



HAL
open science

Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques des biocarburants de seconde génération et leur influence sur le comportement des moteurs

Karim Khiari

► **To cite this version:**

Karim Khiari. Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques des biocarburants de seconde génération et leur influence sur le comportement des moteurs. Génie des procédés. Ecole des Mines de Nantes, 2016. Français. NNT : 2016EMNA0314 . tel-01493371

HAL Id: tel-01493371

<https://theses.hal.science/tel-01493371>

Submitted on 21 Mar 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat

Karim KHIARI

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Ecole des Mines de Nantes
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

École doctorale : Sciences pour l'Ingénieur-Géosciences-Architecture (SPIGA)

Discipline : Energétique, thermique, combustion

Spécialité : Génie des procédés

Unité de recherche : *Laboratoire : Génie des Procédés-Environnement-Agroalimentaire (GEPEA)*

Soutenue le 13 décembre 2016

Thèse N° : 2016EMNA0314

Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques de biocarburants de deuxième génération et leur influence sur le comportement des moteurs

JURY

Rapporteurs : **Abdelkrim LIAZID**, Professeur, Université de Tlemcen (Algérie)
Jean Felix DURASTANTI, Professeur, Université Paris Est (France)

Examineurs : **Youcef BOUCHEFFA**, Professeur, U.S.T.H.B Bab-El-Zouar (Algérie)

Directeur de Thèse : **Mohand TAZEROUT**, Professeur, E.M.N Nantes (France)
Co-directeur de Thèse : **Rachid MAHMOUD**, Professeur, E.M.P Bordj-El-Bahri (Algérie)

Encadrant : **Khaled LOUBAR**, Maître assistant / E.M.N Nantes (France)

Avant-propos

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre l'Ecole Militaire Polytechnique de Bordj-El-Bahri (EMP) et l'Ecole des Mines de Nantes (EMN) ; il a été entamé en janvier 2013 et effectué conjointement, au Laboratoire de Génie des Procédés de l'EMP et au Département Systèmes Energétiques et Environnement de l'EMN.

Je remercie Dieu le Tout-Puissant pour m'avoir donné santé, énergie et volonté nécessaires pour mener à bien mes études et mes travaux de recherche.

Je vais faillir à la tradition si je n'exprime pas ici ma gratitude envers les responsables de l'EMP et de l'EMN, ainsi que pour ceux de l'Ecole doctorale SPIGA à Nantes, pour m'avoir les uns et les autres encouragé et aidé dans mes recherches.

J'exprime ma profonde reconnaissance à mes directeurs de thèse, M. Mohand TAZEROUT, professeur à l'EMN et responsable de l'équipe Systèmes Energétiques Moteurs et Carburants Alternatifs et M. Rachid MAHMOUD, professeur et ex. chef de l'Unité d'Enseignements et de Recherche en Chimie Appliquée (UERCA/EMP). Je les remercie pour leur rigueur scientifique, leurs critiques constructives, leur confiance et leur aimable soutien. Ils m'ont laissé une liberté dans l'organisation de ce travail, tout en veillant à maintenir le cap et sans qu'ils s'en désintéressent un seul instant. Je ne saurai les remercier assez pour avoir su trouver le temps nécessaire pour compléter ma formation scientifique et pour tout ce qu'ils m'ont permis d'apprendre.

Je remercie tout particulièrement M. Khaled LOUBAR, Maître-assistant à l'EMN ; il m'a fait bénéficier de son expérience et de son aide précieuse et a manifesté un intérêt pour mon travail, qu'il a fait avancer par ses remarques positives. Il en est de même de M. Lyes TARABET, Maître de Conférences A à l'EMP, pour ses conseils précieux, sa disponibilité constante et son aide. Ils se sont investis avec beaucoup de compétence et de générosité. Je remercie également M. Sary AWAD, Maître-assistant à l'EMN, pour les moments passionnants de discussion sur mon travail et son soutien constant.

Ma profonde gratitude va à M. Abdelkrim LIAZID, professeur à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce Jury. Il en est de même pour M. Jean-Félix DURASTANTI, professeur à l'université Paris-Est ; ils ont eu l'amabilité de se déplacer à Alger malgré leurs contraintes professionnelles. Je demeure sensible à la bienveillance de MM. Youcef BOUCHEFFA, professeur à l'université Bab-Ezzouar et Fouad BENALIOUCHE, Maître de Conférences A à l'EMP, pour avoir accepté d'examiner mon travail de thèse. Je les remercie les uns et les autres pour le temps consacré à mon travail, malgré leurs charges.

Mes vifs remerciements s'adressent à M. Zakaria BEKKAR DJELLOUL SAYAH, doctorant à l'EMP pour son aimable soutien. Je remercie en passant, nos anciens élèves en PFE, les ingénieurs : Souleymane RAFAI et Salem BAROUDI.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers le personnel du Service Central des Carburants de Ouargla, pour avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires afin de réaliser une foultitude de caractérisations sur les carburants produits. Que soient également remerciés les techniciens du Département Systèmes Energétiques et Environnement de l'EMN pour la caractérisation du biocarburant produit, la mise au point et les expérimentations sur le banc d'essais moteur.

Enfin, indubitablement, de la reconnaissance pour notre Patrie et tant d'enseignants depuis le commencement. De la reconnaissance également pour mes parents, mon épouse et toute ma famille pour leur patience, leur amour, leurs encouragements et leur soutien moral dans mes choix professionnels et personnels.

Je demeure sensible à la présence, la bonne humeur et la disponibilité de tout un chacun.

Bibliographie de l'auteur

Publications dans des revues à Comité de lecture

- 1- K. KHIARI, S. AWAD, K. LOUBAR, L. TARABET, R. MAHMOUD, M. TAZEROUT,** Combustion characteristics of pistacia lentiscus biodiesel in DI Diesel engine, SAE Technical Paper 2015-24-2481, 2015, doi:10.4271/2015-24-2481.
- 2- K. KHIARI, S. AWAD, K. LOUBAR, L. TARABET, R. MAHMOUD, M. TAZEROUT,** Experimental investigation of pistacia lentiscus biodiesel as a fuel for direct injection Diesel engine, Energy Conversion and Management 108 (2016).
- 3- C. KASSARGY, S. AWAD, K. KAHINE, K. KHIARI, M. TAZEROUT,** Study on the simultaneous lipids transesterification and cellulosic matter liquefaction of oleaginous seeds of pistacia atlantica, Energy Conversion and Management , 124 (2016).
- 4- K. KHIARI, L. TARABET, S. AWAD, K. LOUBAR, R. MAHMOUD, M. TAZEROUT,** Response surface methodology for the optimization of pistacia lentiscus oil transesterification, Fuel, (submitted).

Conférences internationales

- 1- K. KHIARI, L. TARABET, S. AWAD, K. LOUBAR, R. MAHMOUD, M. TAZEROUT,** Determination of kinetic parameters using an isothermal microcalorimeter: study of transesterification of pistacia lentiscus, université de Porto, Portugal, 31 août au 04 septembre 2014 (ECTP – 2014).
- 2- K. KHIARI, L. TARABET, S. AWAD, K. LOUBAR, R. MAHMOUD, M. TAZEROUT,** Production, characterization and engine test of biofuel from non-edible oil, université de Vienne, Autriche, 1-4 juin 2015 (EUBCE – 2015).

Sommaire

Liste des symboles et abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
INTRODUCTION GENERALE	1
1. Contexte et problématique.....	1
2. Choix de la plante végétale	2
3. Voies de conversion envisagées.....	2
4. Plan d'étude	2
I. CHAPITRE I.....	4
I.1. INTRODUCTION	4
I.2. PROBLEMATIQUE	4
I.3. LES BIOCARBURANTS.....	5
I.3.1. Les biogaz	5
I.3.2. Le bioéthanol.....	6
I.3.3. Le biodiesel (biogazol).....	6
I.3.4. La bio-huile (bio-oil).....	6
I.4. CLASSIFICATION DES BIOCARBURANTS	7
I.4.1. Biocarburants de première génération.....	7
I.4.2. Biocarburants de deuxième génération	8
I.4.3. Biocarburants de troisième génération.....	8
I.5. PROCÉDES DE PRODUCTION	9
I.5.1. Voie biochimique	10
I.5.1.1. Méthanisation.....	10
I.5.1.2. Transestérification	10
I.5.1.3. Microémulsion	12
I.5.1.4. Dilution	13
I.5.2. Voies thermochimiques.....	13
I.5.2.1. Gazéification.....	14
I.5.2.2. Pyrolyse ou craquage thermique.....	14
I.5.2.3. Solvolysse (liquéfaction hydrothermale).....	15
I.5.3. Réaction de transestérification	16
I.5.3.1. Etude des paramètres d'asservissement de la réaction de transestérification	16
I.5.3.1.1. Influence du rapport molaire alcool/huile.....	16
I.5.3.1.2. Effet de l'agitation	17
I.5.3.1.3. Influence de la température et du temps de réaction	17
I.5.3.1.4. Effet de la teneur en acides gras libres et en eau	18
I.5.3.1.5. Effet du co-solvant	19

I.5.3.2. Cinétique de la réaction de transestérification	19
I.5.3.3. Thermodynamique de la réaction de transestérification.....	21
I.5.3.4. Catalyse homogène	22
I.5.3.4.1. Catalyse homogène basique.....	22
I.5.3.4.2. Catalyse homogène acide.....	24
I.5.3.4.3. Catalyse homogène acido-basique.....	24
I.5.3.5. Catalyse hétérogène	25
I.5.3.5.1. Catalyse hétérogène acide.....	25
I.5.3.5.2. Catalyse hétérogène basique	26
I.5.3.6. Comparaison entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène	26
I.5.3.7. Catalyse enzymatique ou biocatalyse.....	27
I.5.4. Solvolysé (liquéfaction hydrothermale)	27
I.5.4.1. Mécanisme de décomposition durant la solvolysé	28
I.5.4.2. Effet des paramètres sur la liquéfaction hydrothermale de la biomasse	29
I.5.4.2.1. Effet de la température.....	29
I.5.4.2.2. Effet de la matière première.....	30
I.5.4.2.3. Effet de la pression	31
I.5.4.2.4. Effet du solvant.....	31
I.5.4.2.5. Effet du temps de séjour	32
I.6. LE BIODIESEL DANS LE MONDE	33
I.7. SITUATION DES BIODIESELS EN ALGERIE.....	35
II. CHAPITRE II.....	39
II.1. INTRODUCTION	39
II.2. MATIERES PREMIERES UTILISEES.....	39
II.2.1. Choix de la matière première	39
II.2.2. Description du pistachier lentisque	40
II.3. METHODES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION.....	42
II.3.1. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	42
II.3.2. Microchromatographe en phase gazeuse.....	43
II.3.3. Analyse élémentaire	44
II.3.4. Analyse spectrale par infrarouge à transformée de Fourier	44
II.3.5. Viscosité.....	45
II.3.6. Densité	46
II.3.7. Pouvoir calorifique.....	46
II.3.8. Indice d'acide	47
II.3.9. Indice d'iode.....	47
II.3.10. Indice de saponification	48
II.3.11. Indice de cétane.....	49
II.3.11.1. Utilisation d'une seule température repère	49

II.3.11.2. Utilisation de trois températures repère	49
II.3.12. Point d'éclair	50
II.3.13. Points trouble, de congélation et d'écoulement	50
II.3.14. Teneur en soufre	50
II.3.15. Teneur en eau	51
II.3.16. Analyse thermogravimétrique.....	51
II.3.17. Diffractométrie aux rayons X	51
II.3.18. Mesure de la surface spécifique BET	52
II.3.19. Analyse par microscopie électronique à balayage	52
II.4. STRATEGIE EXPERIMENTALE	52
II.4.1. Préparation des catalyseurs basiques hétérogènes (KF-CaO et KF-MgO)	52
II.4.2. Procédure d'extraction de l'huile de lentisque.....	53
II.4.2.1. Extraction par solvant.....	53
II.4.2.2. Extraction mécanique	54
II.4.3. Transformation de l'huile de lentisque en biodiesel	54
II.4.3.1. Protocole expérimental de la transestérification.....	54
II.4.3.2. Séparation des phases et purification des esters méthyliques.....	55
II.4.3.3. Rendement en esters alkyliques de la transestérification	56
II.4.4. Transformation des graines de lentisque en bio-huile	56
II.4.4.1. Description de l'installation de la solvolysé.....	56
II.4.4.2. Protocole expérimental	57
II.4.5. Banc d'essais moteur Lister-Petter	58
II.4.5.1. Présentation du banc.....	58
II.4.5.2. Système d'acquisition de données	60
III. CHAPITRE III	60
III.1. INTRODUCTION.....	60
III.2. CARACTERISATION DE L'HUILE DE LENTISQUE.....	60
III.2.1. Mesure de la teneur en acides gras	60
III.2.2. Masse molaire.....	62
III.2.3. Analyse élémentaire	62
III.2.4. Analyse spectrale par infrarouge à transformée de Fourier.....	63
III.2.5. Mesure de la viscosité et de la densité.....	64
III.2.6. Pouvoir calorifique	66
III.2.7. Indice d'acide	67
III.2.8. Indice d'iode	67
III.2.9. Indice de saponification.....	68
III.2.10. Indice de cétane	68
III.2.11. Point d'éclair	69

III.3. EFFETS DES DIFFERENTS FACTEURS ETUDIES SUR LE RENDEMENT DE LA TRANSESTERIFICATION.....	69
III.3.1. Effet de la durée de la réaction de transestérification méthanoïque.....	70
III.3.2. Effet de la vitesse d'agitation.....	71
III.3.3. Effet de la température du milieu réactionnel.....	72
III.3.4. Effet de la quantité du catalyseur utilisé.....	73
III.3.5. Effet du ratio molaire huile végétale:alcool.....	75
III.3.6. Effet de la nature de l'alcool.....	76
III.3.7. Effet de la nature du catalyseur.....	77
III.3.7.1. Catalyse homogène basique.....	77
III.3.7.2. Catalyse hétérogène basique.....	78
III.3.7.2.1. Analyse thermogravimétrique.....	78
III.3.7.2.2. Caractérisation structurale par la diffractométrie aux rayons X.....	79
III.3.7.2.3. Mesure de la surface spécifique BET.....	80
III.3.7.2.4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	82
III.4. TRANSFORMATION DE L'HUILE DE LENTISQUE EN ESTERS ETHYLIQUES.....	84
III.4.1. Construction du plan d'expériences : étude des facteurs influençant la réaction de transestérification.....	85
III.4.2. Modélisation mathématique des résultats obtenus.....	86
III.5. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET THERMODYNAMIQUE DES BIODIESELS SYNTHETISES....	91
III.5.1. Analyse spectrale par infrarouge à transformée de Fourier.....	92
III.5.2. Analyse chromatographique.....	93
III.5.3. Analyse élémentaire.....	94
III.5.4. Viscosité et masse volumique.....	94
III.5.5. Pouvoir calorifique.....	97
III.5.6. Point d'éclair.....	97
III.5.7. Indice de cétane.....	97
III.5.8. Indice d'acide.....	98
III.5.9. Points trouble, de congélation et d'écoulement.....	98
III.5.10. Teneur en soufre.....	99
III.5.11. Teneur en eau.....	99
III.6. CONCLUSION.....	100
IV. CHAPITRE IV.....	102
IV.1. INTRODUCTION.....	102
IV.2. CARACTERISATION DES GRAINES DE LENTISQUE.....	102
IV.2.1. Analyse élémentaire.....	102
IV.2.2. Pouvoir calorifique.....	102
IV.2.3. Taux d'humidité.....	103
IV.3. BILAN MASSIQUE.....	103

IV.4. EFFETS DES PARAMETRES REACTIONNELS SUR LE RENDEMENT DE LA SOLVOLYSE.....	104
IV.4.1. Température du milieu réactionnel.....	105
IV.4.2. Nature du solvant utilisé.....	107
IV.4.3. Type de catalyseurs étudiés.....	108
IV.4.4. Ratio biomasse:éthanol.....	110
IV.5. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET THERMODYNAMIQUES DE LA BIO-HUILE SYNTHETISEE	111
IV.5.1. Technique couplée GC-MS-FID	111
IV.5.2. Viscosité et masse volumique	112
IV.5.3. Pouvoir calorifique	113
IV.5.4. Point d'éclair	114
IV.5.5. Indice de cétane.....	114
IV.5.6. Indice d'acide	114
IV.5.7. Température limite de filtrabilité, points de congélation et d'écoulement.....	114
IV.5.8. Teneur en eau	114
IV.6. CARACTERISATION DES PRODUITS SOLIDES ET GAZEUX DE LA SOLVOLYSE	115
IV.7. CONCLUSION.....	116
V. CHAPITRE V	47
V.1. INTRODUCTION.....	117
V.2. CARACTERISATION DES MELANGES	117
V.3. CARACTERISTIQUES DE LA COMBUSTION.....	117
V.3.1. Pression d'injection	118
V.3.2. Pression cylindre.....	119
V.3.3. Délai d'auto-inflammation	121
V.3.4. Taux de dégagement de chaleur	121
V.4. PERFORMANCES DU MOTEUR	123
V.4.1. Consommation spécifique en carburant.....	123
V.4.2. Rendement thermique.....	124
V.5. EMISSIONS POLLUANTES	125
V.5.1. Emissions du monoxyde de carbone.....	125
V.5.2. Hydrocarbures imbrûlés.....	126
V.5.3. Oxydes d'azote.....	127
V.6. PARTICULES SOLIDES	128
V.7. CONCLUSION	129
CONCLUSION GENERALE	131

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**ANNEXES**

Liste des symboles et abréviations

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
ASTM	<i>American Society for Testing and Material</i>
EN	<i>European Norm</i>
ISO	<i>International Standards Organisation</i>
TG	Triglycérides
DG	Diglycérides
MG	Monoglycérides
GL	Glycérol
AGLs	Acides gras libres
TEP	Millions de tonnes équivalent pétrole
HC	Hydrocarbures imbrûlés
NO _x	Oxydes d'azote
HVP	Huile végétale pure
AGLC	Acides gras libres à longue chaîne
CTC	Conversion thermochimique
DRX	Diffractométrie aux rayons X
ICDD	<i>International Center of Diffraction Data</i>
MEB	Microscope électronique à balayage
BET	Brunauer, Emmett et Teller
ATG	Analyse thermogravimétrique
DTG	Thermogravimétrie différentielle
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GC-MS	Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse
DMA	Analyse thermomécanique dynamique
CHNOS	Analyse élémentaire C, H, N, O et S
SC	Somme des carrés
MC	Moyenne des carrés
DDL	Degré de liberté
N	Nombre total d'essais
n	Nombre des moyennes
P	Nombre de coefficients du modèle appliqué
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
CO	Monoxyde de carbone
BTE	Rendement thermique
BSFC	Consommation spécifique en carburant
PL	<i>Pistacia lentisque</i>
GC	Chromatographe en phase gazeuse

FID	Détecteur à ionisation de flammes
TCD	Détecteur catharomètre
PMH	Point mort haut
BD	Biodiesel
BDX	Mélange de Diesel avec X% de biodiesel
BH	Bio-huile
BHX	Mélange de Diesel avec X% de bio-huile
EEHV	Ester Éthylique d'Huiles Végétales
EMHV	Ester Méthylique d'Huiles Végétales

Liste des symboles

Symbole	Unité	Signification
M	[g/mol]	Masse molaire
T	[K]	Température
P_E	[K]	Point d'ébullition
P_F	[K]	Point de fusion
M	[kg]	Masse réellement adsorbée
P	[Pa]	Pression partielle
P_0	[Pa]	Pression saturante
HRR	[J/°V]	Taux de dégagement de chaleur
x_i	-	Fraction de l'acide gras i
M_i	[g/mol]	Masse molaire de l'espèce i
IA	[%]	Indice d'acide
II	-	Indice d'iode
IS	-	Indice de saponification
IP	-	Indice de peroxyde
IC	-	Indice de cétane
PCS	[MJ/kg]	Pouvoir calorifique supérieur
PCI	[MJ/kg]	Pouvoir calorifique inférieur
L_v	[J/kg]	Chaleur latente de vaporisation
X_i	-	$i^{\text{ème}}$ facteur
a_i	-	Effet du facteur X_i
a_{ij}	-	Interactions entre les facteurs X_i et X_j
a_{ijk}	-	Interactions entre les facteurs X_i , X_j et X_k
R	-	Ratio molaire
C	[%]	Concentration en catalyseur

T_{opt}	[K]	Température optimale
R_{opt}	-	Ratio molaire optimal
C_{opt}	[%]	Concentration optimale en catalyseur
Y	[%]	Rendement
X	-	Matrice d'expériences
Y	-	Matrice des réponses
A	-	Matrice des effets des facteurs étudiés

Liste des symboles grecs

Symbole	Unité	Signification
ρ	[kg/m ³] ou [g/cm ³]	Masse volumique
θ	[°]	Angle de diffraction
θ	[°]	Angle vilebrequin
λ	[cm]	Longueur d'onde
ν	[cm ⁻¹]	Nombre d'ondes
ν	[mm ² /s]	Viscosité cinématique

Liste des figures

Figure I.1: Transestérification des triglycérides avec un alcool pour obtenir un biodiesel.....	11
Figure I.2: Etapes de la réaction de transestérification	11
Figure I.3: Réaction de saponification des triglycérides	18
Figure I.4: Progression qualitative des étapes de la réaction de transestérification	21
Figure I.5: Réaction de saponification entre l'acide oléique et l'hydroxyde de potassium.....	23
Figure I.6: Hydrolyse du triglycéride en diglycéride	24
Figure I.7: Mécanisme réactionnel de la liquéfaction de la biomasse entre 300 et 450°C.....	28
Figure I.8: Mécanisme de libération d'hydrogène dans l'alcool supercritique	32
Figure I.9: Évolution de la production du biodiesel en Europe depuis 1992	33
Figure I.10: Evolution de la demande et de l'offre pour le Diesel en Algérie	36
Figure I.11: Production du biodiesel en Algérie à partir de la biomasse <i>Jatropha curcas</i>	38
Figure II.1: Arbuste <i>pistacia lentiscus</i>	40
Figure II.2: Aire de répartition du pistachier lentisque dans le monde	41
Figure II.3: Branche et feuilles du <i>pistacia lentiscus</i>	41
Figure II.4: Photos de fleurs [A], de fruits [B, C] et de mastic [D] du pistachier lentisque.....	42
Figure II.5: Montages d'extraction Soxhlet [A] et de distillation [B].....	54
Figure II.6: Montage expérimental de la réaction de transestérification.....	55
Figure II.7: Formation des deux phases : A (avant lavage : esters alkyliques/glycérine) ; B (après lavage : biodiesel/eau).....	56
Figure II.8: Procédure de séparation des produits de solvolyse	58
Figure III.1: Chromatogramme de l'huile de lentisque	61
Figure III.2: Spectre infrarouge de l'huile de lentisque étudiée.....	64
Figure III.3: Evolution de la viscosité de l'huile de lentisque en fonction de la température	65
Figure III.4: Variation de la masse volumique de l'huile de lentisque vs la température	66
Figure III.5: Effet du temps de la réaction sur le rendement de la transestérification.....	71
Figure III.6: Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement de la transestérification.....	72
Figure III.7: Effet de la température sur le rendement de la réaction de transestérification	73
Figure III.8: Effet de la quantité du catalyseur sur la transestérification	74
Figure III.9: Effet du rapport molaire huile:alcool sur la transestérification	75
Figure III.10: Effet de la nature de l'alcool sur le rendement de la transestérification	76
Figure III.11: Courbes ATG et DTG des catalyseurs : A) KF-MgO, B) KF-CaO.....	78
Figure III.12: Diffractogrammes RX de KF-CaO non calciné et calciné.....	79
Figure III.13: Diffractogrammes RX de KF-MgO non calciné et calciné	80
Figure III.14: Isothermes d'adsorption de KF-MgO : A) non-calciné, B) calciné.....	81
Figure III.15: Isothermes d'adsorption de KF-CaO : A) non-calciné, B) calciné.....	81
Figure III.16: Images MEB de KF-MgO calciné	82
Figure III.17: Images MEB de KF-CaO calciné	82
Figure III.18: Effet de la nature des catalyseurs sur le rendement de la réaction.....	83

Figure III.19: Surface de réponse $y = f(C, R)$ pour $T = 45^{\circ}\text{C}$	89
Figure III.20: Surface de réponse $y = f(T, C)$ pour $R = (1:10,86)$	90
Figure III.21: Surface de réponse $y = f(T, R)$ pour $C = 1,2\%$	91
Figure III.22: Spectre infrarouge du biodiesel issu de l'huile de lentisque avec le méthanol	92
Figure III.23: Spectre infrarouge du biodiesel issu de l'huile de lentisque avec l'éthanol.....	92
Figure III.24: Chromatogrammes GC-MS des biodiesels synthétisés.....	93
Figure III.25: Évolution de la viscosité des esters méthyliques en fonction de la température.....	95
Figure III.26: Évolution de la viscosité des esters éthyliques en fonction de la température.....	95
Figure III.27: Variation de la masse volumique des esters méthyliques en fonction de la température	96
Figure III.28: Variation de la masse volumique des esters éthyliques en fonction de la température...	96
Figure IV.1: (1) phase liquide (2) phase solide	103
Figure IV.2: Rendements en produits de solvolyse : $T = 320^{\circ}\text{C}$, solvant: éthanol.....	104
Figure IV.3: Effet de la température sur le rendement de la bio-huile	106
Figure IV.4: Effet de la température sur la viscosité de la bio-huile	107
Figure IV.5: Effet de la nature du solvant sur le rendement de la bio-huile.....	108
Figure IV.6: Effet de la nature du solvant sur la viscosité de la bio-huile.....	108
Figure IV.7: Effet du catalyseur sur le rendement de la bio-huile.....	109
Figure IV.8: Effet du catalyseur sur la viscosité de la bio-huile	109
Figure IV.9: Effet du ratio biomasse:éthanol sur le rendement en bio-huile.....	110
Figure IV.10: Effet du ratio biomasse:éthanol sur la viscosité de la bio-huile.....	111
Figure IV.11: Chromatogrammes de la bio-huile de lentisque.....	112
Figure IV.12: Variation de la viscosité de la bio-huile en fonction de la température	113
Figure V.1: Variation de la pression d'injection en fonction de l'angle vilebrequin.....	119
Figure V.2: Variation de la pression cylindre en fonction de l'angle vilebrequin	120
Figure V.3: Variation de délai d'auto-inflammation en fonction de la puissance effective.....	121
Figure V.4: Taux de dégagement de chaleur en fonction de l'angle vilebrequin.....	123
Figure V.5: Consommation spécifique du carburant (BSFC) vs la puissance effective.....	124
Figure V.6: Rendement thermique (BTE) du moteur en fonction de la puissance effective.....	125
Figure V.7: Évolution des émissions du monoxyde de carbone vs la puissance du moteur.....	126
Figure V.8: Emissions des hydrocarbures non brûlés en fonction de la puissance du moteur	127
Figure V.9: Évolution des émissions des oxydes d'azote vs niveaux de puissance du moteur.....	128
Figure V.10: Evolution des émissions de particules vs les niveaux de puissance du moteur.....	129

Liste des tableaux

Tableau I.1: Procédés de pyrolyse selon les conditions opératoires	15
Tableau I.2: Chaleur de combustion de mélanges biodiesel/Diesel	15
Tableau I.3: Influence de la nature du catalyseur sur les valeurs des constantes de vitesse	20
Tableau I.4: Quantités d'acides gras libres recommandées - Catalyse homogène basique.....	23
Tableau I.5: Avantages et inconvénients des catalyseurs basiques et acides	25
Tableau I.6: Capacité mondiale de production du biodiesel depuis 2004.....	35
Tableau II.1: Conditions de travail avec la technique GC/MS.....	43
Tableau II.2: Facteurs d'acide et nomenclature numérique correspondante.....	47
Tableau II.3: Détermination de l'indice d'iode pour quelques acides gras usuels	48
Tableau II.4: Réactifs utilisés dans la préparation des catalyseurs utilisés	53
Tableau II.5: Caractéristiques techniques du moteur	59
Tableau II.6: Gamme et précision de l'analyseur des gaz d'échappement et de particules	59
Tableau III.1: Caractéristiques propres aux spectres obtenus par GC-MS	61
Tableau III.2: Teneur en acide gras des huiles usuelles	62
Tableau III.3: Composition élémentaire des sources de production des biodiesels	63
Tableau III.4: Formule chimique de l'huile de lentisque	63
Tableau III.5: Pouvoir calorifique des huiles de lentisque, soja et tournesol.....	66
Tableau III.6: Détermination de l'indice d'acide moyen de l'huile de lentisque	67
Tableau III.7: Détermination de l'indice d'iode pour quelques acides gras usuels.....	67
Tableau III.8: Détermination de l'indice de saponification.....	68
Tableau III.9: Détermination de l'indice de cétane de l'huile de lentisque.....	68
Tableau III.10: Propriétés physico-chimiques de l'huile de lentisque, des huiles végétales et du Diesel conventionnel	69
Tableau III.11: Variation des paramètres à étudier	70
Tableau III.12: Association des facteurs aux variables codées du plan d'expériences.	85
Tableau III.13: Matrice d'expériences des variables indépendantes considérées et valeur du rendement expérimental	86
Tableau III.14: Paramètres de modélisation.....	87
Tableau III.15: Analyse de la variance de réponse	88
Tableau III.16: Propriétés physico-chimiques des biodiesels produits	94
Tableau III.17: Détermination de l'indice de cétane des biodiesels produits.....	97
Tableau III.18: Détermination de l'indice d'acide des biodiesels produits.....	98
Tableau III.19: Propriétés physico-chimiques et thermodynamiques des biodiesels produits.....	100
Tableau IV.1: Composition élémentaire des graines de lentisque	102
Tableau IV.2: Pouvoirs calorifiques (supérieur et inférieur) des graines de lentisque.....	103
Tableau IV.3: Variation des paramètres étudiés dans la réaction de solvolysé.....	105
Tableau IV.4: Résultats issus de la technique GC-MS-FID pour la bio-huile de lentisque	112

Tableau IV.5: Pouvoir calorifique de la bio-huile et du Diesel conventionnel	113
Tableau IV.6: Détermination de l'indice d'acide moyen de la bio-huile de lentisque	114
Tableau IV.7: Propriétés physico-chimiques et thermodynamiques de la bio-huile produite	115
Tableau IV.8: Caractéristiques du résidu solide obtenu	116
Tableau V.1: Point d'éclair et pouvoir calorifique des mélanges biocarburant/Diesel	117

Introduction générale

1. Contexte et problématique

L'industrialisation croissante des sociétés modernes, l'expansion de l'urbanisation ainsi que la progression rapide démographique des populations dans le monde, ont conduit à de très fortes demandes en énergie. Les exigences énergétiques de tel ou tel secteur d'activité sont majoritairement satisfaites par des ressources d'origine pétrochimique [1]. En effet, les carburants d'origine fossile comme le pétrole, couvrent 80% de la consommation d'énergie globale [2] ; ils sont présents dans tous les secteurs en développement et sont à la base de l'évolution, du progrès et de la puissance de tant de nations.

La production et l'usage de ces énergies fossiles favorisent l'émission et l'accumulation des gaz à effet de serre, à l'instar du CO₂, SO₂ et des NO_x, cause principale de la pollution environnementale et des changements climatiques [3].

Les pays à faibles réserves pétrolières essayent d'adopter d'autres formes d'énergies pour satisfaire leurs besoins énergétiques : l'énergie renouvelable et l'énergie nucléaire, indispensables pour faire face aux moments de crises. De même, les graves accidents nucléaires, laissent les spécialistes se poser moult questions sur le contrôle et la gestion de cette énergie, tout en souhaitant l'arrêt de certains centres nucléaires et de baisser la part du nucléaire dans la production de l'électricité [4].

Il est impératif d'orienter la consommation énergétique mondiale vers de nouvelles ressources ; même l'Algérie risque de vivre un pire scénario économique car les spécialistes prédisent la chute des réserves pétrolières vers 2030, d'où la nécessité de se rabattre sur de nouvelles sources énergétiques qui peuvent se substituer au carburant conventionnel.

Les biocarburants issus de la biomasse apparaissent comme une solution des plus intéressantes, afin de s'affranchir les besoins actuels et à court terme, vis-à-vis des ressources énergétiques du moment. La valorisation de la biomasse suscite ces derniers temps un engouement fort remarquable, en particulier pour les matières premières de nature glucidique (céréales, betteraves et cannes à sucre), lignocellulosique (bois, pailles et fourrages) ou bien oléagineuses (huiles végétales).

La production des biocarburants à partir de ces sources alimentaires conduit à une pénurie dans le marché et à une hausse des prix de ces matières premières. Le marché des produits alimentaires a explosé entre 2002 et 2008 et le prix des aliments a augmenté de 130% ; la production des biocarburants est responsable de 75% de cette hausse des prix [5], il faudra donc aller chercher des sources non alimentaires et abondantes, sans toucher à l'équilibre alimentaire de l'humanité. Il conviendra de focaliser les recherches sur la production des biodiesels de deuxième et troisième générations, tout en évitant les biocarburants de la première génération considérés comme source énergétique.

2. Choix de la plante végétale

Le pistachier lentisque est une plante oléagineuse qui pousse à l'état sauvage dans le bassin méditerranéen. Ses arbres s'étendent sur une vaste zone géographique, allant du littoral aux zones arides.

Ce choix a été dicté par des considérations humaines et climatiques car le lentisque est une plante non alimentaire, qui ne peut en aucun cas concurrencer les denrées alimentaires destinées à la consommation humaine, elle est très abondante en Afrique du Nord et ses fruits contiennent une teneur en huile élevée.

3. Voies de conversion envisagées

Plusieurs procédés de conversion ont été développés moyennant des traitements chimiques ou thermiques. La réaction de transestérification catalytique est une technique maîtrisée et largement introduite à l'échelle industrielle. Il s'agit d'une approche efficace dans la production des biodiesels à partir d'huiles végétales. La solvolysse quant à elle, convertit la matière végétale solide en bio-huile liquide dans un réacteur fermé sous l'effet de la température et de la pression, en utilisant un solvant organique. Les gaz et les matières volatiles resteront dans le milieu réactionnel tout au long du processus.

4. Plan d'étude

Le travail expérimental consistera à synthétiser des biocarburants à partir du pistachier lentisque, par deux procédés : l'un est chimique appelé transestérification et l'autre est thermochimique, la solvolysse. La finalité sera dans un premier temps, d'étudier l'influence des paramètres affectant le rendement de la réaction de transestérification et par conséquent, de les optimiser afin d'obtenir un biodiesel de bonne qualité, avec une conversion optimale. La méthodologie du plan d'expériences pour surfaces de réponse permettra une analyse statistique complète des résultats, tout en mettant en évidence les paramètres les plus influents sur le rendement de la transformation de l'huile de lentisque en esters éthyliques. En second lieu, il conviendra d'optimiser expérimentalement le procédé de solvolysse des graines de lentisque, tout en assurant un rendement en bio-huile maximal et une faible viscosité. Les propriétés physico-chimiques des biocarburants produits, selon ces deux méthodes usuelles, seront déterminées et comparées à celles du Diesel conventionnel. Dans la dernière partie de cette étude, un moteur Diesel monocylindre refroidi à l'air, sera utilisé pour évaluer les caractéristiques de combustion des biocarburants seuls et mélangés avec le Diesel, à 1500 tr/min et dans diverses conditions de charge du moteur. Les caractéristiques de combustion

(pression du cylindre, délai d'allumage, taux de dégagement de chaleur et durée de combustion) des carburants seront comparées à celles du Diesel conventionnel.

Le présent manuscrit est ainsi structuré :

Le **premier chapitre** est dédié à une revue bibliographique ; nous nous intéresserons plus particulièrement aux notions sur les biocarburants, les procédés de production, la situation dans le monde et en Algérie. Le **second chapitre** sera consacré essentiellement à la présentation du matériel et des méthodes utilisés dans notre travail, des appareils de caractérisation et d'analyse, du banc d'essais moteur ainsi que de la méthodologie envisagée pour l'extraction de l'huile à partir des graines de lentisque, avant la préparation des catalyseurs hétérogènes.

Le **troisième chapitre** portera sur l'étude catalytique de la réaction de transestérification des huiles végétales. Les principales propriétés physico-chimiques de l'huile de lentisque seront présentées et comparées à celles d'autres huiles usuelles. Cette partie traitera également du choix, de la préparation et des caractérisations (structurale et texturale) des catalyseurs. Un traitement mathématique des données expérimentales nous permettra de lier le rendement de chaque réaction de transestérification aux paramètres les plus influençant, à l'aide d'un modèle préalablement choisi.

La caractérisation normalisée de la bio-huile obtenue par le deuxième procédé étudié, en l'occurrence la solvololyse, l'étude des paramètres ayant un effet sur le rendement de la réaction et enfin, l'étude de la viscosité de la bio-huile obtenue, seront détaillées dans le **quatrième chapitre**.

Nous terminerons par un **cinquième chapitre** pour ainsi terminer la partie expérimentale par des essais moteur des biocarburants produits, seuls et en mélange avec le Diesel, ainsi que par l'étude des caractéristiques de combustion et des émissions polluantes.

Chapitre I

**Etat de l'art :
Revue bibliographique**

I.1. Introduction

Ce chapitre présentera en premier lieu, l'état de l'art sur les biocarburants et l'on y s'attachera à valoriser énergétiquement les biocarburants et à présenter leurs familles et leurs procédés de production.

Le progrès technique a également un impact important sur les coûts de production et de nouvelles techniques de production moins coûteuses pour rendre les biocarburants plus compétitifs, sont développées et les recherches continuent dans ce sens. C'est pourquoi, il est nécessaire de détailler les deux procédés de conversion de la biomasse en carburant, utilisés dans ce travail, à savoir la transestérification et la liquéfaction hydrothermale ou solvolysé, en mettant l'accent sur la situation de cette matière énergétique renouvelable dans le monde en général et en Algérie en particulier.

I.2. Problématique

La production et la consommation des biocarburants a connu une grande expansion ces dix dernières années, face à la poussée démographique et au développement des secteurs des transports et de l'industrie. Les besoins en pétrole dans le monde ne font que croître, surtout pour les pays africains, maillons faibles du système économique et commercial international, et qui dépendent énergétiquement de la production pétrolière. La consommation du pétrole engendre des problèmes environnementaux lourds de conséquences. En effet, les gaz dégagés par la combustion des carburants sont des causes principales de pollution de l'atmosphère et du réchauffement climatique.

Le monde s'intéresse de plus en plus aux biocarburants, en particulier au biodiesel élaboré à partir de sources renouvelables non comestibles, biodiesel dit de deuxième génération et au bioéthanol localement produit (Brésil et U.S.A).

La production des biocarburants à partir de sources alimentaires (biocarburants dits de première génération) a favorisé la hausse des prix des denrées alimentaires ; ce souci et l'intérêt à remplacer les carburants d'origine fossile ont orienté les axes de recherche sur la source première de production de ces biocarburants et sur une biomasse non comestible. D'où l'intérêt de nos travaux dans le choix d'une source largement répandue en Algérie, facile d'accès et contenant une grande quantité d'huile non-comestible, en l'occurrence le lentisque (pistachier *lentiscus*).

Les études actuelles se sont orientées sur l'optimisation des paramètres influençant les procédés de production du biocarburant, afin d'obtenir les meilleures qualités et rendement possibles tout en minimisant le coût de fabrication et le bilan énergétique du procédé utilisé. Il

s'agira d'optimiser les paramètres intervenant dans les réactions de transestérification et de solvolysse (deux voies de production du biocarburant) à partir d'une plante oléagineuse très abondante dans le bassin méditerranéen et ayant un pouvoir énergétique favorable pour la synthèse d'un biocarburant dont les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques sont similaires à celles d'un Diesel conventionnel. Par la suite, il serait intéressant de savoir comment ce biocarburant se comporte, en termes de performances et émissions polluantes, dans un moteur Diesel monocylindre à injection directe, seul et mélangé au Diesel conventionnel.

I.3. Les biocarburants

Les biocarburants sont des fluides produits à partir de matériaux organiques non fossiles et issus de la biomasse ou matière première considérée comme étant la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, de la sylviculture et de leurs industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux [6].

Le terme biocarburant est générique et inclut le bioéthanol, le biodiesel, la bio-huile, le biogaz, les liquides de Fischer-Tropsch et le bio-hydrogène [7]. Le bioéthanol et le biodiesel sont les plus produits et peuvent être synthétisés à partir de la biomasse par l'intermédiaire de la catalyse chimique ou biologique. Les biocarburants représentent une source d'énergie renouvelable, sans grand danger pour l'environnement et constituent ainsi une voie de développement soutenable et durable. En effet, ils contribuent à réduire les émissions de gaz à effet de serre et de ce fait, à améliorer la qualité de l'air [8]. De plus, ils peuvent se substituer aux carburants fossiles [9] et assurer une certaine stabilité économique en réduisant la dépendance énergétique.

I.3.1. Les biogaz

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

Les biogaz peuvent être obtenus soit par méthanisation des déchets organiques [10], soit par gazéification (craquage thermique) du bois [11]. De même, plusieurs processus naturels entraînent la production du biogaz (digestion des ruminants et décomposition naturelle dans les étendues marécageuses). Cependant, les sources générées par l'activité humaine sont également importantes et, plutôt que de représenter des déchets, elles pourraient

être utilisées comme matière première pour produire de l'énergie ; ces sources de biogaz sont les déchets solides des sites d'enfouissement sanitaire ou technique (dépotoirs) ou encore les boues des stations d'épuration.

I.3.2. Le bioéthanol

Le bioéthanol provient de la fermentation alcoolique de sucres simples par des levures ; les sucres simples doivent être obtenus à partir de la biomasse et les sources de la matière première pour la fabrication du bioéthanol sont :

- Les sucres simples ou amidon hydrolysé (dégradé) provenant de plantes consommables (canne à sucre, maïs, etc.) ; ce sont des agro-carburants.
- Les débris végétaux de toute sorte (résidus forestiers, copeaux issus de scieries ou de papeteries, etc.) riches en cellulose (éthanol cellulosique) ; la cellulose peut être hydrolysée en sucre simple fermentable.

L'éthanol produit par cette fermentation est combustible et peut être ajouté aux carburants conventionnels. Les alcools peuvent être utilisés comme additifs pour les carburants et dans d'autres cas, ils sont utilisés comme matière première pour la fabrication d'autres carburants ; dans des moteurs conçus pour cette utilisation. Le taux d'éthanol peut aller jusqu'à 85%, mais un taux plus faible de 5 à 10% est même actuellement ajouté aux carburants des voitures et ce, sans aucune modification nécessaire des moteurs [12].

I.3.3. Le biodiesel (*biogazol*)

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

Les sources de matière première les plus utilisées pour la fabrication du biodiesel sont :

- Les huiles végétales, vierges ou usées ; il s'agit aussi d'un agro-carburant.
- Les huiles extraites d'algues ou de microalgues (algo-carburant).
- Les graisses animales (relativement peu utilisées).

Le biodiesel est très semblable au Diesel conventionnel et peut être utilisé sans modifications majeures des moteurs ; c'est un carburant prometteur qui pollue moins. Actuellement, il est souvent ajouté au Diesel classique dans des pourcentages variables [13].

I.3.4. La bio-huile (*bio-oil*)

Ce sont les produits liquides issus de la solvolyse ou de la pyrolyse de la biomasse (bois, huiles végétales et graisses animales). La bio-huile est un mélange complexe qui

contient une grande variété de composés de différentes classes chimiques, tels les acides carboxyliques, les esters, les alcools, les aldéhydes, les cétones, les phénols, les alcènes et les aromatiques. En outre, les bio-huiles sont faciles à stocker et à transporter et peuvent être utilisées comme un biocarburant ou pour la fabrication de produits chimiques de grande valeur [14, 15].

I.4. Classification des biocarburants

Les biocarburants sont, en général, classés en deux catégories de produits dits primaires et secondaires. Les biocarburants primaires, comme le bois, sont utilisés sous leur forme brute : ils ne subissent aucun traitement et ils sont dédiés principalement à la production de la chaleur (chauffage) ou de l'électricité. Les biocarburants secondaires tels l'éthanol et le biodiesel, sont produits à partir du traitement de la biomasse et ont un large éventail d'applications, à l'instar du transport et des procédés industriels opérant à hautes températures.

I.4.1. Biocarburants de première génération

Un biocarburant de première génération est un agro-carburant produit à partir de cultures destinées traditionnellement à l'alimentation, plus spécifiquement les organes de réserves des plantes oléifères ou encore à sucres.

Ces biocarburants sont caractérisés par une commercialisation à grande échelle et par des technologies assimilées et des procédés de production relativement simples [8, 16].

Le biocarburant de première génération le plus répandu est l'éthanol, dont la production est largement dominée par le Brésil et les Etats-Unis. Il est obtenu par fermentation par des levures de sucres simples issus des plantes (canne à sucre et betterave), ou de l'amidon issu des céréales (maïs et blé). Il peut être mélangé directement à l'essence à des teneurs allant de 5 à 26% ou à des taux encore plus élevés pour les véhicules dits flexibles introduits avec succès au Brésil [17].

Un autre biocarburant de première génération, le plus connu et le plus consommé, est le biodiesel produit à partir de plantes oléagineuses par transestérification ou craquage [18], à l'exemple du biodiesel synthétisé à partir de l'huile de colza en Allemagne et à partir de l'huile de palme en Malaisie [16].

Les biocarburants dits de première génération sont issus de la conversion de cultures alimentaires en sources d'énergie, plutôt qu'en produits alimentaires ; un champ de colza par exemple, peut aussi bien servir à produire de l'huile alimentaire que du biocarburant. Par conséquent, la production de ces biocarburants entre en compétition directe avec la production

alimentaire et donc, avec la disponibilité et le cours des aliments dans le monde. Cette concurrence avec des produits de première nécessité constitue l'une des principales critiques envers les biocarburants de première génération. De plus, plusieurs études s'accordent à attribuer à ce type de biocarburant des sous-entendus à travers une supposée concurrence et une tension sur les ressources liées à des besoins en surfaces agricoles. Un bilan en terme d'émission de gaz à effet de serre apparaîtrait ainsi moins favorable avec la prise en compte des conditions de production et de distribution, d'où des interférences probables avec les écosystèmes naturels et les systèmes alimentaires [17] et pour compléter ces réflexions, nous citerons l'impact négatif sur la biodiversité.

Les limitations des biocarburants de première génération ont été identifiées à l'exception de l'éthanol produit à partir de la canne à sucre. Les recherches [19] ont mis l'accent sur la nécessité de trouver de nouvelles ressources énergétiques renouvelables extraites de la biomasse, d'où un nouveau type de produit, en l'occurrence le biocarburant de deuxième génération.

I.4.2. Biocarburants de deuxième génération

Un biocarburant de deuxième génération est obtenu à partir d'une biomasse dédiée au non-alimentaire, moins exigeante en termes de qualité de terre arable et en eau. Il s'agit plus spécifiquement de la biomasse lignocellulosique (lignine et cellulose) [8] associée aux parties non comestibles des plantes, aux déchets, aux résidus des récoltes agricoles, aux activités forestières, ainsi qu'à la fraction organique des déchets municipaux [19]. Il devient alors envisageable de valoriser les pailles, les tiges, les feuilles ou même des plantes à croissance rapide (*Miscanthus* et *Jatropha curcas*) dont l'huile est non comestible et qui suscite un engouement général de la part de la communauté scientifique en raison de son important potentiel pour la production du biodiesel.

Le principal avantage des biocarburants de deuxième génération réside dans le fait que ces produits limitent l'incommodante dualité qui oppose la production des denrées alimentaires à celle des biocarburants, tout en permettant, c'est à espérer, une exploitation plus efficiente des terres agricoles.

I.4.3. Biocarburants de troisième génération

Les biocarburants dits de troisième génération, dérivés de microbes et de micro-algues, s'imposeraient comme une issue exemptée des principaux inconvénients propres aux biocarburants de première et de deuxième générations.

Les avancées récentes ont montré que des espèces microbiennes comme la levure, les champignons (mycètes et champignons) et les micro-algues, peuvent être utilisées pour produire du biodiesel, du fait que ces organismes peuvent bio-synthétiser et stocker des quantités importantes d'acides gras, similaires à celles présentes dans les huiles végétales. Les algues sont recensées comme l'une des plus vieilles formes de vie sur terre ; elles sont présentes dans pratiquement tous les écosystèmes, dans une large variété d'espèces et qui présentent le taux de croissance le plus élevé de l'ensemble du règne végétal ; elles s'adaptent à des conditions environnementales très variées. Les cellules des algues sont de véritables usines biochimiques miniaturisées qui absorbent du CO₂ et produisent des lipides, des protéines et des hydrates de carbone. De plus, leur activité photosynthétique est beaucoup plus forte que celle des plantes terrestres et donc plus productives. Un grand nombre d'études s'intéressant à déterminer les conditions optimales de la production de l'huile à partir des algues, aboutissent à des résultats prometteurs. En effet, il a été rapporté que le rendement en huile par hectare dépasse d'un facteur de 30 celui des cultures traditionnelles des plantes oléifères. Néanmoins, certains handicaps doivent être contournés, à l'instar du rendement des algues qui dépend fortement des radiations solaires, ce qui limite leur exploitation aux régions ensoleillées (procédés extensifs), à moins d'installer des photo-bioréacteurs fermés où les paramètres physico-chimiques sont contrôlés (procédés intensifs). La mise en œuvre industrielle de la production des biocarburants à partir des micro-algues reste toutefois à confirmer [18, 19].

Nous nous focaliserons néanmoins dans ce travail, sur des concepts théoriques ayant trait aux biocarburants de deuxième génération.

I.5. Procédés de production

La synthèse à partir de la biomasse de carburants ayant des propriétés énergétiques similaires à celles des carburants d'origine fossile, nécessite l'amélioration et l'adéquation des propriétés physico-chimiques et thermodynamiques de cette source. Par exemple, l'utilisation des huiles végétales comme carburants dans un moteur Diesel conventionnel sans modification, nécessiterait certaines transformations dans leurs structures. En effet, ces huiles doivent répondre à des exigences dont les plus importantes sont relatives à la rhéologie de ces huiles (viscosité, points d'écoulement et de trouble, masse volumique) ainsi que d'autres exigences liées à leur inflammation (indice de cétane, point d'éclair).

Il est bien connu parmi ces critères d'adaptation, que la viscosité est l'obstacle principal qui empêche l'utilisation directe des huiles végétales dans les moteurs Diesel conventionnels. En effet, la haute viscosité conduit à de faibles pulvérisations et une volatilité

du jet du carburant lors de l'injection, ce qui conduirait à une mauvaise combustion pour provoquer une augmentation des suies et des imbrûlés. La mauvaise combustion conduit aussi à une formation de dépôts de carbone sur les injecteurs, ainsi qu'à la formation de gommages sur les pistons et les parois des cylindres [20-24]. Afin de réduire cette viscosité, d'adapter, de modifier ou de transformer l'huile végétale en biodiesel, les chercheurs ont eu recours à plusieurs procédés dont le préchauffage, la dilution (mélange avec du gasoil ou d'autres solvants ayant une basse viscosité et qui sont compatibles avec les moteurs Diesel), la microémulsion, la pyrolyse et la transestérification [25]. Ces méthodes de production des biocarburants sont classées en deux grands processus, à savoir le procédé biochimique et le procédé thermochimique.

I.5.1. Voie biochimique

Les méthodes biologiques incluent principalement la méthanisation, alors que les méthodes chimiques et biochimiques regroupent essentiellement la transestérification, la microémulsion et la dilution. Ces procédés sont largement utilisés dans la production du biocombustible à partir de triglycérides.

I.5.1.1. Méthanisation

Ce procédé produit du biogaz, composé de 50 à 60% de méthane, de 35 à 40% de gaz carbonique et des boues solides qui restent dans le réacteur, par fermentation anaérobie (décomposition biologique par action bactérienne, en l'absence d'air) des matières organiques. Le méthane produit par cette réaction pourra être utilisé dans des chaudières ou encore dans des moteurs à combustion interne.

Au-cours du processus de méthanisation, la graisse subit une hydrolyse pour former des acides gras libres à longues chaînes (AGLC) et de la glycérine. Ces produits vont être ensuite transformés par les bactéries en hydrogène, acétates et dioxyde de carbone, qui seront à leur tour transformés en méthane et en dioxyde de carbone par les méthanogènes.

I.5.1.2. Transestérification

La transestérification ou alcoolyse, est l'une des plus importantes méthodes utilisées pour la transformation des huiles végétales en carburant Diesel. Elle consiste à remplacer les groupements alcool d'un ester par d'autres types d'alcools, en présence d'un catalyseur, dans un processus similaire à l'hydrolyse en l'absence d'eau. A la clé, il y a récupération d'un autre ester et d'un autre alcool [26] selon la réaction générale de la **Figure 1.I**.

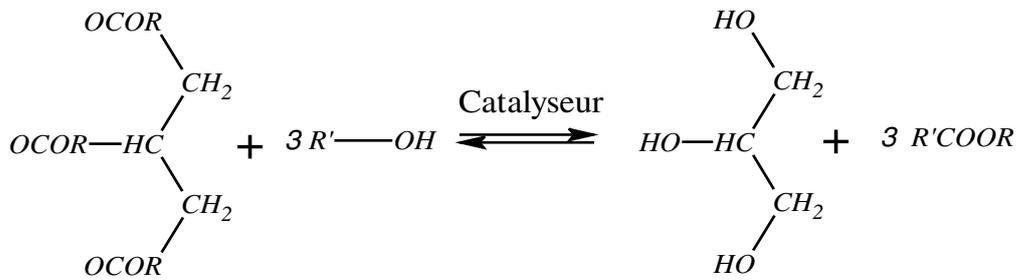


Figure I.1: Transestérification des triglycérides avec un alcool pour obtenir un biodiesel

D'autres réactions de ce type sont possibles entre un ester et un acide carboxylique, mais également entre deux esters, d'où le concept de réaction d'inter-estérification. Cependant, les enjeux économiques et techniques concernant la transestérification sont liés plutôt à la réaction faisant intervenir un ester et un alcool [27], d'où le choix du processus adopté dans notre travail.

