

UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGLA

Faculté des Sciences et de la Technologie et Sciences de la matière

Département de Génie des Procédés



**Mémoire
MASTER ACADEMIQUE**

Domaine Science et technique

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Présenté par :

❖ **CHAIB Faiza**

❖ **KHENFER Afaf**

Thème

**Synthèse de biodiesel par la transestérification
des huiles commercialisées**

Soutenue publiquement

Le : /06/2013

Devant le jury composé de :

M.	SAOULI Salah	Pr.	Président	UKM Ouargla
Melle	ZEGHMI Souad	MA (A)	Encadreur	UKM Ouargla
M.	SIBOUKER Hicham	MA (B)	Examineur	UKM Ouargla

Année universitaire : 2012/2013

Dédicace

Dédicace

Remerciements

Merci à dieu pour tous ce qu'il m'a offert.

Nous tiens à remercier vivement mon directeur de mémoire, Melle. ZEGHEMI Souad, maître assistant au département de génie des procédés de l'université Kasdi Merbah Ouargla, de m'avoir proposé le sujet de ce mémoire. Qu'il trouve ici l'expression de ma forte gratitude pour les conseils, le soutien et l'engagement qu'il m'a dispensé au cours de la réalisation de ce travail.

Nous exprimont mes plus sincères remerciements à Mr. SAOULI Salah, professeur au département de génie des procédés de l'université Kasdi Merbah Ouargla, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je remercie respectueusement Mr. SIBOUKER Hichem, maître assistant au département de génie des procédés de l'université Kasdi Merbah Ouargla, pour les conseils et avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Je tiens à remercier vivement mes grandes familles CHAIB et KHENFER.

Enfin, je tiens à remercier sincèrement les enseignants du département de génie des procédés, les personnes qui j'aurais partagé tant de bons et mauvais moments, dont j'ai pu apprécier les grandes faveurs, mes très chers amis et collègues, pour tout ce qu'ils font pour moi.

Un grand merci encore est adressé à tous qui d'une façon ou d'une autre m'ont fait part de aide, m'encouragé et participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table des matières

Liste des figures.....	VI
Liste des tableaux.....	VIII
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	3
I.1 Introduction.....	4
I.2 Généralités sur les huiles végétales.....	4
I.2.1 Définition	4
I.2.2 Composition et caractéristiques chimiques des huiles.....	4
I.2.3 Différentes huiles utilisées	6
I.3.1 Définition biodiesel.....	6
I.3.2 Méthode de production de biodiesel	7
I.4 Critères de choix de l'huile.....	8
I.5 Utilisation du biodiesel.....	8
Chapitre II : Méthodologie : La transestérification	9
II.1 Introduction.....	10
II.2 Historique	10
II.3 Définition.....	10
II.4 Mécanisme de la réaction	11
II.5 Paramètres importants de la réaction de transestérification des huiles.....	12
II.6 Procèdes industriels de transestérification	13
II.6 Les coproduits de la réaction de transestérification et leurs applications...	14
Chapitre III : Matériels et méthodes.....	15
III.1 Introduction	16
III.2 Matériels et produits utilisés	16
III.3 Caractéristiques des huiles utilisées	16
III.3.1 Calcul la masse molaire des huiles	16
III.3.2 Variation de la Densité.....	17
III.3.3 Variation de la Viscosité.....	19
III.3.4 L'indice d'acidité	21
III.3.4. 1. Définition	21
III.3.4.2 Détermination de l'indice d'acidité	22
III.3.5 L'indice de saponification	23
III.3.5.1 Définition	23
III.3.5.2 Détermination de l'indice de saponification.....	23
III.3.6 L'indice de réfraction	24
III.3.6.1. Définition	24

III.3.6.2 Détermination de l'indice de réfraction	24
III.3.7. Indice de cétane.....	25
III.3.8. Point d'éclaire	25
III.3.9 Point d'inflammation.....	25
III.4.2 Calculs de la quantité de réactifs	27
III.4.3 protocole de synthèse	28
III.4.4. Rendement de réaction de transestérification	31
III.5. Caractéristiques de biodiesel	32
III.5.1 Caractéristiques par IR	32
III.5.2 Variation de densité.....	33
III.5.3 Variation Viscosité.....	34
III.5.4 Vérification de qualité de biodiesels	36
Conclusion générale.....	38
Références.....	40
Annexe.....	41

Liste des figures

Figure I.1 : Structure générale d'une huile végétale.	04
Figure II-1 : Equation de la transestérification.	10
Figure II-2 : Réactions successives de la transestérification.	11
Figure II-3 : Schéma de principe d'un procédé continu de production d'esters méthylique par catalyse homogène.	13
Figure II-4 : Synthèse de principe d'un procédé continu de production d'esters méthyliques par catalyse hétérogène.	14
Figure III.1 : composition des acides gras des huiles. (a) : huile de soja, (b) : huile de tournesol.	17
Figure III.2 : Densimètre de type DAM 35N	18
Figure III.3 : Variation de la densité d'huile friture et huile d'ELIO en fonction de température	19
Figure III.4 : photo(a) et dispositif (b) de viscosimètre utilisé	20
Figure III.5 : Variation de la viscosité d'HE et HF en fonction de température.	21
Figure III.6 : Photo de titrage.	24
Figure III.7 : Photo : (a) montage de la réaction saponification et (b) de titrage	24
Figure III.8 : Appareil de mesure point d'éclair	25
Figure III.9 : Réaction de transestérification de triglycéride	27
Figure III.10 : Photo de réaction de transestérification	28
Figure III.11 : Photo de séparation des phases	29
Figure III.12 : Photo de lavage du biodiesel	30
Figure III.13 : Montage de distillation	30
Figure III.14 : Rendement de biodiesel d'huile ELIO neuve et biodiesel d'huile usagée avec les deux rapports (1/8 et 1/10)	31
Figure III.15 : Spectre IR biodiesel d'huile friture usagé	32

Figure III.16 : Spectre IR d'huile neuve ELIO	33
Figure III.17: Variation de densité du BE et BF en fonction de température	34
Figure III.18: Variation de la viscosité de BE et BF en fonction de température	35

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Acides gras continue dans les dérivés huiles comestibles.	5
Tableau III.1 : Produits et matériels utilisés	16
Tableau III.2: Acides gras continues dans les diverses huiles comestibles	18
Tableau III.3: Variation de densité d'HE en fonction la température	18
Tableau III.4 : Variation de viscosité d'HF et HE en fonction de température	20
Tableau III.5 : Propriétés physico-chimique et caractéristiques des huiles	26
Tableau III.6 : Quantités des réactifs utilisé	28
Tableau III.7 : Différents rapports utilise et le rendement de biodiesel	31
Tableaux III.8 : Groupements fonctionnels de spectre IR de biodiesel	33
Tableaux III.9 : Variation de densité de BF et HE en fonction de température	34
Tableaux III.10 : Variation de Viscosité de BF et HE en fonction de température	35
Tableaux III.11 : Caractéristiques de biodiesels	35
Tableau III.12. : Vérification de qualité des biodiesels	36

Introduction générale

Le coût de plus en plus élevé des hydrocarbures d'origine fossile et perspective d'un épuisement programmé de cette source énergétique naturelle non renouvelable, couple au phénomène des changements climatiques imputables aux émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère, ont amené les chercheurs à réfléchir au développement de nouvelles sources d'énergie écologiquement propre et économiquement rentable.

Parmi ces sources d'énergie renouvelables, les bioénergies en général et les biocarburants en particulier. Les biocarburants sont des carburants obtenus à partir de la biomasse (l'ensemble de la matière organique d'origine végétale, animale ainsi que leurs produits de transformation) .

L'idée de produire des carburants à partir de matières premières renouvelables n'est pas nouvelle. Avant l'ère du pétrole, les carburants des débuts de l'automobile étaient d'origine végétale. En effet, le moteur à explosion était conçu par N. Otto pour utiliser de l'éthanol ; tandis que Rudolf Diesel faisait tourner son moteur à l'huile d'arachide en 1900. Des bus (avant 1914), des voitures (par exemple la Ford T, 1903 - 1926) fonctionnaient à l'alcool

Lors des deux crises pétrolières (1973 et 1979), les agriculteurs utilisèrent l'huile de colza pour remplacer le pétrole dans leurs tracteurs, ce qui amena l'Institut Français du Pétrole (IFP) à effectuer des recherches sur l'utilisation des huiles végétales comme carburant.

L'utilisation d'huiles végétales dans les tracteurs n'était optimale que lorsque le moteur était chaud. Ceci est dû à un indice de cétane plus bas que celui du gazole et à une viscosité plus importante. Des recherches ont montré qu'une estérification de ces huiles végétales, permet d'augmenter l'indice de cétane et de le rapprocher de celui du gazole. Le carburant produit est alors plus fluide que l'huile végétale (viscosité diminuée). Cette réaction s'appelle la transestérification.

Notre démarche s'inscrit dans ce cadre général, nos efforts s'étant plus particulièrement concentrés sur les biodiesels; Cependant, le but ultime de cette étude est de synthétiser le biodiesel à partir d'huiles végétales.

Le travail consiste alors, à partir des huiles végétales, à synthétiser le biodiesel par tranestérification.

Dans le cadre de ce travail, nous commençons le présent manuscrit, par décrire brièvement la méthodologie du plan de ce mémoire. Ce dernier est constitué de trois chapitres, le premier est une synthèse bibliographique nous présentons des généralités qui concernent les huiles végétales et les biodiesels. Tandis que le second est consacré à la méthodologie suivie dans cette étude, nous faisons état, brièvement, à la tranestérification. Le dernier chapitre regroupe les calculs, les résultats obtenus et les discussions.

Chapitre I :
Synthèse bibliographique

I.1 Introduction

Les huiles végétales, leur caractéristique, et les biocarburants spécialement les biodiesel font l'objet de ce premier chapitre, afin de donner un aperçu assez général sur l'élément clé de notre travail qui est le biodiesel fabriqué à partir des huiles végétales neuve (un mélange d'huile de soya et d'huile de tournesol), ou usagée (de friture).

I.2 Généralités sur les huiles végétales

I.2.1 Définition

Les huiles végétales sont extraites des graines, des amandes et des fruits. Les oléagineux sont ceux qui servent à produire industriellement de l'huile et qui sont cultivés dans ce but. Parmi les plantes cultivées pour leur huile, on cite : l'arachide, l'olivier, le colza, le ricin, le soja et le tournesol. En général toutes les graines contiennent de l'huile [3].

