



HAL
open science

Contribution à l'étude de l'influence des biocarburants et de leurs propriétés sur le fonctionnement des moteurs à combustion interne

Mohamed El Amine Kadi

► To cite this version:

Mohamed El Amine Kadi. Contribution à l'étude de l'influence des biocarburants et de leurs propriétés sur le fonctionnement des moteurs à combustion interne. Génie des procédés. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique, 2020. Français. NNT : 2020IMTA0207 . tel-03464121

HAL Id: tel-03464121

<https://theses.hal.science/tel-03464121>

Submitted on 3 Dec 2021

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.

THESE DE DOCTORAT DE

L'ÉCOLE NATIONALE SUPERIEURE MINES-TELECOM
ATLANTIQUE BRETAGNE PAYS DE LA LOIRE - IMT ATLANTIQUE

ECOLE DOCTORALE N° 602
Sciences pour l'Ingénieur
Spécialité : Energétique, Thermique, Combustion

Par

Mohamed EL Amine KADI

Contribution à l'étude de l'influence des biocarburants et de leurs propriétés sur le fonctionnement des moteurs à combustion interne

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 23/10/2020
Unité de recherche : Laboratoire Génie des Procédés-Environnement-Agroalimentaire (GEPEA)
Thèse N° : 2020IMTA0207

Composition du Jury

Président

Karim ALLAF, Professeur, Université de La Rochelle

Rapporteurs

Pascal STOUFFS Professeur, Université de Pau et des Pays de L'Adour
Tudor PRISECARU Professeur, Université Polytechnique de Bucarest

Examinatrices

Maria PARASCHIV, Docteur, National Institute of Research & Development for Biological Sciences (Romania)
Mylène MARIN GALLEGO, Maître de Conférences, ENSIACET Toulouse

Directeur de thèse

Mohand TAZEROUT, Professeur, IMT Atlantique, Nantes (France)

Co-directeur de thèse

Khaled LOUBAR, Maître-assistant HDR, IMT Atlantique, Nantes (France)

Co-encadrant de thèse

Sary AWAD, Maître-assistant, IMT Atlantique, Nantes (France)

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, Monsieur Mohand TAZEROUT, pour m'avoir appris à être moins « bon élève » et plus autonome tout au long de ce travail de recherche.

Je remercie également les membres d'encadrement scientifique bien entendu, Monsieur LOUBAR Khaled et Monsieur AWAD Sary, maîtres assistants à l'IMT Atlantique, pour leur lecture méticuleuse de chacun des chapitres qui m'ont sans aucun doute permis de préciser mon propos. Sans oublier leurs directives, et leurs conseils avisés. MERCI INFINIMENT.

Enfin, je remercie ma chère épouse pour son soutien quotidien indéfectible et son enthousiasme contagieux à l'égard de mes travaux comme de la vie en général (et correctrice des fautes d'orthographe de cette thèse !). Notre couple a grandi en même temps que mon projet scientifique, le premier servant de socle solide à l'épanouissement du second.

J'adresse aussi mes remerciements aux personnes que je nomme « ressources » dans ma thèse et qui m'ont permis de mieux avancer. Il m'est agréable de citer toute l'équipe technique affectée au bon déroulement de la partie expérimentale, surtout Patrick BRION et Eric CHEVREL, Jérôme MARTIN, François-Xavier BLANCHET et sans oublier Katell CHAILLOU, Gaëtan BURNENS. Je vous remercie de m'avoir attribué vos aides sur les problèmes rencontrés durant la période de thèse.

Mes remerciements vont aussi à ma famille et mes amis, merci à tous ceux qui ont cru en moi.

Pour clore ce préambule, j'exprime ma gratitude à Monsieur ALLAF Karim, Professeur à l'Université de La Rochelle qui m'a honoré par sa présidence de mon jury de thèse. Je remercie Monsieur STOUFFS Pascal Professeur à l'Université de Pau et des Pays de L'Adour et Monsieur PRISECARU Tudor Professeur à Politehnica University of Bucharest, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je tiens à remercier également Madame PARASCHIV Maria, Chercheuse à National Institute of Research & Development for Biological Sciences (Roumanie) et Madame MARIN GALLEGU Mylène, Maître de conférences à l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques de Toulouse, d'avoir accepté d'être examinatrices de ma thèse.