Le mécanisme réactionnel de la réaction de transestérification se résume en trois étapes successives et réversibles : la première est la conversion des triglycérides (TG) en diglycérides (DG). Par la suite, les diglycérides se transforment en monoglycérides (MG) qui, finalement pour leur part, sont transformés en glycérol (GL) contenant trois molécules d'ester d'acide gras. A chaque étape, une molécule d'ester d'acide gras est ainsi formée (**Figure I.2**).

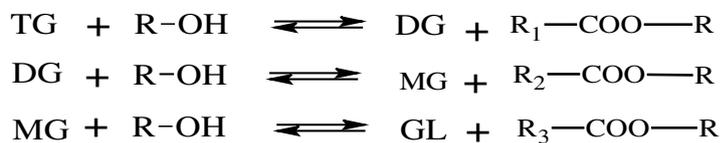


Figure I.2: Etapes de la réaction de transestérification

A température et pression normales, l'huile et l'alcool ne sont pas miscibles : le déroulement de la réaction de transestérification sera en milieu diphasique. Au début de la réaction, les deux phases sont constituées d'huile et d'alcool. En revanche, à la fin de la réaction, il y aura une phase d'ester d'acide gras et une phase constituée de glycérol. Dans ce cas, les proportions stœchiométriques (rapport molaire alcool/huile égal à 3) se traduisent en raisonnant en quantités massiques, par environ une tonne d'huile et 0,1 tonne d'alcool, pouvant donner jusqu'à une tonne d'ester d'acide gras et 0,1 tonne de glycérol [28].

Les esters d'acides gras sont appelés méthyliques si l'alcool utilisée durant la transformation est le méthanol et éthyliques dans le cas de l'éthanol ; des liquides dont la viscosité est située entre 7 et 11 fois inférieure à celle de l'huile mère [29-31]. Leur point de fusion et leur point trouble sont nettement inférieurs à ceux de l'huile mère [29, 30].

Les esters d'acides gras ont des propriétés proches de celles du Diesel conventionnel, à l'exemple de l'indice de cétane, meilleur que celui du Diesel [32, 33]. Leur point d'éclair, assez élevé, assure une sécurité lors de leur stockage et leur manipulation [20, 22]. A l'instar de leur biodégradabilité et de leur basse toxicité [33-35], toutes ces caractéristiques rendent le biodiesel attractif et un carburant alternatif au moteur Diesel conventionnel.

Le choix de l'alcool et du catalyseur a une importance cruciale dans la réussite de la réaction de transestérification ; les alcools utilisés pour cette réaction sont le méthanol, l'éthanol, le 1-propanol, le 2-propanol (iso-propanol), le 1-butanol, le 2-butanol, le 2-méthyl-1-propanol (iso-butanol) et le 2-méthyl-2-propanol (tert-butanol), mais les plus fréquemment utilisés sont le méthanol et l'éthanol, du fait de leur faible coût et de leurs propriétés physico-chimiques avantageuses (alcools à chaîne courte, polaires). La réaction de transestérification étant réversible, l'excès d'alcool est nécessaire pour déplacer l'équilibre de la réaction du côté des produits [34].

La cinétique, l'aspect thermodynamique et la catalyse de la réaction de transestérification feront l'objet d'une étude ultérieure.

I.5.1.3. Microémulsion

Une microémulsion se forme spontanément lors du mélange de deux liquides non miscibles, souvent en combinaison avec un ou plusieurs co-surfactants ou molécules amphiphiles (ioniques ou non ioniques) : un mélange d'une huile végétale, un ester et un dispersant ou co-solvant, ou encore une huile végétale, un alcool (méthanol, éthanol, ou butanol) et un surfactant, avec ou sans ajout de carburant Diesel.

En raison de leur teneur en alcool, les microémulsions possèdent des chaleurs de combustion plus faibles que dans le cas du carburant Diesel, mais les alcools possèdent des chaleurs latentes de vaporisation élevées et tendent à refroidir la chambre de combustion, ce qui permet de réduire le dépôt de carbone. Il s'agit d'une dispersion colloïdale isotrope, translucide et thermodynamiquement stable ; le diamètre des gouttelettes d'une microémulsion se situe entre 100 et 1000 Å.

Les microémulsions sont considérées comme une approche fiable pour réduire la viscosité des huiles végétales [25, 36]. Deux procédés d'émulsification sont souvent considérés, l'un utilise l'agitation mécanique classique et l'autre, les ultrasons de puissance. Les performances du procédé (en système continu ou discontinu) sont fonction du temps d'émulsification, de la puissance consommée, de la concentration en tensioactifs, ainsi que de la fraction volumique de la phase dispersée.

L'émulsification de l'eau dans les carburants améliore la combustion et réduit les émissions des suies et des oxydes d'azote en même temps. En revanche, dans le cas des émissions du CO et des imbrûlés, les résultats de la littérature ne sont pas, à priori, tous cohérents. La première utilisation des émulsions dans les moteurs était des émulsions de l'eau dans le Diesel [37].

I.5.1.4. Dilution

Les huiles végétales peuvent être diluées dans le Diesel conventionnel afin de réduire leur viscosité et améliorer les performances et le fonctionnement du moteur ; cette méthode ne requiert en outre, aucun traitement chimique. Comme les huiles végétales ne peuvent être directement employées dans le moteur Diesel, sauf modification majeure, des mélanges de 20 à 25% d'une huile végétale et de Diesel ont été envisagés et ont donné des résultats satisfaisants [25]. Les émissions de fumée et d'hydrocarbures dans les gaz d'échappement diminuent, alors que les quantités de monoxyde de carbone et d'oxydes d'azote NO_x restent inchangées.

L'adjonction du Diesel ou d'autres additifs dans l'huile pour lui éviter le gel ne constitue en rien une solution durable, car elle peut présenter un effet négatif sur les performances du moteur. En effet, il est vrai que les conditions d'écoulement sont améliorées mais leur utilisation prolongée dans le moteur engendre des dépôts charbonneux dans le cylindre et des encrassements importants, particulièrement au niveau des injecteurs.

Le souci majeur de ce procédé est que le mélange ne peut être recommandé pour une utilisation à long terme dans les moteurs Diesel à injection directe, en raison des graves problèmes de collage et de cokéfaction des injecteurs. Une autre méthode simple, très utilisée pour la réduction de la viscosité des huiles végétales ou des graisses animales est le préchauffage ou sa combinaison avec la dilution. En effet, plusieurs études ont été menées dans cette optique pour montrer que l'huile végétale (ou graisse animale), préchauffée ou mélangée avec le Diesel, peut être utilisée directement dans les moteurs Diesel à court terme sans introduire aucune modification [24, 30].

I.5.2. Voies thermochimiques

La voie de conversion thermochimique (CTC) des matières lipidiques regroupe essentiellement les procédés de pyrolyse, de gazéification, de liquéfaction hydrothermale (solvolysse) et de combustion directe. Ces techniques sont caractérisées par différents mécanismes où la matière est convertie en produits de base.

I.5.2.1. Gazéification

La gazéification est un traitement thermochimique qui convertit une matière carbonée en un gaz combustible chargé en hydrogène, en méthane, en dioxyde et monoxyde de carbone. Ce procédé nécessite des conditions opératoires spécifiques, à savoir un milieu pauvre en oxygène et riche en vapeur d'eau et en dioxyde de carbone (agents réactionnels) [38]. Outre le gaz produit, ce traitement donne naissance aussi à des sous-produits : charbon et goudron.

La gazéification a connu un grand intérêt comme technique d'exploitation de la biomasse lignocellulosique à des fins énergétiques [38]. Néanmoins, ce processus présente certains inconvénients : coût très élevé de mise en place, stockage des gaz produits et accumulation du goudron dans les unités de gazéification [39].

I.5.2.2. Pyrolyse ou craquage thermique

La pyrolyse est un procédé thermochimique défini comme étant la conversion thermique des matières organiques sèches, en l'absence d'oxygène et en présence d'un catalyseur ; il s'agit d'un craquage thermique de la chaîne carbonée des produits organiques et leur transformation en corps à plus courtes chaînes ayant des propriétés différentes de celles de la matière de départ. La pyrolyse nécessite une température assez élevée (400 à 850°C) et ses produits se répartissent en trois fractions :

- Liquide, appelée aussi huile de pyrolyse (constituée de condensables lourds et d'eau) ; cette phase liquide peut contenir les huiles végétales, les graisses animales, les acides gras naturels ou leurs esters alkyliques. Elle se présente généralement avec une couleur qui peut varier entre le rouge, le rouge brun ou le vert foncé. La coloration et la texture de l'huile de pyrolyse dépendent fortement de la composition chimique de celle-ci.
- Solide (charbon) constituée généralement de résidus carbonés et appelée aussi carbor (fraction formée par du coke, des métaux ferreux et non ferreux, des sels, etc.).
- Gazeuse (CO, H₂, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, etc.).

La phase liquide est la plus recherchée de part la facilité de son stockage et son transport aisé [40]. La répartition des trois fractions ainsi que la composition de chaque phase sont fortement tributaires des conditions expérimentales, à savoir la température, la vitesse de chauffe, le type de catalyseur utilisé, la matière première en elle-même, le temps de séjour de celle-ci dans le réacteur et enfin, la pression. Vu le nombre de voies chimiques que la réaction de pyrolyse peut comporter et la variété des produits pouvant être obtenus, ce processus est efficace, simple et n'engendre pas de sous-produits ou de pollution, mais cependant parfois difficilement interprétable [40, 41].

La pyrolyse des triglycérides conduit à la formation des alcanes, alcènes, aromatiques, alcools, oléfines, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques ainsi que d'autres variétés [42] et la nature des triglycérides influe sur les produits de la décomposition thermique. La fraction liquide issue de la décomposition thermique des huiles végétales est de nature chimique proche de celle du Diesel conventionnel. Cependant, elle engendre un indice de cétane inférieur à celui du carburant Diesel et renferme une quantité acceptable de soufre, d'eau, de sédiments et donne finalement des valeurs de corrosion cuivrique acceptables, contrairement aux cendres et au carbone résiduel. Le **Tableau I.1** montre que, sur la base des conditions de fonctionnement [25, 26, 36], le procédé de pyrolyse peut être subdivisé en trois classes : pyrolyse conventionnelle, pyrolyse rapide et pyrolyse flash.

Tableau I.1: Procédés de pyrolyse selon les conditions opératoires

Paramètres	Pyrolyse conventionnelle	Pyrolyse rapide	Pyrolyse flash
Intervalle de température (K)	550-950	850-1250	1050-1300
Vitesse de chauffage (K/s)	0,1-1,0	10-200	>1000
Temps de chauffage (s)	450-550	0,5-10	<0,5

Le **Tableau I.2** recense les chaleurs de combustion de mélanges à différentes concentrations.

Tableau I.2: Chaleur de combustion de mélanges biodiesel/Diesel [43]

Mélange biodiesel/Diesel (%)	Palmier (MJ/kg)	
	Huile transestérifiée	Huile pyrolysée
0	46,65 ± 0,20	46,65 ± 0,20
2	46,64 ± 0,20	45,77 ± 0,32
5	45,84 ± 0,15	45,85 ± 0,27
10	45,33 ± 0,46	44,95 ± 0,13
20	44,37 ± 0,41	44,28 ± 0,12
50	42,13 ± 0,20	43,19 ± 0,12
100	37,86 ± 0,46	38,89 ± 0,17

On constate que la chaleur de combustion des carburants obtenus par pyrolyse et celle des biodiesels obtenus par transestérification sont proches et ce, pour tous les mélanges biodiesel/Diesel.

I.5.2.3. Solvolysse (liquéfaction hydrothermale)

La solvolysse convertit la matière solide en produits liquides ou gazeux et en un résidu solide (coke), dans un réacteur fermé, sous haute pression et en présence d'un solvant. L'eau présente dans la biomasse conduit à des effets négatifs sur la pyrolyse, car elle nécessiterait

une grande chaleur de vaporisation. Cela limite les possibilités d'utiliser la biomasse humide comme matière première et affecte ainsi le bilan énergétique du procédé. En général, la pyrolyse liquéfie la biomasse ayant, de façon appropriée, une teneur en humidité $< 40\%$ [44]. La solvolysse transforme la biomasse avec des teneurs élevées en humidité. Cette méthode peut liquéfier la biomasse quelque soit la teneur en humidité, puisque l'eau sert à la fois comme milieu réactionnel et de réactif ; la biomasse humide peut être directement convertie sans pré-séchage et les gaz et les matières volatiles resteront dans le milieu réactionnel tout au long du processus.

Le solvant peut être simplement de l'eau ou éventuellement, avec des minéraux ajoutés (acides, bases, sels et catalyseurs) ou un solvant organique (éthanol, acétone et méthanol).

La liquéfaction des sources de biomasse avec des solvants appropriés a été étudiée. L'un des principaux avantages de l'éthanol est sa pression critique ($243,3^{\circ}\text{C}$, $6,38\text{ MPa}$) largement inférieure à celle de l'eau, ce qui conduit à des conditions de réaction beaucoup plus douces. Pour cela, l'éthanol a été largement utilisé en tant que solvant pour la liquéfaction de diverses biomasses telles les boues d'épuration et les micro-algues.

I.5.3. Réaction de transestérification

La transformation des huiles ou des graisses en esters éthyliques, ou méthyliques, permet de réduire la masse moléculaire à un tiers de sa valeur initiale, de réduire à la fois la viscosité et la densité et d'augmenter la volatilité.

Cette réaction a été l'objet d'études intenses et les recherches ont montré que ce procédé est influencé par plusieurs paramètres, à savoir la nature du catalyseur, le type d'alcool, le rapport molaire alcool/triglycérides, la température, la présence d'acides libres et d'eau, la vitesse d'agitation et enfin, le temps de la réaction.

I.5.3.1. Etude des paramètres d'asservissement de la réaction de transestérification

I.5.3.1.1. Influence du rapport molaire alcool/huile

L'un des paramètres les plus importants affectant le rendement en ester est le rapport molaire de l'alcool par rapport aux triglycérides. La stœchiométrie de la transestérification nécessiterait la présence de trois moles d'alcool et une mole de triglycérides, pour ainsi obtenir trois moles d'esters d'acides gras avec une mole de glycérol. La transestérification est une réaction équilibrée et selon le principe de Le Chatelier, l'excès d'alcool permet de conduire la réaction dans le sens d'une conversion maximale en esters [26]. Cependant, le rapport molaire élevé en alcool/huile végétale influe sur la séparation de la glycérine, d'autant plus qu'il améliore la solubilité de cette dernière. L'existence de la glycérine en solution

favorise le déplacement de l'équilibre vers la gauche, sens de l'abaissement du rendement en esters.

La transestérification de l'huile de *Cynara cardunculus* avec de l'éthanol a été étudiée aux rapports molaires de 3:1 à 15:1. Le rendement en esters s'améliore à mesure que le rapport molaire x_i/x_j augmente, jusqu'à une valeur de 12:1 et les résultats les plus remarquables sont obtenus dans le cas des rapports molaires entre 9:1 et 12:1. En dessous de 6:1, la réaction est inachevée. En revanche, à 15:1, la séparation de la glycérine est difficile et le rendement en esters diminue, du fait qu'une partie du glycérol se retrouve résiduaire dans la phase du biodiesel produit [36].

I.5.3.1.2. Effet de l'agitation

Afin d'obtenir une conversion importante lors de la transestérification, le milieu biphasique de la réaction impose une agitation suffisamment vigoureuse pour que la surface d'échange entre les deux phases soit la plus grande possible, pour un transfert de matière efficace. De plus, la vitesse d'agitation est non seulement importante lors de l'amorçage de la réaction de transestérification, mais également durant le déroulement du processus réactionnel. Pour certains auteurs, l'étude de ce paramètre à trois vitesses d'agitation (110, 220 et 330 tr/mn) en fonction du temps de réaction (une, deux et trois minutes), a montré que les rendements sont maximums, pour une durée de réaction donnée, à la vitesse d'agitation la plus élevée [45].

I.5.3.1.3. Influence de la température et du temps de réaction

Le taux de conversion est fonction du temps de la réaction de transestérification ; Freedman [46] en 1984, a donné confirmation en transestérifiant à 60°C, de l'huile d'arachide, de l'huile des graines de coton, de l'huile de tournesol et enfin, de l'huile de soja, avec un rapport molaire méthanol/huile de 6:1, en présence de 0,5% en méthoxyde de sodium comme catalyseur. Après une minute, un rendement de 80% a été observé pour les huiles de soja et de tournesol. Après une heure, la conversion était presque la même pour les quatre huiles (93 à 98%). Une étude de l'effet du temps de réaction sur la transestérification du suif de bœuf avec du méthanol, a permis de constater que la réaction était très lente pendant la première minute, vraisemblablement à cause du mélangeage et de la dispersion du méthanol dans le suif de bœuf. Durant les premières cinq minutes, la réaction de transestérification a été très rapide et la production des esters méthyliques atteint une valeur maximale après environ 15 minutes.

La transestérification peut se produire à différentes températures, selon l'huile utilisée lors de cette réaction. Dans le cas de l'huile raffinée avec du méthanol à 6:1 et à 1% de soude,

la réaction a été étudiée à trois températures différentes. Ainsi après six minutes, les rendements en esters étaient de 94, 87 et 64% pour des températures respectives de 60, 45 et 32°C. Après une heure de temps, les quantités obtenues d'esters étaient identiques pour les réactions menées à 60 et 45°C et à un degré moindre, une quantité inférieure à 32°C ; la température a assurément un effet sur le taux de réaction de transestérification et sur le rendement en esters.

I.5.3.1.4. Effet de la teneur en acides gras libres et en eau

L'effet des acides gras libres et de la présence d'eau résulte du type de catalyseur utilisé pendant la transestérification. Le contenu en acides gras libres et en humidité est le paramètre principal, à considérer, pour déterminer la possibilité d'un processus de transestérification à partir d'une huile végétale.

En présence de soude ou de potasse, la saponification a eu lieu en tant que réaction parasite, comme le montre la **Figure I.3**.

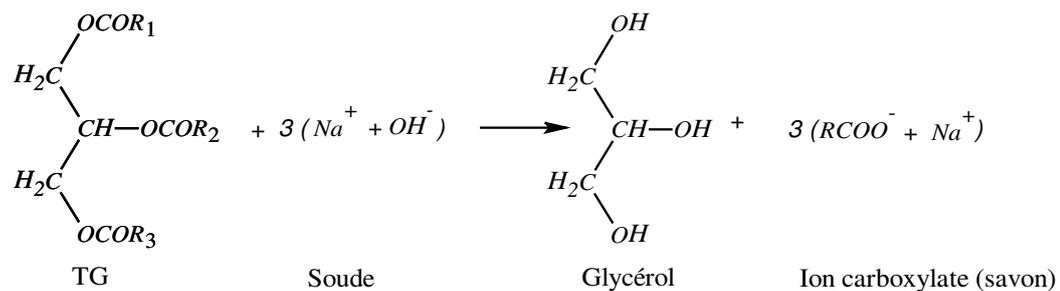


Figure I.3: Réaction de saponification des triglycérides

L'étude de l'effet des acides gras et de l'eau sur la transestérification du suif de bœuf catalysée par la soude, a montré que le rendement en esters méthyliques (*EMSBs*) est plus important en l'absence d'acides gras libres et d'eau. Après ajout de 0,6% d'acides gras libres, le rendement en esters méthyliques est diminué à moins de 5%, indépendamment du volume d'eau dans le milieu réactionnel.

Si l'on ajoute maintenant 0,9% d'eau, en dehors de l'addition des acides gras libres, une conversion de 17% est obtenue. Les graisses ou les huiles végétales de mauvaise qualité (à forte teneur en acides gras libres) sont employées dans la production de biodiesels ; elles doivent être raffinées par saponification en utilisant la soude pour éliminer ces acides gras libres. En revanche, un processus de production catalysé par des acides, peut être utilisé pour l'estérification des acides gras libres. Les produits de départ utilisés pour l'alcoolyse catalysée

par une base, devraient répondre à certaines spécifications. Les triglycérides devraient ainsi avoir un indice d'acidité le plus bas possible et tout le matériel doit être séché.

L'addition d'une base comme catalyseur compense l'acidité élevée, mais le savon obtenu va produire une augmentation de la viscosité, la formation de gels interagissant dans la réaction, ou encore une difficulté dans la séparation du glycérol. Si les conditions de la réaction ne répondent pas à ces exigences, les rendements en esters sont sensiblement réduits. Le méthoxyde et l'hydroxyde de sodium ou de potassium devraient être maintenus à l'état anhydre et le contact prolongé à l'air libre diminuerait l'efficacité de ces catalyseurs, par interaction avec l'humidité et l'anhydride carbonique [26].

I.5.3.1.5. Effet du co-solvant

En raison de la faible solubilité du méthanol dans l'huile, la conversion de cette dernière en esters sera très lente. Une autre idée pour surmonter cet aléa est d'utiliser un co-solvant soluble dans le méthanol et dans l'huile, d'où une réaction rapide dans un système monophasé. Il en est ainsi du tétrahydrofurane pour son point d'ébullition très proche de celui du méthanol, car il assure une faible température réactionnelle.

Boocock de l'université de Toronto [47], a développé en 2008 un processus dit de Biox où, les triglycérides et les acides gras libres sont convertis en moins de 90 minutes, dans un système monophasé en deux étapes, lors d'un processus continu à pression atmosphérique et à une température proche de l'ambiante. La solubilité du co-solvant (tétrahydrofurane) permet d'optimiser la cinétique lente de la réaction, provoquée par la très faible solubilité de l'alcool dans la phase triglycéride.

La séparation entre le méthanol et le tétrahydrofurane est une problématique puisque l'écart entre les points d'ébullition des deux produits est étroit. Le méthanol distillé devrait alors être davantage purifié avant d'être soumis au prochain cycle de la réaction. Les études préconisent que du biodiesel même a été employé comme co-solvant, puisqu'il est miscible dans le milieu diphasique. Ceci sans avoir recours à une séparation puisque le biodiesel est lui-même le produit final de la réaction. Si le biodiesel est ajouté comme co-solvant, la réaction de transestérification est achevée en 20 minutes, un temps plus réduit par rapport au système sans co-solvant, nécessitant un temps de 60 minutes [48].

I.5.3.2. Cinétique de la réaction de transestérification

Les trois étapes successives de la réaction de transestérification compliquent la cinétique de cette réaction. De ce fait, la détermination des constantes de vitesse est complexe, car il est généralement admis que les difficultés mathématiques inhérentes à la résolution du

système d'équations relatives à des réactions successives, sont souvent difficiles. Ceci explique le nombre limité de travaux concernant les études cinétiques de la transestérification des huiles végétales ou des esters d'acides gras [49]. La résolution de cette problématique est établie grâce à un outil informatique susceptible de calculer simultanément un nombre important de constantes de vitesse [50]. En outre, les premiers travaux de transestérification d'une huile végétale avec un alcool ont été menés avec de l'huile de soja et du butanol à 117°C, en utilisant un rapport molaire alcool/huile égal à 30 [51]. Les constantes cinétiques ont été déterminées dans le cas d'une catalyse acide avec 1% de H₂SO₄. Dans le cas d'une catalyse basique, il convient d'utiliser 0,5 et 1% de butoxyde de sodium (NaOBu). Le **Tableau I.3** présente les résultats recensés dans la littérature [51] dans le cas des catalyses, acide et basique.

Tableau I.3: Influence de la nature du catalyseur sur les valeurs des constantes de vitesse [51]

Réaction étudiée	Constante de vitesse .10 ³			Energie d'activation (cal.mol ⁻¹)		
	1% H ₂ SO ₄ 77°C	1% NaOBu 60°C	0,5% NaOBu 60°C	1% H ₂ SO ₄ 77-117°C	1% NaOBu 20-60°C	1% NaOBu 20-60°C
<i>TG</i> → <i>DG</i>	3	3822	26626	14922	15360	15662
<i>DG</i> → <i>MG</i>	8	1215	3584	16435	11199	13053
<i>MG</i> → <i>GL</i>	7	792	2373	15067	11621	13395
<i>DG</i> → <i>TG</i>	0,02	121	439	19895	17195	15587
<i>MG</i> → <i>DG</i>	0,05	7	8	16885	—	13336
<i>GL</i> → <i>MG</i>	0,03	11	7	12196	—	13110

Dans le cas des réactions directes, les constantes de vitesse sont évaluées en min⁻¹. En revanche, pour les réactions inverses, elles sont évaluées en ml.mmol⁻¹.min⁻¹ (catalyse acide) et en ml.μmol⁻¹.min⁻¹ (catalyse basique). Dans ces conditions, les réactions directes sont du pseudo-premier ordre et celles inverses, du second ordre pour les deux types de catalyses.

En diminuant le rapport molaire butanol/huile à une valeur égale à 6, les réactions consécutives sont plutôt du second ordre, avec utilisation du NaOBu comme catalyseur. La transestérification est une réaction réversible, bien que lors de la production des esters alkyliques d'huiles végétales, ou des biodiesels, la réaction inverse ne s'effectue pas ou à la limite, négligeable du fait que le glycérol formé n'est pas miscible avec les esters formés, ce qui donne lieu à un système biphasé.

Dans le cas de l'utilisation d'huile de soja avec le méthanol ou le butanol, la transestérification se déroule avec une cinétique de pseudo-premier ordre ou de second ordre, selon le rapport molaire en alcool/huile de soja de 30:1 (pseudo premier ordre), 6:1 (second

ordre avec du NaOBu comme catalyseur). En revanche, la réaction inverse est du deuxième ordre [52].

La méthanolyse de l'huile de tournesol avec un rapport molaire méthanol/huile égal à 3:1, commence par une cinétique de second ordre, qui diminue en raison de la formation du glycérol [51].

Une réaction dite de *shunt* dans laquelle chacune des trois positions des triglycérides réagissent simultanément pour donner trois molécules d'esters alkyliques et des glycérols, est peu probable en tant que réaction directe ; la miscibilité joue un rôle significatif du fait que les produits de départ (huile végétale et méthanol) ne sont pas suffisamment miscibles [52]. Cette spécificité a pour conséquence un temps de latence dans la formation des esters méthyliques comme le montre qualitativement la **Figure I.4**. La formation du glycérol à partir des triglycérides s'effectue par étapes, en passant par les diglycérides et les monoglycérides et en formant ainsi une molécule d'ester d'acide gras à chaque étape [53].

Les diglycérides atteignent leur concentration maximale avant les monoglycérides, ce qui permet de conclure que la dernière étape, en l'occurrence la formation du glycérol à partir des monoglycérides, est plus rapide que la formation des monoglycérides et des diglycérides.

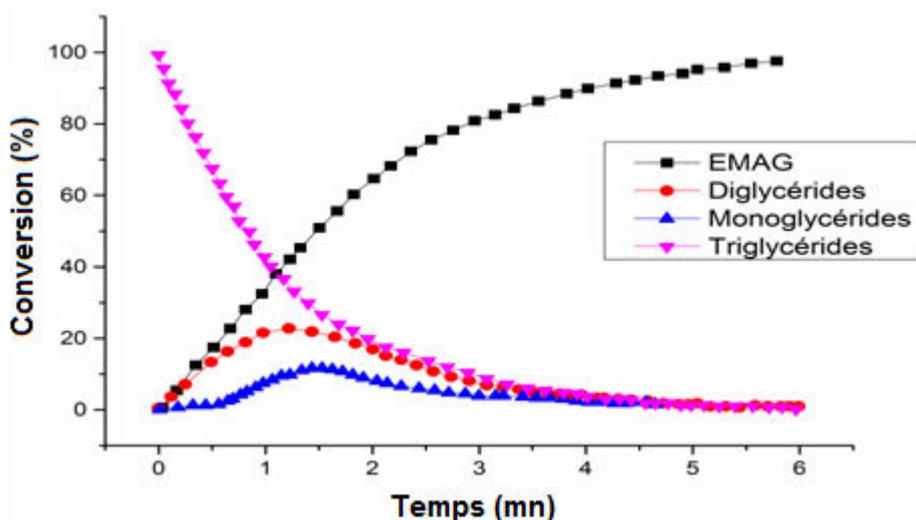


Figure I.4: Progression qualitative des étapes de la réaction de transestérification

I.5.3.3. Thermodynamique de la réaction de transestérification

La transestérification est une réaction athermique ; le type et le nombre de liaisons demeurent maintenus lors de cette réaction, d'où une variation d'entropie peu importante. La réaction est cinétiquement difficile, car les alcools sont de mauvais nucléophiles et les esters sont pour leur part, de mauvais électrophiles.

L'activation d'un ester est nécessaire en utilisant un catalyseur, afin de pouvoir amorcer la réaction de transestérification. Cette catalyse se fera en activant soit l'alcool, soit l'ester, soit les deux molécules à la fois [27].

Les triglycérides et l'alcool ne sont pas totalement miscibles et le déroulement de la réaction sera en milieu diphasique, mais l'homogénéisation de ce milieu réactionnel commence dès la formation des esters alkyliques. L'état avancé de la réaction entraînera, par la suite, la formation de deux nouvelles phases : l'ester d'acide gras et le glycérol. Afin de mieux conduire la réaction de transestérification, l'attention des chercheurs est focalisée sur le problème de la miscibilité des phases ; les efforts sont orientés de ce fait sur l'étude des diagrammes des équilibres entre phases, gage d'une amélioration des procédés industriels de production des biodiesels, en parallèle avec une réelle étude de la catalyse pour pouvoir développer des catalyseurs efficaces, à faible coût. Une étude approfondie de la catalyse pourrait être entamée par une approche comparative entre les différents catalyseurs recensés dans la littérature [28].

I.5.3.4. Catalyse homogène

I.5.3.4.1. Catalyse homogène basique

Les travaux ayant trait à la production des biodiesels ont été effectués moyennant, le plus souvent, la catalyse basique. Les catalyseurs les plus couramment utilisés sont l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium [48] ; ces catalyseurs sont utilisés à l'échelle industrielle et ce, pour diverses raisons : aptitude à catalyser à basse température et à pression atmosphérique, importance du taux de conversion atteint en un temps minime, large disponibilité et à faible prix.

Les recherches [36, 48] montrent que dans le cas de la transestérification, la catalyse basique est plus rapide que la catalyse acide, à plus forte raison dans le cas des huiles végétales ne contenant qu'une faible teneur en acides gras libres (AGLs) avoisinant 0,5% en masse, ou dans le cas des huiles dont l'indice de saponification est inférieur à 1mg KOH/g. Néanmoins, certains travaux [48] rapportent que les catalyseurs basiques peuvent supporter des teneurs en AGLs plus élevées, comme le montre le **Tableau I.4**.

Tableau I.4: Quantités d'acides gras libres recommandées - Catalyse homogène basique

Référence	% massique en AGLs
Hanna et al. (1999)	<1
Ramadhas et al. (2005)	≤ 2
Zhang et al. (2003a)	<0,5
Freedman et al. (1984)	<1
K. Tiwari et al. (2007)	<1
Sahoo et al. (2007)	≤ 2

Dans le cas de la catalyse basique lors d'une transestérification, la teneur en AGLs doit être la plus faible possible, de 0,5 à 2%. Ainsi, si l'huile végétale contient une teneur massique moyenne en AGLs supérieure à 6%, la catalyse basique doit être manifestement évitée [48] car, si une huile végétale à forte teneur en AGLs venait à être utilisée, un catalyseur basique de type NaOH ou KOH réagira inévitablement avec les AGLs, ce qui conduirait à son inhibition et annulera son effet catalyseur. La **Figure I.5** montre une réaction typique entre l'acide oléique, acide gras libre, et un catalyseur basique.

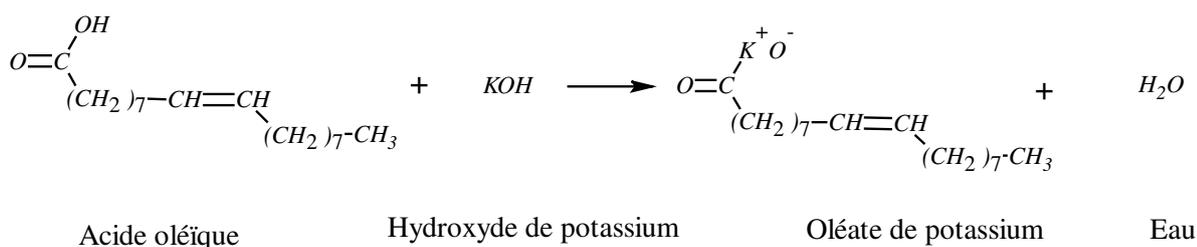


Figure I.5: Réaction de saponification entre l'acide oléique et l'hydroxyde de potassium

Cette réaction parasite est évidemment indésirable car la formation excessive d'une émulsion savonneuse réduirait fortement le rendement en ester d'alcool (méthylique, éthylique ou autre) et nécessiterait la planification d'une étape de purification du produit final. Ce phénomène est fortement accentué par la présence d'eau qui provoque l'hydrolyse du triglycéride et la formation de l'acide carboxylique qui à son tour, en présence d'un catalyseur basique, conduirait à la formation d'un savon, comme le montre la **Figure I.6**.

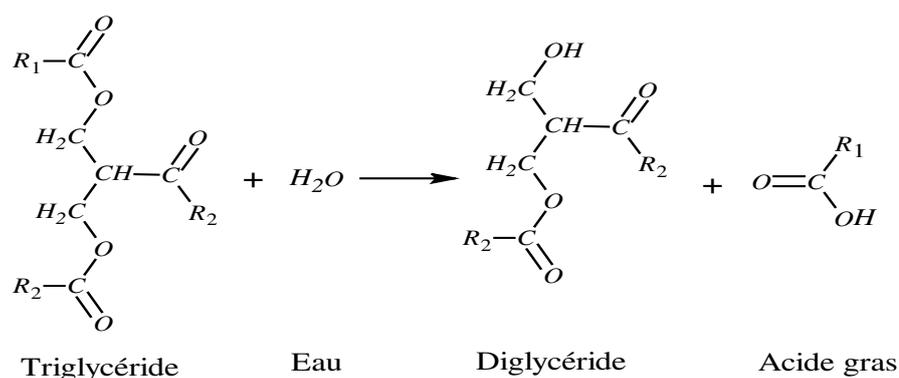


Figure I.6: Hydrolyse du triglycéride en diglycéride

Ainsi, la présence d'eau dans l'huile se manifeste par la formation excessive d'une émulsion savonneuse. À température ambiante, l'émulsion tend à se solidifier pour rendre difficile la récupération du produit final.

I.5.3.4.2. Catalyse homogène acide

En raison des difficultés rencontrées au niveau de la catalyse basique (dont la principale étant la sensibilité aux AGLs) et dans l'optique de passer outre ces limitations, la catalyse acide s'impose comme une alternative exploitable, par utilisation surtout de catalyseurs tels les acides minéraux (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄), mais également les acides sulfoniques comme l'acide paratoluène sulfonique [36].

La catalyse acide permet de s'affranchir des réactions parasites pouvant nuire au rendement de la réaction. En effet, les catalyseurs acides sont insensibles aux AGLs et peuvent catalyser simultanément la réaction d'estérification des AGLs et de transestérification des triglycérides, augmentant ainsi la conversion.

Il a été rapporté dans la littérature que le catalyseur acide devient plus efficace quand la teneur en AGLs dans l'huile dépasse 1% en masse. Cependant, il a été également établi que la transestérification en catalyse acide est beaucoup plus lente que le processus effectué en catalyse basique. Freedman [51] a montré que dans le cas de la catalyse acide, la transestérification est 4000 fois plus lente.

Ainsi, en raison du manque de réactivité et d'une cinétique trop lente, la catalyse acide requiert, lors de la réaction de transestérification, des conditions rigoureuses à savoir une température de réaction élevée, un rapport molaire alcool/huile élevé et un important temps de réaction. De plus, en raison de la nature corrosive des catalyseurs acides, le maintien en état des installations industrielles devient difficile et coûteux [36].

I.5.3.4.3. Catalyse homogène acido-basique

La catalyse homogène, acide et basique, est un processus caractérisé par des limitations et des avantages. De ce fait, des travaux [42, 43] ont réconcilié les deux voies de la catalyse dans la synthèse des biodiesels à partir d'une huile végétale à forte teneur en AGLs, afin de dégager plus d'avantages de cette combinaison et compenser ainsi les limites de chacune des deux méthodes.

Les acides gras libres contenus dans l'huile sont convertis moyennant une estérification. Une fois les AGLs transformés en esters et leur teneur entre 0,5 et 1% en masse, la transestérification de l'huile peut alors être effectuée en utilisant un catalyseur

basique. L'estérification des AGLs s'opère à une vitesse relativement lente, ce qui nécessite l'utilisation d'importantes quantités d'acide.

L'association des deux types de catalyse aboutirait à des aléas, car des étapes supplémentaires de régénération des catalyseurs s'imposent et ce, même s'il y a possibilité de neutraliser le catalyseur acide utilisé lors de la première étape par le catalyseur basique de la seconde étape. Le **Tableau I.5** présente les avantages et les inconvénients des catalyseurs basiques et acides.

Tableau I.5: Avantages et inconvénients des catalyseurs basiques et acides [42, 43]

Catalyseur basique		Catalyseur acide	
Avantages	Inconvénients	Avantages	Inconvénients
- Catalyseurs disponibles (NaOH, KOH), moins coûteux.	-Sensible aux AGLs -Existence de réaction de saponification.	-Insensible aux AGLs et à l'eau contenue dans l'huile.	-Réaction très lente.
- Conditions réactionnelles modérées (T et P faibles).	-Difficulté de purification du produit final pour cause d'émulsion savonneuse.	-Estérification et transestérification simultanées, ce qui améliore le rendement.	-Réactions coûteuses en énergie.
- Réaction 4000 fois plus rapide que la catalyse acide.			-Corrosion des installations. -Impossibilité de récupérer le catalyseur.

I.5.3.5. Catalyse hétérogène

I.5.3.5.1. Catalyse hétérogène acide

La recherche sur les biodiesels est concentrée actuellement sur l'exploration de nouveaux catalyseurs, soutenable, acides et solides pour la réaction de transestérification. De plus, les catalyseurs acides solides peuvent aisément et potentiellement remplacer les catalyseurs acides liquides [36]. Les avantages dans l'emploi des catalyseurs acides solides sont divers : il s'agira de transestérifier les triglycérides et d'estérifier les acides libres afin d'augmenter le rendement, éliminer l'étape de lavage du biodiesel, séparer facilement le catalyseur du milieu réactionnel, assurer un minimum de contamination du produit et enfin, régénérer et réutiliser le catalyseur tout en réduisant le problème de corrosion, même en présence de l'espèce acide.

Le catalyseur acide idéal pour la réaction de transestérification doit avoir les caractéristiques d'un système compact de grands pores, chargé moyennement ou fortement de sites d'acides forts, avec une surface hydrophobe. Cependant, la recherche de l'utilisation directe du catalyseur acide pour la production d'un biodiesel n'a pas assez évolué, en raison de sa limitation par une cinétique lente et par l'existence éventuelle des réactions parasites.

Les catalyseurs acides les plus utilisés dans la production des biodiesels sont : ZrO_2 [54], SnO_2 [48], zéolithes [55], résines échangeuses d'ions [56] et hétéropolyacides [57].

I.5.3.5.2. Catalyse hétérogène basique

Les processus hétérogènes en catalyse basique sont connus bien après la catalyse hétérogène acide, tant les catalyseurs basiques n'ont été utilisés que récemment ; les sites basiques sont facilement couverts de composants atmosphériques tels CO_2 , H_2O et O_2 qui produisent respectivement des carbonates, des hydroxydes et des peroxydes, tout en désactivant les sites basiques. C'est à partir des années 70 que ces derniers ont commencé à subir des prétraitements thermiques à plus de $500^\circ C$, afin de s'affranchir des matières toxiques en surface [58].

Des catalyseurs solides basiques ont été développés dans la production des biodiesels, tels les zéolithes basiques, les oxydes alcalins, les alcalino-terreux et les hydrotalcites. Parmi ces catalyseurs, les oxydes ont suscité un intérêt à cause de leur basicité relativement élevée, leur faible solubilité dans les alcools et leur production éventuelle à partir de matières premières moins onéreuses [48].

Les principaux catalyseurs hétérogènes basiques utilisés par l'industrie des biodiesels, sont classés par leur importance, à l'instar des oxydes alcalino-terreux [46], des oxydes métalliques mixtes [59], des sels des métaux alcalins sur supports poreux [60], des zéolithes [61] ou encore, des bases organiques solides [62].

I.5.3.6. Comparaison entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène

Les catalyseurs utilisés le plus souvent dans les réactions de transestérification sont homogènes et basiques ; ils ont l'avantage du faible coût et de la vitesse réactionnelle élevée dans les conditions normales de température et de pression. Ils sont utilisés dans le cas des huiles contenant de très faibles quantités en eau et en acides gras libres, à l'instar des huiles végétales et des graisses animales raffinées. Ces huiles sont, cependant, indispensables dans le domaine de l'agro-alimentaire, ce qui présente un inconvénient et une contrariété dans leur utilisation pour produire des biodiesels [63]. Il conviendrait alors de procéder au recyclage des huiles déjà usagées ou non alimentaires et riches en acides libres et en eau. Cette solution pose problème dans le cas de la catalyse homogène à cause des étapes de lavage requises et de la formation de savons.

Un autre inconvénient est relatif au problème de la valorisation du glycérol obtenu en tant que sous produit de réaction ; le souci est relatif au degré de pureté pour une opération non aisée, du fait que l'obtention d'une glycérine très pure nécessite plusieurs étapes de

purification et donc un surcoût élevé en venant à éliminer les savons et les alcoolates présents, à filtrer les sels formés et enfin, à évaporer la glycérine après avoir éliminé l'eau. Il existe cependant une autre procédure consistant à faire passer la glycérine diluée sur des résines échangeuses d'ions, afin d'obtenir une glycérine concentrée et débarrassée des sels. L'évaporation de l'alcool en excès intervient lors de la phase de distillation, tout en évitant lors de cette évaporation, surtout dans la phase ester, une réaction de l'ester présent avec la glycérine dissoute partiellement, ce qui conduirait à la formation de monoglycérides.

Toutes ces étapes grèvent finalement le prix de la transformation. C'est pourquoi des recherches s'orientent à l'heure actuelle [45] vers la catalyse hétérogène caractérisée par plusieurs avantages, en tant que procédé plus propre, en s'affranchissant de la formation de savons et d'émulsions. La catalyse hétérogène facilite également la séparation et la purification des produits de la réaction ; le recyclage du catalyseur est possible et par la suite, un procédé continu serait toujours envisageable.

I.5.3.7. Catalyse enzymatique ou biocatalyse

Au cours des dix dernières années, la catalyse enzymatique dans les réactions de transestérification a fait l'objet de recherches accentuées, en particulier dans le cas de l'utilisation de la lipase [48]. Cet engouement s'explique par l'intérêt d'une alternative faisable et du travail dans des conditions respectueuses de la chimie verte et de l'écologie.

En effet, les enzymes sont biodégradables et sélectives par leur insensibilité aux AGLs et à l'eau ; ce qui permet d'augmenter le rendement de la réaction catalytique tout en diminuant l'apparition des sous-produits [36]. De plus, la catalyse enzymatique lors de la transestérification s'opère dans des conditions normales de température et de pression, ce qui diminue le coût en termes d'énergie et d'équipements.

Cependant, des inconvénients existent et qui peuvent compromettre sérieusement l'utilisation d'une telle voie de transestérification à l'échelle industrielle ; la catalyse enzymatique en transestérification est relativement lente et dure entre 4 et 16 h pour permettre une conversion de 95%. De plus, les catalyseurs enzymatiques sont onéreux et ont, en outre, une activité catalytique instable et peuvent être inhibés par le milieu réactionnel, ce qui limite leur exploitation [36].

I.5.4. Solvolysse (liquéfaction hydrothermale)

La liquéfaction hydrothermale (LHT) est un processus de dépolymérisation thermique utilisé pour convertir la biomasse humide en un carburant appelé bio-huile, en présence d'un solvant, avec ou sans catalyseur et sous une pression élevée et une température comprise entre

250 et 400°C [64]. La bio-huile (ou huile brute) a une densité d'énergie élevée avec une valeur du pouvoir calorifique inférieur (PCI) située entre 33,8 et 36,9 MJ/kg et entre 5 et 20% en poids d'oxygène et des produits chimiques renouvelables.

La réaction implique habituellement des catalyseurs homogènes et/ou hétérogènes pour améliorer la qualité des produits et les rendements. Selon les conditions de traitement, le carburant peut être utilisé comme produit pour les moteurs lourds, y compris dans les transports maritimes et ferroviaires, ou comme d'autres carburants de transport : Diesel, essence ou jet-carburants.

I.5.4.1. Mécanisme de décomposition durant la solvolysse

L'un des principaux objectifs du processus de liquéfaction de la biomasse est de diminuer la teneur en oxygène des produits finaux. La déshydratation et la décarboxylation sont deux réactions principales qui peuvent éliminer l'atome d'oxygène sous forme de H₂O et de CO₂, respectivement. Dans le procédé de liquéfaction hydrothermale, les conditions opératoires élevées provoquent la déshydrogénation des constituants de la biomasse, alors que la décarboxylation est un craquage thermique de la longue chaîne d'acides carboxyliques, ce qui libère le CO₂ et réduit la taille de la chaîne.

Les mécanismes de réaction de base de la liquéfaction de la biomasse peuvent être décrits comme suit : dépolymérisation de la biomasse, décomposition des monomères de la biomasse (par clivage, déshydratation, décarboxylation et désamination) et enfin, recombinaison des fragments réactifs par condensation, cyclisation et la polymérisation pour former de nouvelles molécules.

Le solide est formé par la cyclisation, la condensation et la repolymérisation des produits liquides. Les gaz sont formés par la dégradation des produits liquides, alors que les produits liquides sont formés par la décomposition des solides et l'agrégation des gaz.

Ces réactions en milieu inorganique dépendent fortement des interactions entre les solvants et les substrats. Si le solvant de liquéfaction est un produit dérivé de la biomasse elle-même (le phénol et ses dérivés, l'alcool ou le polyalcool), la conversion de la biomasse peut être améliorée. Beauchet [65] a proposé un schéma du mécanisme réactionnel de liquéfaction entre 300 et 450°C (**Figure I.7**).

- 1) $R - -R \rightarrow 2 R$: Solubilisation des composés organiques et fragmentation
- 2) $R^\circ + SH \rightarrow RH + S^\circ$: Stabilisation des radicaux libres par le solvant donneur
- 3) $2 R^\circ + H_2 \rightarrow 2 RH$: Stabilisation des radicaux libres par le gaz réducteur (H₂)
- 4) $2 S^\circ + H_2 \rightarrow 2SH$: Le solvant déshydrogéné est hydrogéné et assure la continuité du processus

Figure I.7: Mécanisme réactionnel de la liquéfaction de la biomasse entre 300 et 450°C

I.5.4.2. Effet des paramètres sur la liquéfaction hydrothermale de la biomasse

I.5.4.2.1. Effet de la température

En règle générale, il est admis que la température ajoute l'effet synergique sur le rendement en liquide, en raison de la fragmentation de la biomasse avec une augmentation de la température. Lorsque la température est suffisamment grande que les énergies d'activation des liaisons chimiques, la vaste dépolymérisation de la biomasse se produit. Ceci augmente la concentration des radicaux libres et la probabilité de repolymérisation d'espèces fragmentées.

La concurrence entre les réactions d'hydrolyse, de fragmentation et de repolymérisation définit le rôle de la température lors de la solvolysse. La dépolymérisation de la biomasse est une réaction dominante au cours des étapes initiales de la solvolysse ; la repolymérisation devient active à des étapes ultérieures, conduisant à la formation du charbon. Les températures intermédiaires donnent habituellement des quantités élevées en bio-huile. Une température supérieure à 374°C favorise fortement la formation de gaz [66]. Karagoz [67] a étudié la liquéfaction de la sciure de bois à 180, 250 et 280°C. Le rendement total en bio-huile à ces températures a été de 3,7, 7,6 et 8,5%, respectivement, indiquant l'effet synergétique de l'augmentation de la température de liquéfaction sur la sciure. Au maximum, 45% de produits solubles dans l'eau ont été produits à 250°C, probablement en raison de la décomposition de la cellulose à cette température [68]. Xu et Etcheverry [69] ont rapporté l'effet des conditions sub et supercritique sur la liquéfaction de la poudre de pin Jack dans un environnement hydrogéné. Sous la pression de 2,0 MPa en H₂, un changement de température de sub-critique (220°C) à supercritique (350°C) a été effectué ; ils ont observé une augmentation de 25% du rendement en bio-huile. Le taux de production du liquide a été plus important dans la gamme 250 à 300°C. La diminution de la vitesse de dégradation de la sciure à 300°C, a été attribuée à la repolymérisation et à la cyclisation des fragments.

La liquéfaction est thermodynamiquement défavorable, étant donné que la réaction de fragmentation de la biomasse à basse température est endothermique, mais exothermique à des températures élevées. L'influence de la température sur le rendement des produits de liquéfaction semble séquentielle. Au départ, l'augmentation de la température déclenche un rendement en bio-huile ; après avoir atteint un maximum pour le rendement en bio-huile, une nouvelle augmentation de la température inhibe effectivement la liquéfaction de la biomasse. De très hautes températures ne conviennent généralement pas pour la production de la bio-huile liquide, en termes de coût d'exploitation et de rendement en bio-huile liquide, pour cause de décomposition et des réactions secondaires de gaz qui deviennent actives à des températures élevées, qui conduisent à la formation de gaz [70]. La recombinaison des réactions des radicaux libres conduit à la formation de charbon en raison de leur concentration

élevée. Ces deux mécanismes deviennent dominants à des températures élevées, ce qui réduit la production de la bio-huile à partir de la biomasse. En outre, à des températures inférieures à 280°C, la décomposition incomplète des composants de la biomasse fait diminuer le rendement en bio-huile [71]. Ainsi, on peut conclure qu'une plage de températures entre 300 et 350°C est efficace pour la décomposition de la biomasse, à la fois dans les conditions sub et supercritiques.

La liquéfaction à basse température produit une quantité insignifiante d'huile liquide. Selon des études réalisées par Zhou et al. [72], Yin et al. [73], Zhang et al. [74] et Sugano et al. [75], la plage des températures entre 300 et 315°C est appropriée pour une production efficace des bio-huiles liquides. Des résultats similaires ont été rapportés par Qu et al. [76] pour la liquéfaction de la *Cunninghamia lanceolata*. Un rendement élevé d'environ 76% en bio-huiles liquides à 300-310°C est rapporté dans la littérature [74], où la fraction liquide comprend à la fois de l'acétone et de la bio-huile, mettant en évidence cette plage des températures de 300-330°C est suffisante pour la production de la bio-huile.

La nature de la biomasse peut affecter la température finale de liquéfaction : Xiu et al. [77] ont observé que lorsque la température augmente de 260 à 340°C, la quantité de bio-huile issue de la liquéfaction augmente, sachant que la gamme utile des températures pour la liquéfaction hydrothermique peut varier de 300 à 350°C. Selon Sugano et al. [75], la quantité du résidu solide est fortement diminuée en fonction de la température de liquéfaction de la biomasse lignocellulosique (eucalyptus). La quantité de résidu solide atteint 14% en poids à 300°C et il y a diminution négligeable par la suite. Cependant, certains types de biomasses compactes peuvent nécessiter une température plus élevée.

I.5.4.2.2. Effet de la matière première

L'hétérogénéité dans la biomasse conduit à la modification dans les produits liquides et du rendement global. En effet, les principaux composants de la biomasse tels que la lignine, les hémicelluloses et la cellulose se comportent différemment aux variations de la température hydrothermale. En général, la présence de grandes quantités de cellulose et d'hémicellulose dans la matière première conduit à des rendements élevés en bio-huile. Par exemple, des échantillons de bois de cerisier produisent plus de bio-huile que le bois de cyprès, en raison de la teneur en lignine élevée dans la biomasse [78].

Zhong Wei et al. [66] ont étudié l'effet de la température sur la solvolysé de quatre bois différents ; le rendement en bio-huile a été influencé par la température et la teneur de la lignine dans le bois. Même à haute température (>330°C), la cyclisation et la

dépolymérisation des fragments de la lignine d'huile réduisent le rendement en bio-huile [79]. La lignine se dégrade difficilement et apparaît surtout dans la fraction des résidus.

I.5.4.2.3. Effet de la pression

La pression est un paramètre important pour la dégradation de la biomasse dans la solvolysé ; l'idée est de maintenir une seule phase au cours de la liquéfaction pour éviter les enthalpies importants mises en jeu lors des changements de phases dans les solvants. Un système à deux phases nécessite une grande quantité de chaleur pour maintenir sa température [44]. En maintenant la pression au-dessus de la pression critique du milieu, le taux d'hydrolyse et la dissolution de la biomasse peuvent être contrôlés, ce qui peut améliorer les voies réactionnelles favorables thermodynamiquement à la production de combustibles liquides ou sur le rendement des gaz. La pression fait augmenter également la densité du solvant, mais une fois les conditions supercritiques atteintes, la pression aurait une influence faible ou négligeable sur le rendement du liquide ou du gaz. En effet, dans la région supercritique, l'influence de la pression sur les propriétés de l'eau ou sur le milieu (solvant) est très faible [80].

Sangon [81] a observé que l'augmentation de la pression (7-12 MPa) a légèrement favorisé un meilleur rendement en bio-huile pendant la solvolysé du charbon, dans des conditions supercritiques. En revanche, avec une augmentation de la pression, l'auteur a constaté une diminution de la quantité de bio-huile en effectuant des essais catalytiques. Cela a été attribué à un blocage des sites actifs du catalyseur par un solvant à haute densité.