Les huiles végétales sont des substances insolubles dans les solvants minéraux constituées en majeure partie d'esters de glycérol d'acides gras appelés triglycérides [4].

Du point de vue structural, un triglycéride est une molécule de glycérol est constituée de trois molécules d'acides monocarboxylique, à longue chaîne hydrocarbonée appelés acides gras dont la structure chimique suivante (Figure I.1) [4]:

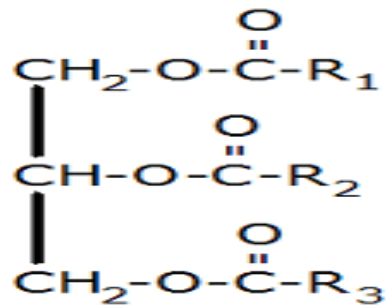


Figure I.1 : Structure générale d'une huile végétale. R₁, R₂, R₃ désignent des chaînes d'acides gras et différent en longueur et nombre de double liaison

I.2.2 Composition et caractéristiques chimiques des huiles

L'intérêt de connaître la composition d'une huile est évident, puisque celle-ci va avoir une influence sur les caractéristiques physiques essentielles pour évaluer la qualité du biodiesel qui en résulte comme la viscosité, le point de fusion et la stabilité thermique. De

point de vue chimique, la composition des huiles est fonction des variations de conditions de culture (sol, amendement, climat, hygrométrie...). Les huiles végétales sont constituées essentiellement de triglycérides, d'acide gras libres et de produits secondaires [5].

La teneur maximale de ces derniers est de l'ordre de 1 à 5 %, dans une huile brute normale, tel que : les huiles type palmitique ; les huiles ou beurre de type stéarique ; les huiles de oléiques ; les huiles de type linoléique et les huiles tri-insaturées.

Le tableau I.1 regroupe les structures des acides gras les plus fréquents dans les huiles végétales.

Tableau I.1 : Acides gras continue dans les dérivés huiles comestibles [4]

Désignation d'acide Gras	Nombre d'atomes de carbone	Formule	Class
Palmitique	C ₁₆	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	Sature
Stéarique	C ₁₈	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	saturé
Oléique	C _{18 :1}	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Insaturé
Linoléique	C _{18 :2}	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Polyinsaturé
Linoléique	C _{18 :3}	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₄ COOH	Polyinsaturé

Les principales caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales sont la masse volumique (ou densité spécifique), le pouvoir calorifique inférieur (PCI), la viscosité cinématique (généralement déterminée à 40°C), l'indice de cétane (IC), l'indice d'iode (ID), le point d'éclair (PE), l'indice d'octane (IO), l'indice d'acidité (IA), l'indice de saponification (IS) [3].

Les huiles végétales peuvent être utilisées directement comme carburants car leur pouvoir calorifique est important (environ 80 % de celui du petrodiesel). Mais elles ont des viscosités cinématiques importantes, au moins 10 fois supérieures à celles du diesel à 40°C, ce qui occasionne une mauvaise atomisation dans la chambre de combustion du moteur [3].

D'autre part, leurs combustions y provoquent la formation d'importants dépôts. Pour les raisons citées ci-dessus, l'utilisation directe des huiles dans les moteurs est à éviter en général. Les huiles végétales sont transformées par transestérification en biodiesel dont les propriétés sont voisines de celles du pétrodiesel [3].

I.2.3 Différentes huiles utilisées

Les huiles végétales alimentaires (un mélange d'huile de soya et d'huile de tournesol), produite par le secteur agroalimentaire quand elle est destinée à la commercialisation, elles ne contiennent pas d'eau.

Les huiles usagée (pour la friture) sont les huiles qui ont été utilisée comme matière première dans les processus de cuisson des restaurants, cantines friteries, industries alimentaires.

Ces huiles sont recyclées à partir d'un système de collecte sélective et un traitement spécifique, ces huiles recyclées réduit le coût des matières premières. Mais augmente le coût du traitement.

Les biocarburants sont « des carburants produits à partir de matériaux organiques renouvelables et non-fossiles [2]. On distingue généralement trois générations de biocarburants, qui se différencient par la nature de la biomasse mobilisée pour leur production :

- **La première génération de biocarburants** : est produite à partir des organes de réserve de plantes vivrières tels que les grains de maïs, de blé ou de colza, les racines de betterave.
- **La seconde génération** : mobilise tout type de dechet matière végétale (biomasse ligno-cellulosique): les plantes entières, ligneuses ou herbacées, les résidus agricoles ou sylvicoles, les déchets verts.
- **La troisième génération** : de biocarburants, encore appelés algocarburants, mobilise des lipides synthétisés par des micro-algues pour produire du biodiesel [1].

Aujourd'hui, seule la première génération a atteint le stade industriel [10].

I.3.1 Définition biodiesel

Le biodiesel est un mélange constitué d'esters éthyliques ou méthyliques d'huile végétale (EEHV ou EMHV) ou de gras animal. Contrairement au pétrodiesel, qui est formé de plusieurs hydrocarbures composés uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène, le biodiesel contient de l'oxygène. Le biodiesel est par ailleurs biodégradable, ce qui n'est pas le cas du pétrodiesel [6]. En France, il est connu sous le nom 'Diester' .

Le biodiesel est élaboré à partir de substrats riches en matières grasses tels que les huiles végétales, les huiles de cuisson usées et le gras animal [7].

I.3.2 Méthode 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 [5]:

- Microémulsion
- Pyrolyse
- Dilution
- Transestérification

La transestérification est la méthode préférable ; une leurs avantages. Elle consiste à mélanger l'huile et l'alcool en présence d'un catalyseur, cette réaction est généralement effectuée à une température modérée entre 20 à 80 °C sous une pression atmosphérique [11].

Après la réaction en passe a les étapes suivantes :

A / La séparation

La réaction génère deux nouveaux produits, le glycérol et le biodiesel (ester) auxquels demeure mélangé l'alcool en excès utilisé lors de la réaction. Le glycérol étant plus dense que le biodiesel, les deux phases peuvent être séparées de façon gravitaire en soutirant le glycérol par le bas du réservoir de décantation. Un décanteur centrifuge peut aussi être utilisé pour accélérer cette séparation.

B / La récupération de l'alcool

Après séparation du glycérol et du biodiesel, l'excès d'alcool dans chacune des phases est enlevé par évaporation ou par distillation. L'alcool ainsi recueilli est par la suite réutilisé dans le procédé.

C / La neutralisation du glycérol

Le catalyseur est neutralisé à l'aide d'un acide, ce qui produit du glycérol brut dont la pureté varie entre 80 et 88 %. Le glycérol à cette étape peut contenir de l'eau, des savons, de l'alcool et des traces de catalyseur non utilisé. Pour des besoins particuliers (marchés pharmaceutiques et cosmétiques), le glycérol est distillé afin d'obtenir un degré de pureté supérieur à 99 %.

D / Le lavage du biodiesel (ester)

. Selon le procédé et l'utilisation finale du biodiesel, il peut être purifié par lavage à l'eau afin d'éliminer les résidus de catalyseur et les autres impuretés. Le biodiesel ainsi produit est un liquide ambre-jaune d'une viscosité similaire au pétrodiesel.

I.4 Critères de choix de l'huile

La source de biodiesel doit répondre le plus possible à deux critères très importants:

- Bas prix de production
- Une large échelle de production

Le prix des huiles comestibles, comme l'huile de soja par exemple, est plus élevé que le diesel. C'est pourquoi les déchets d'huiles végétales et les huiles végétales non comestibles sont préférés comme source de corps gras pour la production du biodiesel. On peut même utiliser les huiles de friture, d'équarrissage, des huiles animales variées, comme les huiles de poisson, et même des graisses, car pour les esters formés avec ces huiles là, on peut gagner plus de 10°C en point d'écoulement.

D'autre part, pour choisir la source de biodiesel, il est important de prendre en considération le pourcentage d'huile dans la plante et le rendement d'huile par hectare [5].

I.5 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 (selon le pays) de biodiesel dans le mélange [6].

La France a instauré un taux maximum de 7% de biodiesel à la pompe et jusqu'à 30% pour les collectivités comme les transports en commun ou l'armée [13]. 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 [6].

En Allemagne, exceptionnellement, il est utilisé pur, dans des moteurs diesel adaptés.

Chapitre II : Méthodologie
La transestérification

II.1 Introduction

La transestérification ou alcoololyse est la réaction chimique dans notre travail qui permet d'obtenir le biodiesel.

Le passage d'état d'huile végétale à celui d'ester alkylique d'huile végétale (EAHV) permet d'améliorer différentes propriétés des huiles végétales (HV) pour des applications comme carburant : réduction de la masse moléculaire au tiers de celle de l'huile, réduction de la viscosité d'un facteur de huit, réduction de la densité et augmentation de la volatilité.

II.2 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 [5].

Cette réaction fait l'objet de recherches intensives grâce aux utilisations diverses de ces produits comprenant la synthèse des polyesters 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 [5].

II.3 Définition

La transestérification est une réaction catalytique homogène ou hétérogène des triglycérides et d'alcool. Le catalyseur est un acide ou une base au sens de Bronsted et/ou de Lewis. Si l'alcool est le méthanol on a une méthanolyse, si l'alcool est l'éthanol on a une éthanolyse [3].

Les huiles végétales sont essentiellement des triglycérides qui sont constituées de trois acides gras associés au du glycérol sous forme d'un triester. Leur réaction avec l'alcool conduit à des esters alkylique d'huiles végétales et au glycérol [9].

