algériennes. Mais pour le rapport massique on remarque une augmentation de la valeur l'indice de cétane ça ce qu'indique que l'indice de cétane de biodiesel obtenu pour le rapport massique $R=1/6$ adapté aux normes algériennes.

IV.2.4. Effet de la réutilisation de catalyseur

IV.2.4.1. Densité

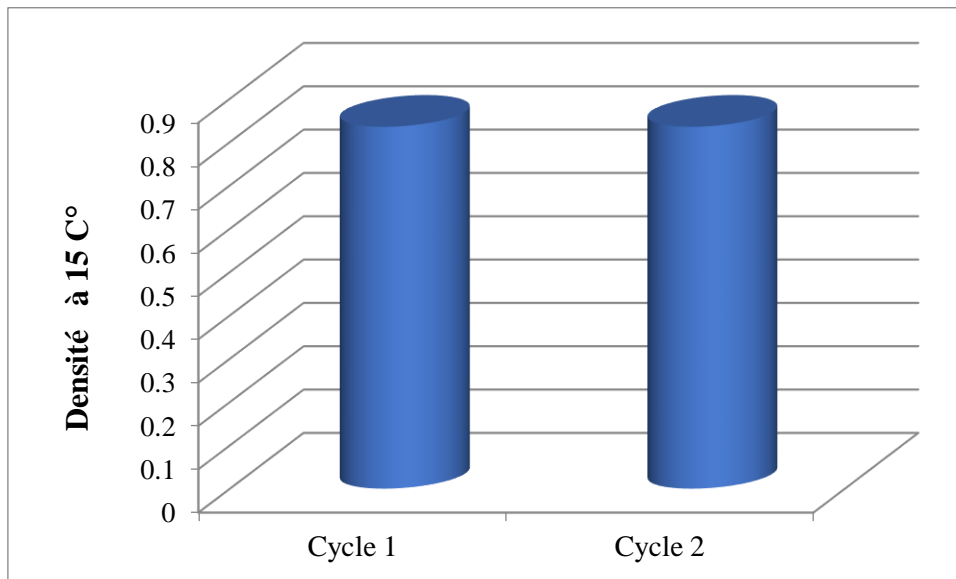


Figure IV.21. Effet de la réutilisation de catalyseur sur l'indice de la densité

(La figure IV.21) montre bien que le nombre de cycle de la réutilisation de catalyseur n'a aucun effet sur la densité de biodiesel obtenu.

IV.2.4.2. Viscosité cinématique

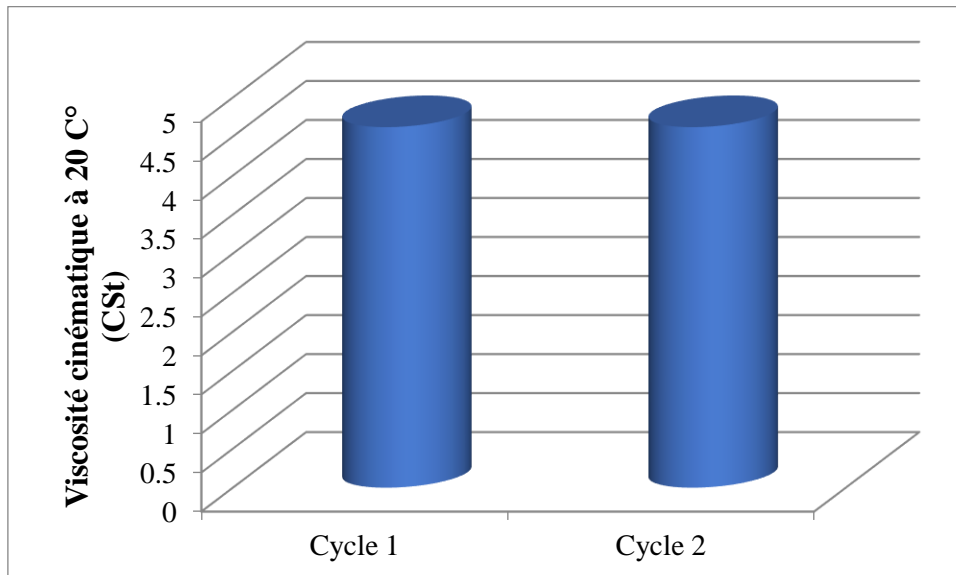


Figure IV.22. Effet de la réutilisation de catalyseur sur l'indice de la viscosité cinématique

(La figure IV.22) présente bien que le nombre de cycle de la réutilisation de catalyseur n'a aucun effet sur la viscosité cinématique de biodiesel obtenu.