Kabyemela [82] a observé que la constante de vitesse de dégradation du glucose a été abaissée par une élévation de la pression. La solvolysé de la biomasse dépend de la rupture des liaisons C-C. Cependant, lorsque la pression augmente jusqu'à des conditions supercritiques, l'augmentation de la densité locale du solvant provoque un effet de cage pour ces liaisons. Cet effet de cage inhibe la cassure de la liaison C-C et la variation de la pression, dans la liquéfaction supercritique ne peut ainsi jouer un rôle important sur le rendement global de la phase liquide.

I.5.4.2.4. Effet du solvant

Pendant le processus de solvolysé, les réactions de dépolymérisation peuvent être obtenues par liquéfaction des principales macromolécules en présence. La dépolymérisation de la biomasse dépend fortement du solvant utilisé et les interactions entre le solvant et le substrat augmentent lorsque le solvant est un produit dérivé à partir de la biomasse elle-même, comme c'est le cas pour l'éthanol. En outre, ce processus de décomposition est caractérisé par

une série de réactions comme le craquage, l'isomérisation, la fragmentation et le réarrangement. Ces réactions seraient liées à la polarité du solvant de liquéfaction et le solvant polaire (éthanol) contient des liaisons hydrogène. Par conséquent, il pourrait agir comme solvant donneur d'hydrogène (**Figure I.8**). Les liaisons intermoléculaires d'hydrogène se décomposent en radical libre d'hydrogène (H^\bullet) qui est réactif dans l'hydrocraquage des polymères à longues chaînes (protéines, lipides et glucides) en fragments de faible masse moléculaire, en jouant le rôle d'un agent de stabilisation efficace, empêchant ainsi les réactions de repolymérisation de petits fragments issus de la biomasse/intermédiaire, pour former des résidus solides. En outre, les réactions de transfert d'hydrogène entre le solvant de liquéfaction et les radicaux libres ou les intermédiaires, ont été favorisées par la présence de l'éthanol supercritique. Wang [83] a observé que des rapports élevés de solvant/biomasse réduisent la quantité des résidus restants. A part la réduction des résidus, des quantités élevées de solvants ont également diminué la production de gaz. En revanche, à très faible rapport biomasse/solvant, la quantité de bio-huile liquide a diminué globalement [84]. A titre de comparaison, la pyrolyse de la biomasse produit habituellement plus de gaz que dans le cas d'une liquéfaction hydrothermale [67].

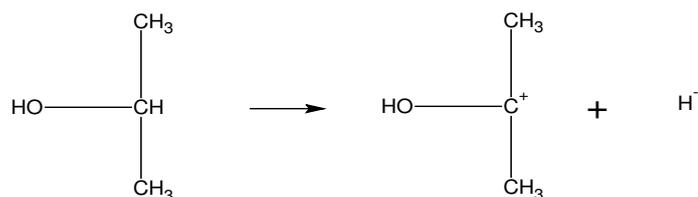


Figure I.8: Mécanisme de libération d'hydrogène dans l'alcool supercritique

I.5.4.2.5. Effet du temps de séjour

Le temps de réaction peut influencer sur la composition des produits et sur la conversion globale de la biomasse. Comme le taux de décomposition de la biomasse est relativement rapide dans les procédés supercritiques, les faibles temps de séjour devraient dégrader efficacement la biomasse [85]. Au cours de la liquéfaction hydrothermale de la biomasse, de faibles durées de séjour sont généralement souhaitées. Des auteurs ont rapporté des résultats relatifs au rendement en bio-huile en fonction du temps de séjour : selon Boocock et Sherman [84], un long temps de séjour diminuerait le rendement en bio-huile, sauf pour un très haut ratio biomasse/eau. Yan [86] a observé une augmentation légère des rendements liquides pour des longs temps de séjour.

Karagoz [87] a rapporté que l'augmentation du temps de séjour à des températures basses (150°C) favoriserait le rendement en bio-huile et la conversion de la sciure de bois. Le cas contraire serait réalisé à de hautes températures (250-280°C), bien que la conversion globale

de la biomasse et le rendement en gaz aient augmenté avec l'élévation de la température. Qu et al. [75] ont observé une diminution du rendement en bio-huile lourde pour des longs temps de séjour et a conclu que la réduction du temps de séjour produit plus de bio-huile. Il peut y avoir plusieurs raisons pour expliquer l'effet du temps de séjour dans le processus de solvolysé. En milieu hydrothermal, il existe une probabilité pour que les réactions secondaires et tertiaires aient lieu. Ces réactions peuvent convertir des produits intermédiaires en liquides, en gaz ou en résidus solides. Une fois la conversion de la biomasse a atteint son point de saturation, la probabilité de baisse des rendements en huile est encore plus élevée. Les temps de séjour peuvent également influencer sur la composition de la bio-huile [87].

I.6. Le biodiesel dans le monde

Aujourd'hui, la consommation mondiale en Diesel connaît une ascension rapide. En Europe par exemple, elle représente 60% de la demande en carburants. Dès le début des années 1990, la production des esters méthyliques à partir des huiles végétales a augmenté de façon remarquable, avec un taux de croissance annuel moyen de 35% dans l'Union Européenne. La **Figure I.9** présente l'évolution de la production du biodiesel en Europe entre 1992 et 2004 [88].

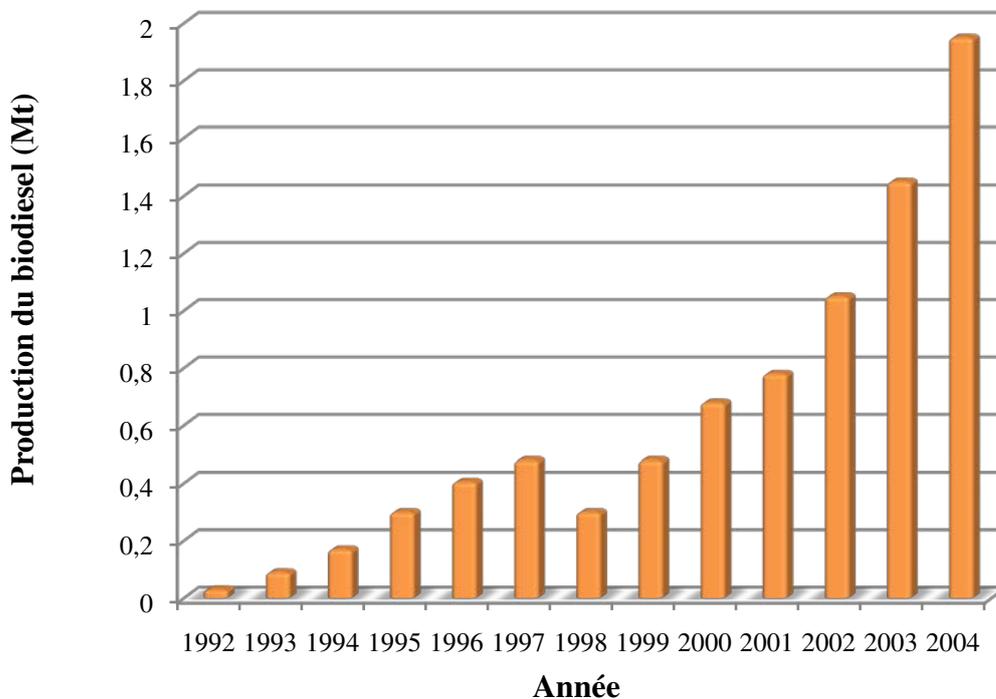


Figure I.9: Évolution de la production du biodiesel en Europe depuis 1992

Le **Tableau I.6** montre la capacité mondiale de production du biodiesel entre 2004 et 2009 ; nous constatons la dominance de l'Allemagne, de la France et de l'Italie, plus grands producteurs de biodiesel dans le monde, mais l'Amérique a dépassé la France en 2006 pour devenir le deuxième plus important producteur de biodiesel, après l'Allemagne [89].

La politique de l'Allemagne vis-à-vis des énergies renouvelables, en général et du Diesel vert en particulier, classe ce pays comme premier producteur mondial et premier consommateur du biodiesel en Europe. En effet depuis 1991, la production et la vente du biodiesel a augmenté de 200 à 800000t. En 2003, 5000t d'huile de colza pure ont été utilisées dans 4000 véhicules essentiellement agricoles [90]. Le biodiesel est utilisé à l'état pur (B100), sans le mélanger au Diesel conventionnel, en Allemagne et en Autriche et ce, dans des moteurs de voitures, de bus, de camions, de tracteurs et d'autres engins agricoles.

En France, le biodiesel porte la marque déposée de Diester et les pouvoirs publics français ont homologué un taux d'incorporation de 8% de Diester dans le Diesel [46].

Le Brésil dispose de grandes surfaces cultivables, avec une surface de 90 Mha de terres agricoles. Ce pays occupe le deuxième rang dans la production mondiale de soja, avec un taux de 26% et a produit 9,4 Mt d'huile de soja pour l'exercice 2003-2004.

Les esters synthétisés à partir des huiles végétales produites localement, à savoir les huiles de tournesol, de coton et de ricin, sont en grande partie des esters éthyliques, vu la disponibilité de l'alcool éthylique, contrairement au méthanol importé.

Aux Etats-Unis, les esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV) sont synthétisés à partir d'huile de soja vierge et usagée et de graisse animale, avec des taux d'incorporation de 2 et 20% dans le Diesel. La production du biodiesel avoisine 200000 t/an, réparties en 25 unités.

Tableau I.6: Capacité mondiale de production du biodiesel depuis 2004

Pays	Biodiesel						
	Matière première	Année et production (milliards de litres)					
		2004	2005	2006	2007	2008	2009
USA	Soja	0,11	0,36	0,99	1,93	2,69	2,10
Brésil	Soja			0,07	0,40	1,20	1,60
Allemagne	Colza	1,18	1,90	3,02	3,28	3,20	2,60
France	Colza	0,40	0,56	0,84	0,99	2,06	2,60
Chine	Soja, colza			0,07		0,10	0,40
Argentine	Soja				0,21	0,85	1,40
Italie	Graine oléagineuse	0,36	0,45	0,51	0,41	0,68	0,40
Espagne	Graine oléagineuse	0,01	0,08	0,11	0,19	0,24	0,60
Inde	Soja, colza			0,03		0,02	0,10
Canada	Graine oléagineuse		0,10	0,05		0,10	0,10
Pologne	Colza		0,11	0,13	0,09	0,31	
Tchéquie	Colza	0,07	0,15	0,12	0,07	0,12	
Colombie	Huile de palme	-	-	-	-	0,10	0,20
Suède	Colza	0,002	0,001	0,01	0,07	0,11	
Malaisie	Huile de palme		0,19	0,14	0,45	0,48	
Grande Bretagne	Colza	0,01	0,06	0,22	0,17	0,22	0,50
Danemark	Graine oléagineuse	0,08	0,08	0,09	0,10	0,15	
Autriche	Graine oléagineuse	0,06	0,10	0,14	0,30	0,24	0,20
Slovaquie	Graine oléagineuse	0,02	0,09	0,09	0,05	0,17	
Thaïlande	Huile de palme					0,40	0,60
Australie	-	-	-	-	-	-	
Belgique	Colza						0,30
UE	-	-	-	-	-	-	
Total		2,30	4,30	6,90	9,50	14,70	17

I.7. Situation des biodiesels en Algérie

Certains pays africains ont davantage besoin d'accès à des sources d'énergie propres et renouvelables. Les nations productrices de pétrole comme l'Algérie, comptent sur cette source énergétique afin de satisfaire aux besoins énergétiques et optimiser ses intérêts économiques et industriels. D'autres pays africains dépendent des carburants fossiles, le bois de chauffe et le charbon de bois. Cette situation limite fortement le développement économique et social. À l'heure actuelle, l'industrie africaine des biocarburants paraît être une des solutions aux problèmes énergétiques et économiques du continent.

Loin d'être synonyme d'indépendance énergétique (production et consommation) les biocarburants permettraient le développement des économies africaines, actuellement étouffées par la grande demande des énergies fossiles. En outre, l'industrie des biocarburants pourrait créer des emplois et limiter le chômage jusqu'à une certaine mesure.

La richesse de notre pays en hydrocarbures et son appartenance à l'Organisation des Pays Exportateurs de Pétrole (OPEP) (plus de 90% des exportations de l'Algérie viennent du pétrole et du gaz naturel) ont freiné toute tentative d'utilisation et d'exploitation des énergies renouvelables, malgré les richesses naturelles solaires, éoliennes, biomassiques et géothermiques [91].

L'Algérie est située dans une zone vulnérable aux effets néfastes des changements climatiques dus à la pollution et aux déséquilibres environnementaux. Aujourd'hui le secteur du transport est générateur d'un quart des émissions des gaz à effet de serre, responsables de ce déséquilibre climatique, qui pourrait être à l'origine d'un tiers de ces émissions en 2030. De plus, la consommation et la demande en énergie pour une source d'origine fossile et épuisable, vont augmenter par rapport à l'offre. La **Figure I.10** représente la comparaison chronologique entre la demande et l'offre pour les carburants Diesel en Algérie [36].

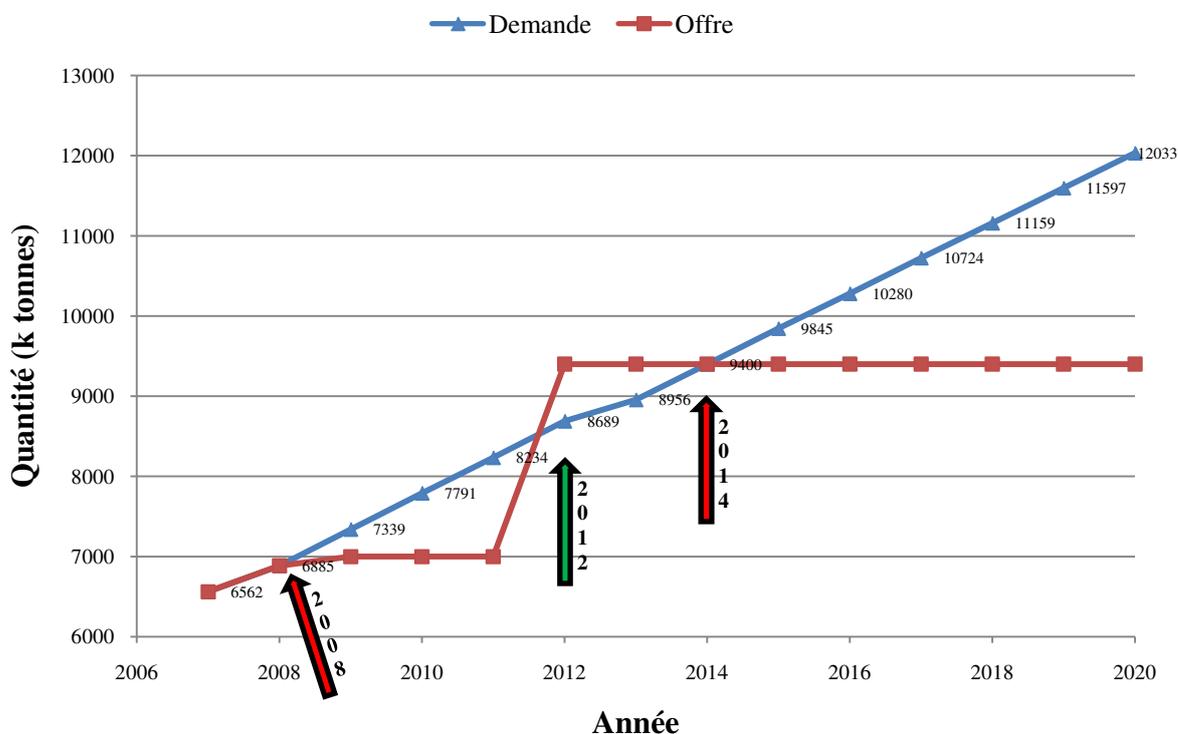


Figure I.10: Evolution de la demande et de l'offre pour le Diesel en Algérie

La **Figure I.10** montre un déficit enregistré de 2008 à fin 2011. À partir de 2012, date d'achèvement du programme de réhabilitation et d'adaptation, un excédent en Diesel a été enregistré jusqu'à 2014. Par la suite, une augmentation de la demande par rapport à l'offre est prévue, marquant ainsi un nouveau point de rupture [36].

Pour pallier à ces aléas, les énergies renouvelables sont la meilleure alternative durable, à travers l'utilisation des biocarburants.

Les cultures énergétiques donnant naissance aux matières premières de production des biocarburants en Algérie, ne font pas recours à des sources comestibles, d'où l'intérêt pour les biocarburants de deuxième génération, produits à partir de sources non alimentaires, de la cellulose et de déchets.

Consciente de l'intérêt grandissant des énergies renouvelables et de leurs enjeux, l'Algérie a intégré le développement de ce type d'énergie dans sa politique énergétique. L'adoption d'un cadre juridique favorable au développement de ces énergies, la réalisation d'importantes infrastructures dans ce domaine et la planification de projets, en sont l'illustration, malgré un développement en parallèle d'une bioénergie encore à l'échelle expérimentale dans les laboratoires de recherche. Dans le cadre du développement de travaux en biotechnologie, le Haut Commissariat à la Recherche avait inscrit en 1988 un axe de recherche s'articulant sur l'application des biotechnologies dans la valorisation des déchets agricoles et industriels et ce, pour la production du bioéthanol, la production d'acétone-butanol (par utilisation de la biomasse) et enfin, la production de biogaz.

Algérie Biocarburant est une entreprise locale productrice de biodiesel à base d'huile de *Jatropha Curcas* ; elle contribue au développement de l'économie et à l'augmentation des revenus des agriculteurs, grâce à l'énergie renouvelable issue de cette biomasse. La **Figure I.11** illustre le schéma de la récupération de l'huile à partir des fruits de *Jatropha Curcas* et la production du biodiesel en Algérie [92].



Figure I.11: Production du biodiesel en Algérie à partir de la biomasse *Jatropha curcas*

Chapitre II

Méthodes et matériels utilisés

II.1.Introduction

Le travail expérimental consistera à synthétiser des biodiesels à partir d'une source végétale non alimentaire, très abondante dans le bassin méditerranéen et en particulier en Algérie, par deux procédés : l'un est chimique appelé transestérification et l'autre thermochimique, la solvolyse.

Dans ce chapitre, la présentation du pistachier lentisque comme matière première utilisée dans la préparation des biocarburants, a été établie afin de montrer les avantages de cette plante comme source de production de biocarburants. Par la suite, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées selon des normes internationales en vigueur. L'étude des méthodes de préparation des catalyseurs ainsi que des biocarburants, y sont également détaillées.

II.2. Matières premières utilisées

II.2.1. Choix de la matière première

La finalité est de synthétiser des biocarburants à partir d'une source végétale non alimentaire, appelée pistachier lentisque, plante qui pousse à l'état sauvage dans la garrigue ou sur le sol en friche et pousse sur tout type de sols. Ce pistachier est particulièrement présent dans les milieux les plus chauds, en particulier le climat méditerranéen avec l'oléastre ou olivier sauvage, mais également dans les boisements clairs à pins d'Alep ou d'autres formations de garrigues basses (chêne vert) [93]. En Algérie, les arbres du lentisque s'étendent sur une vaste zone géographique, allant du littoral aux zones arides. Notre choix a été basé sur des considérations humaines et climatiques, car le lentisque est une plante non alimentaire, qui ne peut en aucun cas concurrencer les denrées alimentaires destinées à la consommation et de plus, très abondante dans notre pays.

L'huile extraite à partir des fruits et des feuilles a été traditionnellement utilisée dans la médecine populaire depuis l'antiquité grecque. Le lentisque a de réelles chances d'être rentable, car il pousse avec abondance dans les sols à fertilité marginale ; il a besoin de moins d'eau contrairement aux nombreuses autres cultures. Quelle que soit la région, les fruits de lentisque contiennent une teneur en huile élevée (de 32 à 60%) [94-96]. Ces facteurs font du lentisque une source attrayante pour la production des biocarburants.

Les fruits mûrs noirs issus du lentisque et utilisés dans notre étude, sont recueillis dans la période allant de janvier à mars de l'année, dans le piedmont de Blida, en Algérie.

II.2.2. Description du pistachier lentisque

Le *pistacia lentiscus*, connu en Algérie sous les noms de *Darw*, *Tidekt* ou pour l'arbrisseau, *Amadagh* en Algérie, appartient à la famille des Térébinthacées [97]. Le genre botanique *pistacia* (les pistachiers) regroupe neuf espèces d'arbustes appartenant à la famille des Anacardiaceae. D'origine asiatique ou méditerranéenne, le pistachier lentisque est un arbrisseau vivace (**Figure II.1**) de trois mètres de hauteur, ramifié et à odeur de résine fortement âcre.



Figure II.1: Arbuste *pistacia lentiscus*

En Algérie, le *pistacia* est représenté par quatre espèces : *pistacia lentiscus*, *pistacia terebinthus*, *pistacia vera* et *pistacia atlantica* [98]. Le lentisque est un arbrisseau particulièrement représentatif des milieux les plus chauds que l'on trouve couramment en sites arides d'Asie et de la région méditerranéenne d'Europe et d'Afrique (**Figure II.2**), jusqu'aux Canaries [99]. Le pistachier lentisque est caractérisé par :

- **Ecorce:** Rougeâtre sur les jeunes branches et vire au gris avec le temps ; quand on incise l'écorce, la plante laisse s'écouler une résine irritante, non colorée à odeur forte.
- **Branches:** Tortueuses et pressées, formant une masse serrée (**Figure II.3**).
- **Feuilles:** Persistantes et composées (**Figure II.3**), elles possèdent un nombre pair de folioles (4 à 10) d'un vert sombre, elliptiques, obtuses, luisantes en dessus, glabres, coriaces et dont le pétiole est bordé d'une aile verte. L'espèce est dioïque au vu des pieds mâles et femelles distincts, qui fleurissent en grappes denses au mois de mai.

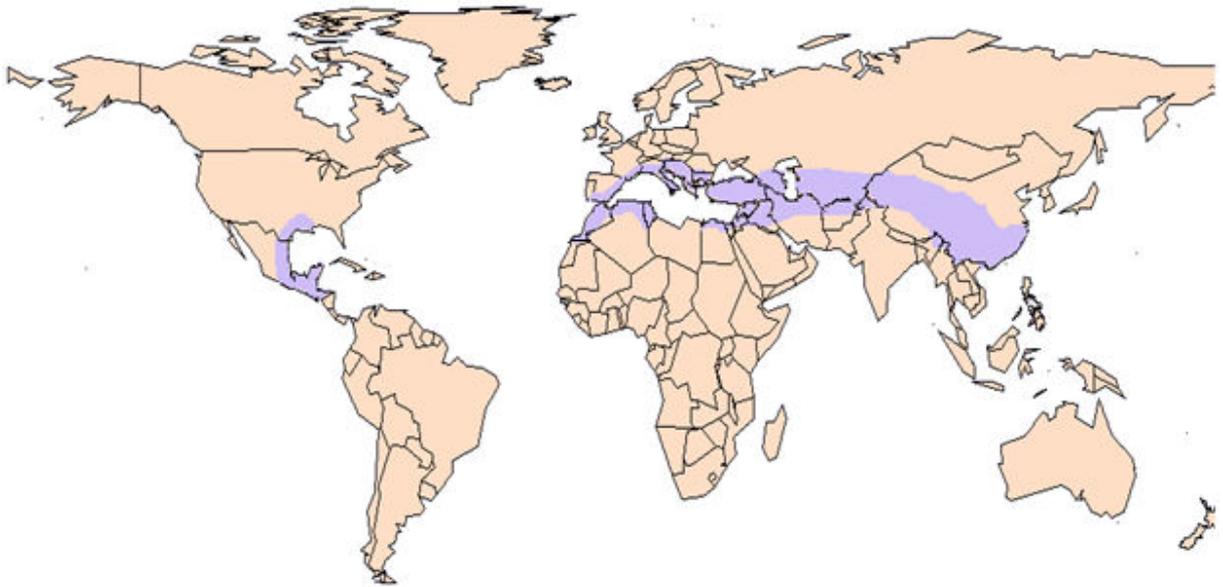


Figure II.2: Aire de répartition du pistachier lentisque dans le monde [99]



Figure II.3: Branche et feuilles du *pistacia lentiscus*

- **Fleurs:** Les fleurs unisexuées d'environ trois mm de largeur (**Figure II.4.A**), se présentent sous forme de grappes et apparaissent au printemps ; elles sont très aromatiques et forment des racèmes de faible taille à l'aisselle des feuilles. On différencie les fleurs femelles des fleurs mâles grâce à leur couleur, vert jaunâtre pour les femelles et rouge foncée pour les mâles.

Les fleurs mâles et femelles poussent sur des arbustes différents ; les mâles ont 5 petits sépales d'où émergent 5 étamines rougeâtres reposant sur un disque nectarifère. Les femelles, à 3 ou 4 sépales, ont un ovaire supère avec un style court à 3 stigmates. La floraison est entre mars et mai.

Fruit: Baie globuleuse de 2 à 3 mm (**Figures II.4.B, II.4.C**), remplie par du nucléole rouge ; il devient brunâtre à sa maturité complète en automne.

Mastic: Si l'on incise le tronc de ce végétal, il s'en écoule un suc résineux (**Figure II.4.D**) nommé mastic qui, une fois distillé, fournit une essence employée en parfumerie [100].



Figure II.4: Photos de fleurs [A], de fruits [B, C] et de mastic [D] du pistachier lentisque

II.3. Méthodes d'analyse et de caractérisation

II.3.1. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

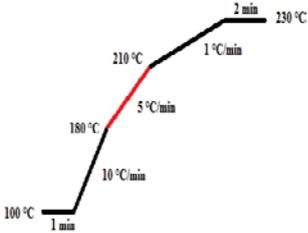
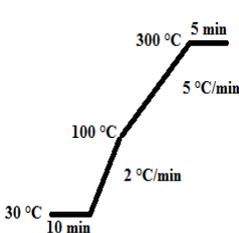
Un appareil de chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GM-MS) est constitué d'une source de gaz inerte, d'un bloc d'injection, d'une colonne placée dans un four et d'un ordinateur pour l'acquisition et le traitement des données.

L'analyse commence à l'instant où l'on injecte l'échantillon, à l'état liquide ou gazeux, en utilisant une micro-seringue. Une fois évaporé dans l'injecteur, il sera transporté par le gaz vecteur et passera à travers une colonne placée dans un four à température réglable, pour ainsi atteindre le spectromètre de masse et pouvoir quantifier et déterminer la nature des constituants qui composent le mélange considéré.

Chaque substance sera ainsi retenue par la phase stationnaire selon son affinité ; cette rétention est traduite par un temps, dit temps de rétention, spécifique pour chaque constituant dans les conditions opératoires établies (**Tableau 1.II**).

L'appareil utilisé dans notre travail au niveau du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire à l'EMP, est un chromatographe (*Clarus 600*) combiné à un spectromètre de masse (*Clarus 600 C*) de la société Perkin Elmer.

Tableau II.1: Conditions de travail avec la technique GC/MS

Chromatographe CLARUS 600		Spectromètre de masse CLARUS 600 C	
Nature et débit du gaz vecteur	He (1 ml/min)	Mode d'ionisation	Electronique
Colonne	PE-5HT 30m*0,25mm*0,25µm, (-60 à 325°C)	Analyseur (m/z)	40-615
Température de l'injecteur	230°C	Energie de l'électron	70 eV
Volume injecté	1 µl		
Solvant	n-Hexane		
Programmation de la température du four	 <p>Huile et biodiesel de lentisque</p>	 <p>Bio-huile de lentisque</p>	

II.3.2. Microchromatographe en phase gazeuse

Un micro chromatographe en phase gazeuse (GC), de type Agilent, est utilisé pour l'analyse des gaz de solvolysse ; il est équipé de deux détecteurs dont l'un est à ionisation de flammes (FID) pour analyser les hydrocarbures et l'autre, un catharomètre (TCD) pour l'analyse du H₂, du CO et du CO₂. Le signal du détecteur est ensuite envoyé vers un logiciel

d'intégration qui permet d'obtenir les chromatogrammes donnant le temps de rétention et l'aire intégrée de chaque gaz.

II.3.3. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire, ou analyse CHNOS, a pour objet de déterminer la composition massique d'un échantillon en ses éléments chimiques simples. Elle consiste à brûler 1 g de matière (huile de lentisque, biodiesel, etc.) sous atmosphère oxygénée à 1000°C. A cet effet, un analyseur chimique (*Thermo Finnigan*, modèle *Flash 1112*, série *EA- CHNS-O*) a été utilisé à l'Ecole des Mines de Nantes, en France. L'analyse se déroule en deux étapes : une combustion des échantillons à tester est effectuée dans un excès d'oxygène, pour obtenir la composition massique en éléments C, N, H et S, par une analyse des gaz résiduels. Dans une seconde étape, la pyrolyse de l'échantillon est réalisée afin de nous renseigner sur sa composition en oxygène. La validité de la méthode dite de *Flash EA* est approuvée par des instances spécialisées (ASTM). Des étapes précises sont suivies pour déterminer avec une grande précision le taux de carbone, d'hydrogène, d'azote et de soufre.

L'échantillon est pesé dans des capsules placées à l'intérieur de l'échantillonneur automatique *MAS 200R* ; il subit une réaction d'oxydo-réduction entre 900 et 1000°C dans un réacteur de combustion à un temps précis, en présence d'oxygène dont la quantité est déterminée par la combustion totale de l'échantillon.

A cette température, l'interaction de l'oxygène avec le contenu de la capsule produit une réaction exothermique qui fait monter la température à 1800°C ; les substances analysées passent à l'état gazeux et les constituants de ce gaz élémentaire sont séparés dans une colonne chromatographique et repérés par un détecteur sensible, ayant une conductivité thermique.

Le taux d'oxygène est déterminé dans un réacteur oxygéné spécifique, à 1060°C, ce qui permet une pyrolyse complète de l'échantillon à l'aide d'un catalyseur spécifique approprié.

Pour déterminer les traces de soufre, il est possible de coupler l'appareil à un détecteur photométrique de flammes *FPD*.

II.3.4. Analyse spectrale par infrarouge à transformée de Fourier

Des liaisons chimiques relient les atomes entre eux ; ces liaisons peuvent être étirées, fléchies, suivre une torsion axiale ou bien vibrer latéralement.

Une molécule peut être considérée comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques dont chacun représente un type de déplacement. Ces oscillateurs peuvent être mis en résonance par une perturbation de leur état d'équilibre et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*Fourier Transformed InfraRed*, FTIR) est une méthode qui permet

d'étudier et de caractériser tous ces types de vibrations et de déplacements. Le matériau est soumis à un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde d'excitation appartient au domaine infrarouge ($2,5\mu\text{m} \leq \lambda \leq 15\mu\text{m}$). Lorsque la fréquence du champ électromagnétique associée au rayonnement est égale à la fréquence d'un des modes de vibration d'une molécule du matériau, il y a absorption d'énergie et de ce fait, la molécule entre en vibration et passe d'un niveau d'énergie stable à un autre niveau instable.

Les règles de sélection de la spectroscopie infrarouge font qu'il doit y avoir un changement dans le moment dipolaire de la molécule, afin que la vibration soit active en infrarouge. Si la molécule possède un centre de symétrie, seules les vibrations antisymétriques par rapport à ce centre, seront actives.

L'analyse spectrale du faisceau transmis permet d'observer les bandes d'absorption correspondant à une vibration, ou à une combinaison de vibrations, pour une longueur d'onde donnée. Chaque type de groupement vibre dans des domaines de longueurs d'onde (ou de nombre d'ondes $\nu[\text{cm}^{-1}] = 10^4\lambda^{-1}$) bien définis, selon le mode de vibration. L'onde émise, créée lors de la réflexion interne du faisceau infrarouge dans un cristal, interagit avec l'échantillon à analyser et son absorption permet de sonder l'épaisseur de cet échantillon, jusqu'à quelques dizaines de micromètres pour l'obtention d'un spectre.

La spectroscopie infrarouge a été d'un apport considérable dans la caractérisation structurale des catalyseurs et des produits synthétisés, pour étudier les groupements fonctionnels caractérisant les acides gras, leurs esters et les groupements actifs des catalyseurs.

La caractérisation a été effectuée qualitativement en utilisant un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (type *FTIR 8400S – Shimadzu*) au niveau du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire à l'EMP.

II.3.5. Viscosité

La viscosité d'une huile traduit sa résistance à son écoulement ; elle représente les forces de frottement internes et dépend fortement de la température. Pour les triglycérides et les acides gras, elle est liée à leurs structures et ramifications. Les triglycérides sont plus visqueux que les acides gras qui les composent et la viscosité est une propriété importante du carburant, car elle influe sur le fonctionnement du système d'injection dans le moteur. En effet, une augmentation de la viscosité affecte la fluidité du carburant.

Un viscosimètre à vibration type *SV 100*, sis au Département Systèmes Energétiques et Environnement à l'EMN, a servi à la détermination de la viscosité et de la variation de cette

caractéristique physique importante de l'huile de lentisque et des biocarburants produits, en fonction de la variation de la température.

II.3.6. Densité

La densité est définie comme étant la masse du produit contenu dans un volume fixe, dans des conditions de pression et de température bien déterminées. La densité est une caractéristique importante entrant dans la valorisation de la matière première liquide, utilisée comme source de production d'un biocarburant.

Dans cette optique, un densimètre (type *Anton Paar DMA 4500*) calibré a été utilisé au niveau du Laboratoire des Systèmes Pyrotechniques de l'EMP, dans une gamme de températures allant de 5 à 50°C. Cet appareil dispose d'un système pour éliminer les bulles d'air formées lors du remplissage de la cellule de mesure et qui sont l'une des sources d'erreurs expérimentales.

II.3.7. Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique est l'énergie libérée au cours de la combustion d'un combustible dans un milieu en excès d'oxygène. On définit ainsi le pouvoir calorifique inférieur (PCI) et du pouvoir calorifique supérieur (PCS).

La mesure du PCI et du PCS pour l'huile de base, ainsi que pour les biocarburants produits, a été réalisée à l'aide d'une bombe calorimétrique (type *Parr*, modèle 6200). Cet appareil sis au niveau du Département Systèmes Energétiques et Environnement à l'EMN, permet grâce à un simple bilan thermique d'estimer le pouvoir calorifique après calibrage de l'appareil, il permet ainsi d'estimer son équivalent en eau. Dans cette optique, un combustible de pouvoir calorifique connu (acide benzoïque) est brûlé dans une bombe immergée dans un bain d'eau (système supposé adiabatique) et l'élévation de la température de l'eau mesurée permet de déterminer l'équivalent en eau.

Le pouvoir calorifique d'un corps combustible peut être calculé moyennant l'équation II.1.

$$m_{comb} PCS = m_e + m_{eqcal} \times C_p (T_F - T_0) \quad (II.1)$$

m_{comb} , m_e et m_{eqcal} sont respectivement, les masses du combustible, de l'eau dans le calorimètre et d'équivalent en eau du calorimètre. C_p est le pouvoir calorifique de l'eau et $(T_F - T_0)$ est l'écart durant l'expérience entre la température de l'eau et celle du calorimètre.

La masse d'eau qui se condense dans la bombe au cours de la combustion est exprimée par l'équation II.2.

$$\left(\frac{10}{2}\right) \times H\% \times M_{H_2O} \quad (\text{II.2})$$

$H\%$ désigne la teneur massique en hydrogène du produit et M_{H_2O} , la masse molaire de l'eau.

Connaissant la chaleur latente de vaporisation, L_V , de l'eau, le PCI est donné alors par l'équation II.3:

$$PCI = PCS - \left(\frac{10}{2}\right) \times H\% \times M_{H_2O} \times L_V \quad (\text{II.3})$$

II.3.8. Indice d'acide

L'indice d'acide noté IA (équation II.4) est un paramètre important qui représente la teneur en matières grasses d'une huile. Il mesure la masse d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser les acides gras libres contenus dans un gramme d'échantillon et est déterminé par titration avec une solution de $KOH/[C_2H_5OH+(C_2H_5)_2O]$, en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur.

$$IA = (56,1 \times N_{KOH} \times V_{KOH})/m_{\text{échantillon}} \quad (\text{II.4})$$

- V_{KOH} est le volume nécessaire pour neutraliser les acides libre,

- N_{KOH} est la concentration de la solution ($N_{KOH} = 0,1N$).

II.3.9. Indice d'iode

L'insaturation d'une huile ou d'une graisse est introduite par le nombre de doubles liaisons dans sa structure chimique et le paramètre qui permet de mesurer ce nombre est appelé indice d'iode, noté IV. L'équation II.5 montre que l'indice d'iode peut être déterminé directement à partir du taux en acides gras dans l'échantillon.

$$IV = \sum(\% \text{ acides gras} \times \text{facteur d'acide}) \quad (\text{II.5})$$

Les facteurs qui correspondent à chaque acide gras sont donnés dans le **Tableau II.2**, au même titre que la nomenclature numérique.

Tableau II.2: Facteurs d'acide et nomenclature numérique correspondante

Acide gras	Nomenclature	Facteur d'acide
Acide hexadécénoïque	C16 : 1	0,950
Acide octadécénoïque	C18 : 1	0,860
Acide octadécadiénoïque	C18 : 2	1,732
Acide octadécatriénoïque	C18 : 3	2,616
Acide eïcosénoïque	C20 : 1	0,785
Acide docosénoïque	C22 : 1	0,723

En considérant la composition en acide gras de l'huile étudiée et moyennant le **Tableau II.2** et l'équation **II.5**, il est aisé de déterminer l'indice d'iode ; les résultats sont présentés dans le **Tableau II.3**.

Tableau II.3: Détermination de l'indice d'iode pour quelques acides gras usuels

Acide gras	Facteur d'acide	% d'acide*facteur d'acide
Acide palmitique	0,950	13,23
Acide oléique	0,860	40,44
Acide linoléique	1,732	51,20
Acide linoléique	2,616	12,69

II.3.10. Indice de saponification

L'indice de saponification d'une huile correspond à la masse de KOH, en mg, nécessaire pour neutraliser les acides gras libres et saponifier ceux estérifiés et contenus dans un gramme de matière grasse. Cette masse varie en fonction de la masse molaire des acides gras existants dans la composition de cette huile : plus la masse molaire est élevée, plus l'indice de saponification est faible, ce qui suppose que l'indice de saponification est une mesure indirecte de la masse molaire des acides gras.

Si l'on considère qu'une huile est un triglycéride pur, l'indice de saponification permet de connaître sa masse molaire et donc, sa structure.

En général, dans le cas où le corps gras analysé contient un mélange de glycérides et d'acides gras libres, la mesure de l'indice de saponification ne permet pas de connaître directement sa masse molaire. Il convient d'abord de déterminer l'indice d'acide puis en déduire l'indice d'ester. Expérimentalement, il s'agit d'un dosage en retour en faisant réagir à chaud une solution d'acide gras avec un excès de potasse qui, par la suite, sera dosé par une solution d'acide chlorhydrique. Contrairement à l'indice d'acide, l'indice de saponification, noté IS, est déterminé à chaud et se calcule moyennant la relation **II.6**, pour une masse molaire de potasse égale à 56,1g/mol.

$$IS = (56,1 \times 10^3) / M_{Acide\ gras} \quad (\text{II.6})$$

Cet indice est à multiplier par les coefficients 1, 2 ou 3, selon la structure mono, di, ou triglycéride de l'huile.

Expérimentalement, la détermination de cet indice consiste à titrer à chaud (contrairement à l'indice d'acide) une solution de corps gras dissout dans la potasse alcoolique

par l'acide chloridrique, en présence d'un indicateur coloré ; le calcul s'effectue à l'aide de l'équation II.7

$$IS = \frac{(VT-VE) \times C_{HCl} \times M_{KOH}}{m} \quad (\text{II.7})$$

IS est l'indice de saponification, VT est le volume versé au témoin en l (le témoin est la potasse alcoolique sans ajout de corps gras), VE est le volume de l'essai en l, C_{HCl} la concentration de la solution de HCl (en mol/l), M_{KOH} est la masse molaire de KOH (en g/mol) et enfin, m est la masse exacte d'huile (en g).

II.3.11. Indice de cétane

Cette caractéristique est très importante qui reflète la qualité du carburant ou de l'huile et leurs performances énergétiques. Il exprime l'aptitude d'un combustible Diesel à l'auto-inflammation et à la combustion dans un moteur Diesel. Plus l'indice de cétane est élevé, plus le retard est grand et sa combustibilité est courte.

L'indice de cétane exprime la possibilité d'un carburant à présenter une structure favorable à l'auto-inflammation dans le moteur d'un véhicule. Ce paramètre a des incidences directes sur l'aptitude et la manière de démarrage à froid, le calage du cycle de combustion, le gradient de pression, la pression maximale, ainsi que le bruit.

Il existe plusieurs méthodes permettant de déterminer l'indice de cétane des carburants à moindre coût, à partir de leurs caractéristiques ou de leur structure chimique.

II.3.11.1. Utilisation d'une seule température repère

Cette méthode est la plus utilisée actuellement et dont la corrélation est donnée par la relation II.8.

$$IC = 454,74 - 1641,416 \times \rho + 774,74 \times \rho^2 - 0,554 \times (T_{50}) + 97,803 \times (\log T_{50}) \quad (\text{II.8})$$

ρ : masse volumique (kg/dm³)

II.3.11.2. Utilisation de trois températures repère

La corrélation est donnée par l'équation II.9.

$$IC = 45,2 + 0,0892 \times T_{10N} + (0,131 + 0,901 \times B) \times T_{50N} + (0,0523 - 0,420 \times B) \times T_{90N} + 49 \times 10^{-3} \times [(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + 107 \times B + 60 \times B^2 \quad (\text{II.9})$$

ρ (kg/dm³) est la masse volumique à 15°C selon la norme ASTM D1928,

T_{10} : température, en °C, relative à 10% distillés à pression atmosphérique, $T_{10N} : T_{10} - 215$

T_{50} : température, en °C, relative à 50% distillés à pression atmosphérique, $T_{50N} : T_{50} - 260$

T_{90} : température, en °C, relative à 90% distillés à pression atmosphérique, $T_{90N} : T_{90} - 310$

$$B = \exp[-3,5(\rho-0,85)]-1$$

Le distillateur automatique de marque *NDI 450 Normalab*, sis au niveau du Laboratoire du Service Central des Carburants à Ouargla a été utilisé pour la détermination des températures relatives à 10, 50 et 90% distillés à pression atmosphérique.

Dans le but de confirmer les résultats obtenus par les corrélations utilisées dans ce travail, un appareil normalisé *Eraspec* (analyseur de carburant FTIR entièrement automatisé) a été utilisé au niveau du Laboratoire du Service Central des Carburants à Ouargla.

II.3.12. Point d'éclair

La température du point d'éclair correspond à la température la plus basse, à laquelle un corps combustible émet suffisamment de vapeurs pour former, avec l'air ambiant, un mélange gazeux qui s'enflamme sous l'effet d'une source d'allumage.

Cette propriété varie inversement avec la volatilité du liquide ; elle joue un rôle très important pour évaluer l'utilisation énergétique de l'état pur ou comme source de synthèse. En effet, une valeur élevée du point d'éclair est synonyme de sécurité lors du stockage, de la manipulation et de la manutention du produit. Il est déterminé à l'aide de l'appareil *Normalab* au Département Systèmes Energétiques et Environnement à l'EMN.

II.3.13. Points trouble, de congélation et d'écoulement

Le point trouble est la température à laquelle on observe un dépôt dans l'huile, ou la température à laquelle une huile commence à solidifier ; il permet de prévoir le comportement de l'huile à basse température [101]. En effet, pour faire fonctionner le moteur aux températures au-dessous du point trouble, il est nécessaire de chauffer afin d'éviter le cirage du carburant.

L'analyseur *70Xi* dont dispose le Laboratoire du Service Central des Carburants à Ouargla, nous a permis de déterminer les points trouble, de congélation et d'écoulement.

II.3.14. Teneur en soufre

Lors de la combustion d'un carburant contenant du soufre, des produits dangereux comme les oxydes de soufre sont émis ; ces oxydes forment des acides lors de leur contact avec l'eau, provoquant la corrosion des pièces du moteur et la formation des suies dans les gaz d'échappement.

Il est connu qu'un biodiesel ne contient pas de dérivés aromatiques, ni de soufre, à l'opposé du Diesel conventionnel, d'où la nécessité de déterminer la teneur en soufre de notre huile de lentisque destinée à la production d'un biodiesel. Dans cette optique, un appareil *MDX 1060* à tube à rayons X, équipé par un Logiciel *Xpert Ease*, du Laboratoire Central de Naftal (BC/AVM) de Dar El-Beida, Alger, a été utilisé.

II.3.15. Teneur en eau

La présence de l'eau a un effet nuisible sur le processus réactionnel de la transestérification (elle peut favoriser la saponification, réaction inverse de la transestérification) et même sur le fonctionnement d'un moteur si le biocarburant est utilisé à l'état pur.

La mesure de la teneur en eau a été effectuée à l'aide d'un appareil *Metrohm*, par la titration de l'eau par la méthode coulométrique *Karl Fischer*.

II.3.16. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est une technique mesurant la variation de la masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation en température, sous atmosphère contrôlée et la calcination est nécessaire pour l'activation du catalyseur. À cet effet, une analyse thermogravimétrique a été réalisée au Laboratoire des Systèmes Pyrotechniques à l'EMP, afin de déterminer la température de calcination appropriée pour les deux catalyseurs hétérogènes.

II.3.17. Diffractométrie aux rayons X

La technique de la diffractométrie aux rayons X (DRX) a été utilisée pour l'analyse des échantillons, calcinés et non calcinés, des deux catalyseurs hétérogènes préparés. Cette technique a été réalisée sur un diffractomètre de type *Panalytical X'PERT Pro*, équipé d'un goniomètre et d'une anticathode en cuivre, avec une radiation $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$. L'analyse est effectuée dans l'intervalle $0^\circ < 2\theta < 61^\circ$, avec un pas de $\Delta 2\theta = 0,06^\circ$ et ce, au niveau du Laboratoire des Systèmes Pyrotechniques à l'EMP.

L'analyse des échantillons permet de déterminer les éléments formés après calcination, caractérisant l'activation du catalyseur.

La technique nécessite, avant de charger les portes échantillons dans le passeur automatique, le dépôt de la poudre d'une façon régulière, afin d'obtenir une surface plane et homogène.

Le traitement des résultats obtenus a été effectué à l'aide d'un logiciel *HighScore*, équipé d'une bibliothèque cristallographique qui permet l'identification des pics caractéristiques de tout corps cristallin à partir des diffractogrammes obtenus.

II.3.18. Mesure de la surface spécifique BET

Les surfaces BET des catalyseurs préparés, avant et après calcination, ont été déterminées en utilisant l'analyseur de surface *Quantachrome Nova 3200* qui est composé de deux compartiments : une partie pour le dégazage et une autre pour l'analyse par adsorption et désorption de l'azote. Cette mesure a été réalisée au niveau du Laboratoire des Systèmes Pyrotechniques à l'EMP.

II.3.19. Analyse par microscopie électronique à balayage

Cette technique topographique a été effectuée dans le but de compléter les analyses, structurale et texturale, des deux catalyseurs étudiés : KF-MgO et KF-CaO, en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB) de type *Quanta 600*, au Laboratoire de Génie des Matériaux de l'EMP.

II.4. Stratégie expérimentale

II.4.1. Préparation des catalyseurs basiques hétérogènes (KF-CaO et KF-MgO)

En catalyse hétérogène, des paramètres en rapport avec la nature de la matière première et de sa disponibilité doivent être satisfaits afin de choisir les procédés de préparation des catalyseurs. Dans notre travail, les catalyseurs hétérogènes utilisés sont des oxydes alcalino-terreux dopés par un sel et les méthodes de préparation les plus utilisées pour la préparation de ces types de catalyseurs sont le mélange mécanique, l'imprégnation et la co-précipitation.

La nature des produits de base dont nous disposons nous a mené à utiliser un mélange mécanique contenant 5g de chaque oxyde alcalino-terreux (CaO et MgO) en présence d'une quantité précise du dopant KF et déterminée à partir des orientations rapportées dans la littérature [102, 103], à l'aide d'un broyeur de type *Retsch PM 100*, pendant 5 mn. Les propriétés de ces réactifs sont résumées dans le **Tableau II.4**.

Dans le cas de KF-CaO, nous avons choisi un taux de chargement de 50%, en se référant aux travaux de Liu et al. [103] et Liang et al. [102]. De même pour le KF-MgO, où nous avons dopé l'oxyde de magnésium avec un taux de 70% de KF, correspondant à une activité catalytique maximale.

Tableau II.4: Réactifs utilisés dans la préparation des catalyseurs utilisés

Réactif	Formule chimique	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	Provenance
Fluorure de potassium	KF	99	58,10	Proanalysis-Merck
Oxyde de calcium	CaO	99,99	56	Proanalysis-Merck
Oxyde de magnésium	MgO	99,99	40,30	Proanalysis-Merck

La calcination est nécessaire pour l'activation du catalyseur ; à cet effet, après la récupération des produits finaux, une analyse thermogravimétrique a été réalisée afin de déterminer la température de calcination appropriée pour les deux catalyseurs étudiés.

II.4.2. Procédure d'extraction de l'huile de lentisque

II.4.2.1. Extraction par solvant

Après broyage des graines de lentisque, il convient de déposer une quantité de patte de graines dans une capsule de cellulose et d'introduire la capsule dans un extracteur Soxhlet. On met dans un ballon 200 ml de n-hexane (température d'ébullition de 60°C) dont les vapeurs traversent la conduite vers le Soxhlet puis le réfrigérant où, elles se condensent. Les gouttes du n-hexane condensées tombent dans le Soxhlet jusqu'à ce que la capsule soit immergée dans le solvant ; l'huile diffuse du broyat vers le solvant grâce à sa grande miscibilité dans le n-hexane.

Quand le niveau du solvant atteint celui du siphon, il y a la vidange du Soxhlet et le solvant riche en huile revient à nouveau dans le ballon où, le solvant s'évapore et l'huile reste dans le ballon et un nouveau cycle d'extraction commence (**Figure II.5.A**).

Après plusieurs cycles (siphonages) et après environ 06 heures d'extraction (temps de contact), on enlève le ballon contenant l'huile et le solvant et on procède ensuite à la distillation pour séparer les deux liquides (**Figure II.5.B**).

Une fois obtenue, l'huile est mise dans une étuve à 80°C pendant une heure afin de la purifier, en éliminant le reste du solvant.

A la fin, la masse de l'huile de lentisque est pesée pour ainsi calculer le rendement.



Figure II.5: Montages d'extraction Soxhlet [A] et de distillation [B]

II.4.2.2. Extraction mécanique

Une masse de fruits de lentisque broyés est pesée puis soumise à l'action d'une presse hydraulique (120kN). Cette opération entraîne ainsi la séparation de la phase liquide des tourteaux. Le jus obtenu est laissé au repos et l'huile remonte à la surface et est récupérée, séchée à l'étuve à 80°C pendant une heure, puis pesée.

On définit le rendement comme étant la masse de l'huile extraite divisée par la masse initiale des graines (**équation II.10**).

$$\text{Rendement} = \frac{\text{Masse de l'huile extraite}}{\text{Masse initiale des graines}} \times 100 \quad (\text{II.10})$$

II.4.3. Transformation de l'huile de lentisque en biodiesel

II.4.3.1. Protocole expérimental de la transestérification

La réaction de transestérification a lieu dans un réacteur placé dans un bain thermostaté. Ce montage expérimental étanche, il permet de contrôler les paramètres importants affectant le rendement de la transestérification, à l'instar de la température du milieu réactionnel et de l'agitation. Cette dernière est réalisée à l'aide d'un malaxeur couplé à

un moteur électrique à affichage numérique, monté sur la tête du réacteur. La **Figure II.6** illustre le dispositif expérimental de la réaction de transestérification.



Figure II.6: Montage expérimental de la réaction de transestérification

La procédure commence par le conditionnement d'une quantité d'huile dans le réacteur, sous agitation et chauffé jusqu'à la température désirée. La quantité du catalyseur nécessaire est pesée puis dissoute dans de l'alcool. Cette solution est versée dans le réacteur une fois la température de l'huile équilibrée, ce qui détermine le début de la réaction et le temps de déroulement de la réaction sera étudié par la suite. Une fois la réaction achevée, elle est suivie par les opérations de séparation des phases et le lavage (purification) des esters alkyliques obtenus.

II.4.3.2. Séparation des phases et purification des esters méthyliques

La séparation des phases (phase esters alkyliques et phase glycérine) s'opère dès que l'agitation est arrêtée ; le mélange est mis dans une ampoule à décanter et est laissé décanter pendant 24 heures pour avoir une meilleure séparation (**Figure II.7.A**). La phase inférieure (celle de la glycérine) est éliminée et les esters alkyliques (phase supérieure) sont purifiés par un lavage à eau, afin de faire disparaître l'alcool résiduel et les traces du catalyseur, avant de pouvoir utiliser ces esters comme un carburant Diesel.

Après le premier lavage à eau, nous avons constaté l'apparition de deux phases : phase inférieure trouble et phase supérieure jaunâtre (biodiesel). En vue d'obtenir une meilleure séparation, le mélange ester/eau est laissé décanter durant 4 heures au minimum. L'opération est répétée jusqu'à ce que la phase aqueuse devienne claire, ce qui signifie que les contaminants ont été complètement éliminés (**Figure II.7.B**).

La production des esters purs est achevée par un séchage dans une étuve à 80°C, pendant 60 minutes, afin d'éliminer l'excès d'eau de lavage et de l'alcool.