L'équation de la réaction s'écrit (figure II.1) :

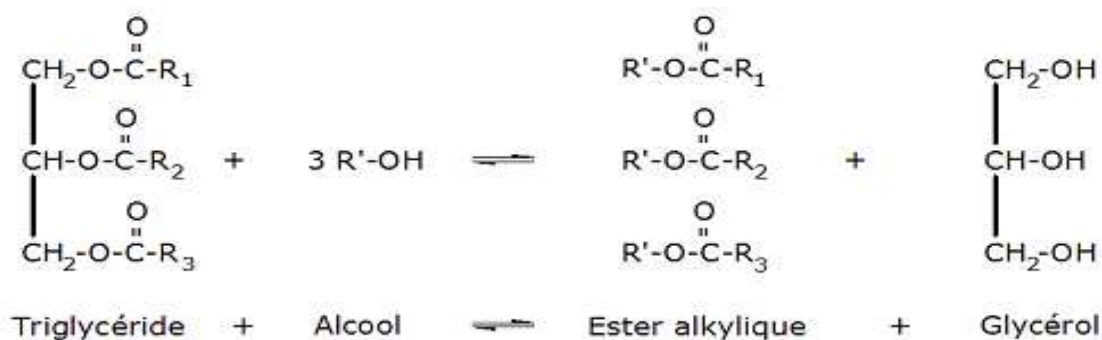


Figure II. 1 : Equation de la transestérification

II.4 Mécanisme de la réaction

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, On peut illustrer ce mécanisme par le schéma sur la Figure II.2. :

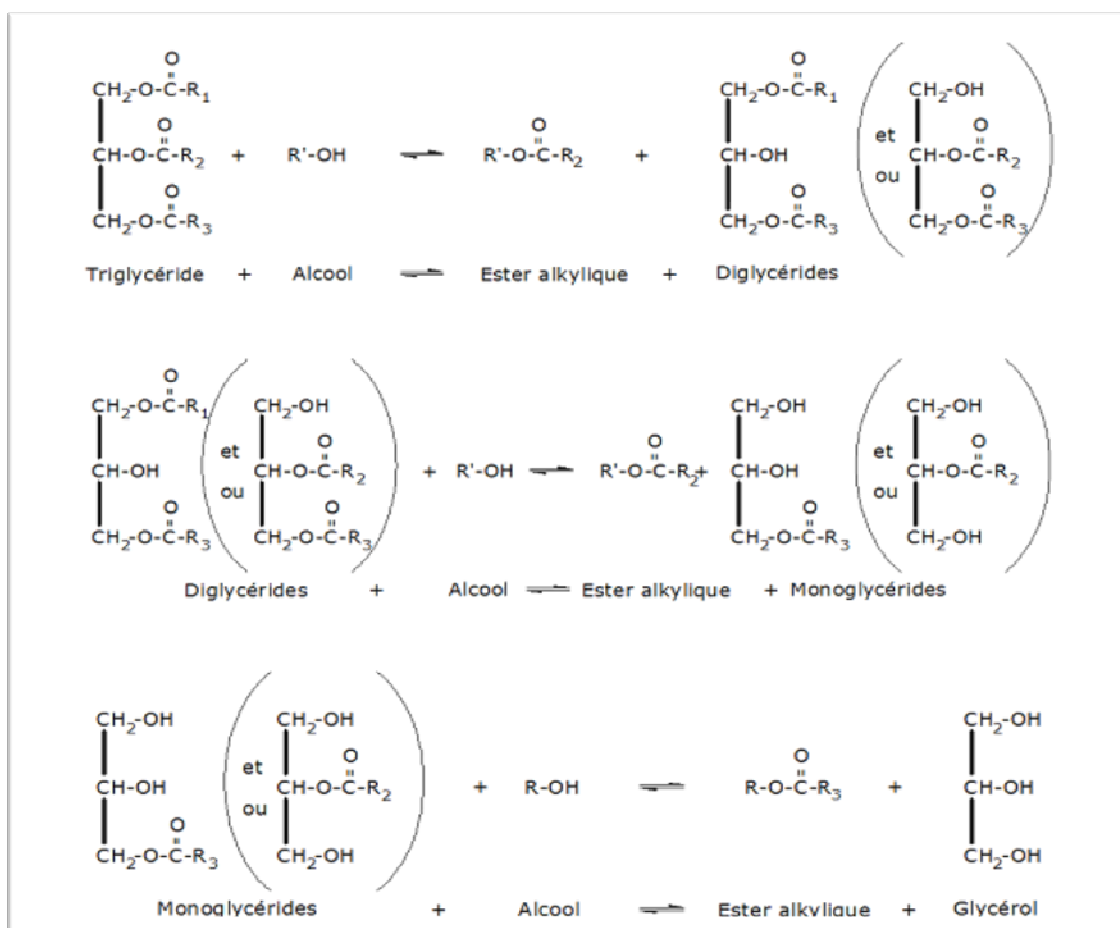


Figure II-2 : Réactions successives de la transestérification

La cinétique de la réaction est très rapide mais la réaction compétitive de saponification réduit l'efficacité de production de biodiesel. Pour empêcher la perte de rendement de biodiesel due à la réaction de saponification, l'alcool doit être sec et l'huile devrait avoir une quantité minimum d'acides gras libres [8].

II.5 Paramètres importants de la réaction de transestérification des huiles

Certains facteurs peuvent jouer sur la vitesse de la réaction et la composition du mélange à l'équilibre. Il s'agit entre autre de la catalyse, de la température, de la composition initiale du milieu, de la nature des réactifs [9].

- **Catalyse :** Dans le cas de la réaction de transestérification, la catalyse basique est beaucoup plus rapide que la catalyse acide. Ainsi, les temps de réaction varient de 3 à 48 heures avec un catalyseur acide. Les Catalyseurs basique les plus utilisés : NaOH, KOH et NaOMe, Les catalyseurs acides les plus utilisés sont les acides minéraux HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ et les acides sulfoniques: l'acide para toluène sulfoniques [5].
- **Le rapport alcool/huile :** La stœchiométrie de la réaction de transestérification montre que le nombre de moles d'alcool soit le triple de celui des triglycérides. Donc au minimum il faut doubler le nombre de moles de l'un des réactifs. Pour différentes raisons l'alcool est pris en excès; le rapport molaire alcool/huile est de 6 au minimum. La littérature montre que ce rapport est très variable selon la nature de l'huile et du catalyseur utilisé [3].
- **La nature des réactifs :** Le méthanol a une meilleure réactivité que l'éthanol mais sa solubilité est moindre d'où une limitation du rendement due au transfert de masse. L'éthanol est plus soluble mais moins réactif que le méthanol ce qui a un impact positif sur le rendement mais négatif sur la vitesse. Cet avantage sur le rendement se trouve par ailleurs affecté par le fait que le mélange obtenu après la réaction faite avec l'éthanol forme une forte émulsion et pose donc des difficultés lors de la séparation. Une technique suggère de mélanger éthanol et méthanol pour profiter des avantages de chacun des deux alcools [9].
- **La température et la pression :** La littérature montre que pratiquement toutes les études de transestérification catalysées des huiles végétales sont réalisées sous pression atmosphérique. Quant à la température elle varie de 40 à 300°C environ; selon la nature de l'huile, du type de catalyse de la réaction et du catalyseur. La limite supérieure de la température utilisée ne dépassant pas la température de dégradation de l'huile [3].
- **L'agitation :** Il est connu dans les réactions chimiques que l'agitation a un effet positif sur la vitesse dans la mesure où elle favorise l'homogénéité du milieu et donc le contact entre les différents réactifs. Ceci est d'autant plus utile pour la

transestérification pour la simple raison que les réactifs ne sont pas totalement miscibles : l'homogénéisation s'avère donc très intéressante pour cette réaction [9].

II.6 Procédés industriels de transestérification

Les procédés en discontinu utilisés surtout pour les petites capacités. On y rencontre des installations avec de petits réacteurs pouvant produire 150 litres de biodiesel par jour (ou moins), des installations de taille moyenne avec des capacités pouvant aller jusqu'à 2500 litres par jour (ou plus). [13]

Les procédés en continu, très souvent choisis dans les productions industrielles actuelles. Les capacités de production des installations industrielles actuelles peuvent dépasser 100.000 tonnes par an. On distingue par ailleurs deux principales techniques de catalyse : homogène et hétérogène. [13]

La catalyse homogène : La transestérification est effectuée suivant le principe général décrit ci-dessus en utilisant un catalyseur basique. Les principaux catalyseurs utilisés dans ce procédé sont la soude, la potasse et le méthylate de sodium. Dans les procédés en continu utilisant la catalyse homogène, la transestérification a généralement lieu dans deux réacteurs en série (figure II.3). On obtient à la sortie du deuxième réacteur l'ester méthylique qui est lavé (pour éliminer les traces de catalyseur, de glycérine et de méthanol) puis séché à 140 °C sous pression réduite. Les rendements en esters de ce procédé sont compris entre 98,5 et 99,4 %. La glycérine (glycérol) issue du procédé est purifiée en neutralisant les sels basiques provenant du catalyseur à l'aide d'un acide minéral. [13]

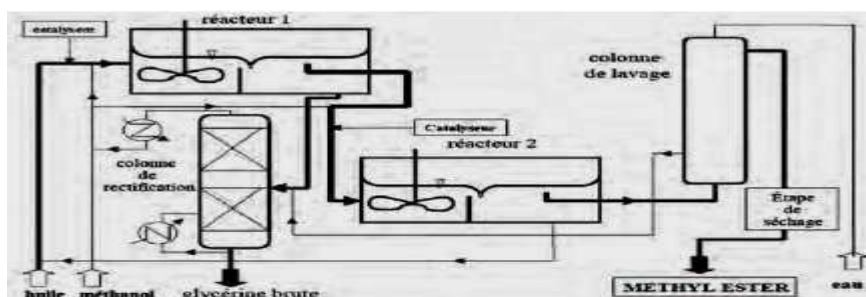


Figure II.3 : Schéma de principe d'un procédé continu de production d'esters méthyliques par catalyse homogène [13]

La catalyse hétérogène : Ce procédé utilise un catalyseur en général solide non miscible aux huiles (utilisé généralement dans les procédés en continu). Il a l'avantage de produire de la glycérine qui ne nécessite pas des traitements coûteux de purification (car ne contient pas les sels basiques comme dans le cas de la catalyse homogène) et de permettre une réutilisation du catalyseur. L'un de ces catalyseurs le plus utilisé est un aluminat de zinc de formule $ZnAl_2O_4$, (aucune perte d'activité n'est observée après 1 an de fonctionnement, et on observe une bonne résistance à l'attrition. Dans le procédé continu par catalyse hétérogène, on utilise comme précédemment, deux réacteurs en série. La teneur en esters avec ce procédé est supérieure à 98 % en poids. La glycérine obtenue présente une pureté supérieure à celle obtenue par les procédés fonctionnant en catalyse homogène (pureté > 98%) (Ballerini, D., 2007). [13]

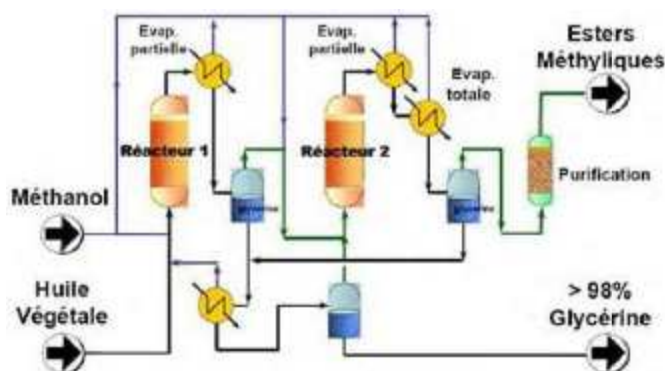


Figure II.4 : Synthèse de principe d'un procédé continu de production d'esters méthyliques par catalyse hétérogène. [13]

II.6 Les coproduits de la réaction de transestérification et leurs applications

La production d'esters alkyliques par transestérification d'huile végétale génère un autre coproduit, le glycérol (propan-1, 2, 3-triol) appelé aussi glycérine [8].