IV.2.3.3. Point d'écoulement

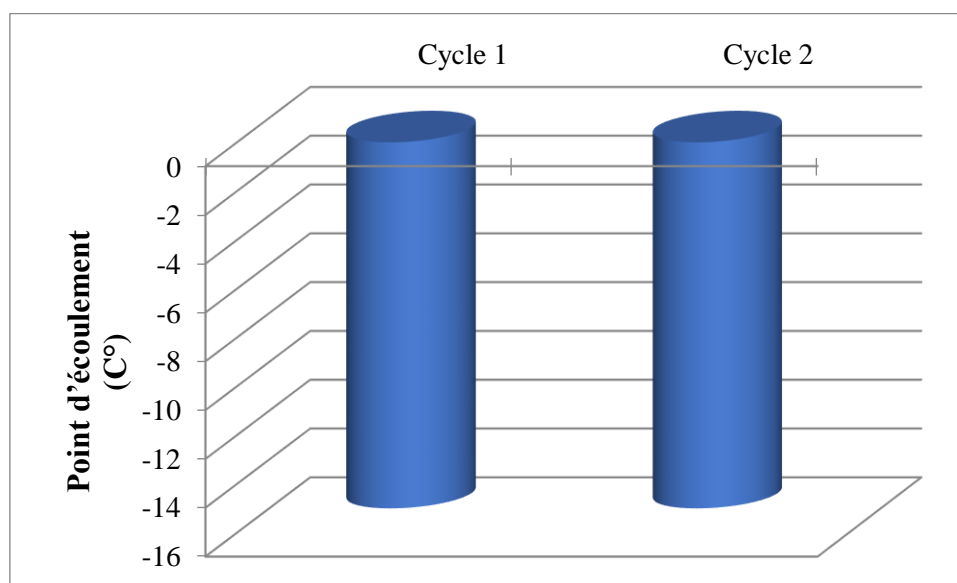


Figure IV.23. Effet de la réutilisation de catalyseur sur le point d'écoulement

(La figure IV.23) montre bien que le nombre de cycle de la réutilisation de catalyseur n'a aucun effet sur le point d'écoulement de biodiesel obtenu.

IV.2.3.4. Point d'éclair

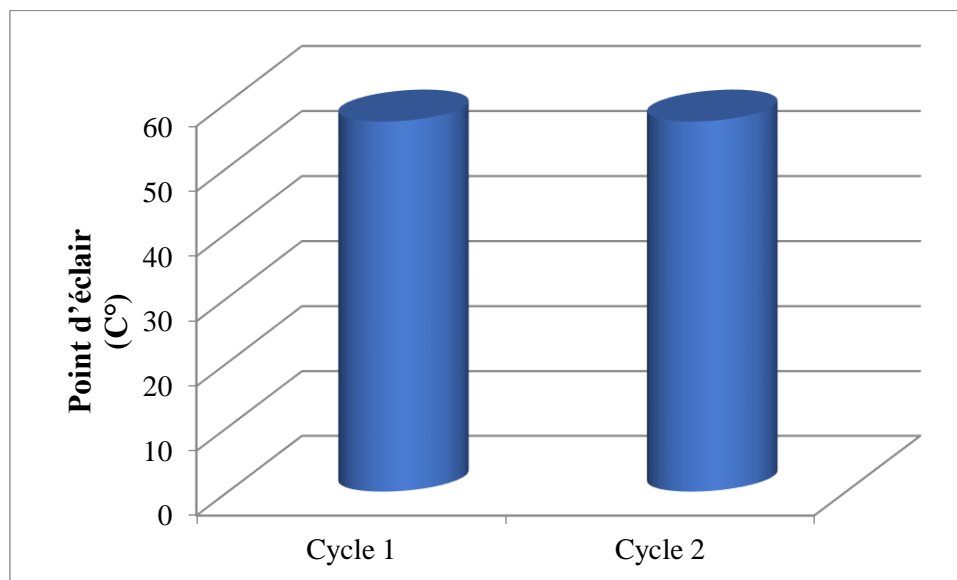


Figure IV.24. Effet de la réutilisation de catalyseur sur le point d'éclair

(La figure IV.24) montre bien que le nombre de cycle de la réutilisation de catalyseur n'a aucun effet sur le point d'éclair de biodiesel obtenu.