Figure II.7: Formation des deux phases : A (avant lavage : esters alkyliques/glycérine) ; B (après lavage : biodiesel/eau)

II.4.3.3. Rendement en esters alkyliques de la transestérification

Le taux de conversion est défini comme étant la masse du biodiesel produit, divisée par la masse de l'huile initialement utilisée. Le rendement massique du produit obtenu est calculé par la **relation II.10** [104]. La quantité en esters alkyliques sera optimale après avoir mené rigoureusement les étapes de synthèse (réaction de transestérification).

$$R(\%) = \left(\frac{\text{masse des esters alkyliques}}{\text{masse initiale de l'huile}} \right) \times 100 \quad (\text{II.10})$$

II.4.4. Transformation des graines de lentisque en bio-huile

II.4.4.1. Description de l'installation de la solvolyse

L'unité de solvolyse (**Annexe A**) comporte un réacteur sous pression de la société *SAMCO*, capable d'atteindre une température et une pression maximales de 450°C et 190 bar, respectivement. Le volume du réacteur est de 998 ml, fabriqué en acier inoxydable et chauffé avec 15 cannes chauffantes de 1250W chacune sur sa périphérie et de 3 cannes de 300W en

partie inférieure. Il est équipé de deux volants permettant de déplacer manuellement le réacteur et le caisson isolant. Une soupape de sécurité est prévue dans le cas où la pression dans le réacteur serait supérieure à 190 bar. L'unité se compose de trois éléments :

Une structure avec le réacteur, un châssis équipé de systèmes d'injection des gaz, et enfin, un coffret électrique de puissance et de régulation.

Le réacteur est équipé d'un réseau d'injection des gaz. Un système de purge est prévu pour vider les conduites de gaz qui alimentent le réacteur. Les gaz qui sortent du réacteur sont purgés ou prélevés pour des analyses, à travers une vanne et une conduite tubulaire. Des thermocouples ont été placés sur la paroi du réacteur afin de contrôler et d'enregistrer l'évolution de la température à la paroi. De plus, un thermocouple et un capteur de pression ont été placés dans le réacteur pour relever la température et la pression réelles de la réaction. L'armoire électrique permet de saisir la température de consigne et de démarrer, ou d'arrêter, le chauffage du réacteur. Les données sur la pression, les températures (température de consigne et température du cœur du réacteur), le débit des gaz, ainsi que la puissance électrique en temps réel, sont récupérés à l'aide d'un système d'acquisition de données.

II.4.4.2. Protocole expérimental

Dans chaque expérience réalisée, le réacteur est chargé avec les graines de lentisque et le solvant, avec un rapport déterminé, fermé et purgé pendant 10 min avec de l'azote pour éliminer la présence d'oxygène à l'intérieur, puis chauffé à la température de réaction désirée et maintenu pendant un certain temps. Une fois le temps de réaction écoulé, l'autoclave est refroidi à la température ambiante.

Après le refroidissement du réacteur, la phase gazeuse est retirée à partir d'une vanne qui se trouve en haut du réacteur. Après l'ouverture de l'autoclave, le mélange solide-liquide est extrait du fond du réacteur et filtré. On lave le produit solide avec le même solvant, puis on le filtre à nouveau. Le résidu solide est séché à 105°C dans un four pendant 24h. Le liquide recueilli est distillé pour éliminer le solvant ; la fraction restante est la bio-huile (biocarburant). La **Figure II.8** montre les étapes de séparation des produits de solvolysé.

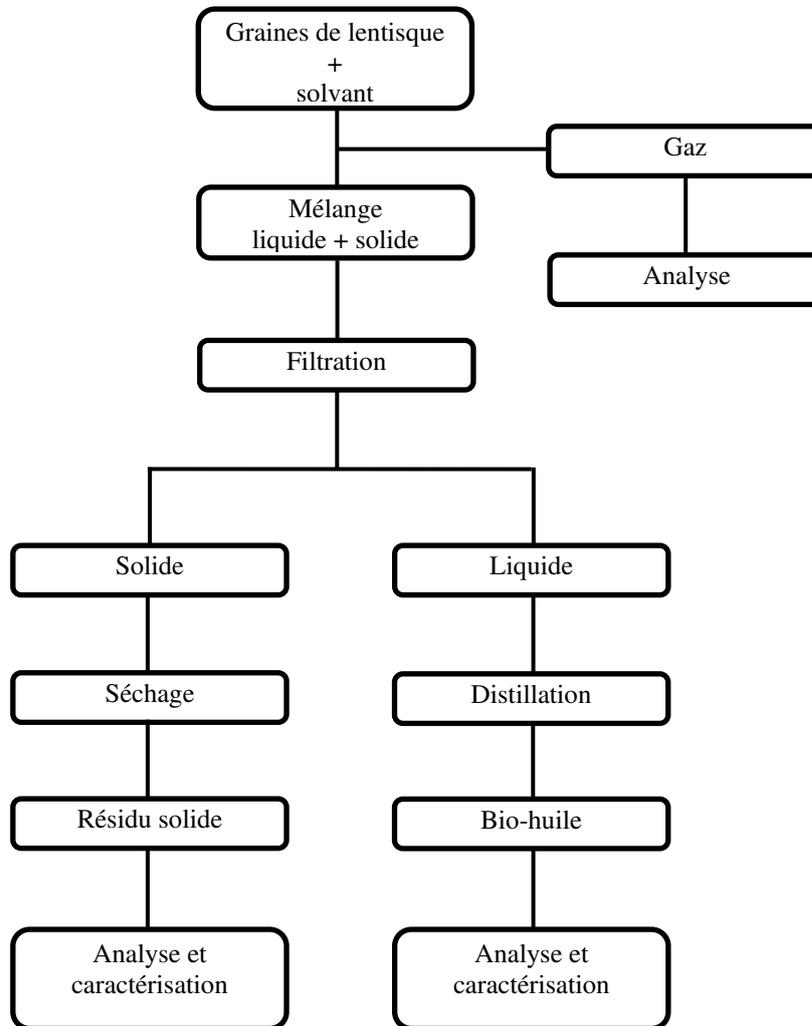


Figure II.8: Procédure de séparation des produits de solvolyse

II.4.5. Banc d'essais moteur Lister-Petter

II.4.5.1. Présentation du banc

Les essais moteurs sont effectués sur un banc d'essais installé dans la Hall d'expériences au Département Systèmes Energétiques et Environnement, à l'Ecole des Mines de Nantes. Il est composé principalement :

- D'un moteur Diesel monocylindre, *Lister Petter (TS1)* à aspiration naturelle, refroidi par air (les caractéristiques du moteur sont données dans le **Tableau II.5**).

- D'une génératrice couplée au moteur qui a un rôle de frein dynamomètre. Cette génératrice convertit l'énergie mécanique en énergie électrique qui alimentera le réseau électrique du laboratoire.

- D'une baie d'analyse des gaz d'échappement, type *Environnement S.A.*, placée en sortie d'échappement, afin de quantifier les principaux gaz polluants : CO, CO₂, NO_x et hydrocarbures imbrulés. Les types et les incertitudes des capteurs sont présentés dans le **Tableau II.6.**

- D'un analyseur de particules de type *PPS Pegasor* qui mesure la concentration en masse et en nombre en temps réel, jusqu'à 100 Hz, avec une incertitude de 10 ng/s. Le schéma du dispositif expérimental ainsi que sa légende détaillée sont présentés sur l'**Annexe B.**

Tableau II.5: Caractéristiques techniques du moteur

Modèle	Lister-Petter TS1 monocylindre, 4 temps, refroidi à air, injection directe, allumage par compression
Détails techniques	
Alésage x Course	95,5 x 88,94 mm
Bielle	165,3 mm
Cylindrée	630 cm ³
Taux de compression	18
Injection	13 °V avant le PMH
Pression d'injection	250 bars
Puissance nominale	4,5 kW à 1500 tr/min
Cotes de réglage	
AOA	36 °V
RFA	69 °V
AOE	76 °V
RFE	32 °V

Tableau II.6: Gamme et précision de l'analyseur des gaz d'échappement et de particules

Capteur	Type	Gamme	Incertitudes
O ₂	Paramagnétique	0-25%	± 0,25%
CO ₂	Infrarouge	0-20%	± 0,25%
NO _x	Chimiluminescence	0-10000 ppm	± 100 ppm
CO	Infrarouge	0-5000 ppm	± 50 ppm
THC	FID	0-20000 ppm	± 10 ppm
CH ₄	FID	0-20000 ppm	±10 ppm

II.4.5.2. Système d'acquisition de données

Le banc d'essais est équipé de deux systèmes d'acquisition (l'un rapide et l'autre lent) utilisés pour la commande et l'acquisition du signal. Le premier système d'acquisition (*AVL Indiwin*), destiné à des mesures rapides et concerne principalement la pression d'injection du carburant, la pression du cylindre ainsi que la position angulaire du vilebrequin. Le second système est utilisé pour l'acquisition des mesures faibles (couple, débit du carburant et d'air, vitesse du moteur, émissions d'échappement, etc.). Les détails concernant le banc d'essais moteur sont recensés dans la littérature [105-107].

Chapitre III

Réaction de transestérification

III.1. Introduction

La réaction de transestérification est le stade crucial des étapes de synthèse du biodiesel. Dans nos travaux, cette réaction est un procédé dans lequel une huile végétale est mélangée à un alcool, en présence d'un catalyseur. La nature de ces substances définira la qualité et la nature du biodiesel produit. Les alcools les plus utilisés sont le méthanol et l'éthanol, conduisant ainsi à la transformation des huiles végétales en esters méthyliques et éthyliques.

La finalité de cette partie est d'étudier l'influence des paramètres affectant le rendement de la réaction de transestérification et par conséquent, de les optimiser afin d'obtenir un biodiesel de bonne qualité, avec une conversion optimale. Dans cette optique, nous avons procédé par l'étude de sept facteurs essentiels permettant de définir le rendement de la transformation de l'huile végétale en esters méthyliques. En suite, nous avons étudié la méthodologie du plan d'expériences des surfaces de réponse qui permet une analyse statistique complète des résultats obtenus, après avoir établi un plan d'expériences adéquat, tout en mettant en évidence les paramètres les plus influençant sur le rendement de la transformation de l'huile de lentisque en esters éthyliques.

III.2. Caractérisation de l'huile de lentisque

Les caractéristiques physiques et chimiques comme la composition élémentaire, la teneur en acide gras, la viscosité, la densité, les indices d'iode, de saponification et d'acidité, sont déterminés. Ceci permet de faire ressortir le caractère énergétique de cette huile, afin de l'utiliser comme source de production d'un biodiesel capable de constituer une alternative au carburant Diesel conventionnel actuel.

III.2.1. Mesure de la teneur en acides gras

L'analyse des esters alkyliques des acides gras d'une huile végétale reflète la détermination de sa teneur en acides gras. Pour cela, il conviendra de réaliser une réaction de transestérification de l'huile de lentisque afin d'obtenir des esters alkyliques et les analyser par la technique GC/MS.

D'après le chromatogramme obtenu et présenté sur la **Figure III.1**, l'huile de lentisque se compose principalement de trois acides gras, caractérisés par trois pics intenses.

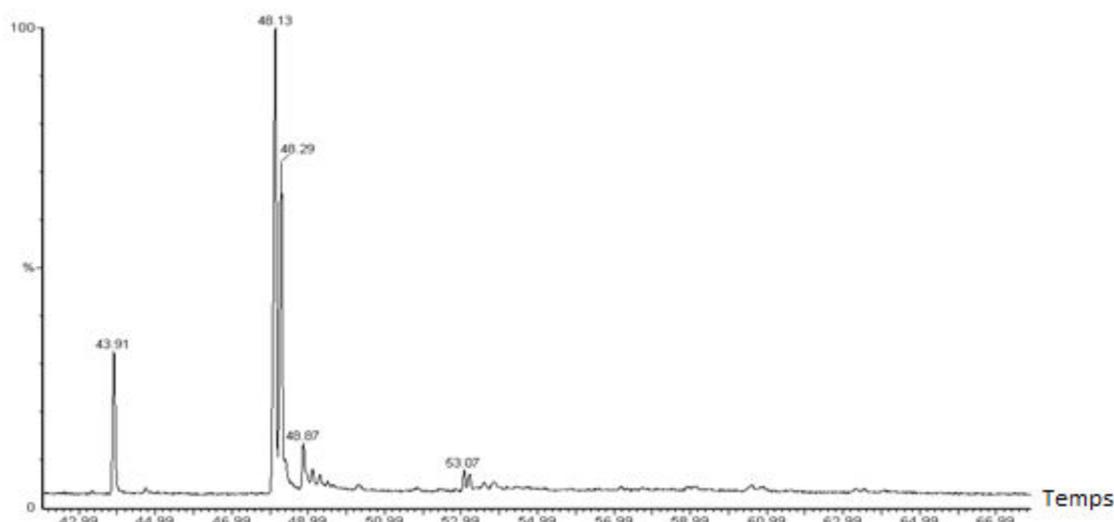


Figure III.1: Chromatogramme de l'huile de lentisque

Il a été aisé d'identifier les temps de rétention et les spectres, en se servant de la base de données dont est pourvu le chromatographe ; les pics obtenus sont illustrés par les résultats recensés sur le **Tableau III.1**.

Tableau III.1: Caractéristiques propres aux spectres obtenus par GC-MS

N°	tr (min)	Désignation	Formule chimique de l'acide	Classe	Masse molaire (g.mol ⁻¹)
1	43,91	Méthyl ester de l'acide palmitique	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Saturé	256,42
2	48,13	Méthyl ester de l'acide oleïque	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Insaturé	282,52
3	48,29	Méthyl ester de l'acide linoleïque	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	Polyinsaturé	280,43
4	48,87	Méthyl ester de l'acide linoleïque			

Pour une analyse quantitative et en l'absence des étalons des acides gras ciblés, il suffisait de calculer l'aire de chaque pic, afin de déterminer sa proportion par rapport à la composition totale de l'huile ; le **Tableau III.2** résume les résultats de cette opération.

En comparant la teneur en acides gras de notre huile avec les autres compositions, en acides gras des huiles de tournesol et de soja, nous avons remarqué que les pourcentages d'acides gras insaturés et saturés de l'huile de lentisque sont plus au moins proches de ceux de l'huile de soja.

Les faibles compositions en acides gras saturés traduisent la tendance de produire un biodiesel avec une bonne stabilité à l'oxydation.

Tableau III.2: Teneur en acide gras des huiles usuelles

Acide gras	Lentisque (%)	Soja (%)	Tournesol (%)
Acide palmitique	13,93	11,75	6,80
Acide stéarique	0,00	3,15	3,26
Acide oleïque	34,41	13,26	16,93
Acide linoléique	47,03	55,33	73,73
Acide linoléique	0,00	6,31	0,00
Acides saturés	13,93	14,90	10,66
Insaturés et polyinsaturés	81,44	74,90	90,66
Autres	4,63	-	-

III.2.2. Masse molaire

En supposant que l'huile de lentisque est composée essentiellement de triglycérides et tenant compte de l'équation III.1 et des résultats présentés dans le Tableau III.3, le profil de cette huile en acides gras nous a permis de déterminer sa masse molaire, déduite à partir de la structure moléculaire de l'huile associant les masses molaires de l'eau, des acides identifiés et du glycérol.

$$M_{\text{huile}} = (3 * \sum M_{\text{acide } i} \cdot \alpha_i + M_{\text{Gly}}) - 3M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{III.1})$$

$M_{\text{acide } i}$: masse molaire de l'acide gras i , α_i : pourcentage d'acide gras i dans l'huile (Tableau III.2), M_{Gly} : masse molaire de la molécule de glycérol ($136 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), $M_{\text{H}_2\text{O}}$: masse molaire de la molécule d'eau ($18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Il s'ensuit alors : $M_{\text{huile}} = 876,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

III.2.3. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire de l'huile de lentisque a permis de déterminer son profil massique en carbone, azote, hydrogène, oxygène et soufre ; les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III.3, en mentionnant les profils massiques des autres sources végétales permettant la production des biodiesels.

L'huile de lentisque contient les mêmes proportions en éléments C, H, O, N et S, relativement aux autres huiles végétales. La composition massique obtenue permet ainsi de déterminer la formule chimique globale de l'huile de lentisque ($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$) :

$$X = \% \text{ C}/12, Y = \% \text{ H}/1, Z = \% \text{ O}/16$$

Tableau III.3: Composition élémentaire des sources de production des biodiesels

Huile	% C	% H	% O	% N	% S
Lentisque	78,35	13,38	8,20	0,00	0,00
Soja	79,75	11,15	10,10	0,00	0,00
Tournesol	77,55	11,20	11,25	0,00	0,00
Colza	76,35	11,95	12,45	0,00	0,00

Le **Tableau III.4** présente les résultats obtenus en termes de masse molaire, nombre d'atomes et formule chimique, pour l'huile de lentisque étudiée.

Tableau III.4: Formule chimique de l'huile de lentisque

Huile	Elément	Fraction	Masse molaire (g/mol)	Nombre d'atomes	Formule chimique
Lentisque	C	78,35	12	6,53	$(C_{13}H_{26}O)_n$
	H	13,38	1	13,38	
	O	8,20	16	0,51	

La structure chimique obtenue pour l'huile de lentisque comporte un motif élémentaire ; la formule chimique globale peut être un multiple de ce motif $(C_{13}H_{26}O)_n$. L'indice multiplicateur ou de répétition, n , est estimé à partir de la masse molaire déterminée, en divisant sa valeur sur la masse molaire du motif répété ($n = 876,4/198 = 4,43 \approx 4$).

III.2.4. Analyse spectrale par infrarouge à transformée de Fourier

L'étude par spectroscopie infrarouge a été effectuée sur deux pastilles en forme de sandwich, obtenues en les maintenant sous pression de 60kN, pendant une minute.

Une goutte d'huile de lentisque à analyser est étalée entre ces pastilles en KBr et l'analyse est conduite avec un nombre de scans égal à 60, pour une résolution de 1cm^{-1} . Le spectre obtenu est représenté sur la **Figure III.2**.

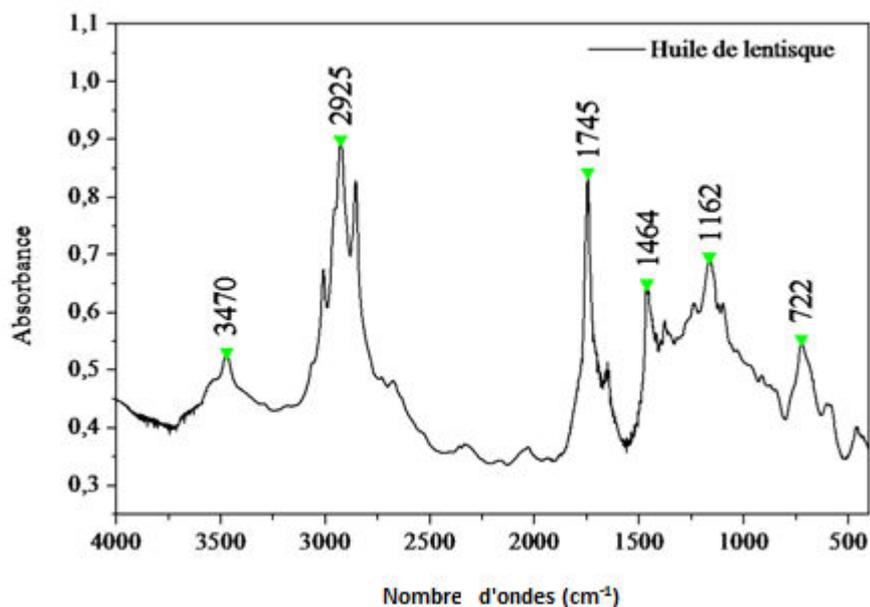


Figure III.2: Spectre infrarouge de l'huile de lentisque étudiée

Les pics observés sur le spectre infrarouge de cette huile de lentisque montrent une bonne concordance avec la littérature [108]. En effet, en se référant aux banques de données existantes en spectrométrie infrarouge et tenant compte des bandes d'absorption des pics obtenus, il a été possible de dégager pratiquement les groupements et les liaisons caractéristiques de l'huile de lentisque :

- Les groupements carbonyles (C=O) présents au niveau des extrémités des chaînes des esters d'acides gras, mettent en évidence une bande d'absorption au voisinage de 1740 cm^{-1} ;
- La double liaison (C=C) qui caractérise l'insaturation de l'acide oléique C18:1 et l'acide linoléique C18:2, contenus dans l'huile de lentisque, montre une bande d'absorption vers 1464 cm^{-1} ;
- Les groupements (C-O-C) présents au niveau de la jonction acide gras/glycérol, montrent un pic correspondant à 1162 cm^{-1} ;
- Les groupements $(-\text{CH}_2)_n$ caractérisant les longues chaînes aliphatiques des acides gras, ont une bande d'intensité moyenne de 722 cm^{-1} ;
- Les groupements $(-\text{CH}_2-)$ au niveau de la bande d'adsorption sont situés entre 3000 et 2850 cm^{-1} .
- Une forte bande d'adsorption à 3470 cm^{-1} est attribuée au groupement $(-\text{OH})$ de l'eau.

III.2.5. Mesure de la viscosité et de la densité

La variation de la viscosité, caractéristique physique importante de l'huile de lentisque, en fonction de la température, est illustrée sur la **Figure III.3**.

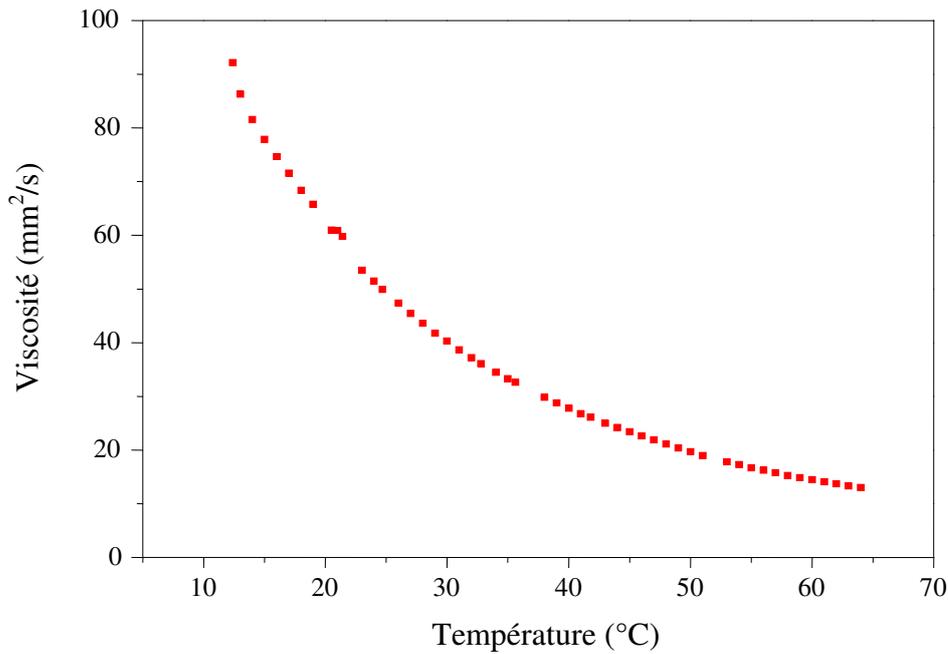


Figure III.3: Evolution de la viscosité de l'huile de lentisque en fonction de la température

Il est aisé de conclure qu'il serait intéressant de déterminer la viscosité à 40°C, pour pouvoir procéder à une étude comparative avec cette caractéristique physique du biodiesel produit à partir de cette huile. Ainsi, pour cette température, nous obtenons une valeur de la viscosité égale à 30,69 mm²/s.

Ces résultats montrent que l'huile de lentisque ne peut pas être utilisée directement comme carburant dans un moteur Diesel, il est donc impératif de réduire sa viscosité à une valeur similaire à celle caractérisant le Diesel conventionnel (1,5 à 4,5 mm²/s).

La viscosité augmente avec le degré de saturation de l'huile. Généralement, cette propriété représente la plus grande différence entre une huile végétale et le carburant conventionnel. En effet, les huiles végétales sont généralement dix fois plus visqueuses que le Diesel à 40°C et trente fois plus visqueuses à 0°C.

De même pour la masse volumique, la **Figure III.4** présente la variation de la masse volumique en fonction de la température, approche permettant de déterminer les densités aux températures désirées et pouvoir ainsi les comparer à celle du biocarburant produit, en tenant compte des normes en vigueur [109].

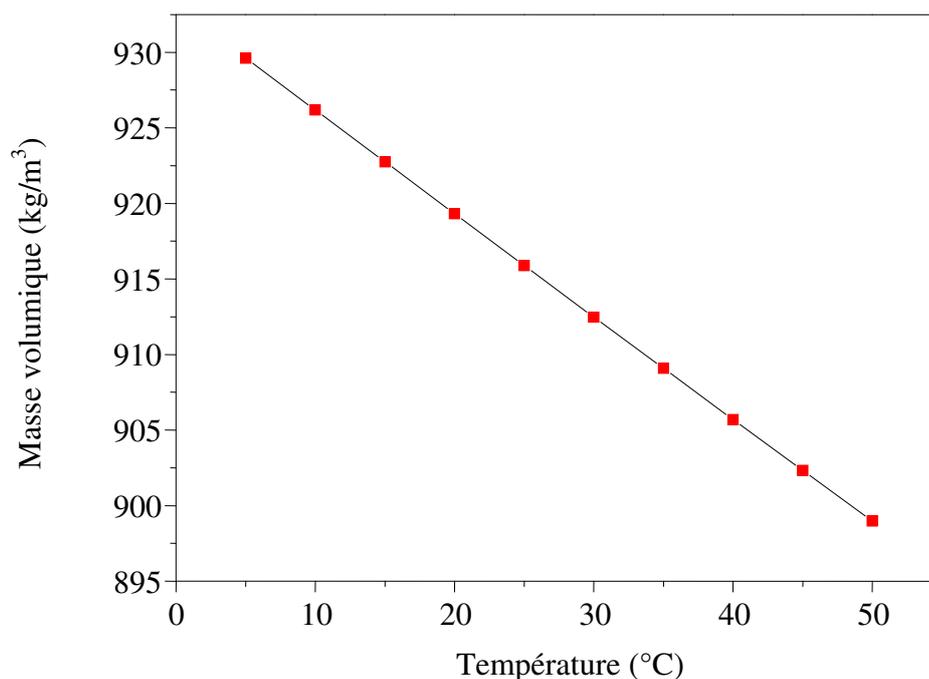


Figure III.4: Variation de la masse volumique de l'huile de lentisque vs la température

Cette évolution permet de dégager les densités de l'huile de lentisque à 15 et 40°C et qui sont respectivement égales à 923 et 906 kg/m³.

III.2.6. Pouvoir calorifique

Le **Tableau III.5** présente les résultats obtenus pour l'huile étudiée, en comparaison avec d'autres données sur des huiles végétales recensées dans la littérature.

Tableau III.5: Pouvoir calorifique des huiles de lentisque, soja et tournesol

Huile de →	Lentisque	Soja	Tournesol	Diesel
PCS (MJ/kg)	40	39,60	39,50	45,40
PCI (MJ/kg)	37,33	-	-	-

Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) est de faible valeur par rapport à celui du Diesel qui atteint 46 MJ/kg, ceci à cause du taux d'oxygène dans la structure de l'huile de lentisque. En revanche, le PCS caractérisant les huiles de soja et de tournesol est comparable à celui de l'huile de lentisque.

III.2.7. Indice d'acide

Nous avons obtenu un indice d'acide relativement faible, de l'ordre de 1,16 mg KOH/g (**Tableau II.6**). Ce résultat permet d'orienter nos travaux vers la catalyse basique afin de transestérifier l'huile de lentisque, sans aucun traitement préalable de l'huile ni prétraitement ou catalyse, pour réduire cette acidité.

Tableau III.6: Détermination de l'indice d'acide moyen de l'huile de lentisque

Echantillon	Essai 1 (ml)	Essai 2 (ml)	Essai 3 (ml)	V _{KOH} (ml)	Indice d'acide
5 g d'huile + (éthanol+ diéthyl- éther) + indicateur coloré	1,1	1,0	1,0	1,0333	1,1594

Tenant compte de travaux antérieurs [110], le rendement de la réaction de transestérification diminuerait si le taux d'acidité dépasse 2%, ce qui favoriserait la réaction de saponification (réaction inverse) dans le milieu réactif et engendrerait une difficulté de séparation des phases, lors de la récupération du biodiesel synthétisé (produit de la réaction de transestérification).

III.2.8. Indice d'iode

Les facteurs qui correspondent à chaque acide gras sont donnés dans le **Tableau III.7**, au même titre que la nomenclature numérique.

En considérant la composition en acide gras de l'huile étudiée, des résultats du **Tableau II.2** et de l'équation **II.5** (**chapitre II**), il nous a été permis de déterminer l'indice d'iode (**Tableau III.7**).

Tableau III.7: Détermination de l'indice d'iode pour quelques acides gras usuels

Acide gras	% d'acide	Facteur d'acide	% d'acide*facteur d'acide
Acide palmitique	13,93	0,950	13,23
Acide oléique	47,02	0,860	40,44
Acide linoléique	29,56	1,732	51,20
Acide linoléique	4,85	2,616	12,69
Somme (indice d'iode)			117,56

Le résultat obtenu montre que l'huile de lentisque a un indice d'iode, de 117,56, proche de celui des autres huiles végétales utilisées comme matières premières dans la synthèse du biodiesel, en l'occurrence : l'huile de colza, l'huile de soja et l'huile de tournesol, dont les indices d'iode sont respectivement, obtenus entre 97 et 115, entre 125 et 140 et entre 125 et 135.

III.2.9. Indice de saponification

L'indice de saponification est à multiplier par les coefficients 1, 2 ou 3, selon la structure mono, di, ou triglycéride de l'huile. Le **Tableau III.8** présente les résultats obtenus pour la détermination de cette propriété.

Tableau III.8: Détermination de l'indice de saponification

Echantillon	Essai 1 (ml)	Essai 2 (ml)	Essai 3 (ml)	V _{HCl} (ml)	Formule	I _s
Huile	16,50	15,70	15,70	15,97	$IS = \frac{(VT - VE) * C_{HCl} * M_{KOH}}{m}$ IS : indice de saponification VT : volume versé au témoin en l VE : volume de l'essai en l C _{HCl} : concentration de la solution de HCl, en mol/l M _{KOH} : masse molaire du KOH, en g/mol m : masse exacte d'huile, en g.	166,90
Témoin	24	23,70	24	23,90		

III.2.10. Indice de cétane

L'indice de cétane des huiles végétales est généralement plus bas que celui d'un Diesel conventionnel, ceci est dû à la structure chimique de ces huiles, ainsi qu'à leur degré de saturation. Cet indice est compris entre 29 et 43 [111], alors que l'indice de cétane pour le Diesel possède une valeur moyenne de 45. Dans notre cas, l'indice de cétane de l'huile de lentisque est estimé à 40,59 (**Tableau III.9**)

Tableau III.9: Détermination de l'indice de cétane de l'huile de lentisque

T ₅₀ (°C)	ρ à 15°C (kg/dm ³)	Indice de cétane
415	0,9236	40,59

III.2.11. Point d'éclair

La température du point d'éclair de l'huile de lentisque a été estimée à 177,5°C, valeur inférieure à celle du point d'éclair usuel des huiles végétales, généralement comprise entre 220 et 350°C [111]. Cependant, ce résultat permet l'utilisation de cette huile en tant que matière première pour la synthèse du biodiesel.

Le **Tableau III.10** rassemble les caractéristiques physico-chimiques de l'huile de lentisque selon les normes internationales, ainsi que d'autres huiles végétales déjà utilisées comme source de production des biocarburants [111].

Tableau III.10: Propriétés physico-chimiques de l'huile de lentisque, des huiles végétales et du Diesel conventionnel

Propriétés	Diesel conventionnel	Huile de lentisque	Huile de soja	Huile de tournesol
Masse volumique (à 15°C) (kg/m ³)	830	923	920	918
Viscosité à 40°C (mm ² /s)	2,40	30,69	65	58
PCS (kJ/kg)	45,40	39	39,60	39,50
Indice d'acide (mg KOH/g)	-	1,16	0,20	0,44
Indice d'iode	-	124,28	-	-
Indice de saponification	-	166,90	-	-
Indice de cétane	44,30	40,59	41,90	33,40
Point d'éclair (°C)	71	177,50	314	320

Il est aisé de constater la différence patente entre les propriétés physico-chimiques des huiles végétales et celles du gazole. Ces différences varient également d'une huile végétale à l'autre.

III.3. Effets des différents facteurs étudiés sur le rendement de la transestérification

Plusieurs paramètres sont déterminants dans le processus de production du biodiesel par transestérification méthanique, en catalyse homogène et hétérogène. Ces paramètres ont un effet sur le rendement et la pureté des esters méthyliques formés. Il s'agit du temps de la réaction, de la température opératoire, du ratio molaire alcool/huile végétale, du taux d'alcool utilisé, de la nature et du ratio pondéral catalyseur/huile végétale et enfin, de la vitesse d'agitation. Le **Tableau III.11** donne les variations des paramètres appropriés pour optimiser la réaction de transestérification méthanique catalysée.

Tableau III.11: Variation des paramètres à étudier

Paramètre à étudier	Variations du paramètre		Observations
Temps de la réaction (min)	5, 20, 40, 60, 90, 120, 180		
Vitesse d'agitation (tr/min)	100, 200, 300, 400, 500, 600, 700		
Température du milieu réactionnel (°C)	40, 45, 50, 55, 60, 65, 70		
Concentration du catalyseur (%)	0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8		
Ratio (huile:alcool)	1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8, 1:9, 1:10		
Nature de l'alcool	Méthanol, Ethanol, Propanol, N-butanol, Iso-butanol, Tert-butanol		Ratio (huile:alcool) fixé à 1:6
Nature du catalyseur	Catalyse homogène	KOH, NaOH	Quantités du catalyseur entre 0,6 et 1,8%
	Catalyse hétérogène	KF-CaO, KF-MgO	

Le calcul des rapports molaires du catalyseur et de l'alcool utilisés est établi comme suit :

- Dans le cas du catalyseur ($m_{\text{catalyseur}} \text{ (g)} = \text{rapport du catalyseur en } \% * 20$) :

- Dans le cas de l'alcool ($m_{\text{alcool}} \text{ (g)} = 20 * n * 32 / 876,76$) :

Une mole d'huile de lentisque = 876,76g \longrightarrow n moles de méthanol ($n * 32$)

20g d'huile de lentisque \longrightarrow m_{alcool} ; par exemple dans le cas où le ratio huile:alcool = 1:6, $n = 6$.

Dans cette optique, l'effet de ces différents facteurs sur la formation d'esters méthyliques a été étudié et les résultats ont été analysés. L'étude des cinq premiers paramètres du **Tableau III.11**, en utilisant le méthanol et l'hydroxyde de potassium comme catalyseur a été effectuée, avant d'étudier l'influence des différents alcools en catalyse homogène et hétérogène ; cette dernière a été menée en utilisant des catalyseurs basiques solides préparés et caractérisés par nos soins.

III.3.1. Effet de la durée de la réaction de transestérification méthanoïque

Pour la détermination du rendement optimal de la transestérification méthanoïque, nous avons au préalable étudié la durée de la réaction, en utilisant 1% du catalyseur basique (KOH), avec un rapport molaire (huile:alcool) de 1:6, à 50°C et sous une agitation de 400 tr /min, conformément à la littérature [29, 112, 113].

La **Figure III.5** montre que 89% des esters méthyliques sont produits après 5 min de réaction. En effet, dans un premier temps, la réaction se déroule lentement à cause de la forte viscosité du mélange, de la faible solubilité des réactifs et de la dispersion de l'alcool dans

l'huile. Une fois la réaction est déclenchée, les produits sont plus miscibles avec le méthanol et moins visqueux, ce qui favorise manifestement une réaction rapide. Après un certain temps, (supérieur à 90 minutes), quasiment toute l'huile sera transformée en esters méthyliques, pour un taux de conversion maximal de **96,25%**. Par contre, une durée de réaction très longue (supérieure à 120 minutes) entraîne une baisse du rendement à cause de la réaction inverse de la transestérification, avec une perte d'esters et la formation de savons. Ainsi, toutes les réactions ont été conduites pour une durée de 120 minutes.

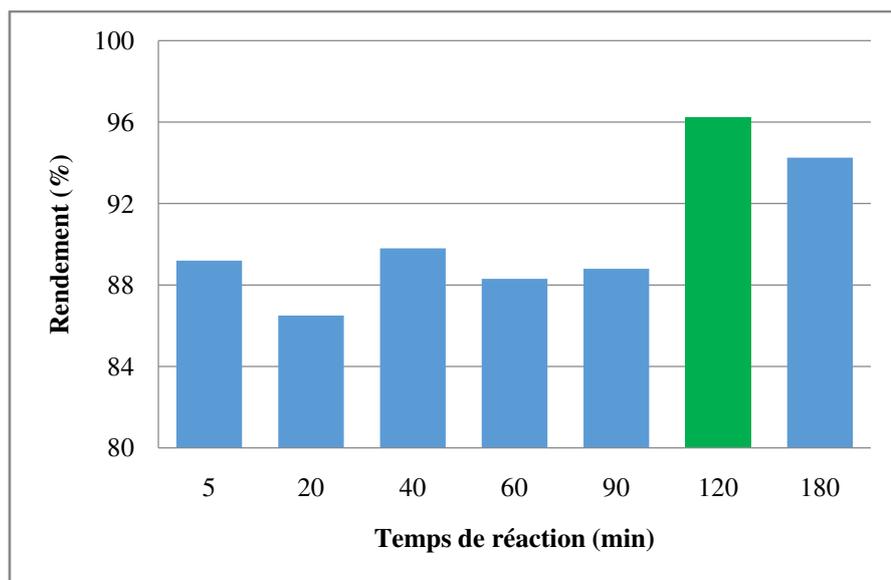


Figure III.5: Effet du temps de la réaction sur le rendement de la transestérification

III.3.2.Effet de la vitesse d'agitation

L'agitation devait être suffisamment vigoureuse afin de favoriser la mise en contact des réactifs non miscibles et homogénéiser le milieu réactionnel de transestérification, milieu bi-phasique à la base.

L'effet de la vitesse d'agitation a été étudié à une température de 50°C ; un rapport huile:alcool de 1:6, une quantité de KOH à 1% de la masse de l'huile de lentisque ($m_0 = 20$ g) et un temps de réaction de deux heures ont été retenus en terme de conditions opératoires. L'évolution du rendement de la réaction en fonction de la vitesse d'agitation est représentée sur la **Figure III.6**.

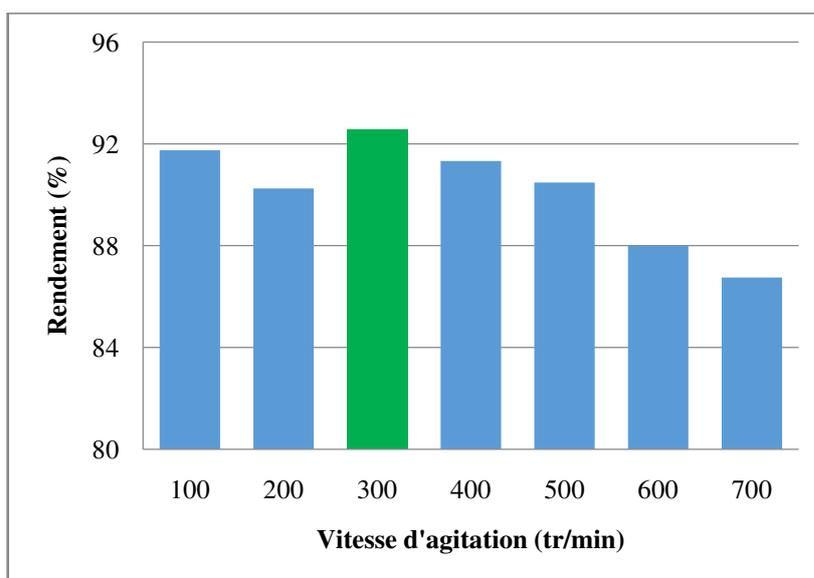


Figure III.6: Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement de la transestérification

D'après la **Figure III.6**, le rendement de la transestérification méthanoïque augmente avec la vitesse d'agitation, jusqu'à 300tr/min puis devient plus au moins stable. Cette vitesse correspond à un rendement maximal de **92,55%** et est considérée comme vitesse optimale utilisée pour toutes les manipulations réalisées.

III.3.3. Effet de la température du milieu réactionnel

La température est un paramètre très important dans le rendement et la modulation de la vitesse de la réaction de transestérification, réaction pouvant avoir lieu même à température ambiante.

La plupart des réactions de transestérification sont conduites au voisinage de la température d'ébullition de l'alcool utilisé lorsque la catalyse est basique. Dans notre cas, la température d'ébullition du méthanol étant de 65°C, les réactions sont réalisées généralement entre 40 et 70°C, en accord avec la littérature [46, 114].

L'évolution de la transformation de l'huile de lentisque en esters méthyliques s'est effectuée dans les conditions opératoires suivantes : une vitesse d'agitation de 300 tr/min, un rapport molaire huile:alcool de 1:6, avec 1% du catalyseur (KOH) et un temps réactionnel de deux heures. Cette transformation a été étudiée à différentes températures : 40, 45, 50, 55, 60, 65 et 70°C. La **Figure III.7** montre l'influence de la température sur le rendement des esters méthyliques au cours de la réaction de transestérification de l'huile de lentisque.

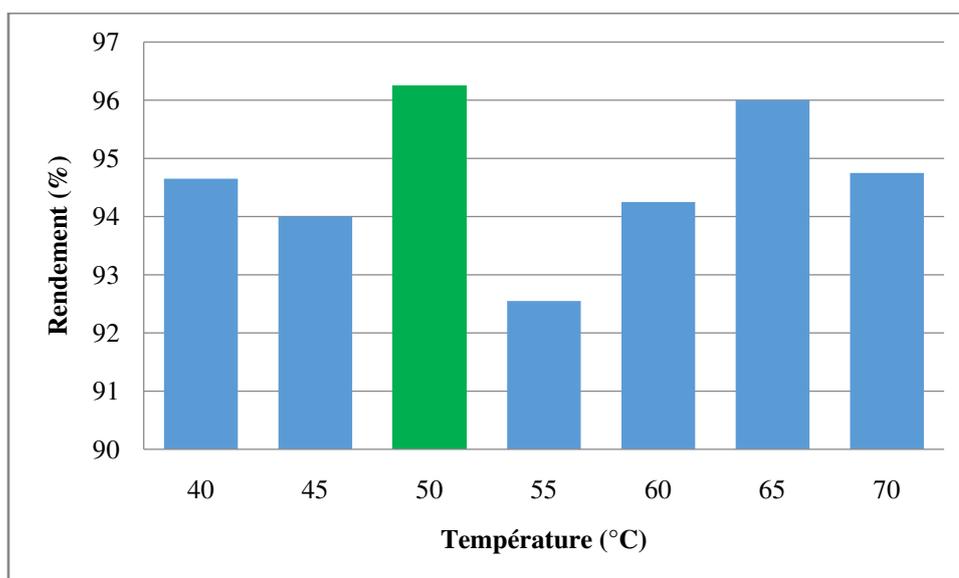


Figure III.7: Effet de la température sur le rendement de la réaction de transestérification

Ces résultats expérimentaux montrent que le taux de transformation de l'huile de lentisque en esters méthyliques est faible à basses températures (inférieures à 50°C) et s'améliore en fonction de l'augmentation de la température, jusqu'à atteindre un maximum de 96,25%, à une température du milieu réactionnel voisine de 50°C. Ainsi, l'influence de la température suit la loi expérimentale de Van't Hoff, c'est-à-dire qu'une augmentation de la température accélère la réaction et permet d'atteindre plus rapidement la limite de l'équilibre d'estérification.

Au-delà de 50°C, le rendement de la réaction diminue de nouveau. En effet, à basse température, l'énergie d'activation de la réaction n'était pas atteinte, où la forte viscosité de l'huile serait un inconvénient sur le mélangeage et sur le brassage des liquides. En augmentant la température de la réaction et en présence du catalyseur, l'énergie d'activation est atteinte, le brassage entre les réactifs devient plus efficace et la viscosité de l'huile sera réduite jusqu'à une valeur nécessaire pour pouvoir accélérer la réaction. En augmentant la température, la réaction de saponification pourrait atteindre son énergie d'activation et arrêter la transestérification ou la limiter [29], ce qui peut expliquer la baisse du rendement de 55 à 70°C. À cette dernière température, la quantité de méthanol présente dans le milieu réactionnel liquide est légèrement plus faible en raison de son évaporation.

III.3.4. Effet de la quantité du catalyseur utilisé

Avant d'étudier l'influence de la nature du catalyseur sur le taux de conversion de la réaction de transestérification, nous avons opté en premier lieu, pour la catalyse homogène

basique en utilisant l'hydroxyde de potassium (KOH) comme catalyseur, en raison de sa réactivité, sa disponibilité et son utilisation fréquente même à l'échelle industrielle.

Il est important d'optimiser la quantité du catalyseur utilisé afin de contrôler, après avoir étudié les autres paramètres caractérisant le processus réactionnel, le bilan énergétique et le coût de la transestérification. Par contre, si cette quantité est insuffisante, cela entraînerait une réaction incomplète de transestérification et de plus, une quantité trop grande de catalyseur provoquerait une baisse du rendement et favoriserait la réaction de saponification.

Des études ont montré que la proportion idéale du catalyseur varie entre 0,5 et 2% de la masse d'huile végétale utilisée [115, 116], d'où le choix de la plage de variation du catalyseur dans ce travail.

La **Figure III.8** met en évidence l'effet de la concentration du catalyseur sur la réaction à 50°C, en utilisant un rapport huile:méthanol de 1:6 et une vitesse d'agitation de 300 tr/min, pendant 2 heures.

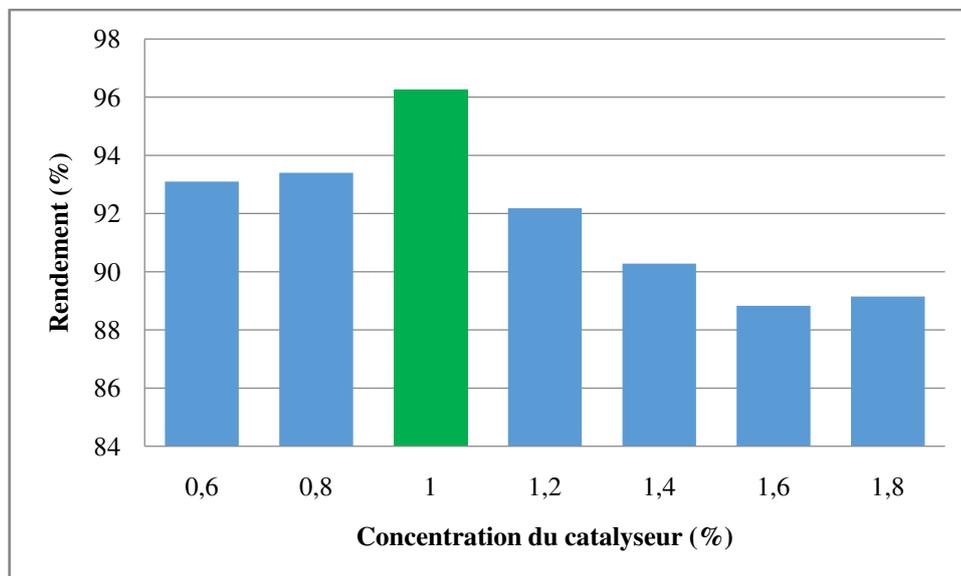


Figure III.8: Effet de la quantité du catalyseur sur la transestérification

Nous constatons que l'augmentation du taux du catalyseur dans la réaction permet d'obtenir de bons rendements de conversion. Le meilleur rendement est de **96,25%** obtenu pour une réaction avec **1%** en masse de catalyseur par rapport à l'huile de lentisque ($m_0 = 20g$). Une augmentation du taux du catalyseur au-delà de cette valeur, entraîne une diminution du rendement de production d'esters méthyliques. En effet, une grande quantité du catalyseur dans la réaction entraîne la formation du savon et par conséquent, conduit à la réduction du rendement de la conversion des triglycérides en esters méthyliques. Une partie des acides gras de l'huile de lentisque réagit avec le catalyseur KOH pour former du savon, ce qui signifie

que cette fraction du catalyseur est neutralisée et n'est donc plus disponible pour la transestérification [117].

III.3.5. Effet du ratio molaire huile végétale:alcool

L'un des principaux facteurs affectant le rendement du biodiesel est le rapport molaire huile:alcool. En tenant compte des coefficients stœchiométriques de la réaction de transestérification, cette dernière nécessite trois moles d'alcool pour une mole de triglycéride pour produire trois moles d'esters d'acide gras et une mole de glycérol. Toutefois, la transestérification est une réaction d'équilibre où un grand excès d'alcool est nécessaire pour conduire la réaction vers le sens de la formation des esters et du glycérol.

Divers rapports molaires en huile:méthanol (1:3, 1:6, 1:9, 1:12, 1:18) ont été testés, les autres conditions opératoires restant inchangées et maintenues à leur optimum, c'est-à-dire : une vitesse d'agitation de 300tr/min et une quantité massique de 0,2g de KOH, à une température de 50°C pendant 120 min. La **Figure III.9** présente l'évolution du rendement de la transestérification en fonction du rapport molaire huile:méthanol.

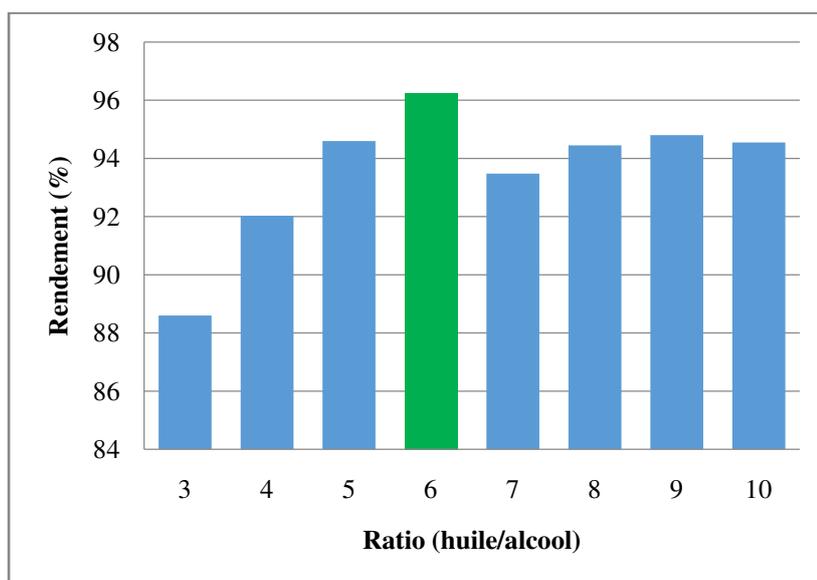


Figure III.9: Effet du rapport molaire huile:alcool sur la transestérification

Le rendement du biodiesel augmente lorsque le ratio molaire est supérieur à 1:3 et atteint un rendement supérieur à 96% pour un rapport molaire huile:alcool de 1:6. Cependant, l'augmentation du ratio au-delà de 1:6 permet de rendre la séparation post-réactionnelle des phases (glycérol/phase riche en esters méthyliques) plus difficile, car la miscibilité du glycérol, dans la phase enrichie en esters, augmente en raison d'une quantité plus élevée en alcool (le prix de revient de la réaction augmente). Cette quantité de glycérol peut alors réagir

avec l'estér pour déplacer l'équilibre de la réaction vers la formation des triglycérides, impliquant une diminution du rendement [118].

Ce résultat est en accord avec la littérature [114]. L'augmentation du ratio molaire implique une augmentation jusqu'à un certain point, puis une diminution du rendement.

III.3.6. Effet de la nature de l'alcool

L'alcool est l'un des deux réactifs mis en jeu lors de la réaction de transestérification. Les alcools à courte chaîne comme le méthanol, l'éthanol, le propanol et le butanol sont les plus fréquemment utilisés pour la synthèse des esters alkylés, d'où le choix de ces alcools dans notre étude (**Figure III.10**). Les conditions opératoires de la réaction de transestérification sont maintenues dans leurs valeurs optimales déterminées précédemment : vitesse d'agitation = 300 tr/min, température de réaction = 50°C, ratio huile:alcool = 1:6, concentration en KOH = 1% pendant 2 heures.

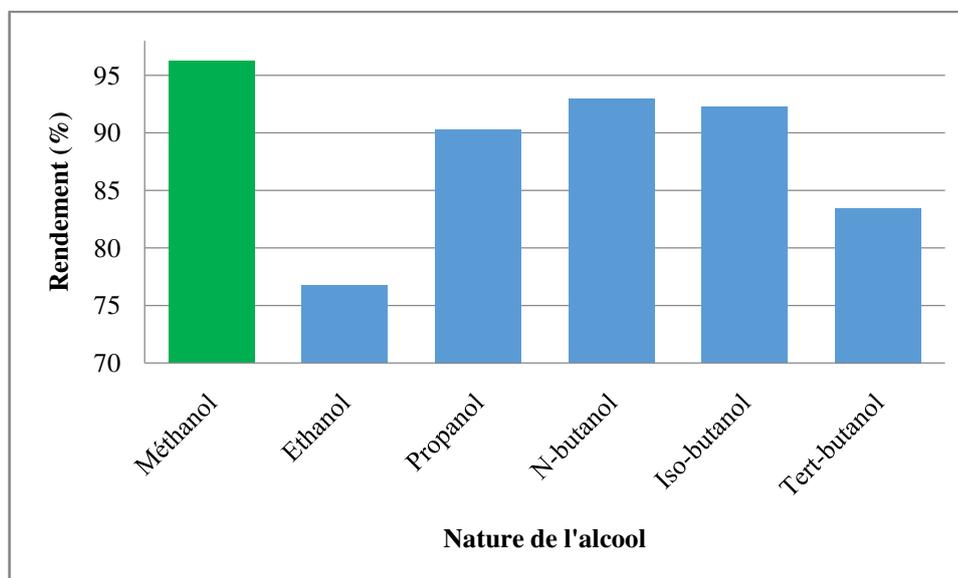


Figure III.10: Effet de la nature de l'alcool sur le rendement de la transestérification

Comme le montre la **Figure III.10**, le meilleur rendement de la réaction est obtenu en utilisant le méthanol comme alcool ; cela est dû à sa grande réactivité, son pouvoir solvant, son faible encombrement stérique et son caractère acide plus élevé par rapport aux autres alcools linéaires ou ramifiés utilisés.