Cette glycérine possède un marché très vaste (plus que 1500 utilisations connues) et est utilisée soit directement comme un additif soit comme une matière première [5].

Les principaux domaines de son utilisation sont:

- ✓ La pharmacie.
- ✓ La cosmétique.
- ✓ L'alimentation: En Europe, il est utilisé comme additif alimentaire sous le numéro E422.

Chapitre III : Partie pratique

III.1 Introduction

La transestérification est la méthode de notre choix pour transformer les huiles dans notre cas, car étant plus adaptée au contexte de carburant de remplacement. Tous les essais ont été réalisés avec un montage de chauffage à reflux.

Le montage réactionnel fut très simple. Il s'agit d'un ballon de 1000 mL équipé d'un réfrigérant, l'agitation est assurée par un agitateur et barreau magnétique. Le ballon est plongé dans un bain d'eau.

En effet, les tests de caractérisation des huiles, ainsi que les matériels utilisés et les méthodes appliquées, dans ce travail sont présentés dans ce chapitre.

III.2 Matériels et produits utilisés

Le tableau III.1 regroupe les produits et le matériel qu'on a utilisés dans notre étude.

Tableau III.1 : Les produits et les matériels utilisés

Produits	matériels
<ul style="list-style-type: none"> - Huile usagée - Huile normale marque (ELIO) - Méthanol 95 % - Ethanol 95% - Hydroxyde de potassium KOH - HCL - Indicateur coloré (phénolphtaléine) 	<ul style="list-style-type: none"> - Ballon de 1000 ml - Ampoule a décanté - Une éprouvette graduée - Réfrigérant à reflux - Une colonne pour la distillation - Une bécher - Une balance - Une burette de 50 ml - 4 un erlenmeyer de 250 ml - Eprouvette 100mL - Entonnoir - Densimètre de type DAM 35_N - Thermomètre - Matériel de protection : blouse, lunettes et gants

III.3 Caractéristiques des huiles utilisées

III.3.1 Calcul la masse molaire des huiles

L'huile qu'on à utilisée est huile marque (ELIO) contient 20% tournesol et 80 %soja [14], ces huiles sont constituées des acides : Acides linoléique, acides oléique, acides palmitique, acide stéarique, acide linoléique. Ci-dessous le pourcentage des acides gras dans l'huile de soja et tournesol est extrait de référence [3], et nous allons présentés ces pourcentage sur la figure(III.1).

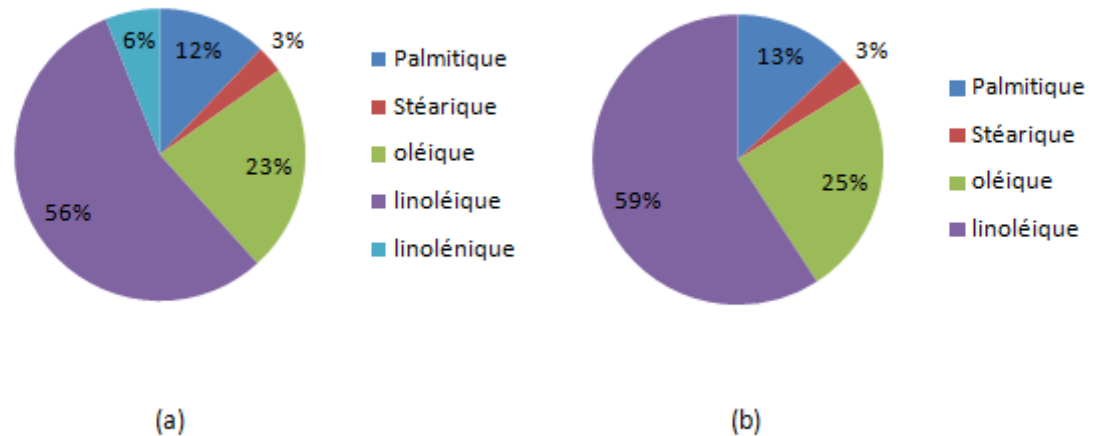


Figure III.1 : composition des acides gras des huiles. (a) : huile de soja, (b) : huile de tournesol

Formule brute du triglycéride correspondant

Huile de tournesol hautement linoléique : $C_{57}H_{98}O_6$ [15]

Huile de soja : $C_{57}H_{106}O_{10}$ [16]

Huile ELIO il y a 20% de tournesol, 80% soja.

- La masse d'huile ELIO : $M=0.8 \times M_{\text{soja}} + 0.2 M_{\text{tournesol}}$

$$M=943.6 \text{ g/mol}$$

III.3.2 Variation de la Densité

La densité est le rapport de la masse volumique d'un liquide à celle de l'eau. Les deux huiles dans notre étude on a utilisé deux types d'huile, le premier est l'huile d'Elio normale, le second est le même type d'huile mais utilisé à raison de trois fois pour la friture.

Cependant, la mesure des densités de ces huiles à été effectué par le moyen d'un densimètre type DMA 35_N (Figure III.2).



Figure III.2: Densimètre de type DAM 35_N

Les résultats des mesures de la densité (g.cm^{-3}) des huiles en fonction de la température sont représentés sur les tableaux (III.2 et III.3), et sont schématisées sur la figure III.3.

Tableau III. 2: Variation de densité d'HE en fonction la température

températures (C°)	20	30	35	40	50	60	73	79
HE	0.918	0.915	0.910	0.907	0.899	0.891	0.884	0.871

Tableau III.3: Variation de densité d'HF en fonction la température

Températures (C°)	20	37	40	45	50	60	65	74	80
HF	0.919	0.909	0.907	0.903	0.900	0.889	0.886	0.882	0.880

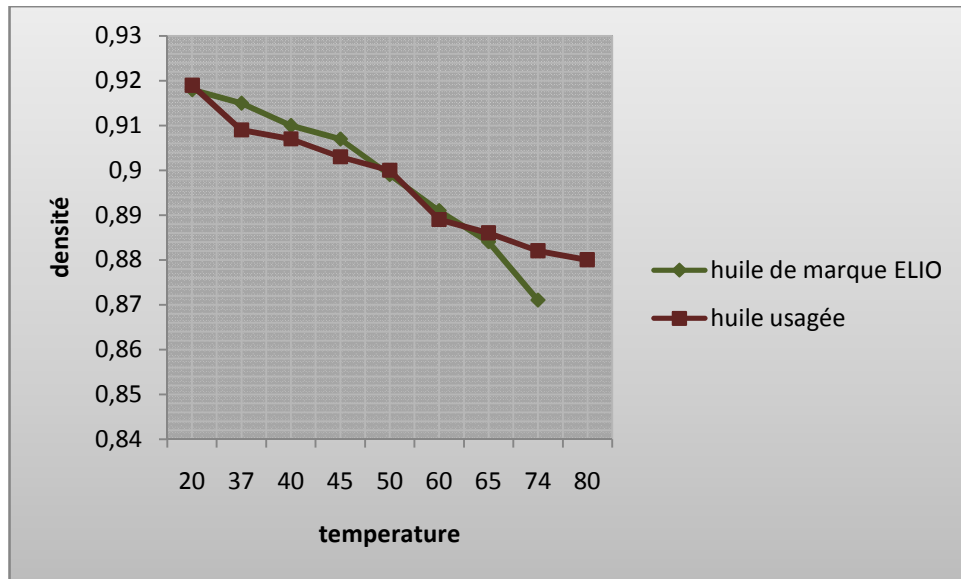


Figure III.3 : Variation de la densité d’huile friture et huile d’ELIO en fonction de température

D’après les valeurs enregistrées dans les tableaux ci-dessus, ainsi que la figure III. 3, il est très remarquable que la densité des deux huiles diminue avec l’augmentation de la température. D’autre part, cette diminution n’est pas similaire pour les deux types d’huiles, elle est normale pour l’huile neuve, alors qu’elle est variables pour celui de friture, ceci est probablement due à l’existence des impuretés dans ce dernier type d’huile.

II.3.3 Variation de la Viscosité

La viscosité est définie comme la résistance à l’écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière [17].

La viscosité de l’huile en fonction de la température (20 à 100°C) a été suivie à l’aide d’un viscosimètre à chute de bille, dont le dispositif est illustré figure (III.4) Une sphère (bille De stainless steel) se déplace sous l’action de la pesanteur dans un tube en verre qui contient le fluide à expérimenter. La bille atteint rapidement une vitesse limite, ce qui permet de calculer la viscosité du liquide.

On mesure le temps nécessaire à la bille pour parcourir la distance entre deux traits gravés sur le tube en verre.