IV.2.3.5. Indice de cétane

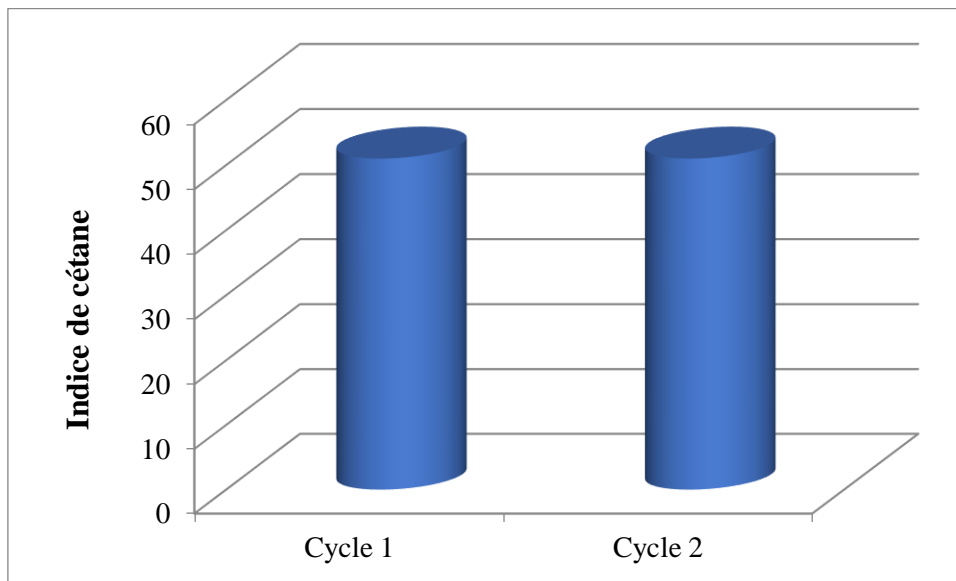


Figure IV.25. Effet de la réutilisation de catalyseur sur l'indice de cétane

(La figure IV.25) montre bien que le nombre de cycle de la réutilisation de catalyseur n'a aucun effet sur l'indice de cétane de biodiesel obtenu.

Références bibliographiques

- [1] Fitta Fouzi , Ghe Deir Amar Fatma, (2017) Mémoire MASTER ACADEMIQUE (synthèse du biodiesel par transestérification des huiles de friture usées (HFU)), KASDI MERBAH UNIVERSITY-OUARGL, (16p)
- [2] D., BALLERINI et N., ALAZARD-TOUX. (2006) les Biocarburants, Etats de lieux, Perspectives et enjeux du développement. Institut Français du Pétrole (IFP). France. Technip,348p.
- [3] kadi Mohamed el amine (2020) Contribution à l'étude de l'influence des biocarburants et de leurs propriétés sur le fonctionnement des moteurs à combustion interne, Thèse de doctorat , L'ÉCOLE NATIONALE SUPERIEURE MINES-TELECOM , (19-107p).
- [4] Fatma BAARA, (2018) , Etude de la formation et la stabilité d'un catalyseur modèle sur les oxydes, BADJI MOKHTAR UNIVERSITY.

Conclusion générale

Le biodiesel est un carburant alternatif qui est produit à partir de matières premières renouvelables comme les huiles végétales ou les graisses animales. C'est une alternative écologique et durable au pétrodiesel, qui est un carburant fossile non renouvelable. Le biodiesel réduit les émissions de gaz à effet de serre et préserve les ressources naturelles pour les générations futures. Pour améliorer la production de biodiesel, le catalyseur joue un rôle crucial dans le processus de conversion des matières premières en carburant. Le catalyseur de coquille d'œuf, qui est un sous-produit de l'industrie alimentaire, peut être utilisé comme un catalyseur efficace et peu coûteux pour la production de biodiesel. C'est une solution écologique et économique qui peut aider à réduire l'impact environnemental de l'industrie des carburants fossiles. Ainsi, l'importance du biodiesel et du catalyseur de coquille d'œuf ne peut être sous-estimée dans la transition vers un avenir plus durable et respectueux de l'environnement.