Bien que l'utilisation de ces différents alcools présente quelques différences en ce qui concerne la cinétique de la réaction, le rendement final des esters alkylés est plus ou moins important, sauf dans le cas de la transestérification éthanoïque qui engendre un taux de conversion plus bas. En effet, cette réaction requiert un ajout d'une faible quantité de glycérine à la fin de la réaction (2 heures), afin d'obtenir la séparation des phases : ce

comportement est dû au fait que la réaction de transestérification est une réaction de composés non miscibles (bi-phasique) et que la collision entre les molécules des réactifs est essentielle dans le mécanisme réactionnel. Donc, la taille et la polarité des particules des réactifs jouent un rôle primordial sur le déroulement de la réaction. En effet, la taille de la molécule d'éthanol et sa polarité réduite, comparée à celle du méthanol, diminuent le nombre de collisions lors de la réaction de transestérification et de ce fait, la ralentissent.

Les biodiesels synthétisés en utilisant ces alcools ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) afin de déterminer la nature de ces esters alkyliques et confirmer la réactivité des alcools utilisés dans le processus réactionnel de transformation de l'huile de lentisque en biodiesel. Les résultats de cette analyse sont présentés en **Annexe C**.

Le choix de l'alcool est basé sur des considérations de coût, de rendement, de réactivité, de toxicité et de disponibilité [114].

III.3.7. Effet de la nature du catalyseur

La nature du catalyseur est un paramètre important dans la réaction de transestérification pour des quantités variant entre 0,5 et 2% de la masse de l'huile [119]. Ce résultat a été confirmé dans le cadre de ce travail.

La réaction de transestérification peut être effectuée par catalyse homogène, avec des catalyseurs solubles dans le milieu réactionnel, ou par catalyse hétérogène avec des catalyseurs solides totalement insolubles dans les réactifs. Actuellement, la catalyse homogène est plus utilisée dans les procédés de production du biodiesel, même à l'échelle industrielle (**Chapitre II**).

La transestérification peut être réalisée par catalyse basique ou acide et généralement, la plus grande réactivité est obtenue en milieu basique et les catalyseurs acides sont rarement utilisés à cause de leur faible réactivité, ce qui nécessite un temps réactionnel plus élevé qui favorise la corrosion des installations industrielles.

A cet effet, nous avons opté dans ce travail pour la catalyse basique homogène et hétérogène.

III.3.7.1. Catalyse homogène basique

Nous avons utilisé l'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'hydroxyde de potassium (KOH), les deux catalyseurs les plus usuels dans la synthèse par transestérification des biodiesels à partir des huiles végétales.

III.3.7.2. Catalyse hétérogène basique

L'activité, la stabilité et la sélectivité d'un catalyseur sont les propriétés fondamentales essentielles à considérer impérativement dans le choix des conditions optimales d'un procédé de transestérification [120], en plus d'autres critères opératoires comme le prix de revient, la disponibilité et le recyclage (régénération).

En se basant sur la synthèse bibliographique décrite dans le **Chapitre I**, nous avons opté pour l'oxyde de magnésium (MgO) et l'oxyde de calcium (CaO), dopés au fluorure de potassium (KF).

Ces deux catalyseurs présentent des avantages tels le caractère basique, un bas prix de revient, une simplicité de préparation, une possibilité de réutilisation et permettent en plus, l'obtention de rendements élevés. Ces catalyseurs préparés par la procédure citée dans le **chapitre II**, ont fait l'objet d'une série de caractérisations, structurale et texturale.

III.3.7.2.1. Analyse thermogravimétrique

Les résultats issus de l'application de la technique thermogravimétrique ATG/DTG, dans le cas des deux catalyseurs étudiés, sont présentés sur les **Figures III.11.A** et **III.11.B**.

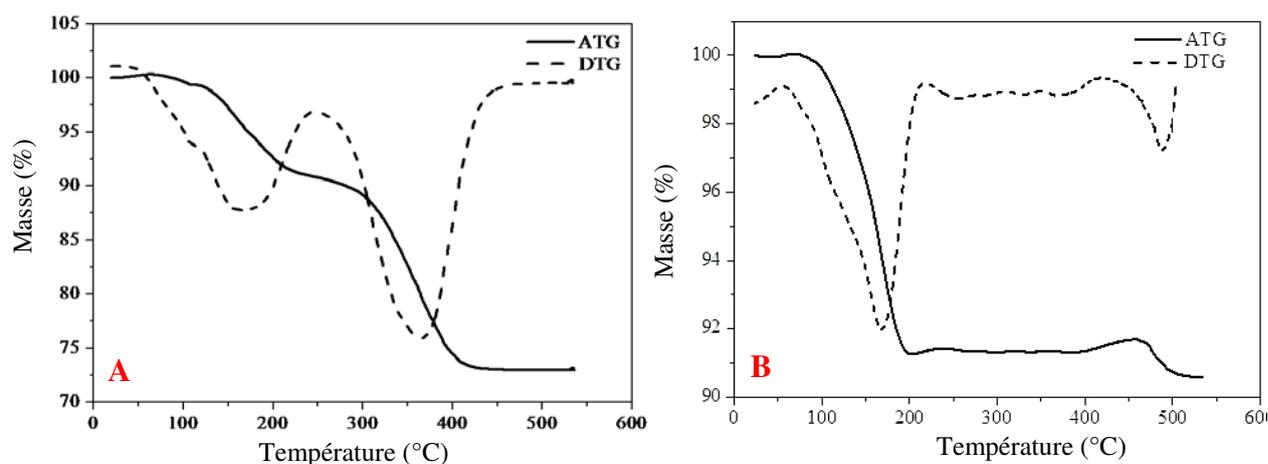


Figure III.11: Courbes ATG et DTG des catalyseurs : A) KF-MgO, B) KF-CaO

Ces deux courbes présentent la même évolution avec deux pics dont le premier caractérise l'élimination de l'eau située dans l'intervalle 80-150°C et se traduit par des pertes de masse de 9,2% pour le système KF-MgO et de 10% pour le catalyseur KF-CaO. Le deuxième pic situé entre 300 et 450°C dans le cas de KF-MgO et entre 460 et 490°C pour KF-CaO, est attribué à un état réactionnel entre les fluorures et le support métallique.

La stabilité de la masse au-delà de 500°C pour les deux catalyseurs, nous permet de fixer cette limite comme étant une température de calcination favorisant l'activation de ces catalyseurs et éviter leur dégradation à très haute température.

III.3.7.2.2. Caractérisation structurale par la diffractométrie aux rayons X

L'analyse des échantillons calcinés et non calcinés des deux catalyseurs considérés, permet de déterminer les éléments formés après une calcination et donc, l'activation du catalyseur.

Les **Figures III.12** et **III.13** présentent respectivement, les diffractogrammes RX des échantillons, non calcinés et calcinés des systèmes KF-CaO et KF-MgO.

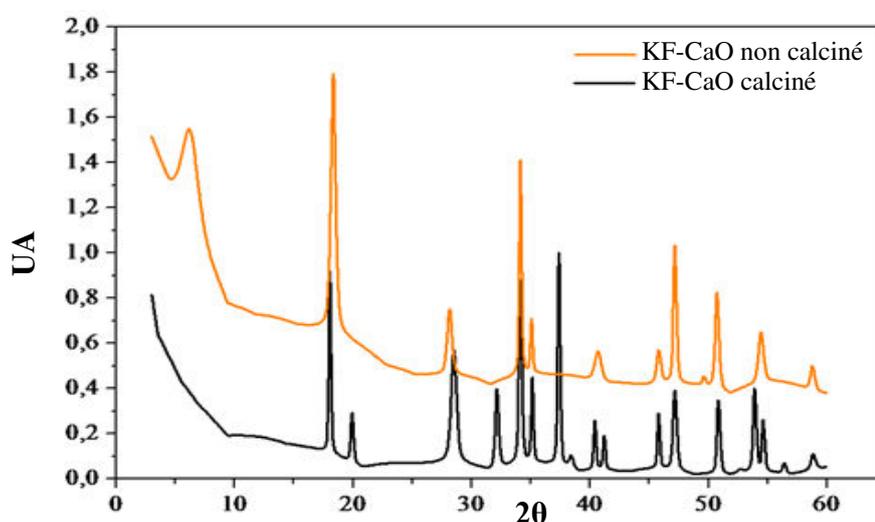
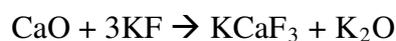


Figure III.12: Diffractogrammes RX de KF-CaO non calciné et calciné

En comparant les deux diffractogrammes obtenus avant et après calcination du catalyseur KF-CaO, nous avons remarqué l'apparition de pics identiques dans le cas des deux échantillons, à $2\theta = 28,96, 33,66, 48,30$ et $57,75^\circ$ relatifs au KF (ICDD 00-04-0726) et à $2\theta = 36,07$ et $54,46^\circ$ pour CaO (ICDD 00-001-1160), ainsi que d'autres pics relatifs à des produits minéraux présents dans la composition des échantillons et considérés comme impuretés. Par contre, les pics caractéristiques à $2\theta = 19,97, 31,14, 36,9, 38,45, 41,27$ et $56,37^\circ$ sont apparus uniquement pour le produit calciné et caractérisant la présence de KCaF_3 (ICDD 00-003-0567), probablement formé après calcination [28], selon la réaction :



Une nette diminution des pics caractéristiques des éléments considérés comme impuretés après calcination et une intensification des pics relatifs à KF et à CaO, ont été également observés.

De même pour le diffractogramme représenté sur la **Figure III.13**, les deux produits avant et après calcination sont caractérisés par des pics identiques à $2\theta = 29,06, 33,32$ et $58,15^\circ$, attribués à KF (ICDD 00-04-0726) et à $2\theta = 37,10$ et $43,00^\circ$ relatifs au MgO (ICDD 00-004-0829). Les autres pics peuvent être des impuretés correspondant aux diverses phases minérales. Cependant, le produit après calcination est caractérisé par l'apparition de nouveaux pics caractéristiques à $2\theta = 39,45$ et $56,30^\circ$ relatifs au KMgF_3 (ICDD 00-003-1060) et à $2\theta = 13,49, 28,85, 48,16, 53,02$ et $57,1^\circ$, attribués au K_2MgF_4 (ICDD 00-003-0979).

Une intensification de certains pics caractéristiques de KF et de MgO a été mise en évidence, moins soutenue que celle du catalyseur KF-CaO à cause du taux de chargement relativement élevé de KF/MgO. Cela est dû probablement à l'excès de KF couvrant la surface du catalyseur et rendant difficile la détection des produits formés après calcination.

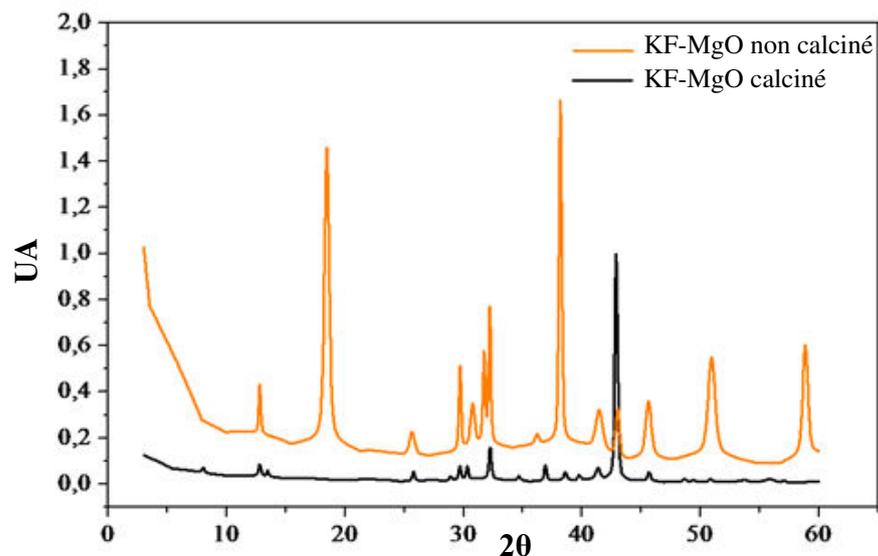


Figure III.13: Diffractogrammes RX de KF-MgO non calciné et calciné

III.3.7.2.3. Mesure de la surface spécifique BET

Les résultats de cette analyse pour les deux catalyseurs KF-MgO et KF-CaO avant et après calcination, sont présentés sous forme d'isothermes d'adsorption sur les **Figures III.14** et **III.15**. Les mesures des surfaces spécifiques sont calculées par la méthode B.E.T.

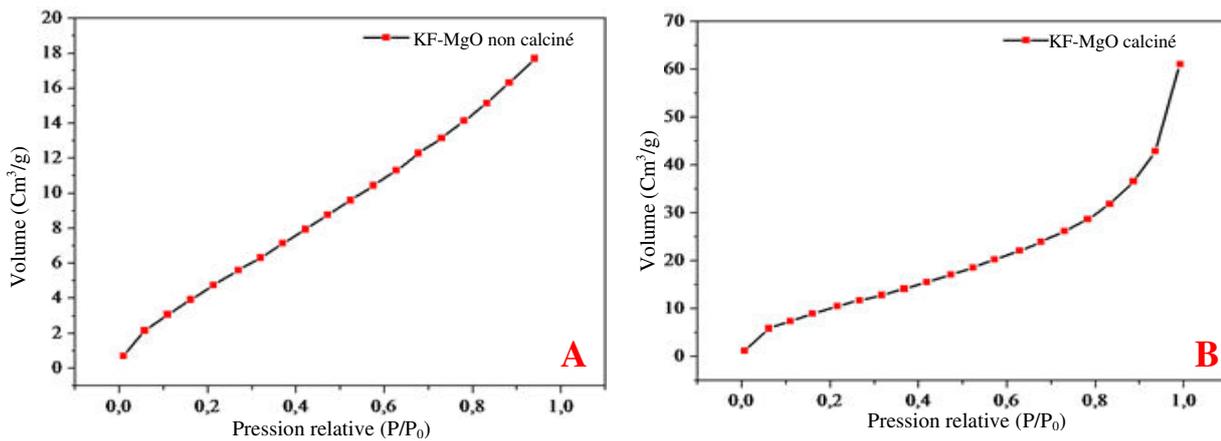


Figure III.14: Isothermes d'adsorption de KF-MgO : A) non-calciné, B) calciné

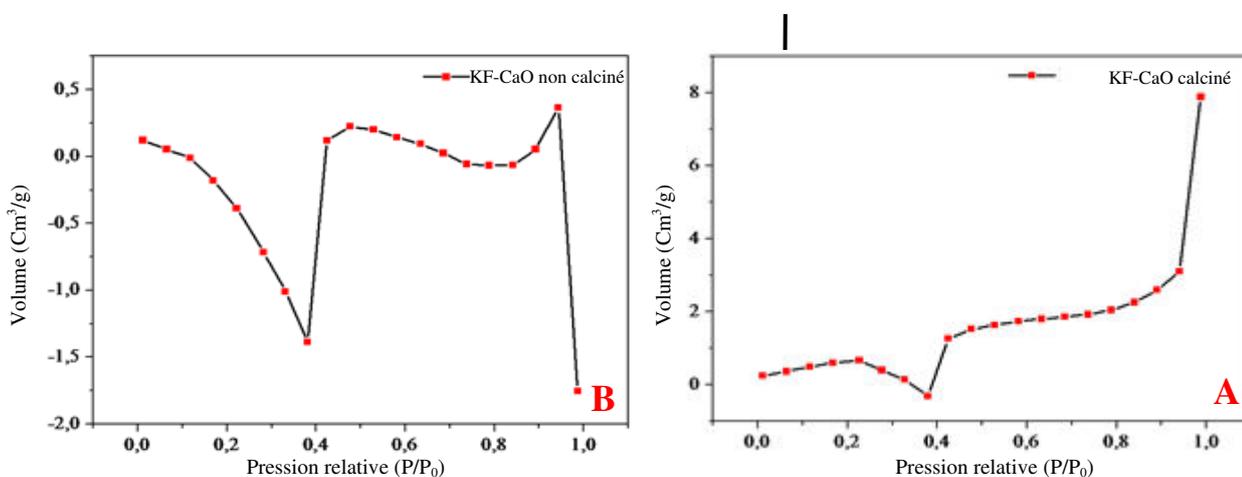


Figure III.15: Isothermes d'adsorption de KF-CaO : A) non-calciné, B) calciné

Les isothermes d'adsorption du catalyseur KF-MgO calciné et non-calciné sont de type II, caractérisant une adsorption multimoléculaire sur un matériau non poreux ou macroporeux et qui reflète généralement un volume macroporeux important de l'adsorbant. Contrairement au catalyseur KF-CaO qui présente des isothermes non identifiables à aucun des types énoncés par l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) et permet des valeurs négatives pour les volumes poreux, ce qui rend impossible la détermination de la surface BET pour ce catalyseur.

L'exploitation des isothermes de KF-MgO nous a permis de dégager les surfaces BET des deux catalyseurs : 23,809 m²/g dans le cas de KF-MgO non calciné et 43,69 m²/g pour KF-MgO calciné. Cette augmentation du volume poreux est due à l'effet de la calcination et du traitement thermique appliqué.

III.3.7.2.4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les **Figures III.16** et **III.17** présentent les images obtenues par la technique MEB, des deux catalyseurs KF-MgO et KF-CaO calcinés.

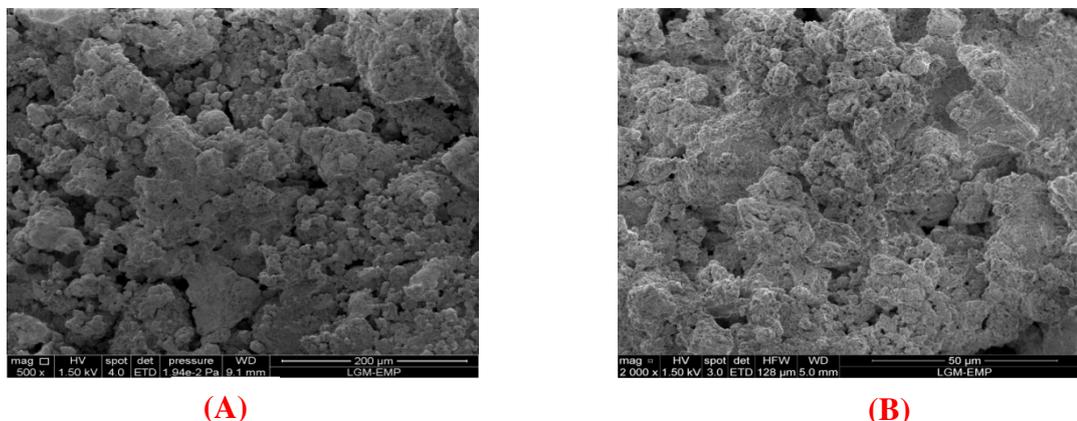


Figure III.16: Images MEB de KF-MgO calciné
Grossissement : A) 500 fois, B) 2000 fois

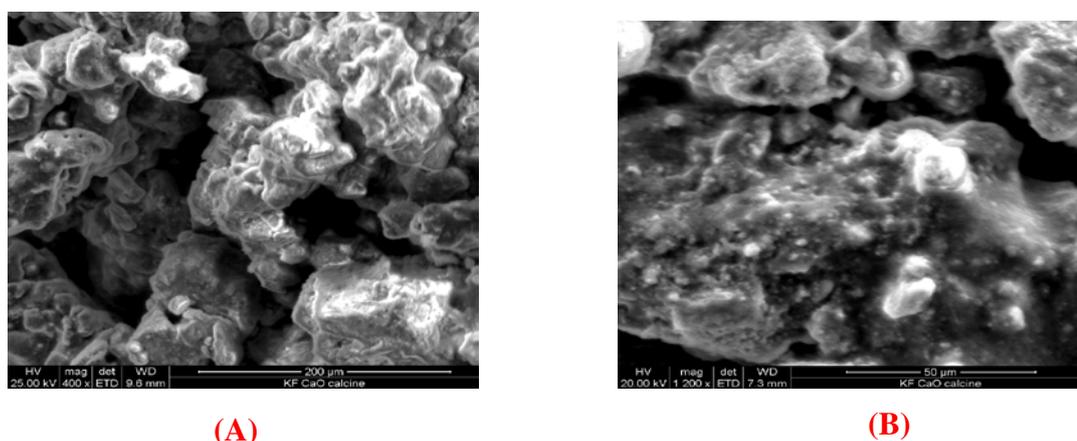


Figure III.17: Images MEB de KF-CaO calciné
Grossissement : A) 400 fois, B) 1200 fois

Ces photos obtenues par la technique MEB pour les deux catalyseurs étudiés, présentent d'une manière évidente, des reliefs rugueux et une présence de cavités.

Pour le catalyseur KF-MgO, la **Figure III.16** permet de distinguer des agrégats de forme sphérique, répartis de manière dispersée et non homogène, sur l'ensemble de sa surface. Par contre, le catalyseur KF-CaO présente un état de surface plus dense avec des formes irrégulières (**Figure III.17**).

Après avoir préparé et caractérisé les catalyseurs solides, KF-MgO et KF-CaO, les quatre catalyseurs ont été utilisés dans la réaction de transestérification méthanoïque, avec des proportions allant de 0,6 à 1,8% de la masse initiale de l'huile de lentisque qui est de 20g dans les conditions opératoires optimales, déterminées au préalable : une température de 50°C, un

rapport molaire huile:méthanol de 1:6 et une vitesse d'agitation de 300 tr/min, pendant 120 minutes.

La **Figure III.18** présente l'influence de la catalyse homogène et hétérogène sur le taux de transformation de l'huile de lentisque en esters méthyliques.

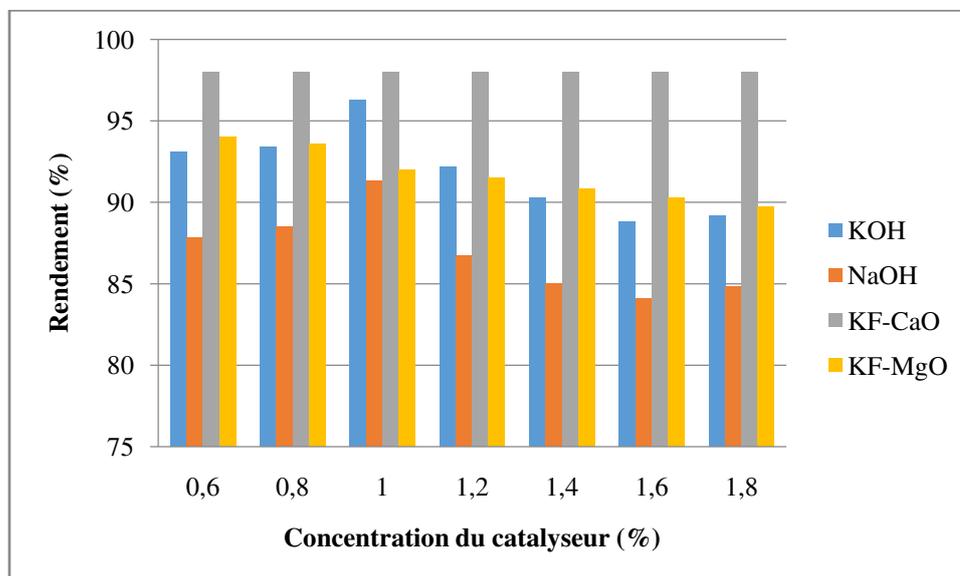


Figure III.18: Effet de la nature des catalyseurs sur le rendement de la réaction

Ces résultats expérimentaux montrent qu'en catalyse homogène le rendement en esters méthyliques est plus élevé en utilisant le catalyseur KOH que dans le cas de NaOH. La quantité optimale en catalyseur pour l'obtention d'un rendement du biodiesel le plus élevé étant de 1% massique (de KOH et de NaOH) par rapport à la masse initiale de l'huile de lentisque.

Cette différence est due à la réactivité du KOH par rapport à NaOH et de sa solubilité dans le méthanol. En effet, NaOH n'est pas vraiment soluble dans le méthanol, ce qui a nécessité un chauffage (apport d'énergie) pour le dissoudre, augmentant ainsi le coût et le bilan énergétique de la transestérification méthanoïque.

Pour la catalyse hétérogène, le rendement de la réaction de transestérification méthanoïque catalysée par KF-CaO est supérieur au taux de conversion de la réaction utilisant KF-MgO. Ce résultat peut être lié à la nature catalytique qui présente une différence dans le taux de chargement des deux catalyseurs (CaO chargé à 50% et MgO chargé à 70%). Un taux de chargement faible ne permet pas ainsi de créer suffisamment de sites actifs. Par contre, si l'oxyde alcalino-terreux est chargé en excès, KF sera mal dispersé sur la surface de l'oxyde et cela peut saturer les sites actifs, ce qui compromettrait l'interaction réactif-catalyseur. Cette

conclusion est conforme aux résultats déjà obtenus dans ce domaine, en particulier par les travaux de Wan [121].

Il convient de préciser que les produits obtenus par transestérification catalysée par KF-CaO et KF-MgO ont été analysés par la technique GC-MS, afin d'identifier la nature des constituants (esters méthyliques obtenus) ; les résultats de cette analyse sont présentés en **Annexe D**.

L'étude expérimentale des paramètres affectant le rendement de la réaction de transestérification pour la production des esters méthyliques à partir de l'huile de lentisque, a permis de déterminer le point optimal favorisant un meilleur rendement possible tout en réduisant l'impact sur le bilan énergétique et le coût du procédé ; le produit est caractérisé par des propriétés physico-chimiques proches de celles du Diesel conventionnel.

Les paramètres optimums de la transestérification méthanoïque étudiée se traduisent par un temps de réaction de 120 min, une vitesse d'agitation de 300 tr/min, une température du milieu réactionnel de 50°C, un rapport huile de lentisque:méthanol de 1:6 et une quantité massique du catalyseur de 1% de la masse initiale de l'huile végétale utilisée.

Malgré la toxicité du méthanol, la transestérification méthanoïque demeure le procédé le plus employé dans la production du biodiesel, grâce à la réactivité de cet alcool. Néanmoins, sa manipulation exige une prudence totale et l'utilisation de moyens de protection adéquats (gants, lunettes et masque à gaz).

En comparant les deux types de catalyses étudiées, nous pouvons avancer que la catalyse hétérogène favorise des taux de conversion élevés par rapport à la catalyse homogène, mais l'utilisation de cette technique à l'échelle industrielle est limitée.

III.4. Transformation de l'huile de lentisque en esters éthyliques

Après avoir déterminé les paramètres optimums de la réaction de transestérification méthanoïque par voie expérimentale, nous avons entamé la procédure adoptée en utilisant l'éthanol comme alcool pour l'obtention des esters éthyliques ; l'optimisation des paramètres influençant le rendement de cette réaction a été effectuée par l'application d'une méthode dite méthodologie du plan d'expériences pour surfaces de réponse.

L'éthanol présente certains avantages par rapport au méthanol : faible toxicité, produit à partir de ressources renouvelables agricoles et procure une relative indépendance vis-à-vis des produits pétroliers. En outre, il possède un pouvoir de dissolution des huiles beaucoup plus élevé que le méthanol, améliorant ainsi les phénomènes de transfert [122].

III.4.1. Construction du plan d'expériences : étude des facteurs influençant la réaction de transestérification

Le plan d'expériences étudié a permis de modéliser les réponses du système de transestérification (la réponse, dans notre cas, est le rendement de la réaction) et de minimiser le nombre d'essais et les variances du système lors de l'évaluation des facteurs expérimentaux et statistiques. Comme pour la transestérification méthanoïque, les mêmes facteurs étudiés peuvent affecter le rendement de la réaction de transestérification éthanoïque. L'optimisation des paramètres a pour but de réduire le bilan énergétique du processus réactionnel et maximiser ainsi son rendement.

A travers l'étude expérimentale de la transestérification méthanoïque, nous avons constaté que certains paramètres ont un effet plus important que d'autres, à l'exemple de la durée de la réaction et de la vitesse d'agitation.

Ces paramètres ont été fixés à une vitesse d'agitation de 300 tr/min et un temps réactionnel de 1 heure. Les autres paramètres, à l'instar du ratio molaire huile:alcool, de la concentration massique en catalyseur et de la température de la réaction, ont été adoptés pour notre plan afin de les optimiser et par conséquent, maximiser le taux de conversion de l'huile de lentisque en esters éthyliques dans les mêmes conditions catalytiques, en utilisant l'hydroxyde de potassium comme catalyseur.

Il a été important de choisir pour chaque paramètre opératoire, un domaine de travail adéquat permettant de définir parfaitement le système étudié et s'orienté sur un rendement maximal. Le domaine de travail choisi a été défini pour une température de réaction entre 40 et 70°C, un ratio molaire huile:alcool entre 1:6 et 1:12 et enfin, une concentration massique en catalyseur entre 0,6 et 1,8%.

Le plan d'expériences établi a mis en jeu trois facteurs considérés à deux niveaux ; il s'agit d'un plan factoriel complet d'ordre 3 dont les variables sont codées (niveau bas = -1 et niveau haut = +1). Le codage du domaine de travail pour ces trois facteurs est présenté dans le **Tableau III.12**. La résolution associée au modèle est effectuée selon une méthode matricielle à $3^3 = 27$ essais, nécessaires pour la détermination des paramètres exprimant une réponse optimale.

Tableau III.12: Association des facteurs aux variables codées du plan d'expériences.

Facteur	Niveau bas : -1	Centre : 0	Niveau haut : +1
Température T (°C)	40	55	70
Rapport molaire R (-)	1:3	1:6,5	1:10
Concentration en catalyseur C (%)	0,6	1,2	1,8

Les 27 essais ont été menés dans le but de tester efficacement l'influence des facteurs définis préalablement, sur l'optimisation du rendement de la transformation de l'huile de lentisque en esters éthyliques et assurer la convergence du système vers le point optimum. Le **Tableau III.13** présente ces diverses expériences ainsi que la matrice d'expériences ($X_1 = T$, $X_2 = R$ et $X_3 = C$) et la réponse y_i (ou rendement du $i^{\text{ème}}$ essai).

Les valeurs des rendements de la réaction sont comprises entre 70 et 88% et sont légèrement inférieures à celles trouvées dans la littérature. Ceci peut être expliqué par le fait que l'éthanol est moins réactif que le méthanol. En outre, l'excès d'éthanol augmente la formation d'émulsions et affecte négativement la quantité du biodiesel récupéré, phénomène observé par Kasim et al. [123].

Tableau III.13: Matrice d'expériences des variables indépendantes considérées et valeur du rendement expérimental

Température (°C)		40			55			70		
Concentration en catalyseur (%)		0,6	1,2	1,8	0,6	1,2	1,8	0,6	1,2	1,8
		Rendement (%)								
Rapport molaire (-)	1:6	71,02	84,44	74,21	77,17	81,07	72,05	73,39	78,13	70,63
	1:9	80,64	87,72	79,59	80,21	86,27	76,91	79,02	83,45	73,19
	1:12	81,81	87,51	80,73	81,61	86,63	78,11	79,06	85,36	74,78

III.4.2. Modélisation mathématique des résultats obtenus

La méthodologie du plan d'expériences pour surfaces de réponse permet plusieurs avantages : une meilleure compréhension de la manière dont les variables testées (variables indépendantes) affectent les résultats (variables dépendantes) et la détermination des relations entre ces variables. Le but est d'obtenir une relation $y = f(x_i)$, entre la réponse du système (rendement de la réaction de transestérification) et les facteurs x_i . L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de prédire l'ensemble des réponses du domaine d'étude, sans réaliser toutes les expériences requises.

Dans notre cas, le modèle mathématique correspondant au plan factoriel complet est un modèle polynomial du deuxième ordre, qui prend en compte les effets principaux β_i et les interactions β_{ii} et β_{ij} . L'équation $y = f(x_i)$ s'écrira ainsi :

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{ij} x_i x_j \quad \text{(III.2)}$$

β_0 est la réponse au centre du domaine : $y_0 = \beta_0$

β_i , β_{ii} et β_{ij} sont les coefficients linéaire, quadratique et d'interaction, respectivement.

Le traitement des données, la modélisation du système et l'optimisation du rendement réactionnel, ont été effectués en tenant compte des paramètres recensés dans le **Tableau III.14**.

Tableau III.14: Paramètres de modélisation

Coefficient	Valeur	Observations
a_0	16,65590	Rendement au centre du domaine
a_1	5,5931	Effet de la température
a_2	0,51445	Effet du ratio molaire méthanol/huile
a_3	57,38611	Effet de la concentration en catalyseur
a_{12}	-0,00616	Interactions entre la température et le ratio molaire
a_{13}	-0,19306	Interactions entre la température et le catalyseur
a_{23}	-0,12898	Interactions entre le ratio molaire et le catalyseur
a_{11}	-0,22401	Interaction quadratiques de la température
a_{22}	-0,0037975	Interaction quadratiques du ratio molaire méthanol/huile
a_{33}	-21,1466	Interaction quadratiques de la concentration en catalyseur

Ces coefficients des effets (ou matrices des effets), des paramètres étudiés, concernent l'ensemble des essais et des réponses du système (transestérification éthanoïque catalysée par KOH).

L'équation III.3 donne le modèle de régression quadratique ajusté aux données expérimentales ; elle exprime les effets des variables considérées sur le rendement du procédé.

$$y = 12,65590 + 5,59361R + 0,51445T + 57,38611C - 0,00616RT - 0,19306RC - 0,12898TC - 0,22401R^2 - 0,0037975T^2 - 21,14660C^2 \quad (\text{III.3})$$

Ces résultats montrent que le rendement en esters éthyliques synthétisés dépend considérablement de trois facteurs, à savoir la température, le ratio molaire et la concentration en catalyseur.

Ces trois facteurs ont des effets importants sur le rendement y de la transestérification éthanoïque, tout particulièrement la concentration en catalyseur et la température.

L'analyse de la variance présentée dans le **Tableau III.15** est nécessaire pour évaluer la signification statistique de chaque terme dans le modèle : un modèle ayant comme résultat une valeur F-valeur de 39,39 indique que le modèle est significatif.

Tableau III.15: Analyse de la variance de réponse

Source	Sommes des carrées des écarts	ddl	Carré moyen	F-valeur	p-valeur
Modèle	637,50	9	70,83	39,39	< 0,0001
A-R	158,95	1	158,95	88,39	< 0,0001
B-T	52,22	1	52,22	29,04	< 0,0001
C-C	31,28	1	31,28	17,40	0,0006
AB	0,92	1	0,92	0,51	0,4832
AC	1,45	1	1,45	0,81	0,3819
BC	16,17	1	16,17	8,99	0,0081
A²	24,39	1	24,39	13,56	0,0018
B²	4,38	1	4,38	2,44	0,1370
C²	347,73	1	347,73	193,36	< 0,0001
Variation résiduelle	30,57	17	1,80		
Déviatiion standard	1,34			R²	0,9542
Moyen	79,43			R² ajusté	0,9300
Coefficient de variation (%)	1,69			R² prédit	0,8592

Le rapport molaire éthanol/huile a la plus faible p-valeur (< 0,0001) et la plus grande valeur de F-valeur (88,39) parmi les autres variables étudiées.

Une valeur du coefficient de détermination proche de 1,0 ($R^2 = 0,9542$) indique que le rendement en ester éthylique d'huiles végétales (EEHV) est bien corrélé par le modèle quadratique. Le coefficient R^2 prédit (0,8592) est en accord raisonnable avec celui ajusté (0,9300) et une valeur élevée de R^2 prédit est également une indication de la précision du modèle établi. En outre, la faible valeur du coefficient de variation (C.V. = 1,69%) implique que les résultats fournis par le modèle adapté sont satisfaisants. Les valeurs de probabilité (P-valeur) calculées par le modèle sont inférieures à 0,05, ce qui dénote une importante signification pour le modèle de régression, à l'exception des termes AB, AC et B² [124].

Les trois facteurs étudiés influent fortement sur la conversion en EEHV : un grand coefficient de C (concentration du catalyseur) indique un effet significatif sur la conversion. Les coefficients positifs correspondant aux trois variables indiquent qu'une augmentation d'une variable conduit à une hausse du rendement en EEHV, tandis qu'un signe négatif indique un effet antagoniste sur la réaction [124]. La solution de l'équation du modèle fournit les valeurs optimales pour les variables considérées. Les conditions optimales comme le rapport molaire éthanol:huile, la température de réaction et la teneur en catalyseur sont : 10,86:1, 45°C et 1,2% en poids, respectivement. Dans ces conditions, une conversion théorique du biodiesel de 88,36% est obtenue.

La construction de la surface des réponses du plan d'expériences établi est réalisée à partir de l'équation du modèle considéré. L'optimisation des facteurs influençant le rendement de la réaction s'effectue en maintenant un des facteurs constant et les deux autres variables.

En premier lieu, nous avons affecté à la température une valeur moyenne issue de notre plan d'expériences : une température de réaction de 55°C ; le ratio huile:alcool et la concentration en catalyseur varient. En deuxième lieu, la quantité de catalyseur reste constante et fixée à 1,2% et les deux autres facteurs varient pour qu'à la fin, le rapport huile:alcool demeure constant.

Pour chaque cas considéré, les tracés des courbes de réponse ou du rendement de la réaction en fonction des facteurs influençant cette réponse, nous a permis de déterminer les coordonnées optimales (**Figures III.19 à III.21**).

La **Figure III.19** montre l'effet de la concentration du catalyseur et du rapport molaire éthanol:huile sur le rendement du biodiesel, à 45°C. La conversion est affectée par le rapport molaire éthanol:huile pour une valeur fixée de la quantité du catalyseur. À 1,2% en catalyseur, la conversion en EEHV varie de 82,03 à 88,29%, pour des rapports molaires éthanol:huile de 6 et 12, respectivement.

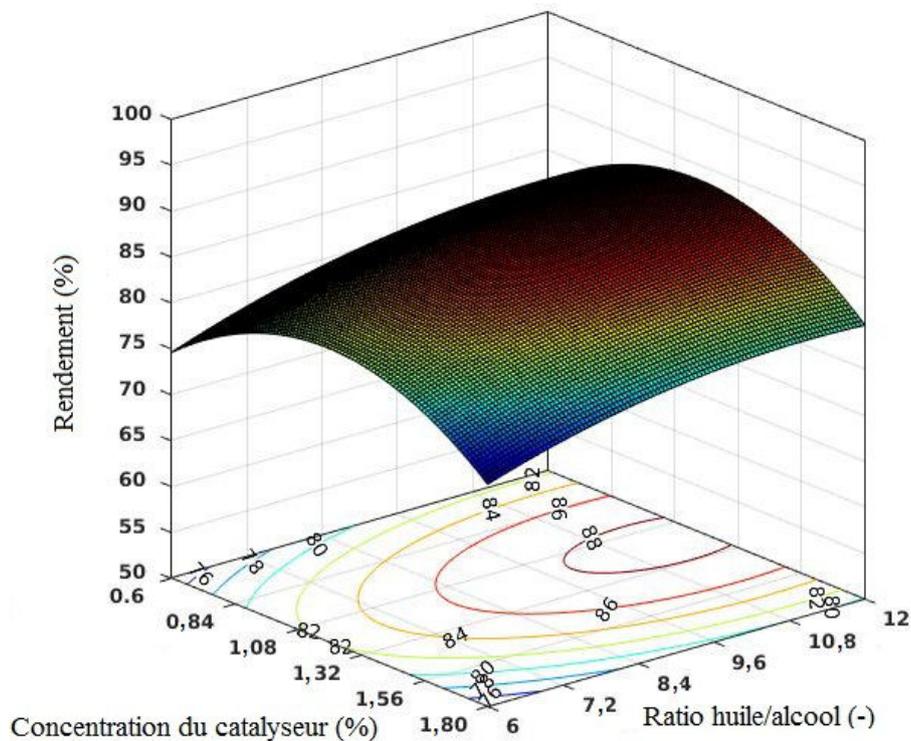


Figure III.19: Surface de réponse $y = f(C, R)$ pour $T = 45^{\circ}\text{C}$

La surface de réponse illustrée sur la **Figure III.20** montre l'effet de la température et de la composition massique en catalyseur sur le rendement en EEHV, à 10,86 comme rapport molaire éthanol:huile.

Le rendement augmente avec la quantité de catalyseur déplaçant ainsi l'équilibre de la réaction dans le sens de la transestérification. Cependant, une température élevée a un effet légèrement négatif sur le rendement de la réaction. En effet, l'alcool peut s'évaporer et favoriser la réaction inverse selon le principe de Le Chatelier [125].

Par contre, des températures moins élevées conduisent à un temps réactionnel plus élevé et par conséquent, à un bilan énergétique élevé avec un rendement relativement faible. En outre, il est évident que le rendement augmente lorsque la quantité du catalyseur augmente, jusqu'à environ 1,2% (valeur optimale). Au-delà de cette valeur, la tendance est inversée et une quantité de catalyseur plus élevée provoque la formation de savon et diminue le rendement en EEHV ; un tel comportement est également mis en évidence dans la littérature [123, 126]. Par conséquent, la conversion en EEHV est influencée par la concentration du catalyseur et par la température de la réaction.

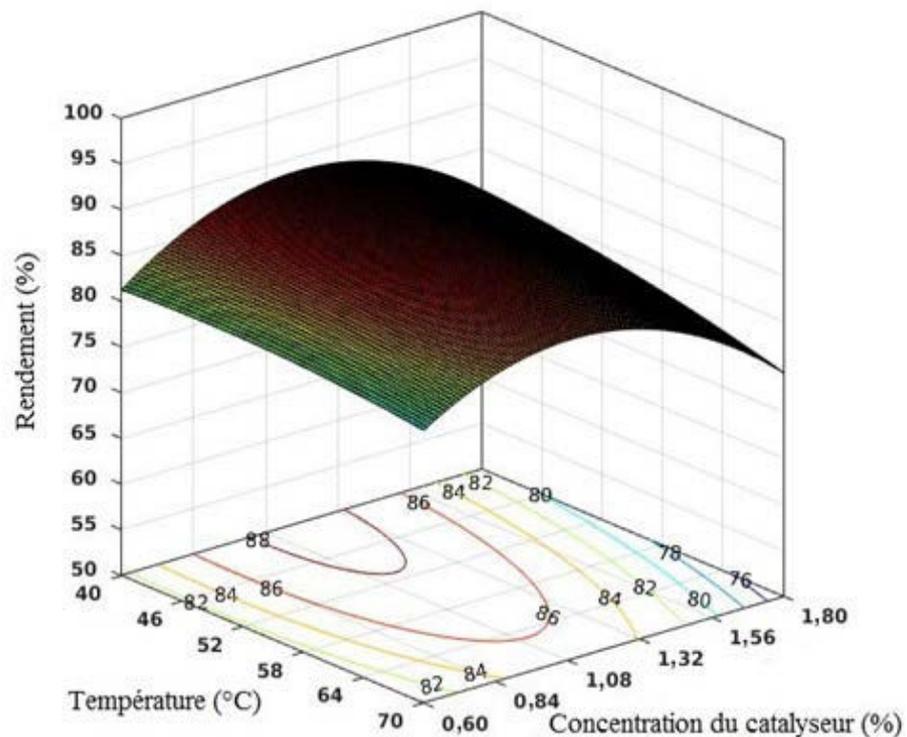


Figure III.20: Surface de réponse $y = f(T, C)$ pour $R = (1:10,86)$

L'effet de la température et du rapport molaire éthanol:huile sur le rendement en EEHV à 1,2% en poids de la concentration en catalyseur, est montré sur la **Figure III.21**. Une augmentation du rendement en biodiesel est observée en fonction du rapport molaire éthanol:huile.

Des résultats satisfaisants peuvent être obtenus en utilisant un rapport de 1:9 à 40°C au lieu de 10,86: 1 à 45°C. Ces conditions réduiraient les coûts de production de carburant, sans pertes importantes en rendement.

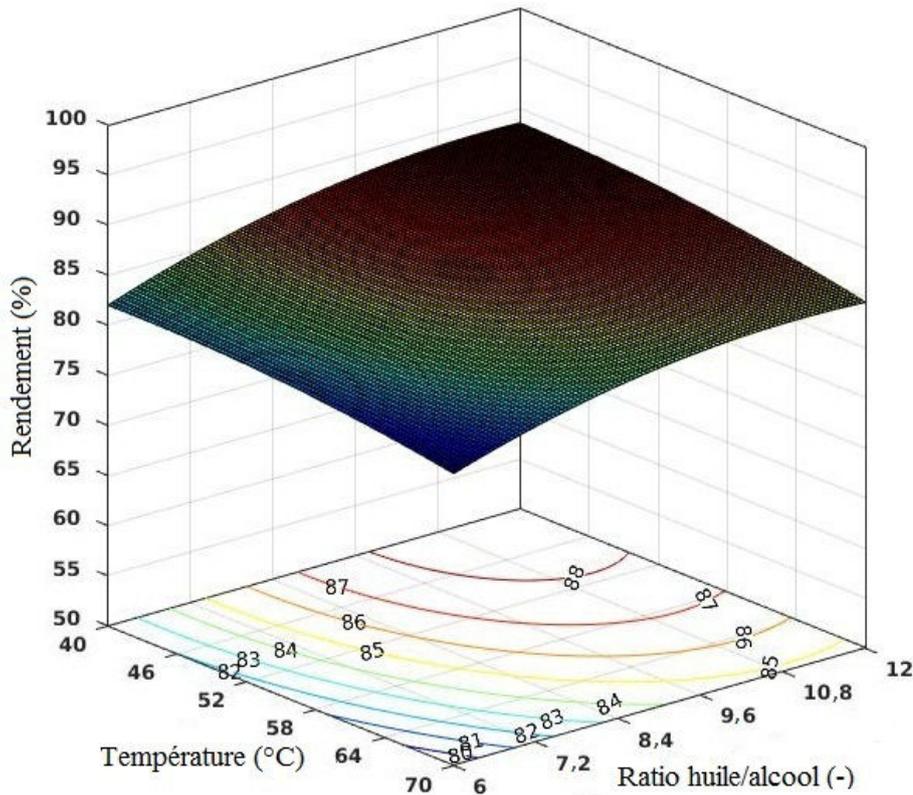


Figure III.21: Surface de réponse $y = f(T, R)$ pour $C = 1,2\%$

III.5. Propriétés physico-chimiques et thermodynamique des biodiesels synthétisés

Les caractéristiques physico-chimiques des esters méthyliques et éthyliques doivent être comparées d'une part aux normes en vigueur appliquées au contrôle de la qualité de ces produits et d'autre part aux résultats de la littérature. Cette opération est importante car il s'agit, de se conformer aux règles de la recherche selon les normes internationales. De ce fait, après avoir transestérifié l'huile de lentisque en catalyse basique et en utilisant les deux alcools, le méthanol et l'éthanol, les produits obtenus ont fait l'objet de plusieurs caractérisations physico-chimiques et thermodynamiques.

III.5.1. Analyse spectrale par infrarouge à transformée de Fourier

Les **Figures III.22** et **III.23** montrent les spectres infrarouges de deux échantillons de biodiesel issus de l'huile de lentisque : les esters méthyliques et éthyliques.

Les deux spectres ont sensiblement la même allure et la majorité des pics sont identiques, ce qui permet de conclure que les deux alcools utilisés permettent, l'un et l'autre, d'obtenir le même produit, avec une faible différence due à la composition des alcools utilisés.

Les spectres obtenus reflètent parfaitement la structure des esters méthyliques et éthyliques de l'huile de lentisque et présentent des pics caractéristiques : un pic intense vers 1740 cm^{-1} , attribué au groupement carbonyle $\text{C}=\text{O}$ de la fonction ester et puis une forte bande d'absorption localisée vers 1175 cm^{-1} associée à l'élongation asymétrique des groupes fonctionnels $\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

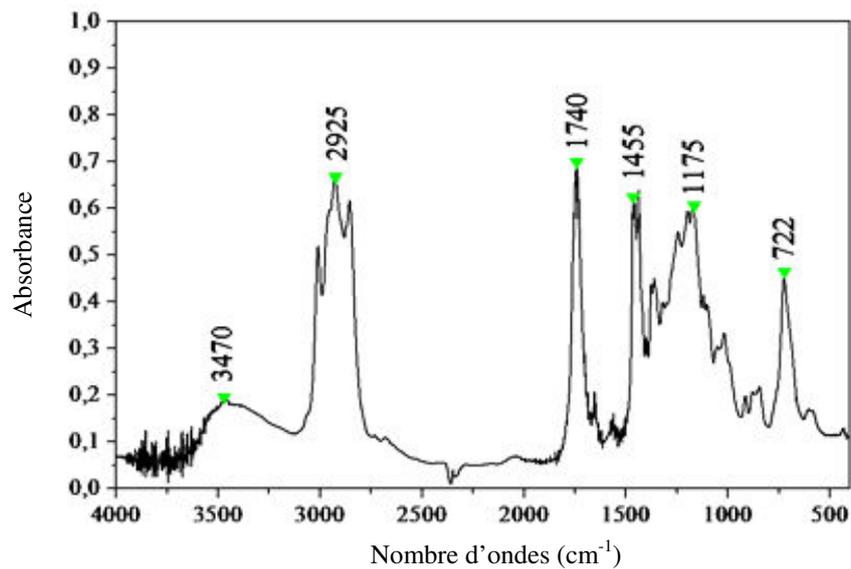


Figure III.22: Spectre infrarouge du biodiesel issu de l'huile de lentisque avec le méthanol

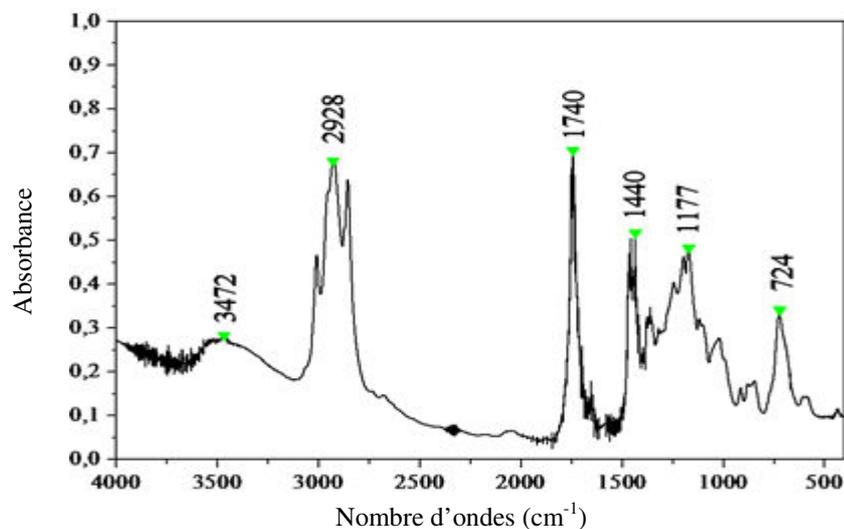


Figure III.23: Spectre infrarouge du biodiesel issu de l'huile de lentisque avec l'éthanol

Les spectres obtenus présentent également d'autres pics attribués à une présence éventuelle du réactif huile de lentisque, ce qui est tout à fait normal car le biodiesel dérive de cette huile ; la conversion et la purification ne sont jamais parfaites.

III.5.2. Analyse chromatographique

L'analyse chromatographique des produits synthétisés à partir de l'huile de lentisque par réactions de transestérification méthanoïque et éthanoïque, a pour objet d'identifier les constituants de ces produits et de déterminer leurs structures chimiques. A cet effet, un chromatographe GC-MS (*Perkin Elmer*) a été utilisé au niveau du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire à l'EMP et les conditions opératoires sont décrites dans le **Chapitre II**.

La **Figure III.24** présente les chromatogrammes des deux échantillons des esters alkyliques : A) esters méthyliques ; B) esters éthyliques.

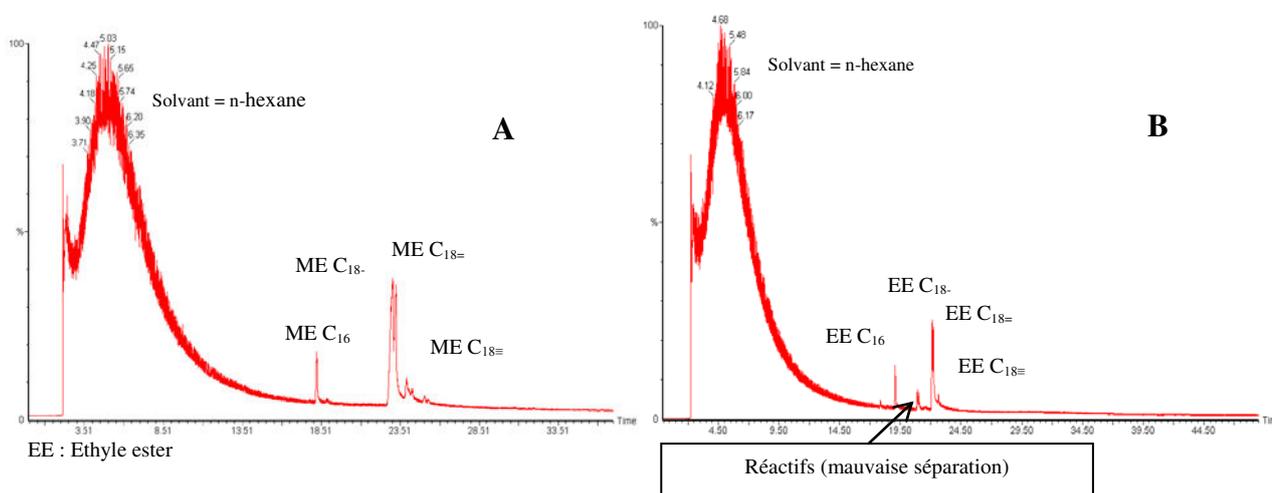


Figure III.24: Chromatogrammes GC-MS des biodiesels synthétisés

Les pics observés ont été identifiés en se référant à la librairie dont est pourvu l'appareil et en comparant les temps de rétention obtenus à ceux de l'étalon des esters analysés (**Annexe E**). Cela confirme la nature des produits obtenus et montre le bon rendement de la réaction de transestérification méthanoïque par rapport à la transestérification éthanoïque, à travers les pics caractéristiques des esters méthyliques formant le biodiesel produit, plus intenses que ceux des esters éthyliques.