BIBLIOGRAPHIE DE L'AUTEUR

Publications dans des revues à comité de lecture

Kadi M. A., Awad S., Loubar K., Akkouche N., Tazerout M., Experimental Study on the Esterification of Fat Trap Grease in a Continuous Reactor. *Waste and Biomass Valorization* 2019. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00905-5>

Kadi M. A., Akkouche N., Awad S., Loubar K., Tazerout M., Kinetic study of transesterification using particle swarm optimization method. *Heliyon* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02146>

Boukhalkhal A. L., **Kadi M. A.**, Lasbet Y., Loubar K., Awad S., Makhlouf M., Tazerout M., A Continuous Biodiesel Production Process Using a Chaotic Mixer-Reactor. *Waste and Biomass Valorization* 2019. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00880>

Kadi M. A., Awad S., Boukhalkhal A. L., Loubar K., Akkouche N., Tazerout M., Transesterification reaction in a three-dimensional chaotic mixer based continuous reactor: kinetics study and optimization. *Journal of Chemical Engineering Research and Design (under review)*.

Conférences internationales

Kadi M. A., Awad S., Loubar K., Akkouche N., Tazerout M., Etude comparative de la réduction de l'acidité par réaction d'estérification dans le mélangeur statique et le réacteur batch. *XIVème Colloque International Franco-Québécois en énergie* 16-20 juin 2019, Québec, Canada.

Kadi M. A., Awad S., Loubar K., Tazerout M., Purification of biodiesel by the use of a stacked bed of sawdust and ion exchange resin. *7th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation*. July 2-5, 2018 - Prague, Czech Republic.

Kadi M. A., Awad S., Loubar K., Akkouche N., Tazerout M., Comparative kinetic study of transesterification in a batch and continuous reactor. *4th Green and Sustainable Chemistry Conference*. 5 - 8 May 2019, Dresden, Germany.

Kadi M. A., Awad S., Loubar K., Akkouche N., Tazerout M., Réduction des paramètres cinétiques de la réaction de transestérification par l'utilisation d'un réacteur continu. *GDR THERMOBIO*, 7 et 8 Novembre 2019 Montpellier France.

SOMMAIRE.....	I
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS.....	V
LISTE DES FIGURES.....	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XV
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART.....	10
I.1.INTRODUCTION	10
I.2.LEGISLATION	11
I.3.LES METHODES DE SYNTHESE DES BIOCARBURANTS A PARTIR DES CORPS GRAS	14
I.3.1. Mélange avec du gazole	15
I.3.2. Micro émulsion	16
I.3.3. La pyrolyse.....	17
I.3.4. L'estérification et la transestérification.....	17
I.4.LES PARAMETRES INFLUENÇANT LA REACTION	19
I.4.1. Type et excès d'alcool.....	19
I.4.2. Effet du type et de la quantité de catalyseur.....	20
I.4.3. Effet de la température et du temps.....	20
I.4.4. Degré d'agitation	21
I.5.CINETIQUE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION.....	22
I.6.INTENSIFICATION DE PRODUCTION DE BIODIESEL	26
I.6.1.ULTRASONS	26
I.6.2.MICROONDES	27

I.6.3.MICRO REACTEUR	27
I.6.4.MELANGEURS STATIQUES	28
I.6.5.REACTEURS A FLUX OSCILLATOIRE	30
I.6.6.REACTEURS ROTATIFS / A TUBES ROTATIFS	30
I.7.PURIFICATION DU BIODIESEL	31
I.8.EFFETS DE LA COMPOSITION DU BIODIESEL SUR SES PROPRIETES PHYSICOCHEMIQUES ET SUR LE FONCTIONNEMENT DU MOTEUR A COMBUSTION INTERNE.....	37
I.9.SYNTHESE	41
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	58
II.1.MATIERES PREMIERES	58
II.2.PRODUCTION CONVENTIONNELLE DE BIODIESEL (BATCH)	61
II.3. INSTALLATION DE PRODUCTION EN CONTINU DE BIODIESEL.....	62
II.3.1. Conception générale.....	62
II.3.2. Séparation des produits	63
II.4.METHODES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION.....	64
II.4.1.1.1.CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG-DIF).....	65
II.4.1.1.2.CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG-SM-DIF)	66
II.5.SYNTHESE.....	77
CHAPITRE III : MISE EN ŒUVRE D'UNE INSTALLATION DE PRODUCTION DE BIOCARBURANT	82