On calcule avec la relation suivant la viscosité dynamique :

$$\mu = K \times (\rho_b - \rho_h) \times t$$

t : le temps par munité

ρ_h : la masse volumique de huile (g/cm^3)

ρ_b : la masse volumique de bille ($8.03 \text{ g}/\text{cm}^3$)

k = constante viscosimètre 3.3 pour size 2

L'unité de viscosité obtenu est centpoise ($1\text{cp} = \text{mPa}/\text{s}$)

On calcule la viscosité cinématique par la relation suivante :

$$v = \mu / \rho_h$$

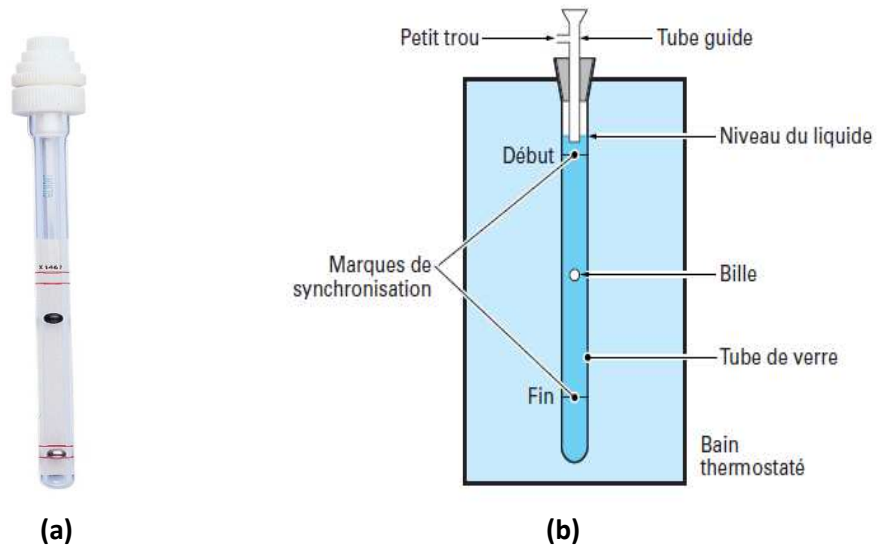


Figure III.4 : Photo(a) et dispositif (b) de viscosimètre utilisé

Les résultats des mesures de la viscosité ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$) des huiles en fonction de la température sont représentés sur le tableau III.4, ainsi sur ils sont représentés sur la figure III.5.

Tableau III.4 : Variation de viscosité d'HF et HE en fonction de température

Température (°C)		20	30	40	50	60	70	80
Viscosité ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)	HE	60.05	50.71	36.85	23.87	22.07	18.72	17.99
	HF	62.12	45.94	39.85	28.82	21.17	18.25	16.17

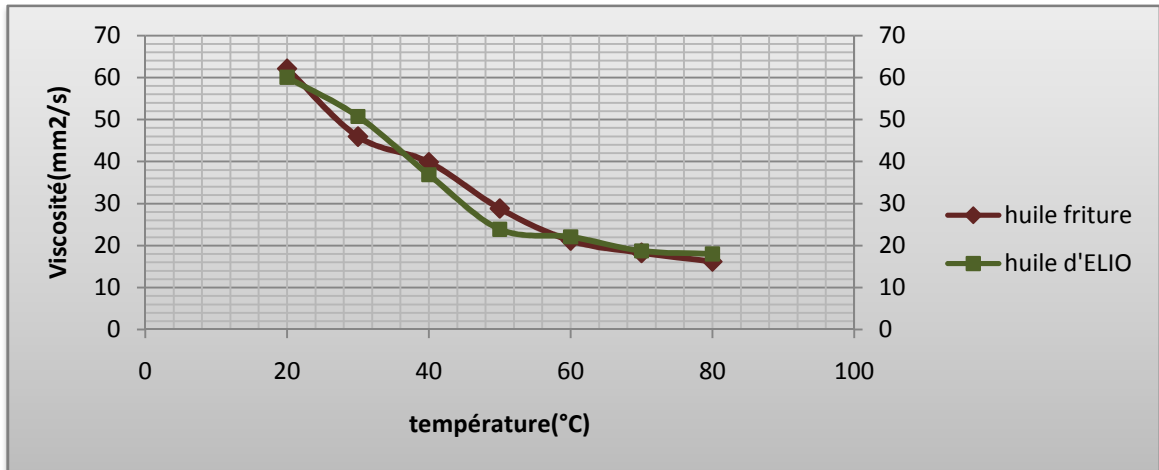


Figure III.5 : Variation de la viscosité d’HE et HF en fonction de température

D’après les courbes on remarque que : la viscosité des huiles diminué lorsque la température augmente, d’autre part, d’après les valeurs des tableaux citer auparavant, on remarque qu’il y une différence plus ou moins signifcatife entre les valeurs des deux types d’huiles. Cependant, la viscosité les deux huiles est très grande, ce qui est un handicap pour les utiliser directement comme biocarburants.

III.3.4 L’indice d’acidité

III.3.4. 1. Définition

Il exprime la masse de potasse (exprimée en mg) nécessaire pour neutraliser les acides gras libres contenus dans 1 g de matière grasse. Cet indice est déterminé à température ambiante.

On distingue deux formes d’acidité :

Acidité totale: c’est la quantité de base, pour neutraliser tous les constituants acides présents dans un gramme de matière grasse.

Acidité forte: c’est la quantité de base, pour neutraliser les constituants à acidité forte présents dans un gramme de matière grasse.

Dans notre travail On considère que les acides libres sont représentés par le seul acide linoléique, L’IA est donnée par la relation :

$$IA = \frac{M_{KOH} \times V_{KOH} \times C_{KOH}}{m_{huile}}$$

M_{KOH} : masse molaire de KOH (56 g.mol⁻¹)

V_{KOH} : volume de la solution titrée de KOH utilisée (mL)

C_{KOH} : concentration exacte de la solution titrée de KOH (mol.L⁻¹)

m_{huile} : masse de la prise d'essai (g).

III.3.4.2 Détermination de l'indice d'acidité

Le protocole suivant, comporte les étapes à suivre en vue la détermination de l'indice d'acidité (Figure III.6.):

- Peser à l'aide d'une balance 1 g des huiles dans un erlenmeyer de 250ml, et noter la masse avec précision.
- Prélever 10 ml de méthanol à l'aide d'une pipette et les ajouter dans l'erlenmeyer et bien mélanger.
- Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine dans la solution comme indicateur coloré.
- Titrer par la solution éthanolique de KOH (0,1M) jusqu'à la coloration rose.
- Noter avec précision le volume de KOH [8].



Figure III. 6 : Photo de titrage

III.3.5 L'indice de saponification

III.3.5.1 Définition

Cet indice détermine la masse de KOH en mg nécessaire pour saponifier les acides gras combinés dans un gramme de corps gras, l'IS est donne une idée de la longueur des chaînes hydrocarbonées des acides gras, L'IS est donnée par la relation :

$$IS = \frac{(v' - v) \times 56.1 \times N}{m}$$

v' : volume en ml de la solution d'acide chlorhydrique (HCL) à 1mol/l pour la titrage du blanc

V : volume en ml de la solution d'acide chlorhydrique (HCL) à 1mol/l pour le titrage d'échantillon.

N : normalité exacte de la solution chlorhydrique

m : la masse d'échantillon.

III.3.5.2 Détermination de l'indice de saponification

La détermination de l'indice de saponification a été réalisée selon le protocole décrit ci-dessous. La figure(III.7) représente le montage de la réaction de saponification.

- Peser à l'aide d'une balance 1,5 g des huiles dans un ballon de 250 ml, et noter la masse pesée avec précision.
- Ajouter dans un ballon 20 ml de la solution éthanolique de KOH (1 M).
- Chauffer le contenu de ballon à reflux au bain marie pendant 30 minutes à partir de l'ébullition.
- Après refroidissement, titré en retour par la solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl 1M) en présence de phénolphtaléine, à l'équivalence, la solution vire au rose.
- Noter avec précision le volume de HCl utilisé lors du titrage.
- Dans les mêmes conditions opératoires on faire le titrage du blanc et doser jusqu'au virage à l'incolore de la phénolphtaléine [18]



Figure III.7 : Photo : (a) montage de la réaction saponification et (b) de titrage

III.3.6 L'indice de réfraction

III.3.6.1. Définition

L'indice de réfraction des huiles varie en fonction de leur instauration, La réfraction mesurée grâce au prisme dépend de la modification de la vitesse de propagation de la lumière. Cette modification sera proportionnelle à la saturation des acides gras et permettra donc d'en avoir une idée plus ou moins précise.

Exemples :

Huiles riches en acide oléique 1,468 à 1,472

Huiles riches en acide linoléique 1,471 à 1,477

Huiles riches en acide linoléique 1,480 à 1,523

Graisses animales (40 °C) 1,470 à 1,480 [19].

III.3.6.2 Détermination de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction est déterminé selon le protocole suivant :

- Mettre en marche le réfractomètre puis régler la distance entre les oculaires pour avoir une vision nette du réticule et de l'échelle de lecture des indices de réfraction.
- Déposer ensuite le liquide en quantité suffisante à l'aide d'une pipette sur la face horizontale du prisme réfractométrique en faisant bien attention de ne pas rayer la face du prisme lors de ce dépôt.

- En tournant ensuite le bouton moleté de gauche, cherché à obtenir un maximum de contraste entre les deux plages et une ligne de séparation aussi nette que possible.
- Une fois ces opérations effectuées, il suffit de regarder dans l'oculaire d'échelle et de lire la valeur de l'indice de réfraction sur l'échelle supérieure.

Les résultats de calculs sont regroupés dans le tableau III. 5.

III.3.7. Indice de cétane

Caractérise l'aptitude à l'auto-inflammation des carburants diesel Cette caractéristique est très importante car elle influence directement le bon fonctionnement de la combustion et le délai d'inflammation (évalué la capacité d'une carburant à s'enflammer).

III.3.8. Point d'éclair

Une définition beaucoup plus simple serait la température à laquelle il faut porter l'échantillon pour que les vapeurs émises brûlent spontanément en présence d'une flamme. Cette température critique est appelée le point d'éclair. Le point d'éclair constitue un critère de sécurité lors des opérations de stockage, Il existe plusieurs appareils qui ont été mis au point par les industriels du pétrole pour mesurer le point éclair. Dans ce travail l'appareil que nous a utilisé est présenté sur la figure III.8.



Figure III. 8 : Appareil de mesure point d'éclair

La connaissance du point d'éclair renseigne sur la volatilité de l'huile et, éventuellement, sur la présence dans le fluide de matières inflammables [17]

III.3.9 Point d'inflammation

C'est la température à laquelle il faut chauffer un fluide afin que les vapeurs émises s'enflamment au contact d'une flamme et que la combustion amorcée demeure entretenue au moins 5 s.

La détermination expérimentale du point de feu consiste à mesurer, en « coupe ouverte », Les mesures sont réalisées consécutivement, à l'aide d'un même appareil (Figure III.8).