III.5.3. Analyse élémentaire

La composition massique du biodiesel en ses éléments chimiques simples permet de déterminer sa formule chimique globale. À cet effet, une analyse élémentaire a été réalisée pour les esters méthyliques et éthyliques issus de l'huile de lentisque, au niveau de Département Systèmes Energétiques et Environnement à l'EMN.

Le **Tableau III.16** résume les propriétés physico-chimiques des biodiesels synthétisés, après une analyse sur un dispositif C.H.N.O.S.

Les résultats obtenus montrent que les deux biodiesels étudiés ont plus ou moins la même composition en atomes de C, H et O, mais différente de celle de l'huile de lentisque de base.

Tableau III.16: Propriétés physico-chimiques des biodiesels produits

	Elément chimique	Fraction massique (%)	Masse atomique (g/mol)	Nombre d'atomes	Formule brute
Esters méthyliques	C	76,17	12	6,34	C ₂₀ H ₄₅ O ₂
	H	13,93	1	13,93	
	O	9,90	16	0,62	
Esters éthyliques	C	76,52	12	6,37	C ₂₀ H ₄₅ O ₂
	H	14,12	1	14,12	
	O	9,36	16	0,53	

III.5.4. Viscosité et masse volumique

L'huile végétale de lentisque ne peut être directement utilisée dans les moteurs Diesel en raison de sa viscosité élevée, évaluée à 30,69 m.Pa.s. La réaction de transestérification permet d'outrepasser cet inconvénient par l'obtention d'esters moins visqueux, qui satisfont aux exigences techniques du moteur Diesel, tout en restant conforme aux normes internationales, d'où l'importance de la mesure de la viscosité des biodiesels synthétisés.

Les **Figures III.25 et III.26** montrent respectivement la variation de cette viscosité pour les esters méthyliques et éthyliques de l'huile de lentisque, en fonction de la température.

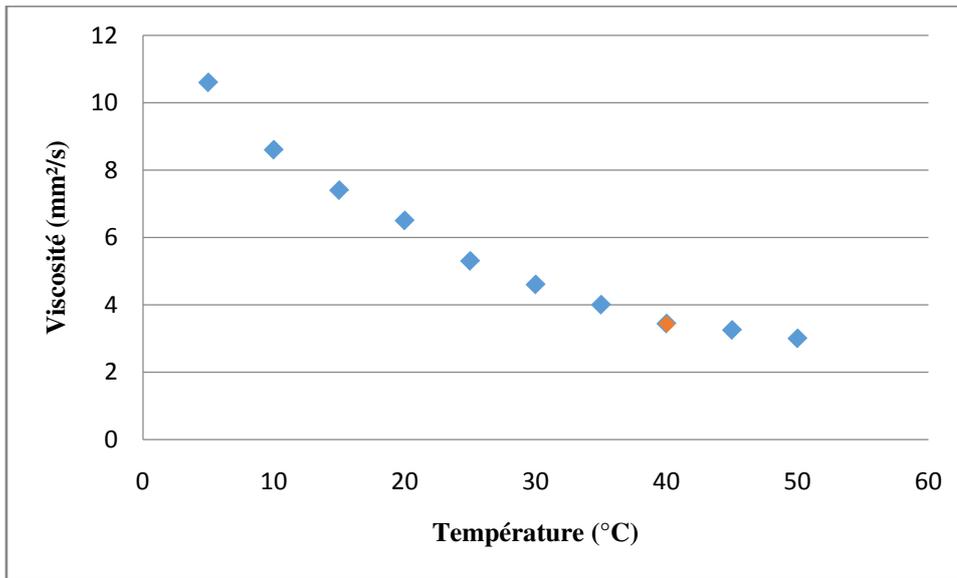


Figure III.25: Évolution de la viscosité des esters méthyliques en fonction de la température

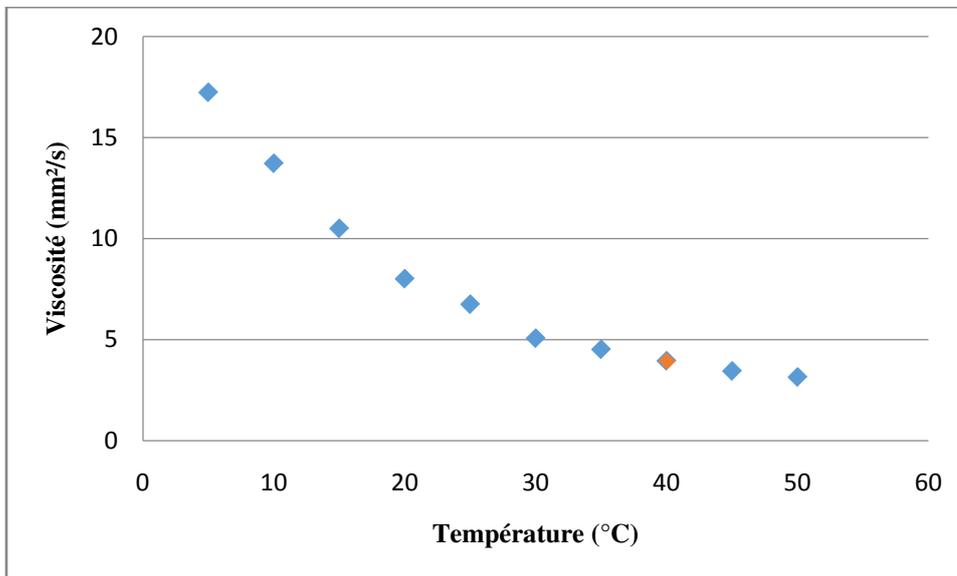


Figure III.26: Évolution de la viscosité des esters éthyliques en fonction de la température

Les viscosités cinématiques à 40°C des esters méthyliques et éthyliques ont été mesurées et sont respectivement égales à 3,44 et 3,95 mm²/s.

Une meilleure qualité de la pulvérisation du biodiesel dans les chambres de combustion des moteurs est assurée par une faible viscosité et donc, ce résultat paraît ainsi satisfaisant.

Les valeurs de la viscosité des biodiesels issus de l'huile de lentisque par transestérifications, méthanoïque et éthanoïque, sont comprises dans l'intervalle [1,9 - 6 mm²/s], résultats conformes à la norme américaine ASTM D6751 et ces valeurs sont supérieures à la valeur minimale préconisée par la norme européenne EN14214 qui est de 3,5 mm²/s (**Annexe F**). Néanmoins, la valeur de la viscosité des esters éthyliques est légèrement

supérieure à celle des esters méthyliques ; cette différence est probablement due à la composition chimique ainsi qu'à la qualité des biodiesels : la difficulté de la séparation des esters alkyls entraînerait une mauvaise purification du produit final.

La masse volumique a été déterminée, pour les deux produits synthétisés, à l'aide d'un densimètre DMA 4500 et les **Figures III.27** et **III.28** permettent de constater l'évolution de cette grandeur, en fonction de la température.

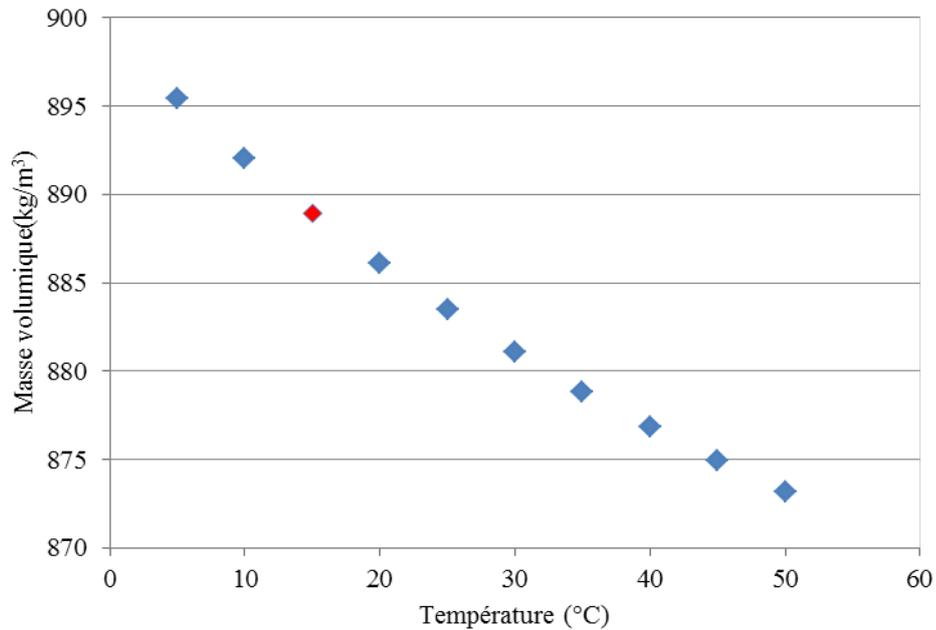


Figure III.27: Variation de la masse volumique des esters méthyliques en fonction de la température

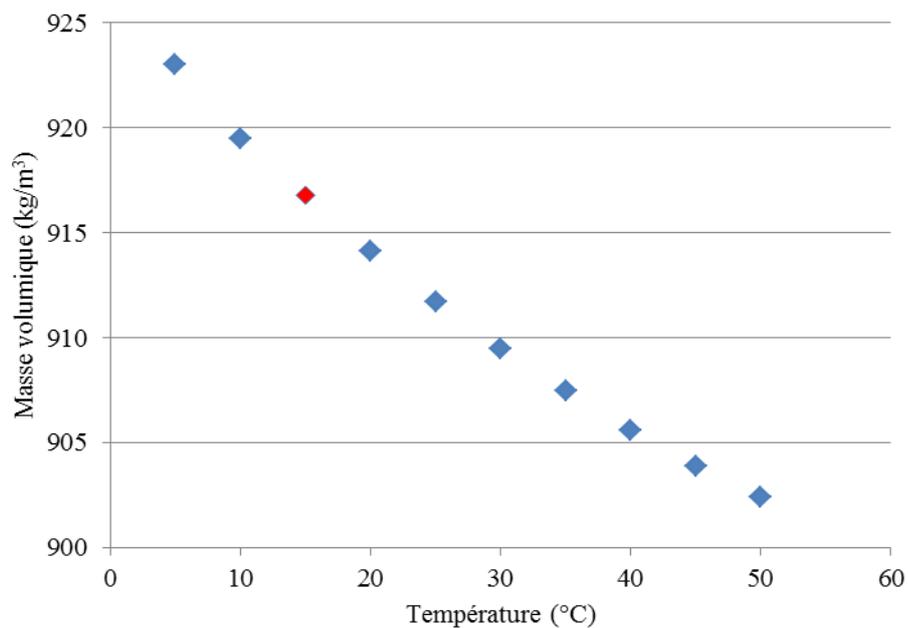


Figure III.28: Variation de la masse volumique des esters éthyliques en fonction de la température

Nous obtenons pour le biodiesel issu de l'huile de lentisque par transestérification méthanoïque, une masse volumique de $888,94 \text{ kg/m}^3$ à 15°C , résultat en parfaite concordance avec la norme européenne EN14214, qui exige un maximum de 900 kg/m^3 et un minimum de 860 kg/m^3 pour ce type de biodiesel. Par contre, pour les esters éthyliques, nous avons obtenu une masse volumique égale à $916,8 \text{ kg/cm}^3$, résultat non conforme à la norme considérée à cause de la mauvaise purification du produit (persistance des réactifs).

III.5.5. Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) mesuré des esters méthyliques synthétisés est égal à 40 MJ/kg . Pour les esters éthyliques, le pouvoir calorifique est estimé à 41 MJ/kg . Ces valeurs sont ainsi proches de celle de l'huile de lentisque dont la valeur est de 39 MJ/kg .

Cela représente, au vu des performances énergétiques souhaitées dans le cas de notre produit, un avantage conséquent. Cependant, il est inférieur au PCS du Diesel conventionnel dont la valeur est de $45,4 \text{ MJ/kg}$, à cause sans doute de l'excès d'oxygène dans le biodiesel.

III.5.6. Point d'éclair

Le point d'éclair a été mesuré en utilisant le dispositif *Eraflash* d'*Eralytics* comme appareil de mesure au niveau du Laboratoire de Contrôle de Qualité des Carburants de Ouargla. Les valeurs trouvées lors de cette caractérisation sont de 150°C pour les esters méthyliques et 168°C pour les esters éthyliques.

Ces valeurs sont supérieures aux températures minimales recommandées par les deux normes, européenne et américaine (110 et 130°C) (**Annexe F**). Ce qui reflète une sécurité lors du stockage, de la manipulation et de la manutention des biodiesels synthétisés à base de l'huile de lentisque.

III.5.7. Indice de cétane

L'indice de cétane est une propriété importante qui reflète le pouvoir énergétique du biodiesel. Un distillateur automatique a été utilisé afin de déterminer les températures relatives aux taux spécifiques de distillation et nécessaires pour la détermination de l'indice de cétane. Nous avons à cet effet utilisé la méthode dite d'une seule température repère (**Chapitre II**) et les résultats obtenus sont consignés dans le **Tableau III.17**.

Tableau III.17: Détermination de l'indice de cétane des biodiesels produits

Biodiesel	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	ρ à 15°C (kg/dm ³)	Indice de cétane
Esters méthyliques	448,5	512,9	369,5	888,9	51,7
Esters éthyliques	295,4	373,8	367,9	916,8	54,1

La valeur de l'indice de cétane des esters méthyliques est légèrement supérieure à celle d'un carburant Diesel conventionnel ; elle a été évaluée entre 40 et 46. En revanche, celle des esters éthyliques est supérieure à cette valeur.

En comparaison avec les valeurs préconisées par les normes EN 14214 et ASTM D6751, les indices de cétane des biodiesels synthétisés sont satisfaisants et acceptables. Ces résultats ont été confirmés à l'aide d'un autre appareil de mesure au niveau du Laboratoire de Contrôle de Qualité des Carburants de Ouargla.

III.5.8. Indice d'acide

Nous avons suivi le même protocole expérimental décrit au **Chapitre II** pour la détermination de l'indice d'acide des deux échantillons synthétisés ; le résultat obtenu est donné dans le **Tableau III.18**.

Tableau III.18: Détermination de l'indice d'acide des biodiesels produits

Echantillon	Analyse	Essai 1 (ml)	Essai 2 (ml)	Essai 3 (ml)	V _{KOH} (ml)	Indice d'acide
Esters méthyliques	5 g de biocarburant + (éthanol + diéthyl-éther) + indicateur coloré	0,200	0,150	0,150	0,167	0,187
Esters éthyliques		0,100	0,150	0,100	0,116	0,130

Les indices d'acide des biodiesels synthétisés à partir de l'huile de lentisque sont faibles par rapport à l'indice d'acide de l'huile de lentisque elle-même, dont la valeur est de 1,16 mg KOH/g.

Ces valeurs déterminées sont inférieures aux limites maximales préconisées par les deux normes ASMT D6751 (0,8 mg KOH/g) et EN14214 (0,5 mg KOH/g).

III.5.9. Points trouble, de congélation et d'écoulement

La mesure des points trouble, de congélation et d'écoulement des esters méthyliques et éthyliques a été réalisée à l'aide d'un analyseur 70Xi au niveau du Laboratoire de Contrôle de Qualité des Carburants de Ouargla. Les résultats obtenus pour ces points sont :

-Pour les esters méthyliques : point trouble = -0,8°C, point de congélation = 0°C, point d'écoulement = -3°C.

-Pour les esters éthyliques : point trouble = -3°C, point de congélation = -7,6°C, point d'écoulement = -12,4°C.

III.5.10. Teneur en soufre

La teneur en soufre des échantillons élaborés (**Chapitre II**) a été déterminée à l'aide d'un appareil *MDX 1060* à tube rayon X, équipée par un logiciel *Xpert Ease* au niveau du Laboratoire Central de Naftal (BC/AVM) de Dar El-Beida, Alger . Les résultats obtenus ont montré que les esters alkyliques produits comportent des traces de soufre estimées à 0,004%. Ce résultat est logique vue la composition de la source végétale (huile de lentisque) qui ne comprend pas de soufre, à l'instar des éléments intervenant dans les réactions de transestérification.

III.5.11. Teneur en eau

Les résultats obtenus ont montré que la teneur en eau des esters méthyliques est égale à 0,17% et pour les ester éthyliques, elle est de 0,16%.

Une légère augmentation de la teneur en eau de ces biodiesels par rapport à l'huile de lentisque mère (0,033%) est observée. Cela est dû aux faibles quantités d'eau de lavage restante et à la durée entre la synthèse du produit et sa caractérisation (nature hygroscopique du biodiesel).

Les résultats obtenus ne sont pas conformes aux normes qui exigent une valeur maximale de 0,05% de teneur en eau. Un séchage à l'étuve a été ainsi effectué afin d'éliminer l'eau des biodiesels.

Après le séchage, les échantillons ont été analysés ; cette opération a permis de réduire les taux d'eau présente dans les compositions des esters méthyliques et éthyliques, estimés respectivement, à 0,0476 et 0,0469%.

Ces valeurs demeurent inférieures aux valeurs maximales tolérées par les standards en vigueur (**Annexe D**) en l'occurrence la norme ASTM D6751 et la norme EN14214. Le **Tableau III.19** résume les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques des biodiesels synthétisés à base de l'huile de lentisque selon ces normes.

La caractérisation physico-chimique des biodiesels synthétisés a permis d'établir une comparaison entre les esters méthyliques et éthyliques. Ainsi, en raison de la présence du groupement alkyl, les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques données dans le **Tableau III.19** sont sensiblement différentes, offrant des avantages aux EEHV, comparativement aux EMHV, (esters méthyliques d'huiles végétales), pour une application énergétique caractérisée par une meilleure efficacité de la combustion, un indice de cétane plus élevé, un point trouble et un point d'écoulement inférieurs à ceux des EMHV, ce qui améliorerait notamment le démarrage à froid [114, 127].

Tableau III.19: Propriétés physico-chimiques et thermodynamiques des biodiesels produits

Propriété	Esters méthyliques de l'huile de lentisque	Esters éthyliques de l'huile de lentisque	Norme EN14214		Norme ASTM D6751	
			Min	Max	Min	Max
Masse volumique (kg/m ³)	888,9	916,8	860	900	-	-
PCS (MJ/kg)	40	41	-	-	-	-
ν à 40°C (mm ² /s)	3,44	3,95	3,50	5	1,90	6
Point d'éclair (°C)	151	168	101	-	93	-
Indice de cétane	51,7	54,1	51	-	47	-
Indice d'acide (mg KOH/g)	0,187	0,13	-	0,50	-	0,80
Point trouble (°C)	-0,8	-3	-	-	-	-
Point de congélation (°C)	0	-7,6	-	-	-	-
Point d'écoulement (°C)	-3	-12,4	-	-	-	-
Teneur en soufre (%)	0,004	0,004	-	0,1	-	0,05
Teneur en eau (%)	0,0476	0,0469	-	0,05	-	0,05

La densité des EEHV est légèrement supérieure à la valeur exigée par les deux normes internationales et les EEHV sont plus visqueux que les EMHV. La pureté des EMHV est supérieure à celle des EEHV, en raison surtout de la bonne séparation des esters méthyliques de la glycérine.

III.6. Conclusion

Les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques de l'huile de lentisque, mesurées par des méthodes standards et comparées à celles d'autres huiles végétales utilisées comme source de production de biodiesel, mettent en évidence une bonne concordance avec la littérature.

En effet, le pouvoir calorifique supérieure (PCS) de l'huile de lentisque est inférieur à celui du Diesel en raison de la présence d'oxygène dans cette huile, comme c'est le cas des huiles de soja et de tournesol.

L'huile de lentisque est caractérisée par une forte viscosité et une modification en dehors d'une transestérification (chauffage préalable) est nécessaire afin de l'utiliser directement dans un moteur Diesel.

Le point d'éclair, très inférieur à celui des huiles de soja et de tournesol, n'a pas d'influence dans l'utilisation de l'huile de lentisque comme matière première pour la production des biodiesels.

Les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques les plus contraignantes sur le fonctionnement d'un moteur Diesel, sur la qualité du biodiesel et sur sa stabilité, ont été déterminées par des méthodes normalisées et permettant une concordance avec les normes internationales (EN14214, ASTM D6751), ce qui permet de conclure, d'un point de vue énergétique, sur la qualité du produit et par conséquent, sur son utilisation dans un moteur à combustion interne.

Le traitement chimique de l'huile de lentisque par des réactions de transestérification, méthanoïque et éthanoïque, catalysées par des catalyseurs basiques, ont apporté les modifications attendues, tout particulièrement en ce qui concerne la diminution de la viscosité et l'amélioration de l'indice de cétane et par conséquent, les performances énergétiques du moteur.

Le biodiesel produit par transestérification méthanoïque possède des propriétés plus intéressantes par rapport au produit obtenu par transestérification éthanoïque : viscosité, densité, pureté du produit et bonne séparation entre la phase riche en esters et la glycérine.

Les esters éthyliques présentent de meilleures performances énergétiques relativement à l'indice de cétane, l'indice d'acide et les points trouble, de congélation et d'écoulement.

Chapitre IV

Réaction de solvolyse

IV.1. Introduction

Une fois la conversion effectuée de l'huile végétale en biodiesel par le procédé de transestérification, il s'agira maintenant d'étudier la minimisation des étapes du procédé d'obtention du biocarburant qui devrait réduire les coûts de production et baisser, par conséquent, le prix du produit fini. Le choix du procédé de solvolysse est dicté par le fait que cette technique permet l'obtention d'un biocarburant directement de la biomasse, sans passer par une étape d'extraction de l'huile.

Tenant compte des normes en vigueur, la détermination des caractéristiques physico-chimiques et thermodynamiques du biodiesel synthétisé à partir des graines de lentisque, nous permettra de se prononcer sur la qualité du produit. Nous présenterons les principaux résultats obtenus après des caractérisations effectuées sur la bio-huile produite ; ces mesures permettront de statuer sur ce biocarburant quant à son utilisation, après des essais ultérieurs sur moteur.

IV.2. Caractérisation des graines de lentisque

IV.2.1. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire nous a permis de déterminer la composition massique, principalement en carbone, hydrogène et oxygène, mais aussi en composés comme l'azote et le soufre. L'analyse de la composition élémentaire permet de calculer le rapport H/C du nombre d'atomes d'hydrogène sur le nombre d'atomes de carbone, rapport caractéristique d'un hydrocarbure. Les résultats obtenus sont recensés dans le **Tableau IV.1**.

Tableau IV.1: Composition élémentaire des graines de lentisque

% C	% H	% O	% N
61,98	1,17	28,03	8,82

IV.2.2. Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) des graines de lentisque a été mesuré dans le but d'avoir une idée sur la quantité des lipides dans ces graines et par la suite, sur le pouvoir énergétique du carburant produit à partir de cette plante (**Tableau IV.2**).

Tableau IV.2: Pouvoirs calorifiques (supérieur et inférieur) des graines de lentisque

PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)
28,13	25,70

IV.2.3. Taux d'humidité

Le taux d'humidité des graines de lentisque permet de connaître la quantité d'eau contenue dans les graines. Il peut être calculé en tenant compte de la masse brute des graines ou de la masse anhydre (graines sèches). Les industriels utilisent généralement le taux d'humidité en considérant la masse brute. L'échantillon des graines est placé dans une étuve à 105°C pendant 24h et de ce fait, le taux d'humidité des graines correspondrait au rapport de la masse évaporée dans l'étuve (masse d'eau) sur la masse initiale des graines. Ce taux a été établi et est égal à 9%.

IV.3. Bilan massique

Les bilans de matière des produits de la réaction de solvolyse ont été effectués. Cette réaction produit une phase liquide (bio-huile), une phase gazeuse et une phase solide carbonée (**Figure IV.1**).

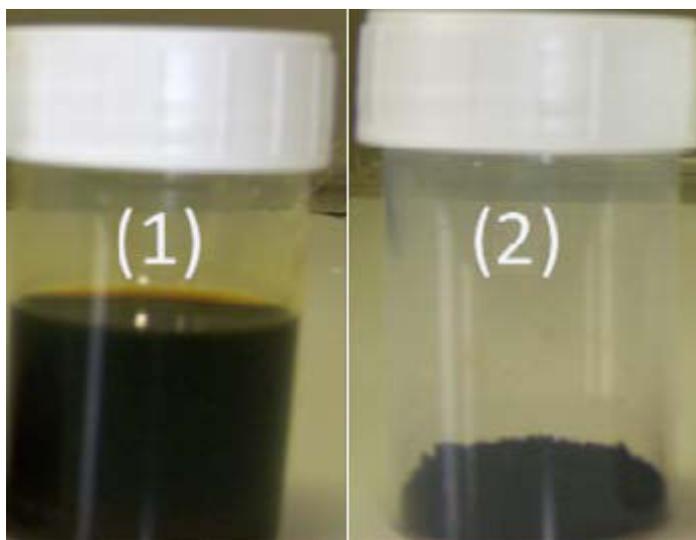


Figure IV.1: (1) phase liquide (2) phase solide

Connaissant les masses de la phase liquide et du résidu carboné, nous avons déduit celle du gaz formé durant l'expérience, puis par la suite opté pour l'analyse des produits de solvolyse, afin de mieux appréhender les mécanismes de décomposition de la biomasse.

La fraction liquide, partie la plus intéressante, est généralement riche en hydrocarbures. Cette phase est utilisée comme carburant pour moteurs. Le bilan de matière est ainsi aisément établi :

En entrée : masse des graines de lentisque

En sortie : masse de la phase organique (solide et liquide) recueillie, déterminée par pesée.

La masse des produits gazeux peut se déduire connaissant la masse totale des graines de lentisque à l'entrée, la masse de la phase liquide recueillie et celle de la phase solide (résidu carboné récupéré) aux erreurs de fuites près. Par principe de conservation de la masse et en l'absence de toute dissipation de matière détectable sur le pilote de solvolyse (vérification faite avant de démarrer les mesures réalisées durant chaque expérience), la masse du réactif introduite dans le réacteur est répartie dans sa totalité entre la masse des produits formés.

Les rendements en liquide, résidu solide et gaz de liquéfaction sont ainsi calculés à l'aide des relations **IV.1**, **IV.2** et **IV.3**.

$$\eta_{\text{liquide}} = \frac{\text{Masse liquide}}{\text{Masse charge avant liqu éfaction}} \quad (\text{IV.1})$$

$$\eta_{\text{solide}} = \frac{\text{Masse résidu solide}}{\text{Masse charge avant liqu éfaction}} \quad (\text{IV.2})$$

$$\eta_{\text{gaz}} = \frac{\text{Masse charge avant liqu éfaction} - (\text{Masse liquide} + \text{Masse résidu solide})}{\text{Masse charge avant liqu éfaction}} \quad (\text{IV.3})$$

Les rendements en produits de solvolyse sont illustrés par la **Figure IV.2**.

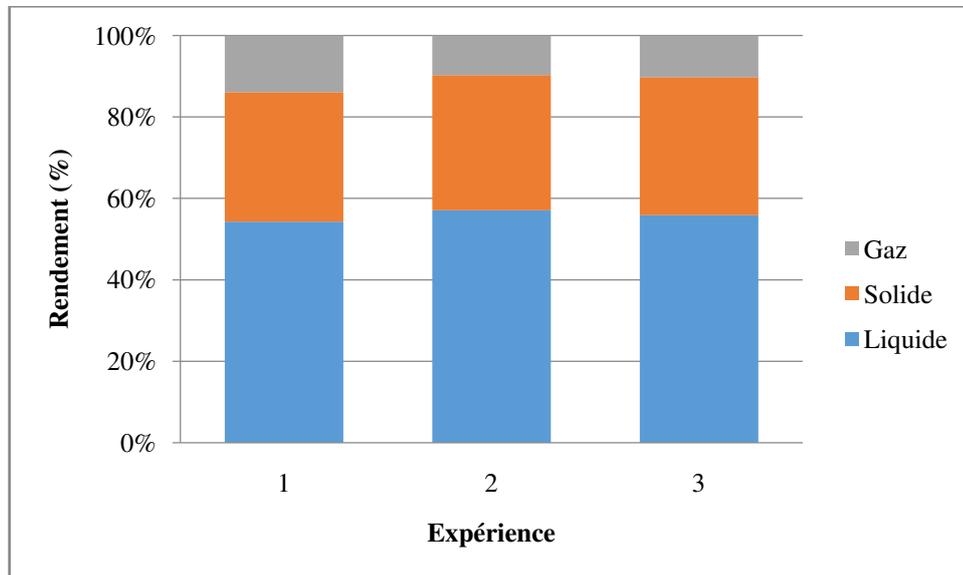


Figure IV.2: Rendements en produits de solvolyse : T = 320°C, solvant: éthanol

IV.4. Effets des paramètres réactionnels sur le rendement de la solvolyse

Plusieurs facteurs peuvent affecter le rendement et la qualité des produits du procédé de solvolyse, comme c'est le cas pour la température du procédé, le rapport biomasse/solvant et la nature du catalyseur. Ces paramètres doivent être optimisés afin de réduire la

consommation énergétique du processus réactionnel, maximiser son rendement et obtenir un biocarburant qui répond aux normes standards.

D'autres paramètres ont été considérés dans nos expériences, en choisissant pour chaque processus opératoire, un domaine de travail précis, afin que les résultats escomptés convergent vers un rendement maximal. Le **Tableau IV.3** donne les variations des différents paramètres à tester pour optimiser le procédé de solvolyse.

Tableau IV.3: Variation des paramètres étudiés dans la réaction de solvolyse

Paramètre	Variation
Température du milieu réactionnel (°C)	260, 280, 300, 325, 350
Nature du solvant	Méthanol, éthanol, acétone, 1-propanol, 2-propanol
Ratio biomasse/solvant (g:ml)	1:0,5, 1:1, 1:1,5, 1:2,
Type de catalyseur	Sans catalyseur, KOH, H ₂ SO ₄

IV.4.1. Température du milieu réactionnel

En règle générale, il est admis que l'augmentation de la température ajoute un effet synergique sur le rendement des liquides, en raison de la fragmentation étendue de la biomasse.

Dans la littérature [128], certains auteurs préconisent des températures de solvolyse comprises entre 200 et 400°C, car de telles températures permettent la décomposition des constituants de la biomasse. Dans notre cas, nous avons conduit nos expériences à des températures qui varient entre 260 et 350°C. Les **Figures IV.3 et IV.4** montrent l'influence de la température sur le rendement et sur la viscosité de la bio-huile obtenue par le procédé de solvolyse des graines de lentisque. Ces expériences ont été effectuées dans des conditions opératoires appropriées : ratio biomasse:éthanol = 1:1 (g:ml), en ayant l'éthanol comme solvant et un temps de réaction de 45 mn.

Les résultats expérimentaux ont montré que le taux de transformation des fruits de lentisque en bio-huile est faible à basse température (inférieure ou égale à 260°C). Ce taux s'améliore avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre un maximum de 62,12% à une température du milieu réactionnel de 300°C. Au-delà de cette température, une légère diminution du rendement a été observée. En revanche, la viscosité de la bio-huile atteint son optimum de 5,99 mm²/s à 300°C.

Lorsque la température est suffisamment élevée, une dépolymérisation de la biomasse se produit, pour ainsi augmenter la concentration des radicaux libres et la probabilité de

repolymérisation des espèces fragmentées. La dualité entre la fragmentation et la réaction de repolymérisation met en évidence le rôle de la température lors de la solvolyse. La dépolymérisation de la biomasse est une réaction prédominante au cours des étapes initiales de la solvolyse. La repolymérisation est activée à des étapes ultérieures conduisant à la formation du charbon et par conséquent, à une réduction du rendement et une augmentation de la viscosité de la bio-huile (liquide). Une température intermédiaire donne généralement des quantités plus élevées en bio-huile.

Les hautes températures ne conviennent généralement pas pour la production de la bio-huile liquide, en termes de coûts d'exploitation et de rendement. Il y a deux raisons expliquant ce comportement : les décompositions et les réactions secondaires deviennent actives à des températures élevées et conduisent à la formation de gaz [70]. En plus, la recombinaison des radicaux libres mènerait à la formation du charbon, en raison de la concentration élevée de ces radicaux. Ces deux mécanismes deviennent prédominants à des températures élevées, ce qui diminue la production de la bio-huile à partir de la biomasse. En outre, à des températures inférieures à 280°C, la décomposition incomplète des composants de la biomasse diminuerait le rendement en bio-huile. Dans des conditions hydrothermales, la lignine et la cellulose se fragmentent rapidement à des températures supérieures à 250°C [71].

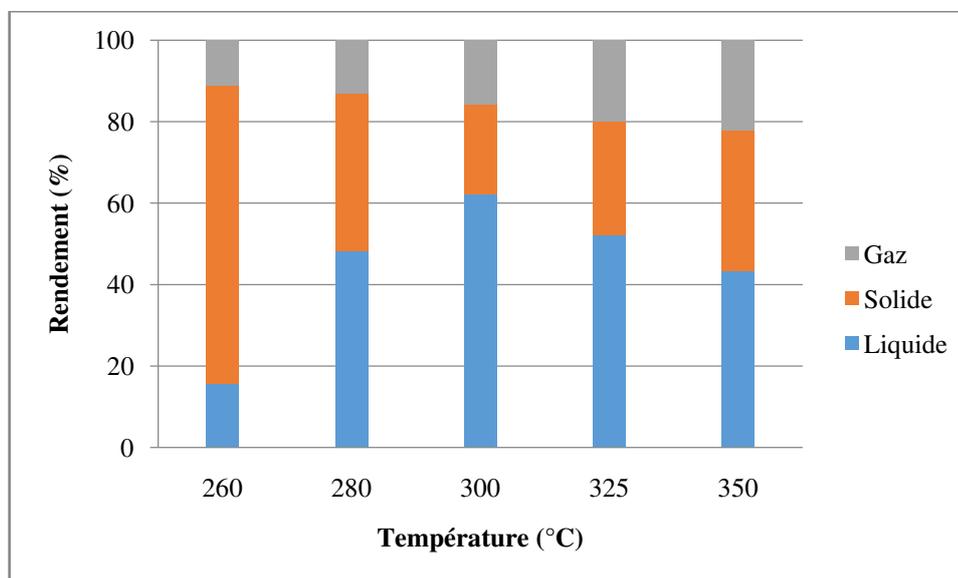


Figure IV.3: Effet de la température sur le rendement de la bio-huile

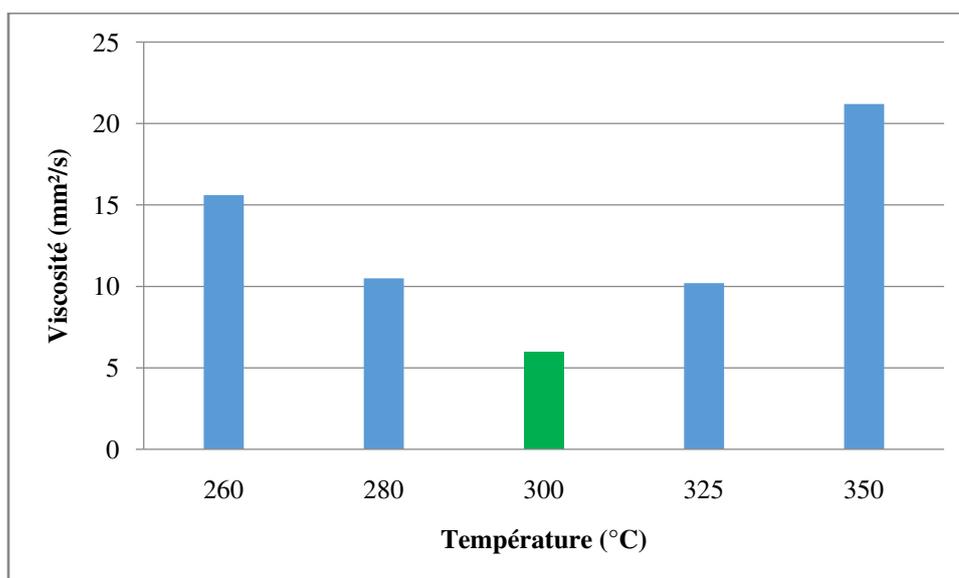


Figure IV.4: Effet de la température sur la viscosité de la bio-huile

IV.4.2. Nature du solvant utilisé

La solvolysse des graines de lentisque en présence de cinq solvants (méthanol, éthanol, acétone, 1-propanol et 2-propanol) a été étudiée dans des conditions expérimentales appropriées : ratio biomasse:solvant = 1:1 (g:ml), une température de 300°C et un temps de réaction de 45 mn.

Les **Figures IV.5 et IV.6** montrent l'influence de la nature du solvant sur le rendement et sur la viscosité de la bio-huile, au cours du procédé de solvolysse des graines de lentisque.

Les rendements varient entre 31,5 et 62,12% dans le cas des solvants testés. Nous avons enregistré un rendement maximum de 62,12% pour l'éthanol et dans le cas du méthanol, un rendement de 43,33% a été obtenu.

L'éthanol et le 1-propanol ont permis des valeurs de viscosité les plus basses parmi les solvants testés. Cependant, nous avons enregistré une valeur maximale de la viscosité de 26,8 mm²/s en présence de l'acétone.

L'éthanol influe grandement sur le rendement et sur la viscosité de la bio-huile produite et ce, par rapport aux autres solvants testés, avec un rapport biomasse/solvant maintenu constant.

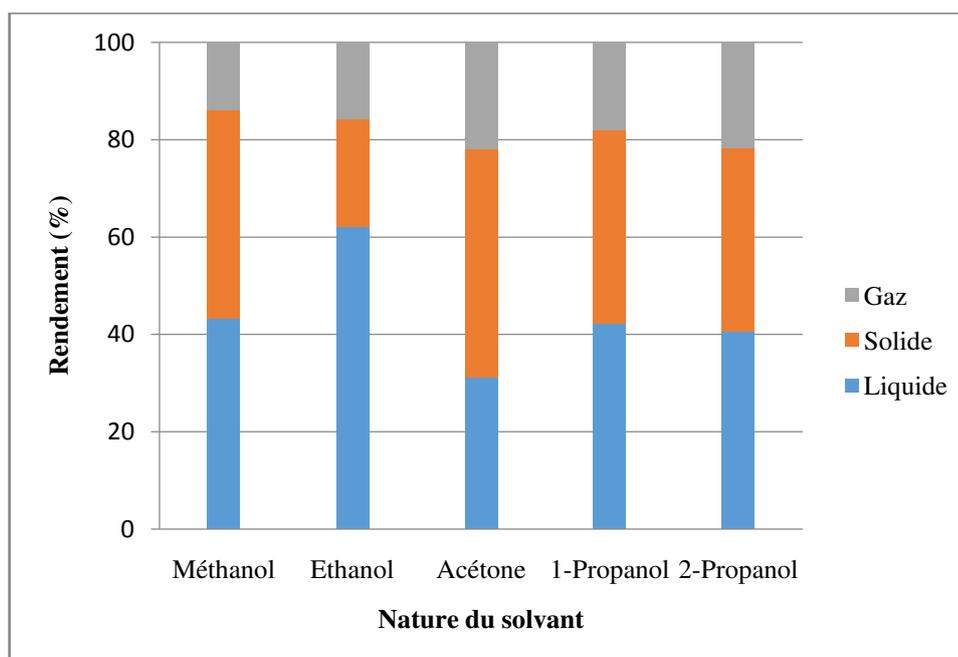


Figure IV.5: Effet de la nature du solvant sur le rendement de la bio-huile

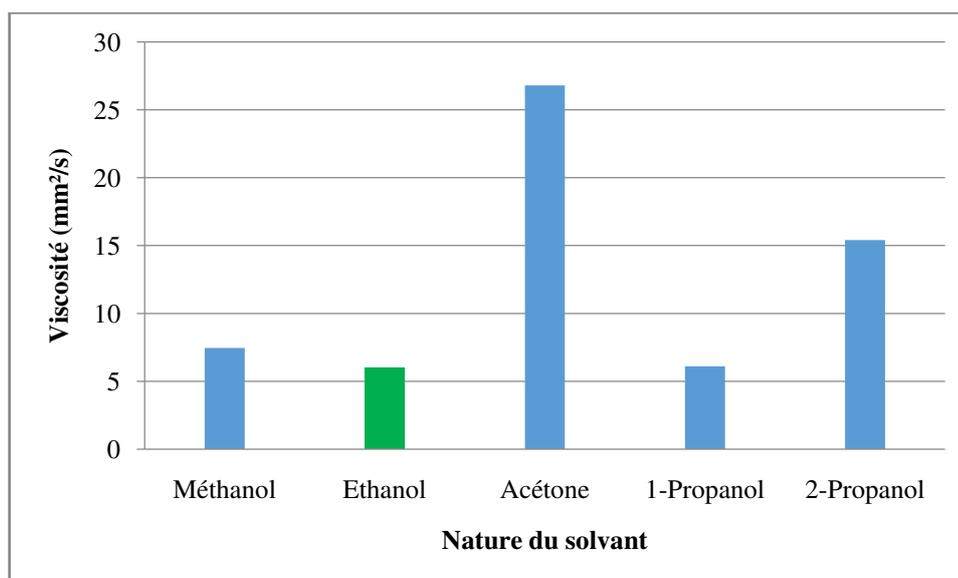


Figure IV.6: Effet de la nature du solvant sur la viscosité de la bio-huile

IV.4.3. Type de catalyseurs étudiés

L'effet du catalyseur a été traité dans des conditions opératoires optimales : ratio biomasse:solvant = 1:1 (g:ml), une température de 300°C et un temps de réaction de 45 mn.

Les **Figures IV.7 et IV.8** montrent l'influence du type de catalyseur sur le rendement et sur la viscosité de la bio-huile, au cours du procédé de solvolyse des graines de lentisque.

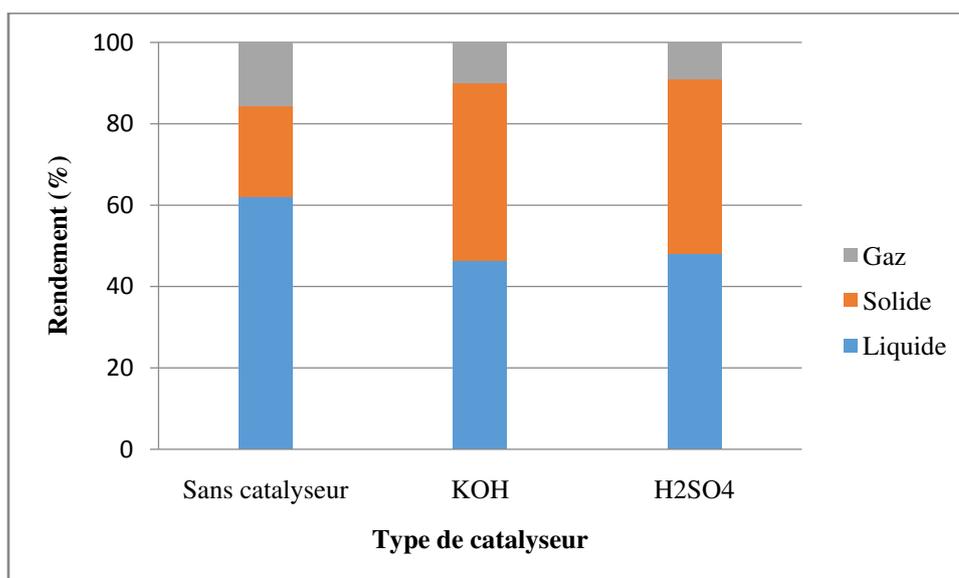


Figure IV.7: Effet du catalyseur sur le rendement de la bio-huile

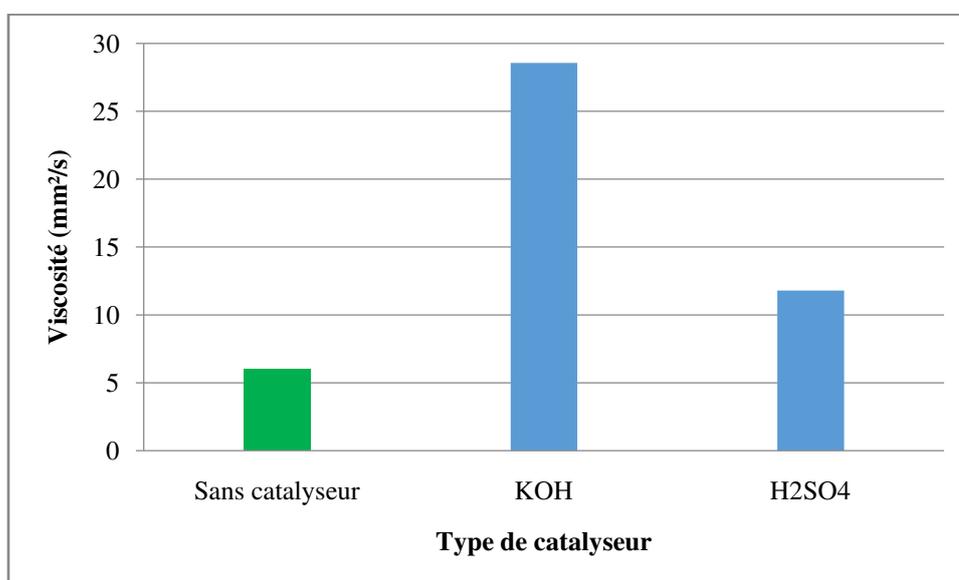


Figure IV.8: Effet du catalyseur sur la viscosité de la bio-huile

Les rendements obtenus en bio-huile en présence des catalyseurs étudiés sont inférieurs à ceux obtenus en l'absence de catalyseur. En revanche, la viscosité est devenue importante pour les produits obtenus en présence d'un catalyseur. Ce résultat est dû au fait que la présence des catalyseurs dans le processus de solvolyse favoriserait la repolymérisation des radicaux, conduisant à la formation du charbon (solide) et par conséquent, à une réduction du rendement et à une augmentation de la viscosité de la bio-huile (liquide).

IV.4.4. Ratio biomasse:éthanol

Le ratio biomasse:éthanol est défini comme étant le rapport entre la masse des graines de lentisque (g) au volume de l'éthanol (ml). Afin d'étudier l'effet de ce rapport sur le rendement et sur la viscosité de la bio-huile, les expériences ont été réalisées à 300°C et pendant un temps de réaction de 45 minutes. Les **Figures IV.9 et IV.10** montrent que le rendement en bio-huile est toujours supérieur à 50%.

Pour des ratios inférieurs à 1:1, un excès des graines de lentisque ne permettrait pas au solvant de céder suffisamment des ions H^+ , ce qui induit des réactions de repolymérisation entre les radicaux libres, entraînant une importante masse moléculaire dans les produits de solvolyse, pour ainsi former des produits solides.

Au-delà d'un rapport 1:1, la production en bio-huile diminue de façon continue, avec augmentation du rapport solide:éthanol. Ces résultats sont similaires à ceux rapportés par Huang et al. [129] ; l'excès de solvant conduirait à une plus grande quantité de résidu solide par réaction d'auto-condensation [130].

Il en ressort de la **Figure IV.9** que le rendement le plus élevé en bio-huile a été obtenu avec le rapport biomasse:liquide de 1:1 (g:ml) et le taux de conversion est relativement élevé (62,12%) : le rapport 1:1 est ainsi optimal dans le processus de liquéfaction.

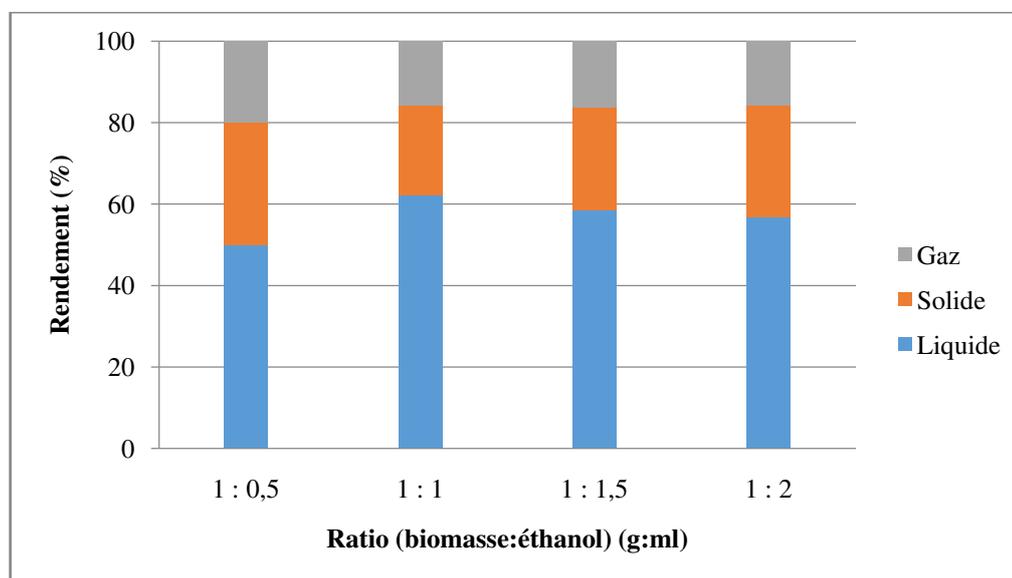


Figure IV.9: Effet du ratio biomasse:éthanol sur le rendement en bio-huile

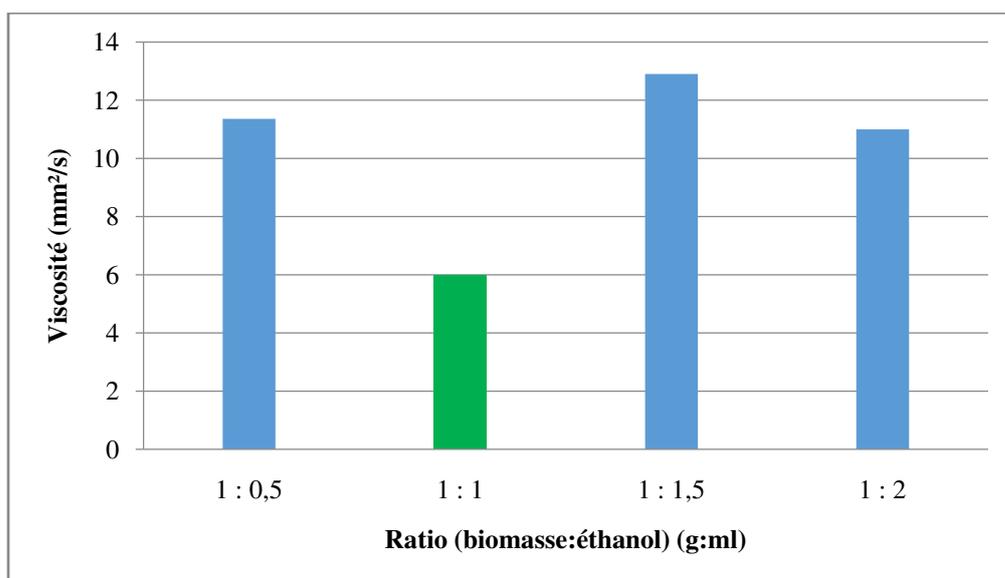


Figure IV.10: Effet du ratio biomasse:éthanol sur la viscosité de la bio-huile

IV.5. Propriétés physico-chimiques et thermodynamiques de la bio-huile synthétisée

IV.5.1. Technique couplée GC-MS-FID

Les chromatogrammes présentés sur la **Figure IV.11** montrent que la bio-huile de lentisque se compose principalement de deux éthyles esters d'acides gras, caractérisés par deux pics intenses. Il a été aisé d'identifier les temps de rétention et les spectres, en se servant de la base de données dont est pourvu le chromatographe ; les pics obtenus sont illustrés par les résultats recensés sur le **Tableau IV.4**. Pour une analyse quantitative, il suffirait de calculer l'aire de chaque pic du chromatogramme du détecteur FID, afin de déterminer sa proportion par rapport à la composition totale de la bio-huile.

Les résultats issus de cette analyse nous ont permis d'avoir une idée sur les réactions prédominantes au cours du processus de solvolysse, à savoir la transestérification de l'huile qui se trouve dans les graines de lentisque. Ce mécanisme réactionnel a été favorisé par la présence de l'éthanol comme solvant.