III.1.INTRODUCTION.....	82
III.2.MODELISATION ET SIMULATION DE L'INSTALLATION.....	83
III.2.1. Description des géométries	83
III.2.2. Méthodologie numérique	84
III.2.3. Caractérisation du degré de mélange	85
III.2.4. Résultats et discussion.....	86
III.3.MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE POUR LA TRANSESTERIFICATION DES HUILES VEGETALES.....	93
III.3.1. Conversion du biodiesel dans les réacteurs batch et continu	93
III.3.2. Purification du biodiesel.....	94
III.3.3. Efficacité de la conversion du biodiesel.....	100
III.3.4. Caractérisation physique des biodiesels	103
III.3.5. Effet des conditions opératoires et Optimisation de la réaction de transestérification	104
III.4.APPLICATION SUR L'ESTERIFICATION DES RESIDUS GRAISSEUX	108
III.4.1. Protocole expérimental.....	108
III.4.2. Influences des conditions opératoires	111
III.5.SYNTHESE	118
CHAPITRE IV : ETUDE CINETIQUE DES REACTIONS D'ESTERIFICATION ET DE TRANSESTERIFICATION.....	124
IV.1.INTRODUCTION	124
IV.2.MODELE CINETIQUE.....	126
IV.2.1. La réaction de transestérification	126
IV.2.2. La réaction d'estérification.....	127
IV.3.PROTOCOLE EXPERIMENTAL D'ECHANTILLONNAGE	128
IV.3.1. Transestérification	128
IV.3.2. Estérification	129

IV.4.ESTIMATION DES PARAMETRES CINETIQUES.....	130
IV.5.ANALYSE DU MODELE CINETIQUE	138
IV.6.EXPLOITATION DU MODELE CINETIQUE.....	143
IV.6.1.TRANSESTERIFICATION	144
IV.6.2.ESTERIFICATION	146
IV.7.SYNTHESE	147
CHAPITRE V : INFLUENCES DES PROPRIETES PHYSICOCHEMIQUES DES BIODIESELS SUR LE MOTEUR A COMBUSTION INTERNE.....	154
V.1.INTRODUCTION.....	154
V.2.CARBURANTS TESTES.....	155
V.3.BANC D'ESSAI MOTEUR.....	160
V.3.1. Mesure des émissions.....	162
V.4.RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	164
V.4.1. Analyse des paramètres de performance	166
V.4.2. Analyse des émissions polluantes	170
V.5.SYNTHESE.....	178

Liste des symboles et abréviations

Lettres	Significations	Unités
<i>A</i>	Facteur pré-exponentiel d'Arrhenius	s ⁻¹
<i>C_f</i>	Coefficient de frottement	-
<i>C_p</i>	Chaleur spécifique	J.kg ⁻¹ .C ⁻¹
<i>CS</i>	Consommation spécifique de carburant	mg/kWh
<i>C_{vr}</i>	Coefficient de variation	%
<i>D</i>	Degré de mélange	-
<i>D_h</i>	Diamètre hydraulique	m
<i>D_k</i>	Taux de présence	-
<i>E_a</i>	Energie d'activation de la réaction	J.kmol ⁻¹
<i>E_t</i>	Étendue	%
<i>IA</i>	Indice d'acide	mg KOH/g
<i>IC</i>	Indice de cétane	-
<i>II</i>	Indice d'iode	-
<i>IS</i>	Indice de saponification	-
<i>k_i</i>	Constantes cinétiques	-
<i>L</i>	Longueur de conduite	m
<i>L_v</i>	Chaleur latente de vaporisation	J.kg ⁻¹
<i>m_{BD}</i>	Masse de biodiesel	kg
<i>m_{huile}</i>	Masse d'huile	kg
<i>m_{MeOH}</i>	Masse de méthanol	kg
<i>n</i>	Nombre de mole	mol
<i>N</i>	Nombre de nœuds dans une section droite / nombre d'espèces chimique	-
<i>P</i>	Pression	mbar
<i>PCI</i>	Pouvoir calorifique inférieur	MJ.kg ⁻¹
<i>PCS</i>	Pouvoir calorifique supérieur	MJ.kg ⁻¹
<i>Pe</i>	Puissance électrique	kW
<i>Po</i>	Nombre de Poiseuille	-
<i>R</i>	Constante des gaz parfaits	J.kmol ⁻¹ .K ⁻¹