Tableau III.5 : Propriétés physico-chimique et caractéristiques des huiles

Les indices	HE	HF
Indice d'acidité	0.5	1.83
Indice de saponification	74.66	253.86
l'indice de réfraction	1.47565	1.4762
Point d'inflammation (°C)	346	340
Indice de cétane	48	47
Point D'éclair en °C	312	305

D'après le tableau (III. 5) on remarque que les valeurs des indices d'acidité, et de saponification pour HF sont supérieurs à ceux HE. Et qu'il y a un écart important entre les deux types d'huiles, ceci est due d'une part, que les huiles raffinées alimentaire (ELIO) ont été traitées pour diminuer leur acidité et éliminés les constituants indésirables (AGL, Phospholipides,...), ajoutée une matière insaponifiable. Et d'une autre part, que l'HF peut aussi contenir des acides gras libres qui peuvent être formée durant la cuisson ou le stockage, alors une huile de bonne qualité a un faible taux d'acidité. En effet, un indice de saponification faible correspond donc à des acides gras comportant une chaîne de carbone plus longue

En ce qui concerne les autres propriétés citer au tableau, on remarque que globalement les valeurs enregistrés pour les deux types d'huiles sont proches, et que l'écart est faible.

III.4 Synthèse de biodiesel au laboratoire

III. 4. 1. La réaction de la synthèse:

Les ester méthylique sont obtenus par la réaction de transestérification de triglycérides avec méthanol selon figure (III.9).

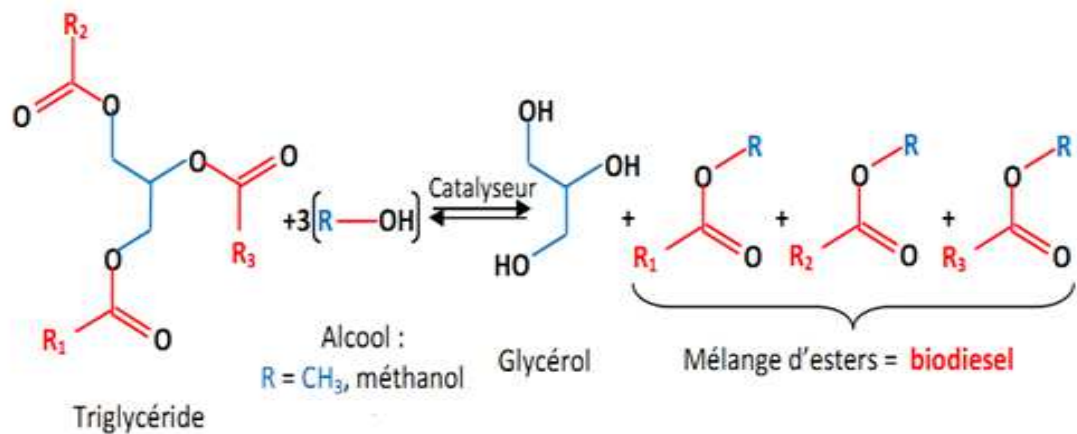


Figure III.9: Réaction de transestérification de triglycéride

III.4.2 Calculs de la quantité de réactifs

Nous avons pris le rapport (1 :10) pour pouvoir observer l'excès de méthanol en fin d'expérience.

La masse molaire de méthanol : $M(\text{méthanol}) = 32,04 \text{ g/mol}$

$n(\text{méthanol}) = \text{rapport} \times n(\text{huile}) = 10 \times n(\text{huile})$

$n(\text{huile}) = \frac{250 \text{ g}}{943 \text{ g/mol}} = 0,265 \text{ mol}$

$n(\text{méthanol}) = 10 \times 0,265 \text{ mol} = 2,65 \text{ mol}$

$m(\text{méthanol}) = M(\text{méthanol}) \times n(\text{méthanol})$

$m(\text{méthanol}) = 32,04 \times 2,65 \text{ mol} = 85 \text{ g}$

Catalyseur (KOH) 1% masse d'huile alors :

$m(\text{catalyseur}) = 2,5 \text{ g}$

Le rapport (1 :8) on obtient :

$m(\text{huile}) = 250 \text{ g}$

$m(\text{methanol}) = 72 \text{ g}$

Toutes les quantités des produits résumées dans le tableau (III.6).

Tableau III.6 : Quantités des réactifs utilisé

Huile	Méthanol	Catalyseur
250g	85 g (rapport 1 :10)	2,5 g (1% de masse d'huile)
250g	72g (rapport 1 :8)	2,5 g (1% de masse d'huile)

III.4.3 protocole de synthèse

La synthèse de biodiesel comporte les étapes suivantes:

A / La réaction

La réalisation pratique de la réaction de transestérification est effectuée suivant le protocole qui suit (Figure III.10).

- Dissoudre le catalyseur dans méthanol ce qui demande d'agiter le mélange et de le chauffer très légèrement.
- Verser la solution obtenue à l'huile et agiter vigoureusement.



Figure III.10 : Photo de réaction de transestérification

- 3-Après 120 mn d'agitation laisser reposer le mélange pour que la séparation s'effectue (la décantation est très longue, il faut attendre au moins une demi-journée).

B/ La séparation des phases

Le succès d'une réaction de transestérification est matérialisé par la présence deux phases. Le glycérol qui a une densité plus grande que l'ester est situé en bas de l'ampoule a décanté après plusieurs heures de décantation. On voit nettement sur la figure III.11 la séparation des deux phases.



Figure III.11 : Photo de séparation des phases

C/ Le lavage :

Le biodiesel obtenu doit être lavé pour éliminer l'excès d'alcool et de catalyseur. Placer le biodiesel dans une ampoule à décanter et verser lentement l'eau pour le rinçage (environ 100ml).

Cette opération est délicate, elle doit être réalisée très doucement avec le moins d'agitation possible car l'agitation provoque la formation d'une émulsion qui diminue le rendement de la synthèse (Figure III.12).



Figure III.12: Photo de lavage du biodiesel

Laisser à nouveau décanter environ 24h puis récupérer le biodiesel

D/ La distillation

Après on faire une distillation pour éliminé l'excès d'eau et méthanol dans le biodiesel (Figure III.13).



Figure III.13: Montage de distillation

III.4.4. Rendement de réaction de transestérification

Calcul de rendement de la réaction

On doit calcul le rendement de biodiesel avec les deux rapports :

$$\eta = \frac{\text{masse expérimentale de biodiesel}}{\text{masse théorique de biodiesel}}$$

Théoriquement 1 kg de huile donne 1 kg de biodiesel par la réaction de transestérification alors la masse théorique de biodiesel est la masse d'huile que nous avons utilisée dans la réaction.

Les résultats résumés dans le tableau(III.7) et la figure(III.14).

Tableau III.7 : Différents rapports utilisés et le rendement de biodiesel

	Rapport (1 :10)	Rapport (1 :8)
Huile neuve	91.04%	93.05%
Huile usagée	70.64%	85.47 %

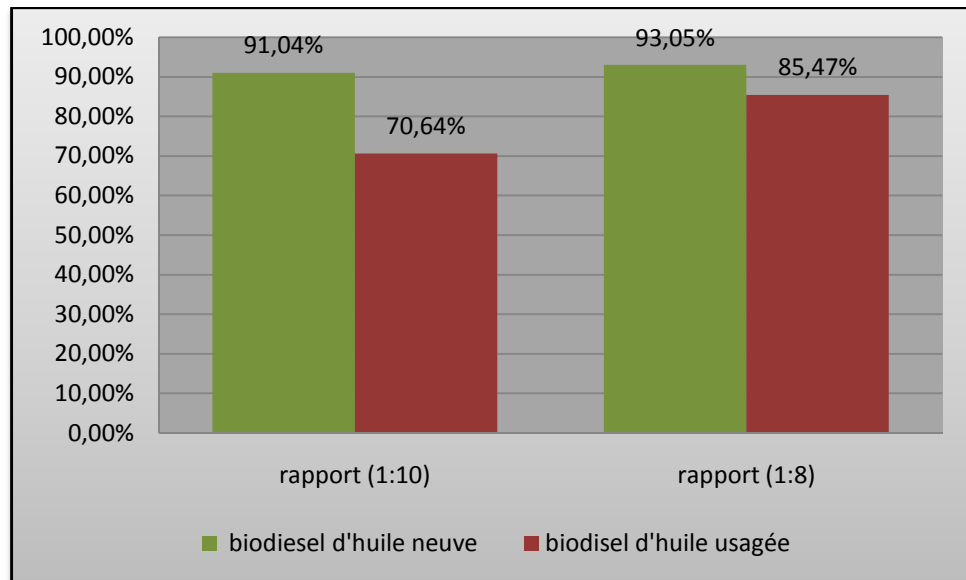


Figure III. 14: le rendement de biodiesel d'huile ELIO neuve et biodiesel d'huile usagée avec les deux rapports (1/8 et 1/10)

D'après la graphique de la figure (III.14) on remarque que le rendement de réaction avec l'huile neuve d'ELIO est supérieur à huile friture usagée et à l'autre coté le rendement du rapport (1/8) est plus grand du le rapport (1/10).

III.5. Caractéristiques de biodiesel

L'ester méthylique d'huile consiste de trois acides gras : Acides linoléique, acides oléique, Acides palmitique et les autres acides sont présents sous forme des traces.

III.5.1 Caractéristiques par IR

nous avons utilisé comme méthode d'analyse, Le rayonnement infrarouge (IR) est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais plus courte que celle des micro-ondes. Le spectre IR (Figures III.15 et III.16) présente les bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels dans le tableau III.8.