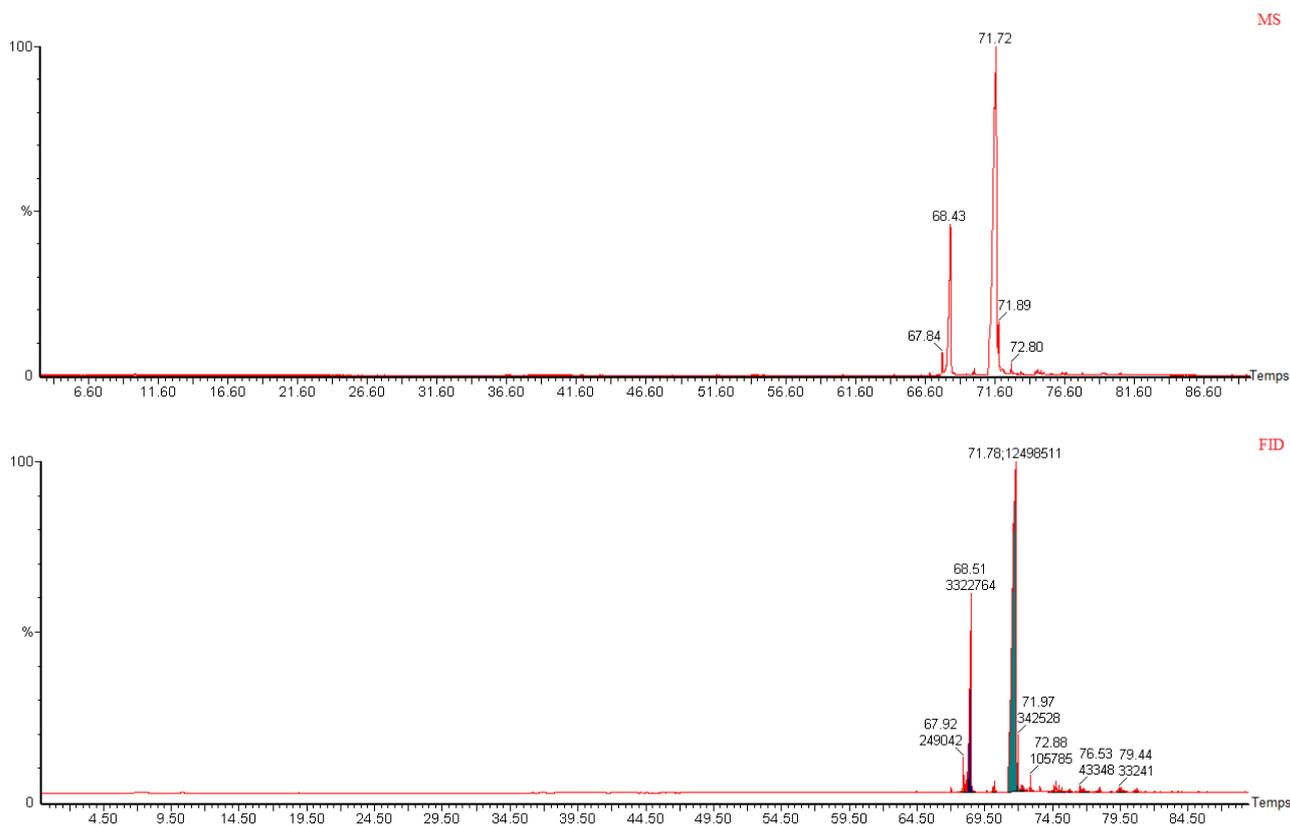


Figure IV.11: Chromatogrammes de la bio-huile de lentisque

Tableau IV.4: Résultats issus de la technique GC-MS-FID pour la bio-huile de lentisque

Temps de rétention (s)	Surface (%)	Composé
67,917	1,38	Ethyle ester hexadécanoate (16:1 cis-9)
68,227	1,66	Ethyle ester hexadécanoate (16:1 cis-11)
68,509	18,53	Ethyle ester hexadécanoïque
71,781	69,72	Ethyle ester octadécanoate (18:1 cis-9)
71,971	1,91	Ethyl ester octadécanoïque
	6,80	Hydrocarbures linéaires saturés et insaturés Hydrocarbures cycliques

IV.5.2. Viscosité et masse volumique

La viscosité d'un carburant est une propriété déterminante lors de son utilisation dans un moteur, d'où l'importance de la mesure de la viscosité de la bio-huile produite. La **Figure VI.12** montre la variation de cette viscosité en fonction de la température dans le cas des esters méthyliques de l'huile de lentisque. Le dispositif utilisé est un viscosimètre à vibration de type *SV 100*, au niveau du Département Systèmes Energétiques et Environnement de l'EMN.

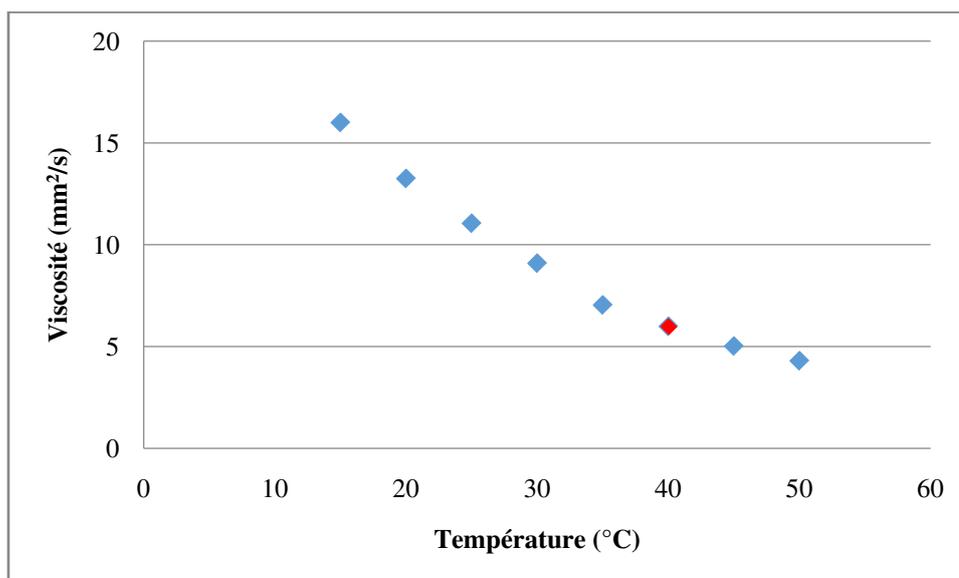


Figure IV.12: Variation de la viscosité de la bio-huile en fonction de la température

La variation de la viscosité de la bio-huile de lentisque en fonction de la température a permis d'obtenir une valeur de la viscosité égale à 5,99 mm²/s, pour une température de 40°C.

La valeur de la viscosité de ce carburant est légèrement supérieure à la norme EN14214 (**Annexe F**), pour laquelle elle doit être comprise entre 3,5 et 5 mm²/s.

L'utilisation d'un densimètre *DMA 4500* a permis de mesurer la densité de la bio-huile de lentisque à 15°C ; elle est égale à 0,91 kg/m³.

IV.5.3. Pouvoir calorifique

La mesure du pouvoir calorifique de la bio-huile a été réalisée à l'aide d'un calorimètre type *Parr*, modèle 6200. Il s'agit du pouvoir calorifique supérieur (PCS).

Le **Tableau IV.5** présente le résultat obtenu pour la bio-huile étudiée, avec la valeur du PCS du Diesel conventionnel.

Tableau IV.5: Pouvoir calorifique de la bio-huile et du Diesel conventionnel

Produit	Bio-huile	Diesel
Pouvoir calorifique (MJ/kg)	38,05	45,40

Le pouvoir calorifique de la bio-huile est ainsi comparable à celui du Diesel, cela justifie le choix de cette matière comme source d'un carburant innovant.

IV.5.4. Point d'éclair

L'utilisation de l'appareil de mesure du point d'éclair, *Pensky Martens* décrit dans le **chapitre II**, a permis l'obtention d'une valeur de 48°C ; elle est comparable à celle du Diesel conventionnel. En effet, une telle valeur du point d'éclair est synonyme de sécurité lors du stockage, de la manipulation et de la manutention du produit.

IV.5.5. Indice de cétane

La valeur de l'indice de cétane de la bio-huile (47,5) a été déterminée par le dispositif *Eraspec*. Elle est comparable à l'indice de cétane d'un carburant Diesel, compris entre 40 et 46.

En comparaison avec les valeurs préconisées par les normes EN 14214 et ASTM D6751 (**Annexe F**) l'indice de cétane de la bio-huile de lentisque produite, peut être considéré comme satisfaisant.

IV.5.6. Indice d'acide

Nous avons obtenu un indice d'acide faible, de l'ordre de 0,71 mg KOH/g (**Tableau IV.6**), mais cette valeur est satisfaisante d'autant plus qu'elle est inférieure aux limites maximales exigées par la norme ASMT D6751 (0,80 mg KOH/g).

Tableau IV.6: Détermination de l'indice d'acide moyen de la bio-huile de lentisque

Echantillon	Essai 1 (ml)	Essai 2 (ml)	Essai 3 (ml)	V _{KOH} (ml)	Indice d'acide
5 g de bio-huile + (éthanol+ diéthyl-éther) + indicateur coloré	0,7000	0,6000	0,6000	0,6334	0,7106

IV.5.7. Température limite de filtrabilité, points de congélation et d'écoulement

La mesure de la température limite de filtrabilité et des points de congélation et d'écoulement de la bio-huile obtenue par le procédé de solvolyse a été effectuée à l'aide d'un analyseur *70Xi*. Nous avons obtenu une température limite de filtrabilité de 0°C, un point de congélation égal à -1°C et un point d'écoulement de -4°C.

IV.5.8. Teneur en eau

Après avoir fait évaporer l'eau présente dans la bio-huile produite à l'aide d'un rotavapeur, nous avons utilisé la méthode de titration *Karl Fisher* pour déterminer cette quantité d'eau résiduelle. Une valeur acceptable de 0,047% a été obtenue ; ce résultat doit

manifestement répondre aux normes en vigueur et assurerait de ce fait, une bonne combustion du carburant dans un moteur Diesel.

Le **Tableau IV.7** rassemble les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques de la bio-huile synthétisée à base d'une huile de lentisque, avec un regard comparatif sur les normes internationales.

Tableau IV.7: Propriétés physico-chimiques et thermodynamiques de la bio-huile produite

Propriété	Bio-huile de lentisque	Norme EN14214		Norme ASTM D6751	
		Min	Max	Min	Max
Masse volumique (kg/m ³)	0,91	0,86	0,90	-	-
PCS (MJ/kg)	38,05	-	-	-	-
ν à 40°C (mm ² /s)	5,99	3,50	5	1,90	6
Point d'éclair (°C)	48	101	-	93	-
Indice de cétane	47,5	51	-	47	-
Indice d'acide (mg KOH/g)	0,71	-	0,50	-	0,80
Température limite de filtrabilité (°C)	0	-	-	-	-
Point de congélation (°C)	-1	-	-	-	-
Point d'écoulement (°C)	-4	-	-	-	-
Teneur en eau (%)	0,047	-	0,05	-	0,05

IV.6. Caractérisation des produits solides et gazeux de la solvolysse

L'analyse des gaz produits par le procédé de liquéfaction a montré la présence de CO₂, de CO, d'hydrocarbures saturés et insaturés, dont la chaîne est comprise entre C₂-C₄, ainsi que des traces de H₂ et de CH₄. Parmi les produits gazeux, le CO₂ constitue le produit majoritaire dans toutes les expériences réalisées.

Dans la liquéfaction hydrothermale de la biomasse, la déshydratation et la décarboxylation sont deux réactions principales qui peuvent éliminer l'atome d'oxygène sous forme de H₂O et de CO₂. Les conditions opératoires sévères provoquent la déshydrogénation des constituants de la biomasse, alors que la décarboxylation se réduit à un craquage thermique de la longue chaîne d'acides carboxyliques, ce qui libère le CO₂ et réduit la taille de la chaîne.

Dans le cas de la caractérisation de la partie solide, les résultats obtenus sont consignés dans le **Tableau IV.8**.

Tableau IV.8: Caractéristiques du résidu solide obtenu

Température (°C)	320
Composition élémentaire (%)	
C	59,0
H	6,6
N	2,2
O	32,2
PCS (MJ/kg)	29,03

IV.7. Conclusion

Les propriétés idoines ayant la plus grande influence sur le fonctionnement d'un moteur Diesel et sur la stabilité de la bio-huile produite dans ce travail, ont été déterminées par des méthodes standards qui ont montré une intéressante conformité avec les normes internationales (EN14214 et ASTM D6751) relatives aux exigences sur la qualité des biocarburants destinés aux moteurs Diesel, à l'exception de la viscosité dont la valeur obtenue est légèrement supérieure à la norme EN14214.

Le traitement thermochimique des graines de lentisque par un processus de liquéfaction a mené à des évolutions souhaitées, tout particulièrement dans le cas des propriétés physico-chimiques.

L'optimisation du procédé de solvolyse dans la production de la bio-huile à partir des graines de lentisque, nous a permis de dégager les points optimums assurant à la fois un rendement en bio-huile maximale et une viscosité normalisée.

Chapitre V

Essais moteur et étude comparative

V.1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de tester les deux carburants produits dans ce travail, moyennant deux procédés, la transestérification et la solvolysse, une fois ces carburants seuls et par la suite, mélangés avec le Diesel conventionnel, sur un moteur Diesel monocylindre et dans des conditions stationnaires.

Les paramètres de la combustion ainsi que les grandeurs nécessaires à l'évaluation des performances d'un moteur, sont définis. Les résultats expérimentaux obtenus sont traités et la combustion ainsi que les performances et les émissions polluantes du moteur, sont analysées et comparées aux mêmes grandeurs obtenues quand le moteur est alimenté par du Diesel conventionnel.

Les caractéristiques de la combustion sont analysées afin d'étudier la qualité de la combustion des biocarburants produits dans le moteur et d'en dégager les principaux avantages pour leur utilisation éventuellement dans un moteur.

V.2. Caractérisation des mélanges

La dénomination BDX signifie un mélange contenant X% en volume du biodiesel (BH pour les mélanges de la bio-huile). Par exemple, BD5 correspond ainsi au mélange formé de 5% en biodiesel et 95% en Diesel.

La détermination du point d'éclair et du pouvoir calorifique d'un carburant est importante, surtout dans le cas d'une utilisation énergétique du carburant (combustion plus difficile, notamment au démarrage). Ces caractéristiques (**Tableau V.1**) ont été déterminées dans le cas des formulations biocarburant/Diesel, afin de calculer le rendement thermique du moteur.

Tableau V.1: Point d'éclair et pouvoir calorifique des mélanges biocarburant/Diesel

	Mélange biodiesel/Diesel				Mélange bio-huile/Diesel			Diesel
	BD5	BD30	BD50	BD100	BH5	BH30	BH50	
PCS (MJ/kg)	42,73	41,97	42,03	40	42,43	41,66	40,17	43,29
Point d'éclair (°C)	66	72	78	151	66	63	61	67

V.3. Caractéristiques de la combustion

Nous avons effectué des essais dont l'objectif était d'étudier les performances du moteur fonctionnant avec différents combustibles. Au final, nous avons effectué deux groupes

d'expériences ; le premier groupe a concerné le biodiesel de lentisque produit par la réaction de transestérification, seul et mélangé avec le Diesel conventionnel. En revanche, le deuxième groupe a concerné le mélange de la bio-huile, produite par le procédé de liquéfaction à différentes proportions en Diesel.

Les résultats sont obtenus pour un régime moteur constant (1500 tr/mn) pour deux puissances du moteur (1,13 et 4,5 kW), correspondant à environ 25 et 100% du moteur à pleine charge. Les résultats relatifs à la pression cylindre, la pression d'injection du carburant, le délai d'auto-inflammation et le taux de dégagement de chaleur, sont fournis afin de comparer les biocarburants produits et le carburant Diesel (de base) en terme de caractéristiques de combustion. Les valeurs de la pression cylindre et de la pression d'injection sont mesurées à chaque $0,2^\circ\text{V}$, pendant tout un cycle. Pour chaque charge, après la stabilisation des conditions de fonctionnement du moteur, la pression est enregistrée pour 200 cycles successifs et une valeur moyenne est déterminée.

V.3.1. Pression d'injection

L'admission du carburant dans la chambre de combustion s'effectue par l'intermédiaire d'un système d'injection (pompe d'injection, injecteur). L'injection a lieu dès que la pression d'injection est suffisante pour soulever l'aiguille du cône de l'injecteur, maintenue en position par la pression de tarage de l'injecteur.

La **Figure V.1** représente la pression d'injection du carburant en fonction de l'angle vilebrequin à des faibles et grandes charges, dans le cas de BD100 et BH100 et leurs mélanges avec le Diesel.

L'analyse de ces courbes a montré que le déroulement de la combustion des carburants testés dans le moteur, s'effectue d'une façon similaire.

La durée d'injection augmente avec la charge du moteur dans le cas des carburants utilisés ; la même tendance est également observée pour les pics de pression d'injection. Le diagramme de pression pour BD100 a la même allure que celui obtenu pour le Diesel. Cependant, le pic de pression correspondant au BD100 est localisé en avance par rapport à celui du Diesel d'environ $0,5^\circ\text{V}$, à cause vraisemblablement des densités disparates [131].

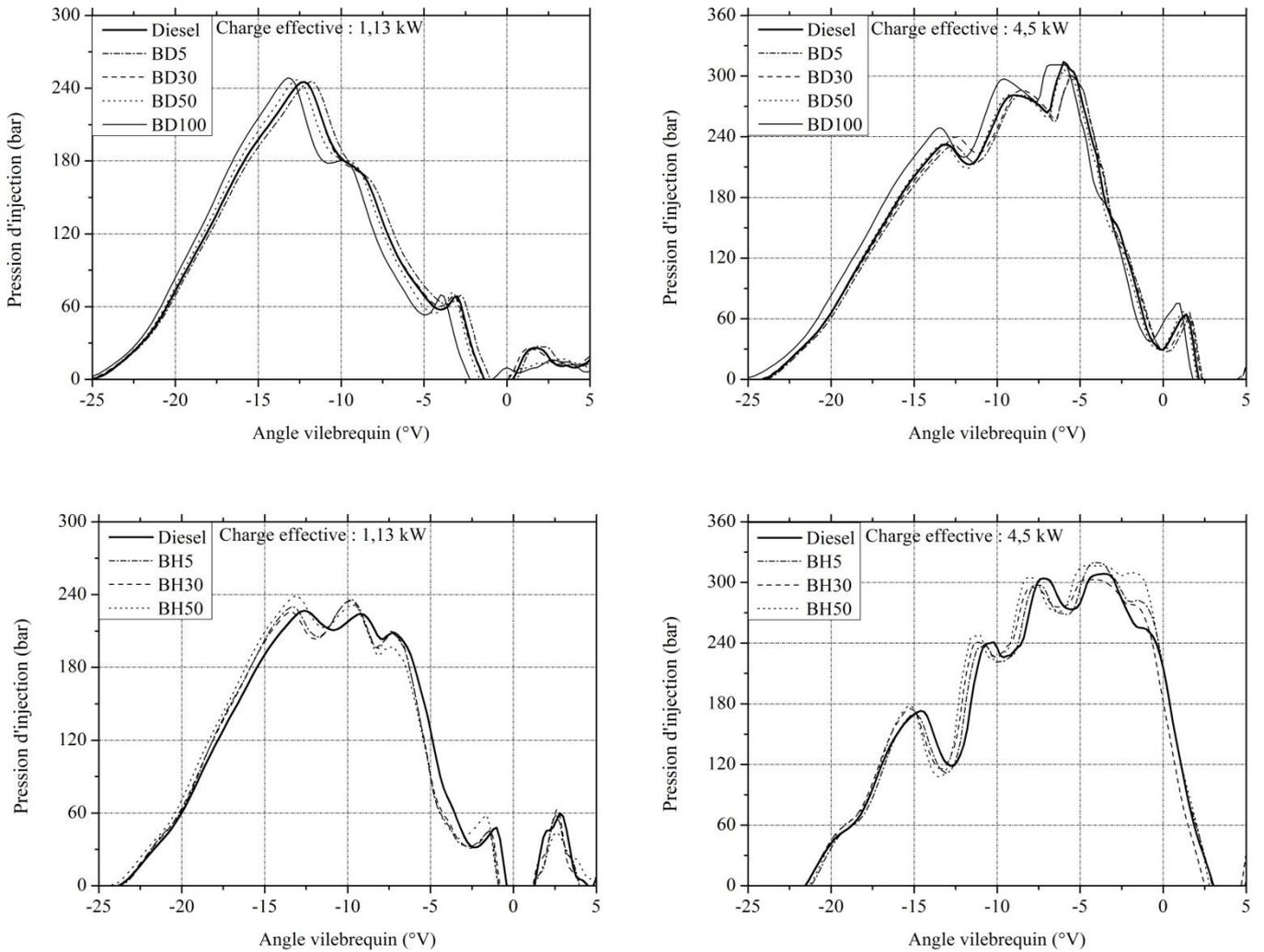


Figure V.1: Variation de la pression d'injection en fonction de l'angle vilebrequin

V.3.2. Pression cylindre

La Figure V.2 illustre l'évolution de la pression cylindre en fonction de l'angle vilebrequin, dans le cas des deux charges moteur, pour le biodiesel, la bio-huile et leurs mélanges avec le Diesel.

Dans un moteur à allumage par compression, le pic de pression dépend de la quantité de carburant brûlée dans la phase de prémélange (non contrôlée) de combustion. Cette dernière est régie par le délai d'auto-inflammation et par la préparation du mélange au cours de la période de délai d'auto-inflammation [132]. Comme dans les moteurs à combustion interne, le pic de pression a augmenté avec la charge du moteur pour tous les combustibles. Cela est vraisemblablement dû à l'augmentation de la quantité de carburant injectée pour maintenir la charge du moteur aux conditions souhaitées. Pour une puissance effective du moteur de 1,13kW (25% de pleine charge du moteur), le BD100 se traduit par un pic de

pression plus élevée que celui du Diesel et ce, à cause du court délai d'auto-inflammation (**Figure V.3**) et de la combustion rapide du biodiesel (indice de cétane élevé et présence d'oxygène dans les molécules du biodiesel) pendant la période de la combustion prémélangée. Les valeurs des pics de pression sont de 70,23, 69,25, 69,49 et 70,92 bar pour le carburant Diesel propre, BD5, BD30, BD50 et BD100, respectivement. Pour la charge la plus élevée (100% de la pleine charge du moteur), la même tendance a été observée.

Dans le cas des mélanges bio-huile/Diesel et à 25% de charge, une valeur maximale du pic de pression a été enregistrée pour le BH30 à 70,68 bar. Quant à la charge 100%, les carburants testés présentent des valeurs proches et qui tendent vers 86 bar pour les pics observés.

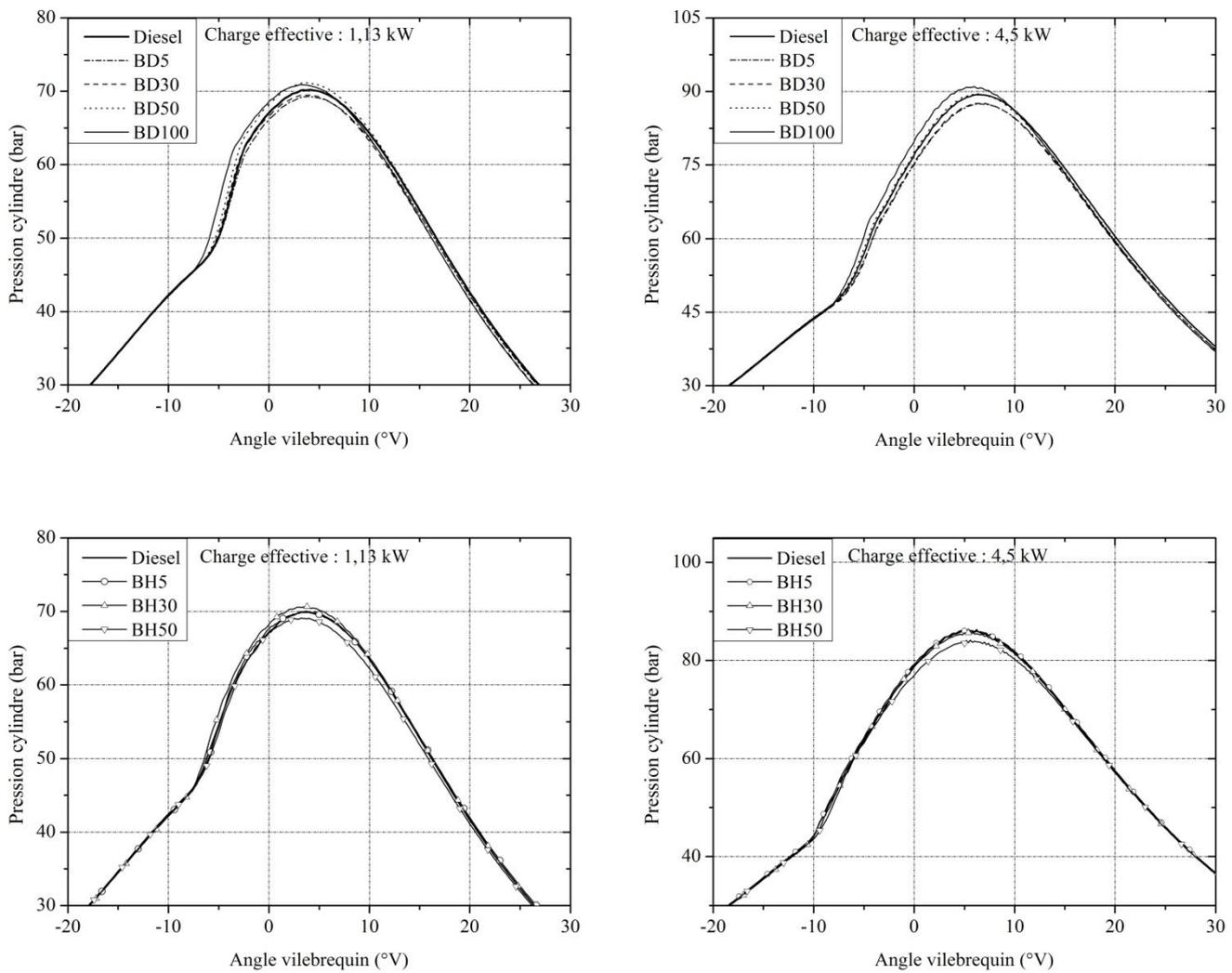


Figure V.2: Variation de la pression cylindre en fonction de l'angle vilebrequin

V.3.3. Délai d'auto-inflammation

Dans un moteur Diesel, le délai d'auto-inflammation est l'un des paramètres les plus importants lors de la combustion : instant qui sépare le début de l'injection du début de l'inflammation du carburant. Il se décompose ainsi en un délai physique, relativement plus long, ou temps pendant lequel les fines gouttelettes de carburant s'échauffent jusqu'à leur vaporisation et un délai chimique plus court, qui correspond au temps pendant lequel se réalise l'oxydation du carburant.

Pour tous les carburants testés (**Figure V.3**), le délai d'auto-inflammation diminue lorsqu'on augmente la charge. Un tel comportement peut être expliqué par le fait que les gaz résiduels de la chambre de combustion ainsi que la température des parois du cylindre, ont tendance à augmenter, ce qui conduit à réchauffer d'avantage la charge d'air aspirée et diminuer ainsi le délai d'auto-inflammation [133].

L'étude comparative des carburants étudiés permet de remarquer que le biodiesel possède un délai d'auto-inflammation inférieur à celui du Diesel et pour cause, son indice de cétane est plus important.

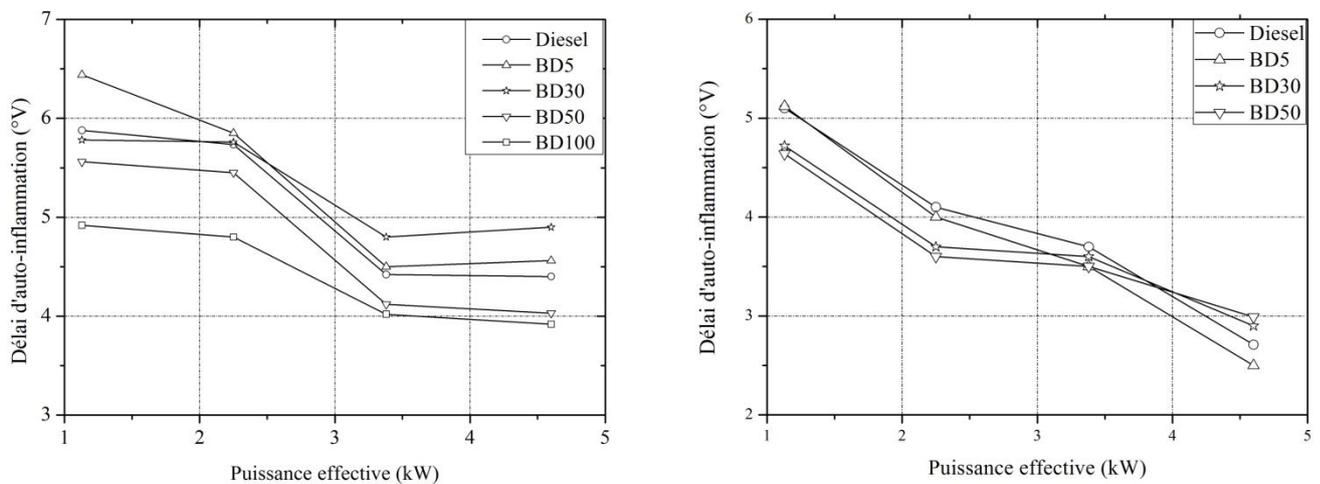


Figure V.3: Variation de délai d'auto-inflammation en fonction de la puissance effective

V.3.4. Taux de dégagement de chaleur

La **Figure V.4** montre l'évolution du taux de dégagement de chaleur net (HRR) en fonction de l'angle vilebrequin aux deux conditions, faible et pleine charge du moteur. Le HRR est calculé à partir de la pression moyenne mesurée en utilisant, à la fois, l'équation d'état des gaz parfaits et la première loi de la thermodynamique, sous forme différentielle et appliquée sur les gaz contenus dans le cylindre [106].

En raison de la vaporisation du carburant cumulé au cours du délai d'auto-inflammation, au début un taux de dégagement de chaleur négatif est observé pour tous les carburants testés. Après que la combustion soit amorcée, le HRR devient positif et suit une tendance typique à celle des moteurs Diesel à injection directe et à aspiration naturelle. Ceci est indiqué simultanément par une phase de prémélange rapide et une phase de combustion par diffusion. A faible charge du moteur (25% de la pleine charge du moteur), BD100 met en évidence l'initiation de la combustion prémélangée et réduit le pic du HRR obtenu lors de la combustion prémélangée.

Ces conclusions sont cohérentes avec des effets attendus pour l'indice de cétane du biodiesel et la teneur en oxygène, sur le délai d'auto-inflammation d'une part et de la viscosité du biodiesel sur la pulvérisation du carburant et sur la réduction du mélange carburant/air pendant l'injection, d'autre part.

Toutefois, lorsque le moteur fonctionne à pleine charge, la combustion prémélangée présente un pic maximal avec le BD100. Ceci est attribué à l'amélioration de la vaporisation, ce qui favorise un bon mélange biodiesel/air, en raison de la réduction de l'effet de la viscosité du biodiesel et de l'augmentation de la température du cylindre. Aussi, à charge élevée du moteur, au cours de la phase de combustion tardive pour le biodiesel et ses mélanges, le HRR est inférieur à celui du Diesel. En effet, les constituants ayant une teneur élevée en oxygène favorisent une meilleure combustion du carburant restant dans la phase de combustion principale et continuent à brûler dans la phase de combustion tardive.

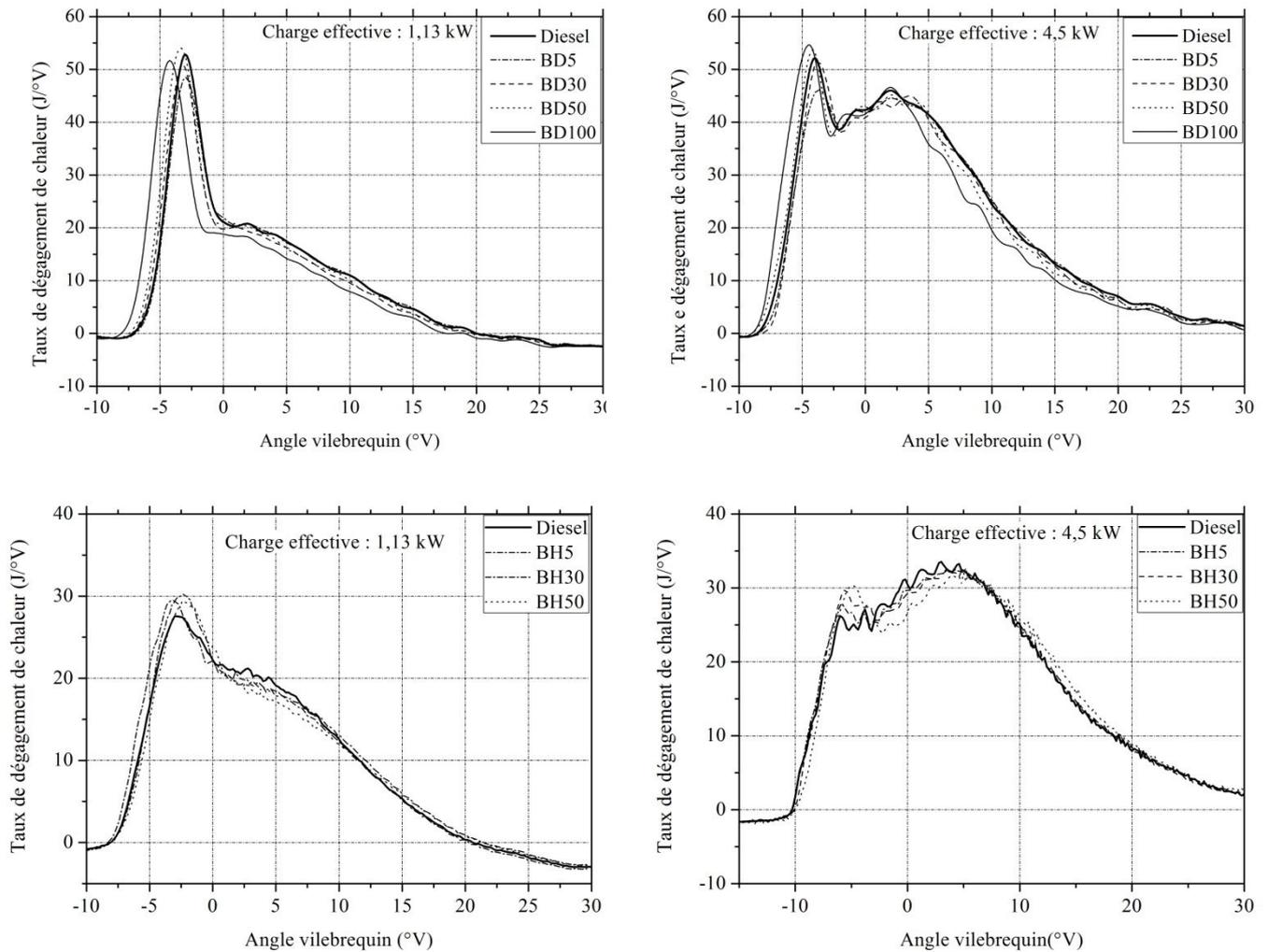


Figure V.4: Taux de dégagement de chaleur en fonction de l'angle vilebrequin

V.4. Performances du moteur

V.4.1. Consommation spécifique en carburant

La **Figure V.5** met en évidence la consommation spécifique du carburant (BSFC) en fonction de la puissance effective pour les carburants Diesel, BD/Diesel et BH/Diesel. La BSFC est directement calculée à partir du rapport entre le débit massique du carburant et la puissance effective du moteur.

Généralement, la BSFC augmente avec la teneur en biocarburant (biodiesel et bio-huile) dans le mélange et ce, pour toutes les conditions de charges testées du moteur. La BSFC d'un moteur Diesel est surtout sensible aux propriétés physico-chimiques du carburant (viscosité, densité et pouvoir calorifique) et au système volumétrique d'injection du carburant [32]. En augmentant la proportion du biocarburant dans le mélange, nous obtenons une

diminution de la valeur du pouvoir calorifique et une augmentation de la viscosité, ce qui nécessite l'augmentation du débit du mélange afin de maintenir les mêmes conditions de fonctionnement. En conséquence, la consommation spécifique du carburant est augmentée.

Lorsque le moteur est chargé davantage, une réduction importante en BSFC est enregistrée pour l'ensemble des carburants testés, particulièrement à pleine charge.

La consommation spécifique BSFC du BD100 est supérieure de 17,6 par rapport à celle du Diesel, à 25% de charge (pour une puissance effective de 1,13 kW) et est supérieure de 9,7% par rapport au Diesel, à 100% de charge (4,5 kW).

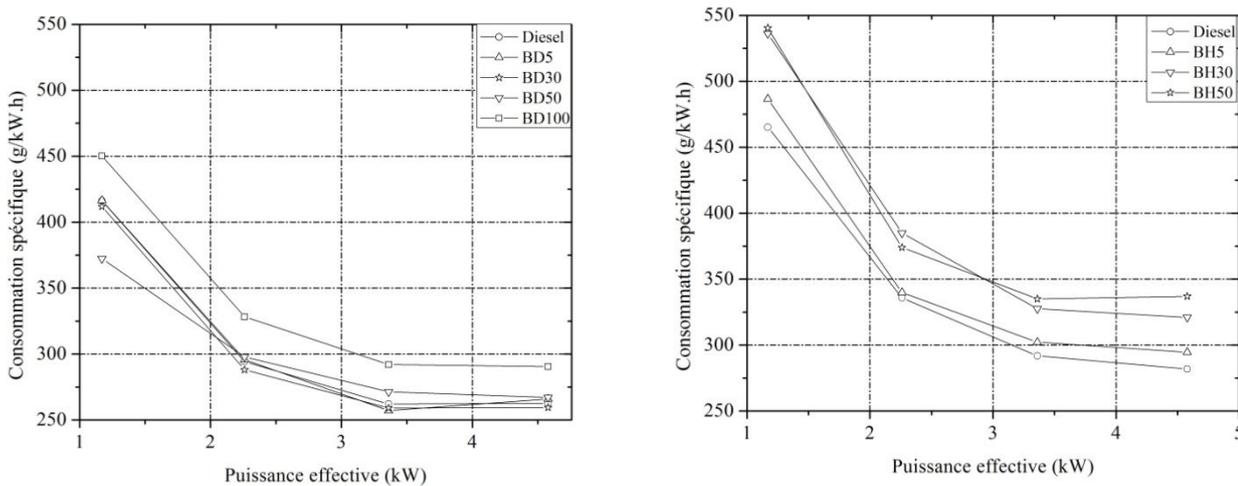


Figure V.5: Consommation spécifique du carburant (BSFC) vs la puissance effective

V.4.2. Rendement thermique

L'évolution du rendement thermique (BTE) par rapport à la puissance effective est présentée sur la **Figure V.6**. Le BTE d'un moteur Diesel est inversement proportionnel à la fois à son BSFC et au pouvoir calorifique inférieur du combustible injecté. La valeur de la BSFC des mélanges biodiesel/Diesel et bio-huile/Diesel est plus importante que celle du Diesel, ce qui implique un BTE plus important dans le cas du Diesel. Il en est ainsi de même pour toutes les valeurs de la puissance effective. Un tel comportement est en accord avec les résultats rapportés dans la littérature [134-137]. Toutefois, lorsque la puissance effective augmente jusqu'à 4,5 kW, contrairement aux biodiesels et ses mélanges, la valeur du BTE diminue pour le carburant Diesel. Cette augmentation de la puissance surtout à pleine charge du moteur, implique une plus grande quantité de carburant ; la quantité d'air entrant dans le cylindre du moteur étant insuffisante pour cette grande masse de carburant Diesel injectée et la réaction de combustion devient anormale. Ce résultat sera confirmé dans la partie traitant des émissions polluantes (émissions de CO, HC et des particules). En revanche, lorsque le

biodiesel (ou son mélange) est injecté, il n'y a pas d'effet remarquable en raison de la présence de l'oxygène lié dans la molécule du biodiesel BD100.

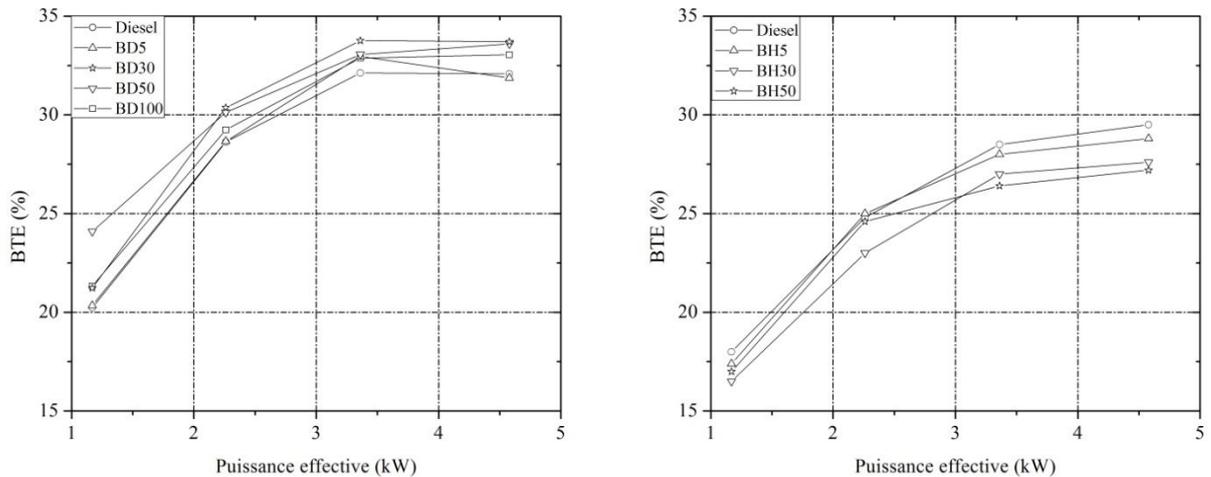


Figure V.6: Rendement thermique (BTE) du moteur en fonction de la puissance effective

V.5. Emissions polluantes

V.5.1. Emissions du monoxyde de carbone

Les émissions de monoxyde de carbone dans le cas des différents carburants testés, ont été mesurées et les valeurs obtenues sont présentées sur la **Figure V.7**.

Il a été constaté pour tous les carburants testés, que les émissions de monoxyde de carbone sont faibles quand le moteur fonctionne à faible charge (à 25, 50 et 75% de la charge). Au-delà de 75%, à fortes charges du moteur, les émissions de CO deviennent importantes. La présence d'une teneur en CO plus élevée dans les gaz d'échappement est certainement un indicateur d'une combustion incomplète. La présence d'un mélange de combustion riche, en raison d'une valeur minimale de la proportion air/carburant, peut être considérée comme étant la principale cause des émissions de CO [138].

Il a été montré que l'augmentation du BD100 dans le mélange à des charges faibles et modérées du moteur, a un effet négligeable sur les émissions de CO, conséquence d'une combustion prémélangée pauvre et dominante accompagnée d'un excès d'air. Cependant, à pleine charge du moteur et pour une puissance effective de 4,5 kW, les émissions de CO dans le cas du BD100 sont beaucoup plus faibles (environ de 26%) par rapport à celles du carburant Diesel. Une telle réduction des émissions de CO est liée [139] à l'effet combiné des facteurs améliorant la combustion (teneur élevée en oxygène, indice de cétane important, faible rapport C/H et faible teneur en aromatiques) et des facteurs défavorables (viscosité

élevée et faible pouvoir calorifique du carburant). La valeur du pouvoir calorifique inférieur du biodiesel conduit à l'injection d'une grande quantité de carburant par rapport au Diesel, pour les mêmes conditions de charge. Par conséquent, plus la teneur en oxygène dans la composition du mélange augmente et plus l'oxygène présent dans la chambre de combustion réduirait la probabilité de formation de zones riches en carburant, entraînant ainsi une combustion complète.

Un indice de cétane élevé permet des courts délais d'auto-inflammation, conduisant à une meilleure combustion. En outre, l'augmentation de la longueur de la chaîne ou du niveau de saturation conduirait à une réduction significative des émissions de CO [140]. En revanche, la présence de la bio-huile dans les mélanges BH/Diesel favorise une augmentation des émissions CO.

En plus de la présence des hydrocarbures aromatiques polycycliques, la viscosité peu élevée de la bio-huile conduit à une mauvaise pulvérisation du carburant dans le moteur et par la suite, à une mauvaise combustion [139].

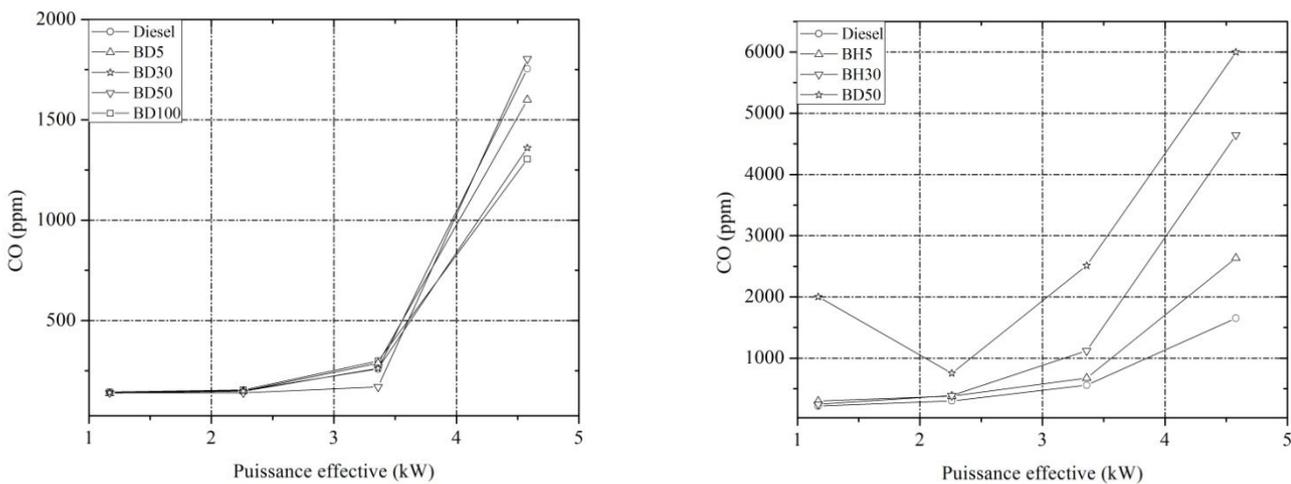


Figure V.7: Évolution des émissions du monoxyde de carbone vs la puissance du moteur

V.5.2. Hydrocarbures imbrûlés

Les hydrocarbures imbrûlés (HC) sont considérés comme un facteur important pour décrire le comportement des émissions du moteur. L'évolution de ces émissions en fonction de la charge du moteur, dans le cas des carburants testés, est représentée sur la **Figure V.8**. Ainsi, l'augmentation de la quantité de BD100 dans le mélange réduit considérablement les émissions de HC, à cause de l'augmentation de la teneur en oxygène dans le mélange. La teneur en oxygène supérieure inhérente au biodiesel assure des conditions favorables comme

l'oxydation post-flamme et la propagation de la flamme au cours du processus d'interaction air/carburant. Cela est particulièrement vrai dans les zones riches en combustible où une bonne oxydation des HC imbrûlés est assurée, entraînant ainsi une réduction significative des émissions de HC [141]. À pleine charge (puissance effective de 4,5 kW), la diminution des émissions en HC peut atteindre 45% par rapport au Diesel conventionnel.

Par contre, dans le cas des carburants BH/Diesel, une augmentation des émissions en HC imbrûlés, pour toutes les charges du moteur, a été observée, manifestement à cause de la mauvaise combustion des carburants : importante viscosité et présence des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

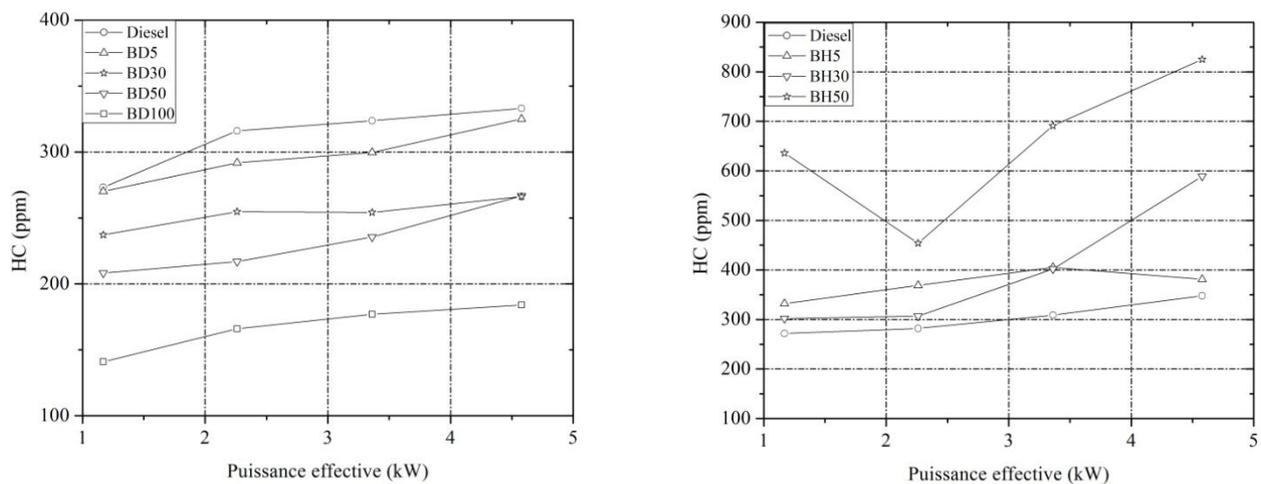


Figure V.8: Emissions des hydrocarbures non brûlés en fonction de la puissance du moteur

V.5.3. Oxydes d'azote

La **Figure V.9** présente les émissions des oxydes d'azote (NO_x) en fonction de la puissance effective pour les carburants testés. La formation des NO_x dans le front de flammes et dans les gaz de post-flammes dépend principalement de la teneur en oxygène, de la température de combustion et du temps de séjour. Le niveau d'émission des NO_x augmente avec la charge du moteur pour les carburants considérés. Cela peut être attribué aux pics de pression et des températures résultant d'une augmentation de la quantité de carburant injectée. Il est à noter également que le BD100 présente des émissions de NO_x plus élevées que le carburant Diesel, sur toute la plage des puissances. Cette tendance est vraisemblablement due à un indice de cétane élevé et à une teneur élevée en oxygène du biodiesel. La combustion des deux biocarburants produits dans notre travail se traduit par un processus rapide et une augmentation des pics de pression et de la température (**Figure V.2**). En outre, d'autres travaux dans la littérature [142] ont montré que les doubles liaisons contenues dans le

biodiesel sont susceptibles d'entraîner des niveaux élevés de radicaux qui favoriseraient les émissions des NOx. Toutefois, l'absence de soufre dans le biodiesel permet l'utilisation de solutions de dénitrification en l'absence du carburant Diesel. Par conséquent, les émissions des NOx du biodiesel peuvent être contrôlées et il est possible de les réduire, soit par le réglage du délai d'injection ou par la recirculation des gaz d'échappement.

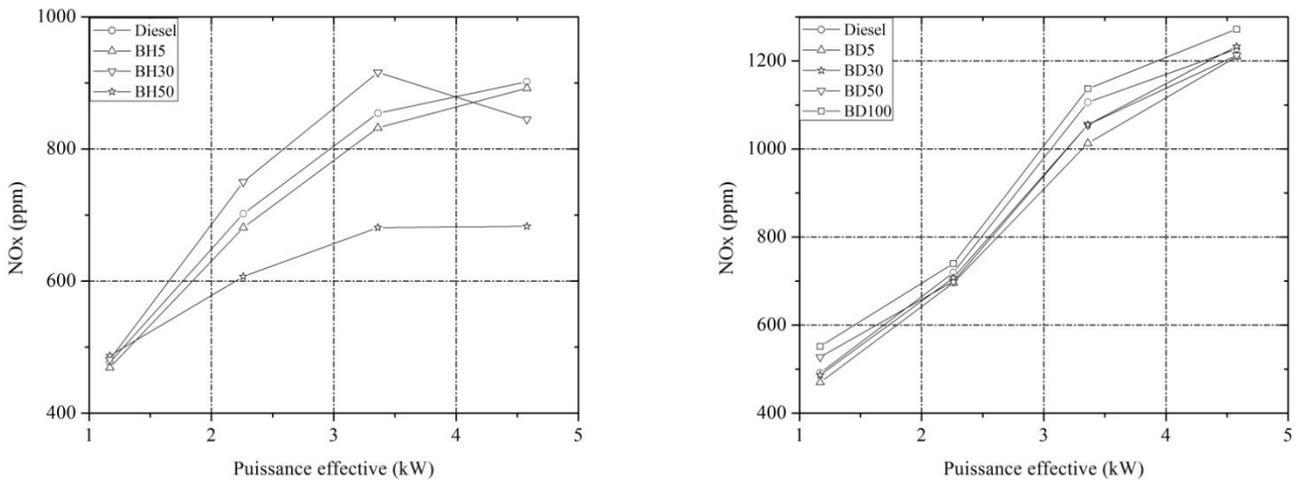


Figure V.9: Évolution des émissions des oxydes d'azote vs niveaux de puissance du moteur

V.6. Particules solides

L'évolution des émissions des particules solides en fonction de la puissance effective est présentée sur la **Figure V.10**. Les émissions des particules qui résultent de la pyrolyse du combustible, augmentent avec les ratios C/H et H/S, ainsi qu'en fonction de la température du cycle [105].

Les émissions des particules augmentent avec la puissance du moteur. Ceci est principalement dû au rapport carburant-air, élevé pour d'importantes charges. Il s'ensuit qu'une partie du carburant injecté se retrouve non brûlée lors de la phase d'échappement.

Il est à noter également qu'à faibles et à moyennes charges (1,12 à 3,35 kW de puissance effective), les émissions des particules du carburant Diesel sont légèrement plus élevées que celles du BD100 et ses mélanges. Lorsque la charge du moteur augmente encore, les émissions des particules dans le cas du Diesel, deviennent beaucoup plus élevées (environ 17% à pleine charge du moteur) que celles du BD100. Ceci est expliqué par la teneur en oxygène du biodiesel qui améliore l'oxydation du carburant. Une autre raison possible dans la réduction de ces émissions est le faible rapport C/H et une température de combustion élevée du BD100, résultant de l'amélioration de la combustion et de la réduction du délai d'auto-inflammation.