Liste des symboles et abréviations

Rd	Rendement de distillation	%
Re	Nombre de Reynolds	-
S	Coordonnée curviligne	m
t	Temps	min
T	Température	K
TLF	Température limite de filtrabilité	K
Tm	Température de mélange à la section transversale du canal	K
Tw	Température de la paroi	K
Um	Vitesse moyenne	m.s ⁻¹
Xi	La fraction volumique	
\dot{m}	Débit massique	kg.s ⁻¹
\dot{m}_H	Débit massique d'huile	kg.s ⁻¹
\dot{m}_{AL}	Débit massique de l'alcool	kg.s ⁻¹
\dot{m}_c	Débit de carburant	g/s
m_{comb}	Masses du combustible	kg
m_e	Masses d'eau dans le calorimètre	kg
m_{eqcal}	Masses d'eau équivalente du calorimètre	kg
$M_{w,i}$	Masse molaire de l'espèce i	g.mol ⁻¹
$\acute{E}cart_{re}$	Ecart relatif	%
\dot{Q}_H	Débit volumique d'huile	l.min ⁻¹
\vec{V}	Vecteur vitesse	m.s ⁻¹
\vec{V}_p	Vecteur vitesse d'une particule	m.s ⁻¹
ΔP	La chute de pression à l'intérieur de la géométrie	mbar

Symboles grecs

σ_0	Déviatoin standard à la section d'entrée	-
ρ	Masse volumique	kg.m ⁻³
μ_H	Viscosité d'huile	m ² .s ⁻¹
α_j	Degré de la loi d'Arrhenius modifiée	-
η_e	Rendement effectif	%

Abréviations

AL Alcool

<i>AG</i>	Acide gras
<i>AGL</i>	Acide gras libre
<i>ASTM</i>	American Society for Testing and Material
<i>CHNOS</i>	Analyse élémentaire en C, H, N, O et S
<i>CPG</i>	Chromatographe en phase gazeuse
<i>CTMA</i>	Centre de traitement des matières d'assainissement
<i>DG</i>	Diglycérides
<i>DIF</i>	Détecteur à ionisation de flamme
<i>dl</i>	Nombre de doubles liaisons
<i>DSEE</i>	Département systèmes énergétiques et environnement
<i>DTG</i>	Thermogravimétrie Différentielle
<i>E</i>	Eau
<i>EM</i>	Ester méthylique
<i>EN</i>	Norme européenne
<i>KF</i>	Karl Fisher
<i>LIF</i>	Fluorescence induite par laser
<i>ME</i>	Biodiesel
<i>MG</i>	Monoglycérides
<i>MSTFA</i>	N-méthyl-N- (triméthylsilyl) trifluoroacétamide
<i>S-3D</i>	Serpentin-3D
<i>SM</i>	Spectromètre de masse
<i>TG</i>	Triglycérides
<i>GL</i>	Glycérol
<i>PVC</i>	Le poly(chlorure de vinyle),
<i>THF</i>	Tétrahydrofurane
<i>P1,2et 3</i>	Pompe péristaltique
<i>FIT</i>	Fuel Ignition Tester
<i>VOF</i>	Fonction volume de fluide
<i>SAA</i>	Spectroscopie d'Absorption Atomique
<i>PSO</i>	Particle swarms optimisation
<i>Gbest</i>	Meilleure solution globale
<i>Pbest</i>	Meilleure position

$v_{i,j}$	Vitesse de la particule	
$x_{i,j}$	Position de la particule	
$R_{i,j}$	Vecteur de position	
c_2 et c_1	Coefficients d'accélération	
$\phi_{2,j}^t$	Composante sociale	
ω	Inertie des coefficients d'accélération	
$(C_i^k)_{Exp}$	Concentration molaire des espèces	
<i>EDO</i>	Equation différentielle ordinaire	
<i>RK-4</i>	Runge-Kutta d'ordre 4	
<i>DG-SE</i>	Déchets grassex de la station d'épuration	
<i>PU</i>	Poly insaturation	
<i>MU</i>	Mono-insaturation	
<i>PM</i>	Particules polluantes	Mg/m ³
<i>HCT</i>	Hydrocarbures totaux	ppm
<i>COBT</i>	Oxyde de carbone Bas teneur	ppm
<i>COHT</i>	Oxyde de carbone Haute teneur	%
<i>ID</i>	Injection directe	