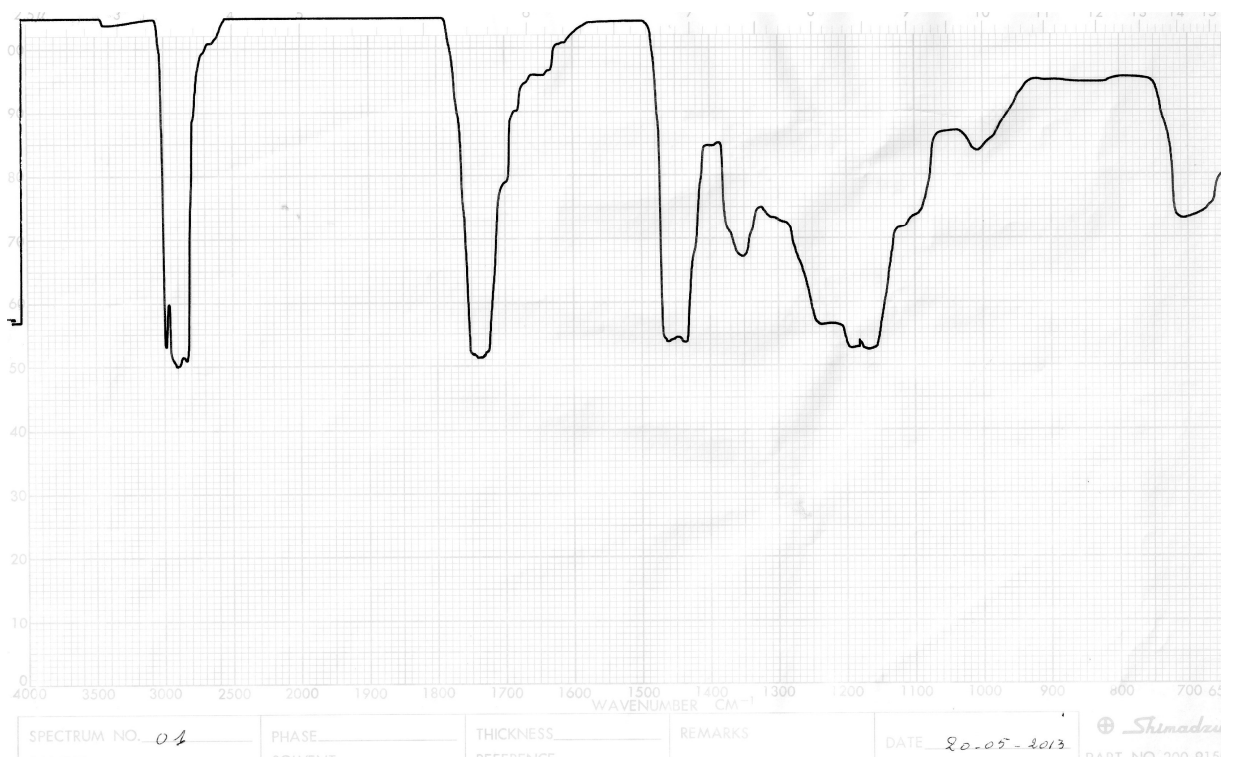


Figure III.15 : Spectre IR de biodiesel d'huile friture usagée



Figure III.16: Spectre IR de biodiesel d’huile neuve ELIO

Tableau III.8 : Groupements fonctionnels de spectre IR de biodiesel

Groupe fonctionnel		C-H Aliphatique	C=O	O-H	C=C	C-O	=C-H vinyle
Cm⁻¹	BE	3000	750	500	1640	1100	700
	BF	3000-2900	740	445	1645	1155	715

III.5.2 Variation de 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

Les résultats des mesures sont représentés sur le tableau III.9 et la figure III.17.

Tableaux III. 9: Variation de densité de BF et BE en fonction de température

Température (°C)		20	30	40	55	60	70	80
densité	BE	0.880	0.872	0.869	0.853	0.851	0.839	0.838
	BF	0.881	0.871	0.867	0.853	0.848	0.838	0.838

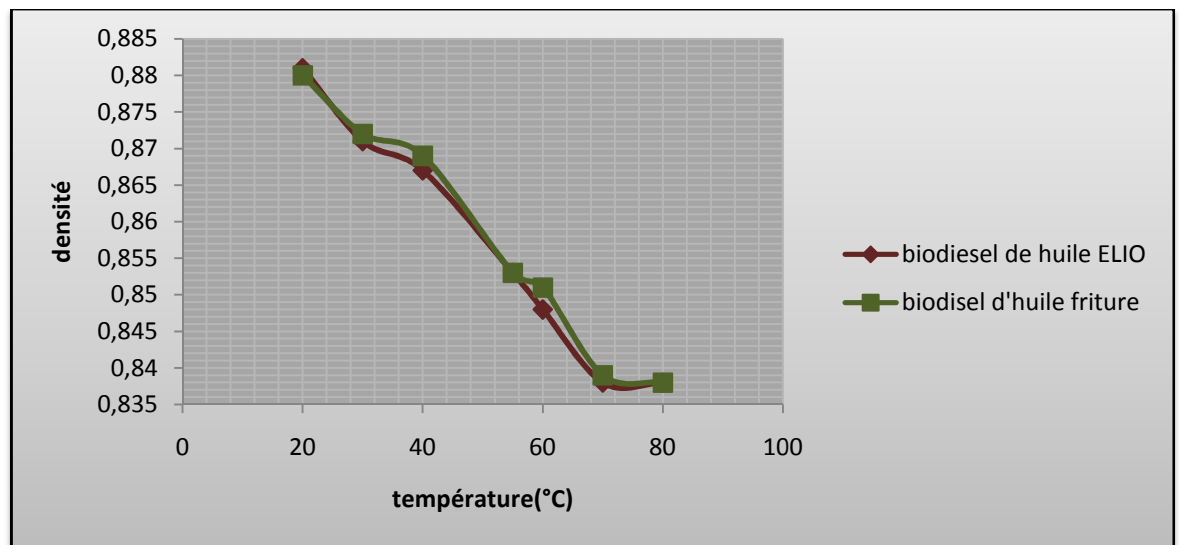


Figure III.17: Variation de densité du BE et BF en fonction de température

D'après les résultats du tableau (III.9) et de la figure (III.17), on remarque que les valeurs des densités des deux biodiesels sont inférieures à ceux des huiles. Ainsi qu'elles sont diminuées avec l'augmentation de la température.

Le système d'injection de carburant fait appel à un dispositif débit métrique, si le biodiesel a une densité plus élevée, il faudra injecter une masse de carburant légèrement plus élevée.

III.5.3 Variation Viscosité

La viscosité est une autre propriété importante du biodiesel puisqu'elle influe sur le fonctionnement du système d'injection.

La variation de viscosité en fonction de température de ces deux biodiesels est résumée dans le tableau (III.10) et la figure (III.18).

Tableaux III.10 : Variation de Viscosité de BF et HE en fonction de température

Température (°C)		20	30	40	50	60	70	80
Viscosité (mm ² .s ⁻¹)	BE	5.81	4.52	4.10	3.22	2.79	2.33	2.33
	BF	6.68	4.95	4.54	3.67	3.24	2.80	2.80

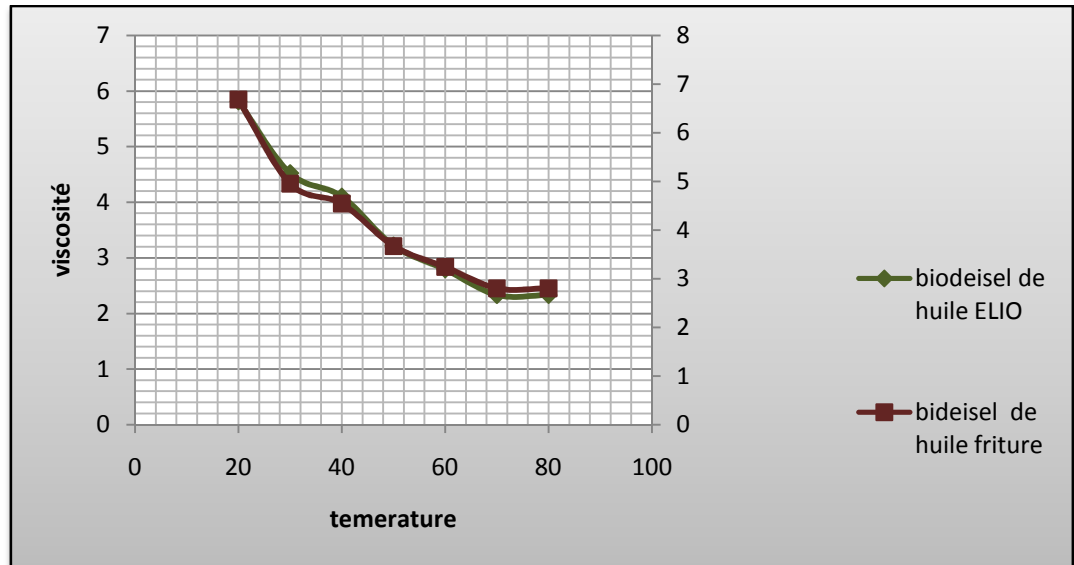


Figure III.18: Variation de la viscosité de BE et BF en fonction de température

Dans le tableau (III.10), et la figure (III.18), on remarque que la viscosité diminue avec l'augmentation de température, et la chose la plus intéressante est que la viscosité des biodiesels synthétisés est inférieure par rapport à ceux des huiles utilisées dans cette étude.

Cependant, les pompes d'injection diesel étant toujours des pompes volumétriques, la densité du carburant influe directement sur la masse injectée.

Les autres caractéristiques de biodiesel obtenu à partir des deux huiles résumées dans le tableau(III.11).

Tableaux III.11 : Caractéristiques de biodiesels

Les Caractéristique	BE	BF
Indice d'acidité	0.56	1.12
Point inflammation (°C)	198	-

Les valeurs mesurées pour l'indice d'acidité et le point d'inflammation, nous montre qu'il y a un écart significatif entre les deux types d'huiles, l'huile de friture à des valeurs supérieurs à ceux d'huile normale.

III.5.4 Vérification de qualité de biodiesels

Afin de voir si nos diesels synthétisés présentes des propriétés conforme avec ceux des normes internationales, une comparaison entre les deux types de biodiesels synthétisés et ceux des normes est indispensable, le tableau III.12 regroupe certains paramètres utilisés pour la comparaison.

Tableau III.12. : Vérification de qualité des biodiesels

Propriétés	biodiesel	Norme Européenne de biodiesel	Gazole
Densité à 15°C	0.884 pour HE 0.883 pour HF	0.86-0.9	0.820-0.850
Viscosité cinématique à 40	4.1 pour HE 4.54 pour HF	3.5-5	2-4.5
Indice d'acidité	0.56 pour HE 1.12 pour HF	0.8 max	-
Point d'éclair	-	101	55Min
Indice de cétane	-	51	49-53
Point inflammation (°C)	198 pour HE	-	-

Vue le manque, de tous les valeurs nécessaires pour la comparaison, on est limité notre comparaison que à certain propriétés, à savoir : la densité, la viscosité et l'indice d'acidité. Cependant, nos biodiesels présentent des densités et des viscosités dans les normes. Par ailleurs, l'huile normale à un indice d'acidité conforme au normes (voir annexe Tableau III.13), par contre l'huile de friture à un indice d'acidité loin au normes.