Notre expérience en laboratoire a été couronnée de succès car nous avons réussi à produire un biodiesel dont les propriétés sont similaires à celles du pétrodiesel. Grâce à le travail expérimental que nous l'avons réalisé, nous avons pu découvrir des méthodes et techniques pour produire un carburant plus écologique et plus durable. Notre biodiesel présente des avantages tels qu'une réduction significative des émissions de gaz à effet de serre et une meilleure qualité de combustion. Cela nous donne confiance dans le potentiel de l'utilisation de biocarburants pour l'avenir de l'industrie du transport. Nous sommes fiers de ce succès et nous continuerons à travailler pour créer des solutions innovantes et durables pour répondre aux défis environnementaux de notre époque.

A la lumière des résultats expérimentaux obtenus dans ce travail :

L'étude de l'effet des paramètres opératoires sur le rendement de la réaction de transestérification montre que :

- ❖ Le méthanol nous donne un rendement maximal
- ❖ La masse de catalyseur optimale est égale à 3 g
- ❖ Le rapport massique optimale est de $R=1/6$

L'étude de l'effet des paramètres opératoires sur la qualité de biodiesel obtenu montre que :

- ❖ Y a aucun effet significatif sur la qualité de biodiesel obtenu puisque toutes les propriétés physico chimique sont presque proche pour les différentes variantes.

Résumé

Le biodiesel est un carburant alternatif au diesel pétrolier, fabriqué à partir d'un mélange d'esters éthyliques ou méthyliques. Il est utilisé comme source d'énergie et est obtenu par un processus appelé la réaction de transestérification. Dans cette étude expérimentale, nous avons focalisé notre attention sur la production de biodiesel à partir d'huile végétale usagée en utilisant des catalyseurs basiques élaborés à partir de déchets agroalimentaires. Plus précisément, nous avons préparé des catalyseurs à base de coquilles d'œuf broyées et calcinées. Après cela, nous avons tenté plusieurs expériences pour découvrir les effets du paramètre opératoire sur le rendement de la réaction de transestérification. Afin de garantir la qualité du biodiesel obtenu, divers tests et analyses seront réalisés, tels que la mesure de la densité, de la viscosité, du point de d'écoulement, etc. Les résultats obtenus seront comparés aux valeurs et normes industrielles, en particulier aux normes algériennes, afin de s'assurer de la conformité du biodiesel final.

Mots clé : Biodiesel, Catalyseurs, Huiles végétale, Coquilles d'œufs, Transestérification.

المخلص

الديزل الحيوي هو وقود بديل للديزل البترولي، مصنوع من مزيج من أسترات الإيثيل أو المثيل. يتم استخدامه كمصدر للطاقة ويتم الحصول عليه من خلال عملية تسمى تفاعل الأسترة. في هذه الدراسة التجريبية، ركزنا على إنتاج الديزل الحيوي من الزيت النباتي المستخدم باستخدام المحفزات القاعدية المصنوعة من نفايات القطاع الغذائي الفلاحي. على وجه التحديد، قمنا بإعداد محفزات تعتمد على قشور البيض المسحوقة و المكلسة. بعد ذلك، قمنا بعدة تجارب لاكتشاف تأثيرات العوامل التجريبية على أداء تفاعل الأسترة. ولضمان جودة الديزل الحيوي الذي يتم الحصول عليه، ستجرى اختبارات وتحليلات مختلفة، مثل قياس الكثافة واللزوجة ونقطة التدفق وما إلى ذلك. وستقارن النتائج المتحصل عليها بالقيم والمعايير الصناعية، ولا سيما المعايير الجزائرية، لضمان مطابقة الديزل الحيوي النهائي.

الكلمات المفتاحية : وقود الديزل الحيوي. تفاعل الأسترة. محفزات . قشور البيض . الزيوت النباتية المستخدمة.

Abstract

Biodiesel is an alternative fuel to petroleum diesel, made from a mixture of ethyl or methyl esters. It is used as an energy source and is obtained by a process called the transesterification reaction. In this experimental study, we focused our attention on the production of biodiesel from used vegetable oil using basic catalysts made from agro-food waste. More specifically, we prepared catalysts based on crushed and calcined eggshells. After that, we attempted several experiments to find out the effects of the operating parameter on the yield of the transesterification reaction. In order to guarantee the quality of the biodiesel obtained, various tests and analyzes will be carried out, such as the measurement of density, viscosity, pour point, etc. The results obtained will be compared with industrial values and standards, in particular with Algerian standards, in order to ensure the conformity of the final biodiesel.

Keywords : Biodiesel , catalysts , vegetable oil , eggshells , transesterification