Liste des figures

Fig.I.1 : Schéma de la réaction de transestérification.....	22
Fig.I.2 : Schéma de la réaction de transestérification en 3 étapes.....	22
Fig.II.1 : Schéma descriptif du système batch pour la réaction d'estérification et de transestérification	61
Fig.II.2 : Image du montage expérimental de l'installation de production de biodiesel en continu.....	63
Fig.II.3 : Structure du mélangeur chaotique.....	63
Fig.II.4 : Phase de séparation.....	64
Fig.II.5 : CPG-DIF Agilent 820A.....	66
Fig.II.6 : CPG-SM-DIF Perkin Elmer Clarus 680.....	67
Fig.II.7 : Viscosimètre à vibration.....	69
Fig.II.8 : Bombe calorimétrique Parr 6200.....	70
Fig.II.9 : Appareil de mesure du point d'éclair "Pensky Martens"	71
Fig.II.10 : Appareil de mesure de la température limite de filtrabilité.....	71
Fig.II.11 : Appareil de mesure de la teneur en eau.....	72
Fig.II.12 : Analyse élémentaire CHNOS.....	73
Fig.II.13 : Appareil de mesure d'indice de cétane (Fuel Ignition Tester - FIT)	74
Fig.II.14 : Appareil de mesure de la stabilité à l'oxydation.....	75
Fig.II.15 : Evaporateur rotatif LABOROTA 4000.....	76
Fig.III.1 : Géométries chaotiques : (a) New-Serpentin-3D, (b) serpentín-3D [5]	84
Fig.III.2 : Fraction volumique du <i>Fluide2</i> : (a) au milieu de la première période, (b) à la fin de la première période, (c) au milieu de la 2 ^{ème} période, et (d) à la sortie de la 2 ^{ème} période.....	87

Fig.III.3 : Evolution du degré de mélange en fonction du nombre de Reynolds à la sortie pour la géométrie S-3D et NS-3D.....	88
Fig.III.4 : Evolution du degré de mélange en fonction de la coordonnée curviligne pour la géométrie chaotique NS-3D.	88
Fig.III.5 : Trajectoires des particules pour différents nombres de Reynolds pour la géométrie chaotique NS-3D.	89
Fig.III.6 : Evolution du degré de mélange thermique en fonction de la coordonnée curviligne de la géométrie chaotique NS-3D.....	90
Fig.III.7 : Evolution du nombre de Poiseuille en fonction du nombre de Reynolds pour les deux géométries S-3D et NS-3D.....	91
Fig.III.8 : Comparaison des concentrations des triglycérides (TG), diglycérides (DG) et monoglycérides (MG) dans les deux géométries S-3D et NS-3D.....	92
Fig.III.9 : Evolution de l'ester méthylique en fonction du temps de réaction : réacteur batch (•) système continu (▪).....	94
Fig.III.10 : Corrélation entre la teneur en alcool et le point d'éclair	95
Fig.III.11 : Dispositifs de l'opération de distillation.....	96
Fig.III.12 : Teneur d'alcool dans la phase de biodiesel avant et après purification.....	97
Fig.III.13 : Quantité du catalyseur dans le biodiesel avant et après purification.....	98
Fig.III.14 : Teneur en glycérine totale et libre avant et après purification du biodiesel	99
Fig.III.15 : Dispositif utilisé pour l'élimination du catalyseur dans le biodiesel.....	100
Fig.III.16 : Teneur en ester méthylique (m/m%) dans le réacteur en continu sous différentes conditions opératoires.	101
Fig.III.17 : Efficacité de conversion du biodiesel en fonction du débit massique de l'huile pour quatre températures de réaction (40, 50, 60 et 70 °C)	102
Fig.III.18 : Traces de TG, MG, DG et Total GL dans le biodiesel en fin de réaction.....	103
Fig.III.19 : Effet du débit massique sur la conversion de l'ester méthylique (KOH : 1 m/m%, température : 60 ° C, méthanol : huile : 6 :1)	105