Conclusion générales

Le biodiesel est l'une des sources d'énergie renouvelable les plus importantes. Il est non-toxique, biodégradable, son pouvoir calorifique est important, sa teneur en soufre est faible et son utilisation réduit l'émission des imbrûlés et des suies. Il peut être aussi utilisé dans les moteurs diesel sans leur faire introduire de modifications. Par contre, il y a des problèmes techniques liés à ses propriétés d'écoulement à basse température, à l'émission des NOx, et à sa stabilité lors du stockage.

Cependant, le biodiesel est synthétisé par transestérification, qui est la technique la plus utilisée pour la synthèse de biodiesel. Elle est une réaction chimique qui consiste à substituer l'alcool d'un ester pour le remplacer par un autre. Ce procédé est largement utilisé pour réduire la viscosité de triglycérides. La transestérification est une réaction réversible, qui consiste à mélanger les réactifs, la présence d'un catalyseur favorise largement cette réaction.

Dans cette étude on a appliqué cette technique, afin de synthétiser des biodiesels à partir des deux types d'huile, le premier est l'huile normale ELIO, le deuxième est le genre d'huile mais utilisés pour la friture. Nous avons aussi utilisés d'alcool à courte chaîne (méthanol), pour la réaction et le KOH comme catalyseur.

Une étude d'optimisation a été également effectuée, dont le but est d'optimiser la quantité d'alcool (rapport molaire huile / alcool) de la réaction pour élaborer le maximum du biodiesel. L'analyse des résultats d'optimisation nous montrent qu'un rapport de 1:8 est très bonne pour notre cas, et elles nous permettent d'obtenir un rendement de l'ordre de 93.05% et 85.07% pour l'huile normale et l'huile de friture respectivement.

La caractérisation de nos biodiesels a été entamée par la suite, On a utilisé la spectroscopie infrarouge pour identifier le biodiesel retenu, chose qui nous confirme que les biodiesels synthétisés sont bien des esters méthyliques des acides gras.

D'autres paramètres sont aussi vérifiés pour les huiles et les biodiesels, à savoir : l'indice d'acidité, l'indice de saponification, l'indice de réfraction, le nombre de cétane (ce dernier paramètre pour l'huile seulement) et aussi la variation de la densité et de la viscosité en fonction de la température. L'analyse de ces paramètres et leurs comparaisons avec les normes nous permet de tirer les conclusions suivantes:

- Les densités des biodiesels est faible par rapport à celles des huiles
- Point d'éclair et l'indice de cétane de biodiesel sont supérieurs à ceux de gazole
- L'acidité relativement élevée de l'huile de friture et aux changements qu'elle a subi à cause des hautes températures et des impuretés dues à leur utilisation.

Enfin et comme recommandation de cet étude on propose d'étudier les paramètres influençant de la réaction de transestérification, et il faut faire des caractérisations complètes sur les biodiesels obtenus.

Références

[01]	
[02]	
[03]	
[03]	
[04]	
[05]	
[06]	
[07]	
[08]	
[09]	
[10]	
[11]	
[12]	
[13]	
[14]	
[15]	
[16]	
[17]	
[18]	
[19]	

Tableau III.13 : Norme Européenne EN 14214 / Biodiesel

Propriétés	Unités	Min.	Max.	Méthodes d'essai
Densité à 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675, EN ISO 12185
Indice de cétane mesuré	-	51,00	-	EN ISO 5165
Viscosité cinématique à 40°C	mm ² /s	3,50	0 5,0	EN ISO 3104
Point d'éclair	°C	101	-	ISO / CD 3679
Résidu de carbone (sur 10% du résidu de distillation)	% m/m	-	0,30	EN ISO 10370
Stabilité à l'oxydation à 110°C	hrs	6	-	pr EN 14112
Corrosion à la lame de cuivre (3h à 50°C)	classification	Classe 1		EN ISO 2160
Esters	% m/m	96,50	-	EN 14103
Eau	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Cendres sulfatées	% m/m	-	0,02	ISO 3987
Soufre	mg/kg	-	10	-
Indice d'acide	mg KOH/g	-	0,50	pr EN 14104
Indice d'iode	-	-	120	pr EN 14111
Linoléate de méthyle	% m/m	-	12,00	pr EN 14103
Esters méthyliques polyinsaturés	% m/m	-	1,00	-
Méthanol	% m/m	-	0,20	pr EN 14110
Glycérides				
Monoglycérides	% m/m	-	0,80	pr EN 14105
Diglycérides	% m/m	-	0,20	
Triglycérides	% m/m	-	0,20	
Glycérol libre	% m/m	-	0,02	
Glycérol total	% m/m	-	0,25	
Métaux alcalins (Na, K)	mg/kg	-	5	pr EN 14108, pr EN 14109
Phosphore	mg/kg	-	10	pr EN 14107
Contamination totale	mg/kg	-	24	EN 12662

Tableaux III.14 : Composition théorique d'une huile de tournesol ; informations sur les triglycérides d'acides gras $\{(R-COO)-CH_2-CH(OOC-R)-CH_2(OOC-R)\}$ et les acides gras (RCOOH) correspondants.

Nom de l'acide / Abréviation dans ce problème	Formule développée de l'acide	Formule brute de l'acide	Masse molaire de l'acide g/mol	Formule brute du triglycéride correspondant	% massique du triglycéride correspondant dans l'huile de tournesol	Masse molaire du triglycéride correspondant g/mol
Acide linoléique/AL	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH-$ $(CH_2)_7-COOH$	$C_{18}H_{32}O_2$	280	$C_{57}H_{98}O_6$	69	878
Acide oléique/AO	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	$C_{18}H_{34}O_2$	282	$C_{57}H_{104}O_6$	20	884
Acide palmitique/AP	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	$C_{16}H_{32}O_2$	256	$C_{51}H_{98}O_6$	6	806
Acide stéarique/AS	$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	$C_{18}H_{36}O_2$	284	$C_{57}H_{110}O_6$	5	890

Tableau III.15 : Teneurs (%) en acides gras de quelques huiles végétales

Huiles→	Colza		Coprah	Ricin	Soja	Tournesol	
	Classique	Erucique				Classique	Oléique
Acides gras↓							
Caprylique	-	-	6 – 10	-	-	-	-
Caprique	-	-	6 – 10	-	-	-	-
Béthénique	0,5	-	-	-	< 0,5	< 1	-
Eicosénoïque	1 – 3	6	-	-	< 0,4	< 0,5	-
Erucique	0 – 5	45 - 50	-	-	-	-	-
Laurique	-	-	39 – 54	-	-	-	-
Linoléique	15 – 30	14	1 – 2	1 – 5	50 – 62	62 – 70	8 – 10
Linoléinique	6 – 13	10	Traces	0,5 – 1	4 – 10	< 0,2	< 1
Myristique	0 – 1	-	15 – 23	-	Traces	-	-
Oléique	50 – 65	16	4 – 11	2 – 6	17 – 26	15 – 25	75 – 80
Palmitique	1 – 5	3	6 – 11	0,5 – 1	8 – 13	5 – 7	4
Stéarique	0,5 – 2	1	1 – 4	0,5 – 1	2 – 5	4 – 6	5

Tableau III.16 : Structures chimiques

Acides		Formules	Notation
Dénominations communes	Désignations chimiques		
Caprylique	Octanoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	C8:0
Caprique	Décanoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	C10:0
Laurique	Dodécanoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	C12:0
Myristique	Tétradécanoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	C14:0
Palmitique	Héxadécanoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	C16:0
Stéarique	Octadécanoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	C18:0
Oléique	9-octadécénoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	C18:1 ω 9
Linoléique	9,12- octadécénoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	C18:2 ω 6
γ -Linoléique	6,9,12- octadécénoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	C18:3 ω 6
α -Linoléique	9,12,15- octadécénoïque	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	C18:3 ω 3
Eicosénoïque	Cis-11-eicosénoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHOHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	C20:1
Béthénique	Docosanoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	C22:0
Erucique	13-docosénoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	C22:1

Résumé :

La synthèse de biodiesel par transestérification des huiles a été réalisée dans cette étude. Cependant deux variétés des huiles sont utilisées pour ce travail, le premier type set l'huile d'ELIO, tandis que le second est la meme type d'huilemais déjà utilisé dans la friture. Les deux types des huiles sont constitués des huiles de tournesol et soya, avec uns pourcentages de 20% et 80% respectivement. L'étude de quelque propriétés physique-chimique des huiles et biodiesel obtenus a été également effectuée, en fin de cette étude une comparaison de nos résultats avec la norme Européen, nous a montré que nos biodiesel ont des propriétés très proches avec ceux cité dans les normes.

Mots clés : transestéification, les huiles de friture, biodiesel

المخلص :

في هذه الدراسة قمنا بتصنيع الوقود الحيوي من خلال استرة الزيوت. استخدمنا لهذه الدراسة نوعين من الزيت من نفس الاول هو إيو و الثاني نفس الزيت لكن أستعمل للقلي . ويتكون كلا الزيتين من زيت عباد الشمس وزيت الصويا ، بنسبة 20% و 80% على التوالي. وقد قمنا في هذه الدراسة بقياس بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للزيت و الوقود المتحصل عليه. في نهاية هذه الدراسة قمنا بمقارنة بين نتائجنا مع المعايير الأوروبية، وقد تبين لدينا أن الوقود الحيوي المتحصل عليه في هذه الدراسة ذو خصائص مشابهة جدا لتلك المعايير المتفق عليها دوليا

كلمات البحث: الأسترة, زيوت القلي, الوقود الحيوي.

Abstract:

The synthesis of biodiesel by transesterification oils was realized in this study. However, two types of oils are used in this work; the first type is the EIIO oil, while the second is the same type of oil but it used in the cooking (waste cooking oil). Both of these oils are composed of sunflower and soybean oil, with the percentages of 20% and 80% respectively. The study of physical and chemical properties of oils and biodiesel obtained was also carried of this study, and we are compared our results with the European standard, we found that the biodiesel obtained have very similar properties with those in the standards.

Keywords: transesterification, cooking oils, biodiesel.