Dans le cas des mélanges BH/Diesel, nous avons constaté une légère augmentation des particules par rapport au Diesel, à cause d'une mauvaise combustion due à la présence des HAP dans la composition de la bio-huile et sans doute également, à sa viscosité plus élevée.

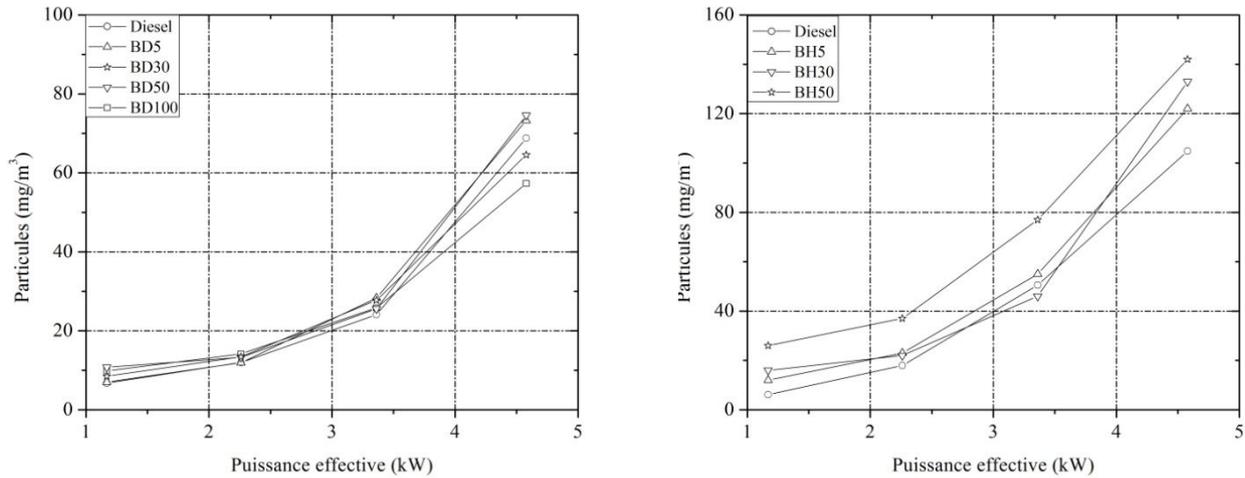


Figure V.10: Evolution des émissions de particules vs les niveaux de puissance du moteur

V.7. Conclusion

Dans cette dernière partie de notre travail, une étude expérimentale a été réalisée pour examiner l'effet de l'utilisation des deux biocarburants produits par deux procédés différents, en l'occurrence la transestérification et la solvololyse et de leurs mélanges avec le Diesel conventionnel. La finalité étant de faire fonctionner à vitesse constante, un moteur Diesel monocylindre à injection directe, sous différentes charges du moteur.

Sur la base des essais moteurs réalisés, les caractéristiques de la combustion ainsi que les performances du moteur et les émissions en phase gazeuse, ont été étudiées et des conclusions ont été dégagées dont les principales sont :

- Les caractéristiques de la combustion ainsi que les performances du moteur et les émissions des carburants testés, sont similaires à celles du Diesel conventionnel.
- Le rendement thermique augmente avec tous les carburants testés, en particulier à des charges plus élevées où, une augmentation maximale de 3,1% est observée à pleine charge du moteur.
- Les émissions de CO, HC et des particules solides dans les gaz d'échappement du BD100, sont légèrement élevées dans les conditions de charges basses et modérées et sont réduites, de manière significative, à des charges élevées du moteur. Les niveaux des NOx plus élevés sont représentés sur toute la plage des puissances du moteur.

- Dans le cas des carburants bio-huile/Diesel, une légère hausse des émissions CO et HC et une réduction des NOx, ont été enregistrées.

Conclusion générale

Le développement des secteurs industriels et domestiques est fortement lié à l'approvisionnement rationnel en ressources énergétiques. Les modèles de développement actuels sont fondés sur l'exploitation et sur l'usage des énergies d'origine fossile. Cette restriction énergétique à la seule source fossile a pour argument le caractère aisément exploitable et valorisable de cette ressource, pour laquelle un intérêt considérable se manifeste suivant les évolutions technologiques ; ce qui a favorisé des préjudices écologiques et une inconvenante dépendance : la matière pétrolière étant polluante et non renouvelable. L'intérêt est de ce fait capital en se tournant vers les biocarburants, matières énergétiques issues de la biomasse et qui constituent une alternative indubitable, une voie exploitable et un substitut envisageable des carburants d'origine fossile. Ces biocarburants présentent une multitude d'avantages, en particulier le caractère renouvelable et la non-toxicité. Il nous a été impératif d'orienter la recherche dans le domaine énergétique, vers la production de ce type de carburant afin de diminuer la dépendance énergétique, d'autant plus que la consommation en carburants a augmenté ces dix dernières années.

L'huile de lentisque utilisée est non comestible, composée essentiellement d'acides insaturés. Les caractéristiques physico-chimiques et thermodynamiques de cette huile extraite sont intéressantes pour une utilisation énergétique. À l'état pur dans un moteur, cette huile n'est pas envisageable, à cause de sa viscosité très élevée, de l'ordre de $30,69 \text{ mm}^2/\text{s}$, d'où un traitement chimique s'impose afin de réduire cette viscosité.

Une série d'expérimentations a été réalisée dans l'optique de dégager le choix du méthanol et de l'éthanol comme alcools, ainsi que l'hydroxyde de potassium (KOH) comme catalyseur le plus adéquat dans la réaction de transestérification de l'huile. En effet, l'utilisation du KOH et du méthanol a donné les meilleurs résultats en termes de rendement massique, pureté des esters méthyliques formés et séparation des phases, par rapport aux esters éthyliques. Le choix de ces facteurs a été établi après avoir étudié l'effet de la nature de l'alcool et du catalyseur sur le processus réactionnel adopté. Le support théorique ayant traité de la catalyse de la réaction de transestérification a aidé dans le choix des catalyseurs basiques homogènes (KOH et NaOH) et hétérogènes (KF-CaO et KF-MgO). L'étude de l'effet de la nature du catalyseur sur la transestérification a permis aussi de mieux évaluer l'activité catalytique des deux catalyseurs étudiés, où il a été constaté que le catalyseur KF-CaO est plus agissant que le système KF-MgO, à cause vraisemblablement de la différence de basicité existante entre les deux oxydes.

Le procédé de solvolysé adopté dans nos expérimentations est basé sur une modification thermo-chimique des graines de lentisque, afin d'en extraire une bio-huile. Ce processus a permis d'obtenir un biocarburant avec une viscosité légèrement supérieure à celle recommandée par la norme EN1421. L'optimisation de ce procédé nous a permis de dégager les conditions optimales assurant à la fois, un rendement en bio-huile maximal et une viscosité acceptable.

Une étude expérimentale a été réalisée pour tester les performances des deux biocarburants produits par les deux procédés étudiés ; il a été ainsi également de leurs mélanges avec le Diesel conventionnel et ce, pour faire fonctionner et sous différentes charges à vitesse constante de 1500 tr/mn, un moteur Diesel monocylindre à injection directe, de type Lister Petter.

L'emploi des carburants BD/Diesel (BD = 100, 50, 30, 5%) et BH/Diesel (BH = 50, 30, 5%) lors de ces essais a été satisfaisant. Les caractéristiques de la combustion, les performances du moteur et les émissions issues des carburants testés, sont similaires à celles du Diesel conventionnel où, aucun problème de fonctionnement ou de combustion anormale (cliquetis) n'a été remarqué. Les émissions de CO, HC et des particules dans les gaz d'échappement du BD100 sont légèrement élevées dans les conditions de charge faible et modérée et sont réduites, de manière significative, à fortes charges du moteur.

Les niveaux de NO_x du BD100 sont plus élevés par rapport aux émissions du Diesel conventionnel, sur toute la plage de puissance. Dans le cas des carburants BH/Diesel, une légère hausse des émissions CO et HC et une réduction des NO_x ont été enregistrées à cause essentiellement de la composition de la bio-huile et de sa viscosité peu élevée.

Dans un souhait de continuité et d'une extension à ce travail, il conviendrait de :

- Se pencher sur l'étude de l'effet d'autres voies de transestérification, comme la transestérification assistée par micro-ondes, ultraviolets et ultrasons, sur le rendement et la qualité du produit fini.
- Améliorer les conditions de la réaction de transestérification éthanoïque de l'huile de lentisque, afin d'obtenir un biodiesel dont les spécifications répondront aux conditions requises par les normes en vigueur, avec un rendement meilleur ; ce qui permettrait d'ouvrir de nouvelles voies d'utilisation du bioéthanol comme réactif de production d'un biodiesel de qualité.
- Etudier d'autres paramètres ayant un effet sur le procédé de solvolysé, comme le taux d'humidité de la matière première et le temps de réaction, paramètres fixés dans notre travail.
- Envisager l'étude de la stabilité thermique et de la stabilité à l'oxydation.
- Réaliser des expériences sur banc d'essais mais à différentes vitesses.

- Généraliser la production du biodiesel, à base de l'huile de lentisque, à l'échelle industrielle (rendement maximal à moindre coût), sachant que le coût très élevé de cette matière première mène à un prix de revient de production du biodiesel supérieur au prix du Diesel conventionnel.

Références bibliographiques

- [1] A. Srivastava, and R. Prasad, Triglycerides-based diesel fuels, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 4, n° 2, **2000**.
- [2] J.C. Escobar, E.S. Lora, O.J. Venturini, Biofuels: Environment, technology and food security, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13, n° 6, **2009**.
- [3] S. Türe, D. Uzun, and I.E. Türe, The potential use of sweet sorghum as a non-polluting source of energy, *Energy*, Vol. 22, n° 1, **1997**.
- [4] D. Mitchell, A note on rising food prices, *World Bank Policy Research Working Paper Series*, **2008**.
- [5] I. Cantin, La production du biodiesel à partir des microalgues ayant un métabolisme hétérotrophe, Thèse de doctorat, *université de Sherbrooke*, **2010**.
- [6] E. Poitrat, Biocarburants, *Techniques de l'Ingénieur, Génie énergétique*, Vol. 3, n° BE8550, BE8550, 1-BE8550, 13, **1999**.
- [7] K.R. Jegannathan, E.S. Chan, and P. Ravindra, Harnessing biofuels: A global renaissance in energy production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13, n° 8, **2009**.
- [8] S.K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, Review of biodiesel composition, properties, and specifications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 16, n° 1, **2012**.
- [9] G. Knothe, The history of vegetable oil-based Diesel fuels, *The Biodiesel Handbook*, **2005**.
- [10] P. Abdesahian, J.S. Lim, W.S. Ho, Potential of biogas production from farm animal waste in Malaysia, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 60, **2016**.
- [11] R. Amirta, E. Herawati, W. Suwinarti, Two-steps utilization of Shorea wood waste biomass for the production of oyster Mushroom and biogas - A zero waste approach, *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, Vol. 9, **2016**.
- [12] H. Chen, X. Fu, Industrial technologies for bioethanol production from lignocellulosic biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 57, **2016**.
- [13] A. Datta, B. K. Mandal, A comprehensive review of biodiesel as an alternative fuel for compression ignition engine, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 57, **2016**.
- [14] N. Özbay, E. Apaydın-Varol, B.B. Uzun, Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis, *Energy*, Vol. 33, n° 8, **2008**.
- [15] H. Goyal, D. Seal, and R. Saxena, Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 12, n° 2, **2008**.
- [16] G. Vaitilingom, Extraction, conditionnement et utilisation des huiles végétales pures comme carburant, *Enjeux et perspectives des biocarburants pour l'Afrique*, Edition Fondation 2iE, **2007**.
- [17] P. Ndayishimiye, Utilisation d'un biocarburant à base d'huile de palme dans les moteurs à combustion interne, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Nantes, Nantes, **2010**.
- [18] P.S. Nigam, A. Singh, Production of liquid biofuels from renewable resources, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 37, n° 1, **2011**.
- [19] A. Filemon, J. Uriarte, Biofuels from plant oils, *Asean Foundation, supported by National Academy of Science and Technology, Government of Japan*, **2010**.
- [20] M.S. Graboski, and R.L. McCormick, Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 24, n° 2, **1998**.
- [21] J.F. Reyes, M. Sepulveda, PM-10 emissions and power of a Diesel engine fueled with crude and refined biodiesel from Salmon oil, *Fuel*, Vol. 85, n° 12, **2006**.
- [22] P. Srivastava, M. Verma, Methyl ester of Karanja oil as an alternative renewable source energy, *Fuel*, Vol. 87, n° 8, **2008**.
- [23] A. Karmakar, S. Karmakar, and S. Mukherjee, Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production, *Bioresource Technology*, Vol. 101, n° 19, **2010**.
- [24] H. Hazar, H. Aydin, Performance and emission evaluation of a CI engine fueled with preheated raw rapeseed oil (RRO) - Diesel blends, *Applied Energy*, Vol. 87, n° 3, **2010**.

- [25] A. Atabani, A. Silitonga, H. Ong, Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 18, **2013**.
- [26] M. Ahmad, M.A. Khan, M. Zafar, *Practical Handbook on Biodiesel Production and Properties: CRC Press*, **2012**.
- [27] D. Cornu, Etude des paramètres influençant la réactivité de bases inorganiques faibles: Application à la catalyse hétérogène de transestérification, Thèse de doctorat, *Université Pierre et Marie Curie-Paris VI*, **2012**.
- [28] R. Richard, Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs: Transposition du batch au continu, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, **2011**.
- [29] A.N. Phan, T.M. Phan, Biodiesel production from waste cooking oils, *Fuel*, Vol. 87, n° 17, **2008**.
- [30] A.K. Agarwal, Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 33, n° 3, **2007**.
- [31] A.B. Koc, Ultrasonic monitoring of glycerol settling during transesterification of Soybean oil, *Bioresource Technology*, Vol. 100, n° 1, **2009**.
- [32] L. Tarabet, K. Loubar, M.S. Lounici, M. Tazerout., Eucalyptus biodiesel as an alternative to Diesel fuel: Preparation and tests on DI Diesel engine, *BioMed Research International*, Vol. 2012, **2012**.
- [33] M. Balat, H. Balat, A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel, *Energy Conversion and Management*, Vol. 49, n° 10, **2008**.
- [34] A. Demirbas, Biodiesel: A realistic fuel alternative for Diesel engines, Springer-Verlag, London, **2008**.
- [35] C. Rakopoulos, K. Antonopoulos, D. Rakopoulos, Comparative performance and emissions study of a direct injection Diesel engine using blends of Diesel fuel with vegetable oils or bio-diesels of various origins, *Energy Conversion and Management*, Vol. 47, n° 18, **2006**.
- [36] B. Hamad, Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique, Thèse de doctorat, *université Claude Bernard-Lyon I*, **2009**.
- [37] J. Ghajel, D. Honnery, K. Al-Khaleefi, Performance, emissions and heat release characteristics of direct injection diesel engine operating on diesel oil emulsion, *Applied Thermal Engineering*, Vol. 26, n°17, **2006**.
- [38] F. Mermoud, Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau: De la particule isolée au lit fixe continu, Thèse de doctorat, *Institut National Polytechnique de Toulouse*, **2006**.
- [39] A.V. Bridgwater, Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 91, n°2, **2003**.
- [40] K. Maher, D. Bressler, Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals, *Bioresource Technology*, Vol. 98, n° 12, **2007**.
- [41] V. Wiggers, H. Meier, A. Wisniewski, Biofuels from continuous fast pyrolysis of Soybean oil: A pilot plant study, *Bioresource Technology*, Vol. 100, n° 24, **2009**.
- [42] A. Wisniewski, V. Wiggers, E. Simionatto, Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Chemical composition, *Fuel*, Vol. 89, n° 3, **2010**.
- [43] E. De Oliveira, R.L. Quirino, P.A. Suarez., Heats of combustion of biofuels obtained by pyrolysis and by transesterification and of biofuel/Diesel blends, *Thermochimica Acta*, Vol. 450, n° 1, **2006**.
- [44] J. Akhtar, N.A.S. Amin, A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15, n° 3, **2011**.
- [45] R. Stern, G. Hillion, J. Rouxel, Process for the production of esters from vegetable oils or animal oils alcohols, US Patent 5 908 946, **1999**.

- [46] B. Freedman, E. Pryde, T. Mounts, Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *Journal of the American Oil Chemists Society*, Vol. 61, n° 10, **1984**.
- [47] A. Abbaszaadeh, B. Ghobadian, M.R. Omidkhah, Current biodiesel production technologies: A comparative review, *Energy Conversion and Management*, Vol. 63, **2012**.
- [48] M.K. Lam, K.T. Lee, A.R. Mohamed, Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review, *Biotechnology advances*, Vol. 28, n° 4, **2010**.
- [49] G. Pannetier, P. Souchay, *Chimie générale: Cinétique chimique*, Masson, **1964**.
- [50] R. Butterfield, Kinetic rate constants determined by a digital computer, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 46, n° 9, **1969**.
- [51] B. Freedman, R.O. Butterfield, E.H. Pryde, Transesterification kinetics of Soybean oil 1, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 63, n° 10, **1986**.
- [52] M. Lanza, W.B. Neto, E. Batista, Liquid-liquid equilibrium data for reactional systems of ethanolysis at 298.3 K, *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 53, n° 1, **2007**.
- [53] A.C. Cotes, L. Wenzel, Kinetics of the transesterification of castor oil, *Latin American Journal of Chemical Engineering and Applied Chemistry*, Vol. 4, **1974**.
- [54] J. Jitputti, B. Kitiyanan, P. Rangsunvigit, Transesterification of crude palm kernel oil and crude Coconut oil by different solid catalysts, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 116, n° 1, **2006**.
- [55] A.A. Kiss, A.C. Dimian, G. Rothenberg, Solid acid catalysts for biodiesel production -towards sustainable energy, *Advanced Synthesis and Catalysis*, Vol. 348, n° 1-2, **2006**.
- [56] G. Vicente, A. Coteron, M. Martinez, Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production, *Industrial crops and products*, Vol. 8, n° 1, **1998**.
- [57] F. Cao, Y. Chen, F. Zhai., Biodiesel production from high acid value waste frying oil catalyzed by superacid heteropolyacid, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 101, n° 1, **2008**.
- [58] D.W. Lee, Y.M. Park, and K.Y. Lee, Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis, *Catalysis Surveys from Asia*, Vol. 13, n° 2, **2009**.
- [59] S. Yan, H. Lu, and B. Liang, Supported CaO catalysts used in the transesterification of rapeseed oil for the purpose of biodiesel production, *Energy and Fuels*, Vol. 22, n° 1, **2007**.
- [60] W. Xie, H. Peng, and L. Chen, Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 300, n° 1, **2006**.
- [61] G.J. Suppes, M.A. Dasari, E.J. Doskocil, Transesterification of Soybean oil with zeolite and metal catalysts, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 257, n° 2, **2004**.
- [62] U. Schuchardt, R.M. Vargas, G. Gelbard, Alkylguanidines as catalysts for the transesterification of rapeseed oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 99, n° 2, **1995**.
- [63] D.E. Lopez, J.G. Goodwin, D.A. Bruce, Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 339, n° 1, **2008**.
- [64] T. Aysu, and M.M. Küçük, Liquefaction of giant fennel (*Ferula orientalis* L.) in supercritical organic solvents: Effects of liquefaction parameters on product yields and character, *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 83, **2013**.
- [65] R. Beauchet, L. Pinard, D. Kpogbemabou., Hydroliquefaction of green wastes to produce fuels, *Bioresource Technology*, Vol. 102, n° 10, **2011**.
- [66] C. Zhong, X. Wei, A comparative experimental study on the liquefaction of wood, *Energy*, Vol. 29, n° 11, **2004**.

- [67] S. Karagöz, T. Bhaskar, A. Muto, Hydrothermal upgrading of biomass: Effect of K_2CO_3 concentration and biomass/water ratio on products distribution, *Bioresource Technology*, Vol. 97, n° 1, **2006**.
- [68] T. Sakaki, M. Shibata, T. Miki, Reaction model of cellulose decomposition in near-critical water and fermentation of products, *Bioresource Technology*, Vol. 58, n° 2, **1996**.
- [69] C. Xu, T. Etcheverry, Hydro-liquefaction of woody biomass in sub-and super-critical ethanol with iron-based catalysts, *Fuel*, Vol. 87, n° 3, **2008**.
- [70] Z. Abu El-Rub, E. Bramer, G. Brem, Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 43, n° 22, **2004**.
- [71] Y. Yu, X. Lou, H. Wu, Some recent advances in hydrolysis of biomass in hot-compressed water and its comparisons with other hydrolysis methods, *Synthesis*, Vol. 35, **2008**.
- [72] D. Zhou, L. Zhang, S. Zhang, Hydrothermal liquefaction of macroalgae enteromorpha prolifera to bio-oil, *Energy and Fuels*, Vol. 24, n° 7, **2010**.
- [73] S. Yin, R. Dolan, M. Harris, Subcritical hydrothermal liquefaction of cattle manure to bio-oil: Effects of conversion parameters on bio-oil yield and characterization of bio-oil, *Bioresource Technology*, Vol. 101, n° 10, **2010**.
- [74] B. Zhang, M. von Keitz, K. Valentas, Thermochemical liquefaction of high-diversity grassland perennials, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 84, n° 1, **2009**.
- [75] M. Sugano, H. Takagi, K. Hirano, Hydrothermal liquefaction of plantation biomass with two kinds of wastewater from paper industry, *Journal of Materials Science*, Vol. 43, n° 7, **2008**.
- [76] Y. Qu, X. Wei, C. Zhong, Experimental study on the direct liquefaction of *Cunninghamia lanceolata* in water, *Energy*, Vol. 28, n° 7, **2003**.
- [77] S. Xiu, A. Shahbazi, V. Shirley, Hydrothermal pyrolysis of swine manure to bio-oil: Effects of operating parameters on products yield and characterization of bio-oil, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 88, n° 1, **2010**.
- [78] T. Bhaskar, A. Sera, A. Muto, Hydrothermal upgrading of wood biomass: Influence of the addition of K_2CO_3 and cellulose/lignin ratio, *Fuel*, Vol. 87, n° 10, **2008**.
- [79] A. Demirbaş, Effect of lignin content on aqueous liquefaction products of biomass, *Energy Conversion and Management*, Vol. 41, n° 15, **2000**.
- [80] G.V. Deshpande, G.D. Holder, Y.T. Shah, Kinetics of coal liquefaction under supercritical conditions, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, Vol. 25, n° 3, **1986**.
- [81] S. Sangon, S. Ratanavaraha, S. Ngamprasertsith, Coal liquefaction using supercritical toluene/tetralin mixture in a semi-continuous reactor, *Fuel Processing Technology*, Vol. 87, n° 3, **2006**.
- [82] B.M. Kabyemela, T. Adschiri, R.M. Malaluan, Kinetics of glucose epimerization and decomposition in subcritical and supercritical water, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 36, n° 5, **1997**.
- [83] C. Wang, J. Pan, J. Li, Comparative studies of products produced from four different biomass samples via deoxy-liquefaction, *Bioresource Technology*, Vol. 99, n° 8, **2008**.
- [84] D. Boocock, K. Sherman, Further aspects of powdered poplar wood liquefaction by aqueous pyrolysis, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 63, n° 4, **1985**.
- [85] M. Sasaki, T. Adschiri, K. Arai, Production of cellulose II from native cellulose by near-and supercritical water solubilization, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 51, n° 18, **2003**.
- [86] Y. Yan, J. Xu, T. Li, Liquefaction of sawdust for liquid fuel, *Fuel Processing Technology*, Vol. 60, n° 2, **1999**.

- [87] S. Karagöz, T. Bhaskar, A. Muto, Low-temperature hydrothermal treatment of biomass: Effect of reaction parameters on products and boiling point distributions, *Energy and Fuels*, Vol. 18, n° 1, **2004**.
- [88] E. EurObserv, Le baromètre des biocarburants, *Systèmes Solaires - Le Journal des Énergies Renouvelables*, n° 179, **2007**.
- [89] D. Ballerini, N. Alazard-Toux, O. Appert, Les biocarburants, état des lieux, perspectives et enjeux du développement, *IFP Publications*, **2006**.
- [90] A. Schwab, M. Bagby, B. Freedman, Preparation and properties of Diesel fuels from vegetable oils, *Fuel*, Vol. 66, n° 10, **1987**.
- [91] K. Melhyas, Étude de l'optimisation des conditions opératoires et de l'influence de la teneur en eau de la production du biodiesel par transestérification éthanolique en catalyse basique homogène, mémoire de Master, *Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement*, Burkina Faso, **2010**.
- [92] D. Mesbahi, La transestérification hétérogène de l'huile de tournesol sous alumine: Production du biodiesel EEHV, mémoire de Magister, *université de Tlemcen*, **2012**.
- [93] L. Longo, A. Scardino, and G. Vasapollo, Identification and quantification of anthocyanins in the berries of *Pistacia lentiscus* L., *Phillyrea latifolia* L. and *Rubia peregrina* L., *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, Vol. 8, **2007**.
- [94] M. Charef, M. Yousfi, M. Saidi, Determination of the fatty acid composition of acorn (*Quercus*), *Pistacia lentiscus* seeds growing in Algeria, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 85, **2008**.
- [95] M. Yıldız, Ş.T. Gürçan, M. Özdemir, Oil composition of pistachio nuts (*Pistacia vera* L.) from Turkey, *Lipid/Fett*, Vol. 100, **1998**.
- [96] H. Trabelsi, O.A. Cherif, F. Sakouhi, Total lipid content, fatty acids and 4-desmethylsterols accumulation in developing fruit of *Pistacia lentiscus* L. growing wild in Tunisia, *Food Chemistry*, Vol. 131, **2012**.
- [97] F. Ayoub, Evaluation de l'activité antioxydante et antibactérienne de l'huile fixe de *Pistacia lentiscus*, mémoire de Magister, université de Sétif, **2011**.
- [98] P. Quézel, S. Santa, O. Schotter, Nouvelle flore de l'Algérie et des régions desertiques méridionales, Vol. 1-2, **1962**.
- [99] J. Bellakhdar, Le Maghreb à travers ses plantes: Plantes, productions végétales et traditions au Maghreb, Editions Le Fennec, **2003**.
- [100] F.Z. Belfadel, Huile de fruits de *Pistacia lentiscus* : Caractéristiques physico-chimiques et effets biologiques (effet cicatrisant chez le rat), mémoire de Magister, université de Constantine, **2009**.
- [101] C. Kapseu, Improvement of new sources of vegetable oil in Cameroon, *Final Technical Report of Atlas/AAI project*, Dairy Science Department, Ohio, USA, **1993**.
- [102] X. Liang, S. Gao, J. Yang, Highly efficient procedure for the transesterification of vegetable oil, *Renewable Energy*, Vol. 34, n° 10, **2009**.
- [103] H. Liu, L. Su, Y. Shao, Biodiesel production catalyzed by cinder supported CaO/KF particle catalyst, *Fuel*, Vol. 97, **2012**.
- [104] L. Tarabet, Etude de la combustion d'un biocarburant innovant dans les moteurs à combustion interne des véhicules, thèse de doctorat, Ecole Militaire Polytechnique, Bordj El Bahri/Ecole des Mines Nantes, **2012**.
- [105] S. Awad, K. Loubar, M. Tazerout, Experimental investigation on the combustion, performance and pollutant emissions of biodiesel from animal fat residues on a direct injection Diesel engine, *Energy*, Vol. 69, **2014**.
- [106] L. Tarabet, K. Loubar, M. Lounici, M. Tazerout, Experimental investigation of DI Diesel engine operating with eucalyptus biodiesel/natural gas under dual fuel mode, *Fuel*, Vol. 133, **2014**.
- [107] S. Awad, E.G. Varuvel, K. Loubar, M. Tazerout, Single zone combustion modeling of biodiesel from wastes in Diesel engine, *Fuel*, Vol. 106, **2013**.

- [108] A. Souza, H. Danta, M. Silva, Thermal and kinetic evaluation of cotton oil biodiesel, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 90, n° 3, **2007**.
- [109] A. Demirbas, Progress and recent trends in biodiesel fuels, *Energy Conversion and Management*, Vol. 50, n° 1, **2009**.
- [110] Y.M. Park, J.Y. Lee, S.H. Chung, Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO_3/ZrO_2 catalyst for production of biodiesel, *Bioresource Technology*, Vol. 101, n° 1, **2010**.
- [111] J. Blin, Guide technique pour l'utilisation d'huile végétale carburant dans les moteurs Diesel stationnaires, *Editions Sud Sciences et Technologies*, Ouagadougou, Burkina Faso, **2014**.
- [112] G.T. Jeong, H.S. Yang, D.H. Park, Optimization of transesterification of animal fat ester using response surface methodology, *Bioresource Technology*, Vol. 100, n° 1, **2009**.
- [113] Y.M. Choo, P. Gutiérrez, J. Quiñones, Transesterification of palm oil: Effect of reaction parameters, *PIPOC 2011 International Palm Oil Congress: Palm oil fortifying the world*, **2011**.
- [114] J. Encinar, J. González, A. Rodríguez-Reinares, Ethanolysis of used frying oil: Biodiesel preparation and characterization, *Fuel Processing Technology*, Vol. 88, n° 5, **2007**.
- [115] A. Murugesan, C. Umarani, T. Chinnusamy, Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13, n° 4, **2009**.
- [116] J. Andrade, A. Perez, P. Sebastian, Retracted: A review of bio-diesel production processes, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 35, n° 3, **2011**.
- [117] L. Meher, D.V. Sagar, S. Naik, Technical aspects of biodiesel production by transesterification: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 10, n° 3, **2006**.
- [118] H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda, Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 92, n° 5, **2001**.
- [119] L. Canoira, J.G. Galeán, R. Alcántara, Fatty acid methyl esters (FAMEs) from castor oil: Production process assessment and synergistic effects in its properties, *Renewable Energy*, Vol. 35, n° 1, **2010**.
- [120] M. Guisnet, C. Naccache, Catalyse hétérogène: Mode d'action des catalyseurs, *Techniques de l'Ingénieur, Génie des procédés*, Vol. 1, n° J1250, **2004**.
- [121] T. Wan, P. Yu, S. Gong, Application of KF/MgO as a heterogeneous catalyst in the production of biodiesel from rapeseed oil, *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 25, n° 5, **2008**.
- [122] K. Georgogianni, M. Kontominas, P. Pomonis, Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel, *Fuel Processing Technology*, Vol. 89, n° 5, **2008**.
- [123] F.H. Kasim, A.P. Harvey, Influence of various parameters on reactive extraction of *Jatropha curcas* L. for biodiesel production, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 171, n° 3, **2011**.
- [124] J. Goupy, Plans d'expériences pour surfaces de réponse: *Dunod*, France, **1999**.
- [125] M.A. Fox, J.K. Whitesell, Organic chemistry, *Sudbury: Jones and Bartlett*, U.S.A., **1997**.
- [126] S. Pradhan, C. Madankar, P. Mohanty, Optimization of reactive extraction of castor seed to produce biodiesel using response surface methodology, *Fuel*, Vol. 97, **2012**.
- [127] V. Makareviciene, P. Janulis, Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester *Renewable Energy*, Vol. 28, n° 15, **2003**.
- [128] P. Duan, B. Jin, Y. Xu., Thermo-chemical conversion of *Chlorella pyrenoidosa* to liquid biofuels, *Bioresource Technology*, Vol. 133, **2013**.

- [129] H.J. Huang, X.Z. Yuan, G.M. Zeng, Thermochemical liquefaction of rice husk for bio-oil production with sub and supercritical ethanol as solvent, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 102, **2013**.
- [130] C. Kassargy, S. Awad, K. Kahine, K. Khiari, K. Loubar, M. Tazerout, Study on the simultaneous lipids transesterification and cellulosic matter liquefaction of oleaginous seeds of *Pistacia atlantica*, *Energy Conversion and Management*, Vol. 124, **2016**.
- [131] K. Varde, Bulk modulus of vegetable oil-diesel fuel blends, *Fuel*, Vol. 63, n° 5, **1984**.
- [132] J.B. Heywood, Internal combustion engine fundamentals, *McGraw-Hill, New York*, **1988**.
- [133] S. Awad, Contribution à l'étude de la valorisation énergétique des résidus graisseux et de leur combustion dans les moteurs à combustion interne, thèse de doctorat, Ecole des Mines de Nantes, **2011**.
- [134] P. Sahoo, L. Das, Combustion analysis of *Jatropha*, *Karanja* and *Polanga* based biodiesel as fuel in a diesel engine, *Fuel*, Vol. 88, n° 6, **2009**.
- [135] E. Rajasekar, S. Selvi, Review of combustion characteristics of CI engines fueled with biodiesel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 35, **2014**.
- [136] Ö. Can, Combustion characteristics, performance and exhaust emissions of a Diesel engine fueled with a waste cooking oil biodiesel mixture, *Energy Conversion and Management*, Vol. 87, **2014**.
- [137] A.M. Ashraful, H. Masjuki, M. Kalam, Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review, *Energy Conversion and Management*, Vol. 80, **2014**.
- [138] A. Abu-Jrai, A. Tsolakis, K. Theinnoi, Effect of gas-to-liquid Diesel fuels on combustion characteristics, engine emissions, and exhaust gas fuel reforming: Comparative study, *Energy and Fuels*, Vol. 20, n° 6, **2006**.
- [139] J. Xue, T.E. Grift, A.C. Hansen, Effect of biodiesel on engine performances and emissions, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15, n° 2, **2011**.
- [140] A.N. Ozsezen, M. Canakci, A. Turkcan., Performance and combustion characteristics of a DI Diesel engine fueled with waste palm oil and canola oil methyl esters, *Fuel*, Vol. 88, n° 4, **2009**.
- [141] Y. Zhang, A.L. Boehman, Impact of biodiesel on NO_x emissions in a common rail direct injection diesel engine, *Energy and Fuels*, Vol. 21, n° 4, **2007**.
- [142] G. Labeckas, S. Slavinskas, The effect of rapeseed oil methyl ester on direct injection diesel engine performance and exhaust emissions, *Energy Conversion and Management*, Vol. 47, n° 13, **2006**.

Annexes

Annexe A



Figure A.1: Unité de solvolyse

1) Structure 2) Réacteur 3) Calotte d'isolation 4) Châssis équipé de systèmes d'injection des gaz 5) Système d'acquisition 6) Coffret électrique de puissance et de régulation 7) Bouteille de gaz.

Annexe B



Figure B.1: Dispositif expérimental pour les essais moteur

- 1) Moteur Diesel 2) Baie d'analyse 3) Analyseur de particules 4) Réservoir du gazole 5) Réservoir du biocarburant 6) Débitmètre.

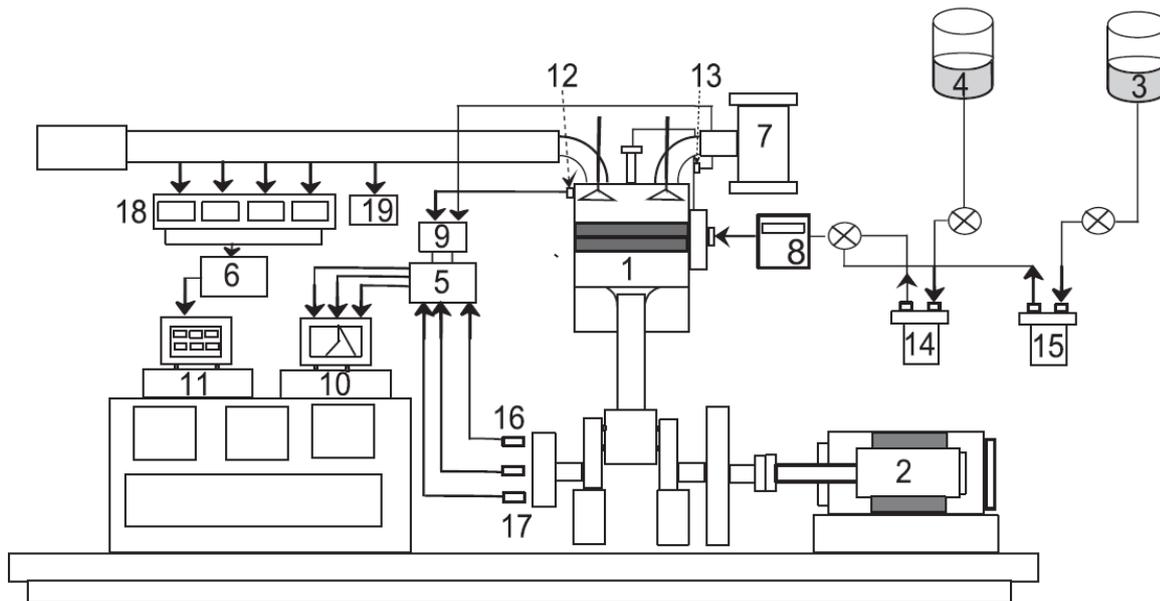


Figure B.2: Représentation détaillée du dispositif expérimental

1	Moteur d'essais	11	Système d'acquisition lente
2	Frein dynamométrique	12	Capteur de pression cylindre
3	Réservoir de biocarburant	13	Capteur de pression d'injection
4	Réservoir de Diesel	14	Filtre du gazole
5	Carte de capteur de pression	15	Filtre du biocarburant
6	Carte de l'analyseur de la fumée	16	Détecteur du PMH
7	Caisson de tranquillisation de l'air	17	Capteur de vitesse de rotation
8	Débitmètre de carburant	18	Analyseur de gaz d'échappement
9	Amplificateur de charge	19	Analyseur de particules
10	Système d'acquisition rapide		

Annexe C

Identification des esters alkylques des alcools utilisés : A- le méthanol, B- l'éthanol, C- le propanol, D- le n-butanol, E- l'iso-butanol et F- le tert-butanol.

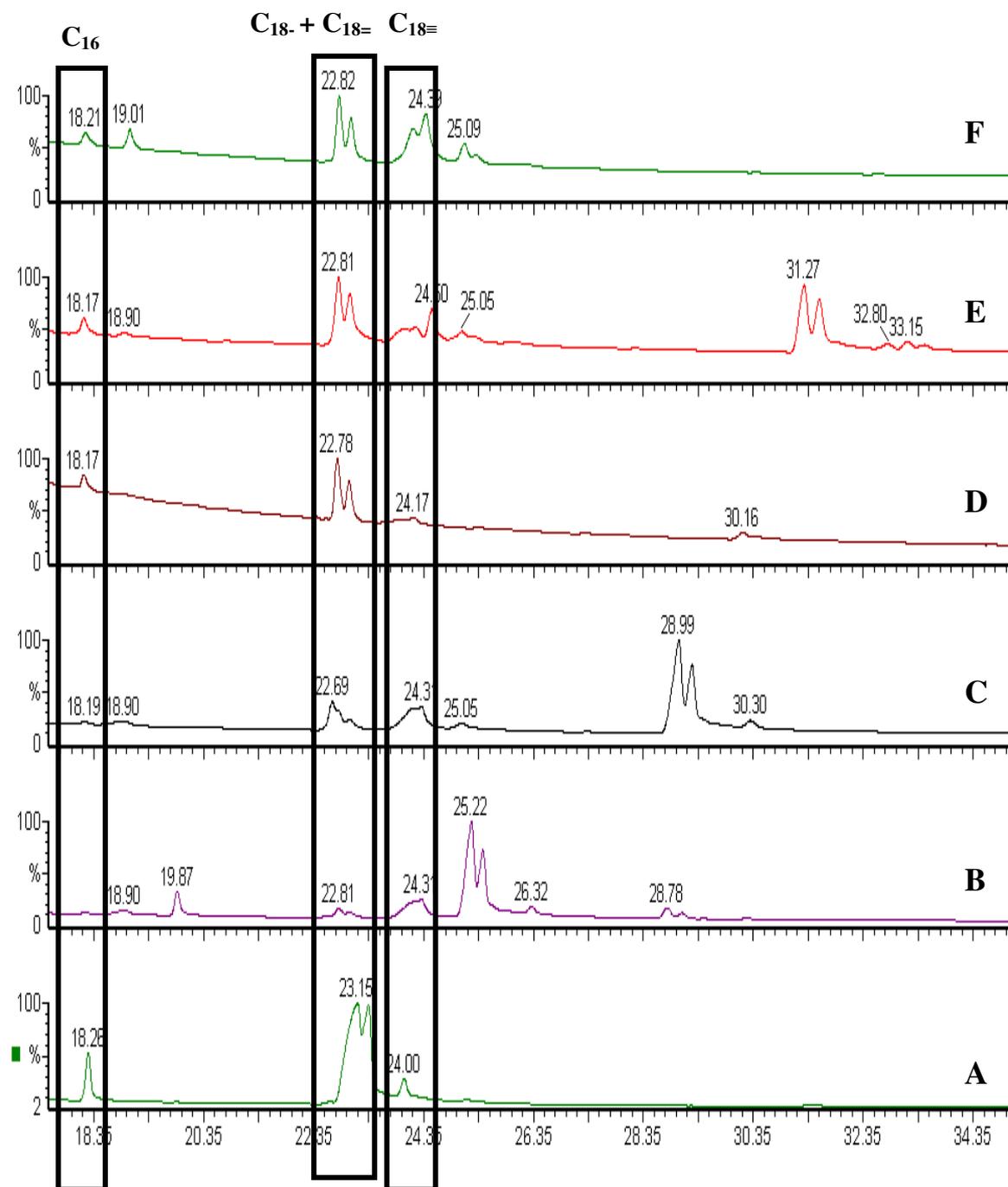


Figure C.1: Chromatogrammes des produits synthétisés en fonction du type d'alcool utilisé

Annexe D

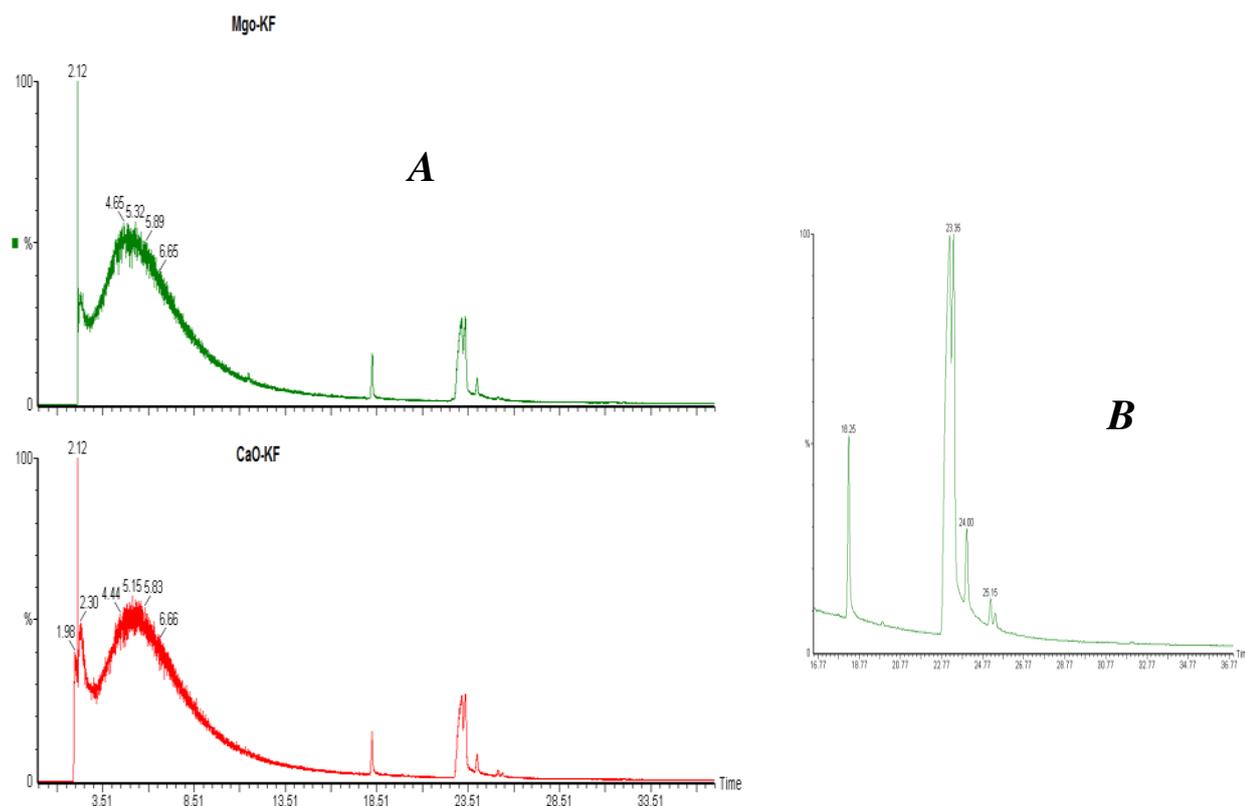


Figure D.1: Chromatogrammes du biodiesel produit en présence des catalyseurs KF-CaO et KF-MgO

Les deux chromatogrammes (**A**) sont similaires, ce qui signifie que les deux catalyseurs utilisés génèrent un bon pouvoir catalytique, conduisant à l'obtention d'un produit identique et dont le chromatogramme traité par le logiciel *Turbo Mass*.

Les pics observés sur ces figures représentent bien les esters méthyliques produits : esters méthyliques des acides palmitique, oléique, linoléique et linoléinique.

Annexe E

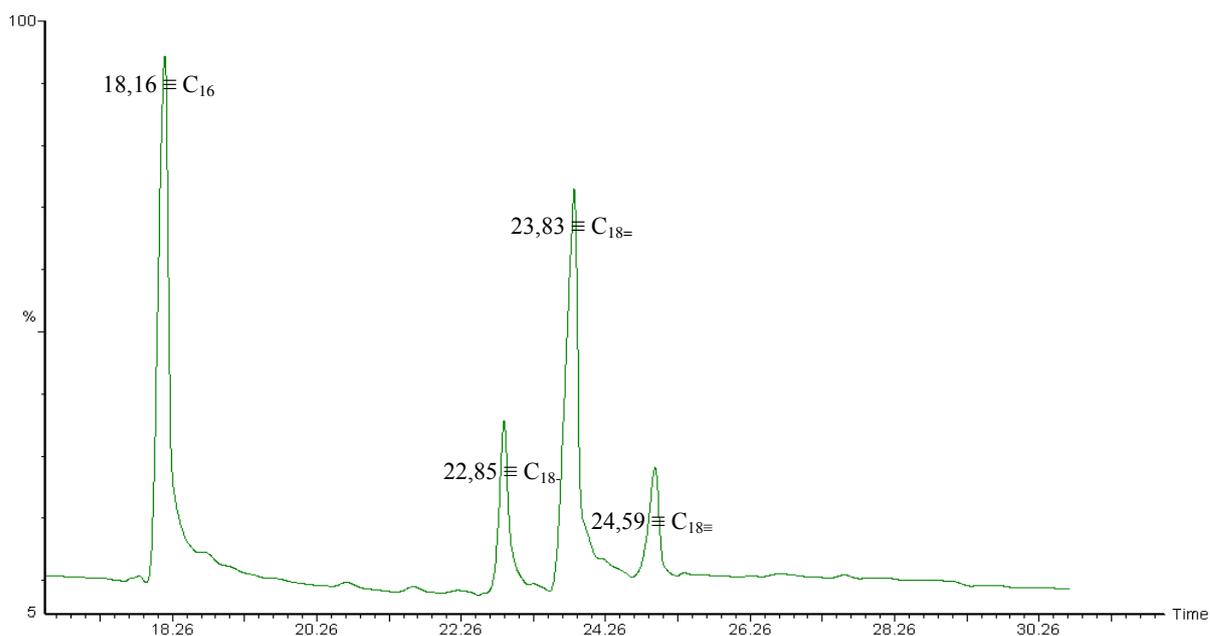


Figure E.1: Chromatogramme relatif aux étalons des acides gras préparés

Tableau E.1: Identification des constituants de l'étalon des acides gras préparés

Temps de rétention (min)	Désignation et formule chimique	Spectre de masse et structure chimique
18,16	Méthyl ester de l'acide palmitique C_{16} ($C_{17}H_{34}O_2$)	
22,85	Méthyl ester de l'acide oléique C_{18-} ($C_{19}H_{36}O_2$)	
23,83	Méthyl ester de l'acide linoléique $C_{18=}$ ($C_{19}H_{34}O_2$)	
24,59	Méthyl ester de l'acide linoléique $C_{18=}$ ($C_{19}H_{32}O_2$)	

Annexe F

Tableau F.1: Exigences internationales sur la qualité des biodiesels (norme EN 14214) [5]

Propriété	Unité	Limite min	Limite max	Méthode de test
Teneur en ester	% (m/m)	96,5	-	Pr EN 14103 d
Masse volumique à 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675
Viscosité à 40°C	mm ² /s	3,5	5	EN ISO 3104
Point d'éclair	°C	>101	-	ISO CD 3679e
Teneur en soufre	mg/Kg	-	10	-
Indice de cétane	-	51,0	-	EN ISO 5165
Teneur en cendres sulfatées	% (m/m)	-	0.02	ISO 3987
Teneur en eau	mg/Kg	-	500	EN ISO 12937
Contamination totale	mg/Kg	-	24	ISO 12662
Corrosion à la lame de cuivre (3h à 50°C)	-	Classe 1	Classe 1	EN ISO 2160
Stabilité à l'oxydation à 110°C	heures	6	-	Pr EN 14112 k
Indice d'acide	mg KOH/g	-	0,5	Pr EN 14104
Indice d'iode	-	-	120	Pr EN 14111
Ester méthylique d'acide linoléique	% (m/m)	-	12	Pr EN 14103 d
Esters méthyliques polyinsaturés (≥ 4 doubles liaisons)	% (m/m)	-	1	-
Teneur en méthanol	% (m/m)	-	0,2	Pr EN 141101
Teneur en monoglycérides	% (m/m)	-	0,8	Pr EN 14105m
Teneur en diglycérides	% (m/m)	-	0,2	Pr EN 14105m
Teneur en triglycérides	% (m/m)	-	0,2	Pr EN 14105m
Glycérol	% (m/m)	-	0,02	Pr EN 14105m
Glycérol total	% (m/m)	-	0,25	Pr EN 14105m
Teneur en phosphore	mg/Kg	-	10	Pr EN 14107p

Tableau F.2: Exigences internationales sur la qualité des biodiesels (norme ASTM D6751)

Propriété	Unité	Limite min	Limite max	Méthode de test
Point d'éclair		130	-	D 93
Eau et sédiments	% volume	-	0.050	D 2709
Viscosité cinématique à 40°C,	mm ² /s	1.9	6	D 445
Cendre sulfatée	%m _t	-	0.02	D 874
Soufre	%m _t	-	0.05	D 5453
Corrosion par la lame de cuivre		-	N° 3	D 130
Indice de cétane		47	-	D 613
Point de nuage	°C	Rapport		D 2500
Résidus de carbone	% m _t	-	0.05	D 4530
Indice d'acide	mg KOH/g	-	0.8	D 664
Glycérine libre	% m _t	-	0.02	D 6584
Glycérine totale	% m _t	-	0.24	D 6584
Phosphore	%m _t	-	0.010	D 4951
Points de distillation	°C	-	360°C à 90% distillat	D 1160

Thèse de Doctorat

Karim KHIARI

Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques de biocarburants de deuxième génération et leur influence sur le comportement des moteurs

Contribution to the study of the thermophysical properties of biofuels of second generation and their influence on the behavior of the engines

Résumé

La croissance mondiale, économique et industrielle, ainsi que la rapide progression démographique des populations, ont fait augmenter la demande en énergie fossile. Ces dernières années, beaucoup de recherches ont été orientées vers de nouvelles ressources énergétiques qui peuvent remplacer les carburants fossiles conventionnels. Les biocarburants sont des carburants écologiques renouvelables, obtenus grâce à la transformation des matières grasses animales et végétales. Ils sont classés en tant que ressource idéale, non-toxique et renouvelable, substituant avantageusement le Diesel conventionnel.

Dans cette optique, nous nous sommes intéressés à la production des biocarburants à partir d'une source végétale, non alimentaire, très abondante dans le bassin méditerranéen, en l'occurrence le pistachier lentisque, par deux procédés, l'un est chimique appelé transestérification et l'autre est thermo-chimique, la solvololyse.

Les caractérisations des biocarburants conformément aux normes en vigueur, ont montré que les propriétés physico-chimiques sont comparables à celles du Diesel conventionnel. Un moteur Diesel monocylindre refroidi à l'air, a été utilisé pour évaluer les caractéristiques de la combustion de ces biocarburants, à 1500 tr/min, sous diverses conditions de charges du moteur. Les caractéristiques de la combustion (pression du cylindre, délai d'auto-inflammation, taux de dégagement de chaleur et durée de combustion) des biocarburants obtenus, sont comparées à celles du Diesel conventionnel.

Mots clés

Pistachier lentisque, transestérification, solvololyse, émissions, combustion, moteur Diesel.

Abstract

The world economic and industrial growths, as well as the demographic rapid progression, have increased the fossil energy demand. These last years, much of researches were directed towards new energy resources which can replace the conventional fossil fuels. The biofuels are renewable ecological fuels derived from biomass; they are classified as an ideal resource, non-toxic and renewable component with respect to the conventional Diesel.

In this context, we were firstly interested to the production of the biofuels starting from a non-edible vegetable source widely available in the Mediterranean basin which is the Pistacia Lentiscus using two processes. The first one is a chemical method named "transesterification" and the second one is a thermochemical procedure called "solvolysis".

The biofuels physicochemical properties, measured via standard methods, are similar to those of Diesel fuel. A single cylinder, naturally aspirated DI Diesel engine is operated at 1500 rpm with either pure produced biofuels or their blends with Diesel fuel for several ratios (50, 30 and 5 v%) and engine load conditions. The combustion parameters, their blends are compared with those of Diesel fuel.

Key Words

Pistacia lentiscus, transesterification, solvolysis, emissions, combustion, Diesel engine.