Fig.III.20 : Effet de la température sur la conversion en ester méthylique (KOH: 1 m/m%, débit 3g/s).....	106
Fig.III.21 : Effet du rapport molaire sur la pureté du produit final (KOH : 1 m/m%, température : 50 ° C, débit 3g/s)	107
Fig.III.22 : Effet de la quantité de catalyseur sur la conversion de l'ester méthylique (méthanol : huile : 6 :1, température : 50 °C, débit 3g/s)	108
Fig.III.23 : Mécanisme de la réaction d'estérification.....	108
Fig.III.24 : Organigramme de production de biodiesel selon l'acidité de la matière première.....	109
Fig.III.25 : Schéma du montage expérimental de la réaction d'estérification en continu.....	110
Fig.III.26 : Effet du type de réacteur sur la réaction d'estérification.....	112
Fig.III.27 : Effet de la température sur l'indice d'acide. Conditions de fonctionnement : Méthanol à 30 m/m%, H ₂ SO ₄ à 3,6 m/m%, débit de 8 g/s.....	113
Fig.III.28 : Effet de la quantité de catalyseur sur le taux de conversion des déchets Conditions de fonctionnement : Méthanol 30 m/m%, 50 ° C, débit 1g / s.....	114
Fig.III.29 : Effet du débit sur le taux de conversion FTG. Conditions de fonctionnement : Méthanol 30 m/m%, 50 ° C, 5,4 m/m% de H ₂ SO ₄	115
Fig.III.30 : Effet de l'élimination de l'eau sur l'avancement de la réaction d'estérification.....	116
Fig.III.31 : Évolution de l'indice d'acide en fonction du temps de réaction (a), capacité d'absorption en fonction du poids de l'adsorbant (b)	117
Fig.III.32 : Évolution de l'indice d'acide en fonction du temps avec une absorption en continu (conditions opératoires : débit massique 3g/s et 5.4% m/m de H ₂ SO ₄	117
Fig.IV.1 : Schéma de la réaction de transestérification basé sur un mécanisme de réaction globale.....	124
Fig.IV.2 : Schéma détaillé de la réaction de transestérification en 3 étapes.....	125

Fig.IV.3: Tendance générale de l'avancement de la transestérification des huiles végétales.....	125
Fig.IV.4 : Distribution instantanée des particules de l'essaim.....	131
Fig. IV 5 : Mises à jour de la vitesse et de la position de la particule <i>j</i> de l'essaim <i>i</i>	132
Fig.IV.6 : Algorithme de calcul basé sur la méthode d'optimisation PSO.....	134
Fig. IV.7 : Comparaison des concentrations calculées (présent travail, Bashiri et al. [23]) avec les valeurs expérimentales [2]. a) Glycérol ; b) Ester méthylique.....	137
Fig.IV.8 : Evolution des concentrations expérimentales et calculées lors de la réaction de transestérification (Conditions opératoires : KOH 1% m/m, température : 50 ° C, rapport molaire huile : méthanol (1 : 6)). (a) Réacteur continu (débit 1g / s), (b) Réacteur continu (débit 3 g / s), (c) Réacteur batch (vitesse d'agitation : 600 tr / min)	138-139
Fig.IV.9 : Comparaison des concentrations expérimentales et calculées pour les deux réacteurs pour les différentes conditions de fonctionnement testées.....	140
Fig.IV.10 : Données expérimentales et simulées de l'indice d'acide. Conditions opératoires (T= 50°C, 3,6% H ₂ SO ₄ , débit : 3g/s)	142
Fig.IV.11 : Comparaison de l'indice d'acide calculé avec les valeurs expérimentales pour toutes les conditions de fonctionnement testées.....	142
Fig.IV.12 : Effet de l'excès d'alcool sur la conversion de l'ester méthylique. (a) réacteur batch : T=65 °C, vitesse d'agitation 600 tr/min, (b) réacteur continu : T=50 °C, débit 3g/s.....	144
Fig.IV.13 : Effet de la température sur la concentration d'ester méthylique dans le réacteur batch. Conditions opératoires : KOH 1% m/m, rapport molaire 1 :6 et vitesse d'agitation 600 tr / min.	146
Fig. IV.14: Simulation de l'effet de l'élimination de l'eau sur l'évolution de la réaction d'estérification.....	147
Fig. V.1: Distribution des propriétés physicochimiques pour les biodiesels testés.....	156
Fig. V.2: Photographie du moteur (1103A-33G)	161
Fig.V.3 : Photo de l'appareil de mesure de suies (PEGASOR)	163

Fig.V.4 : La consommation spécifique en fonction de l'indice de saponification (a) et en fonction de l'indice d'iode (b)	167
Fig.V.5 : Le rendement effectif en fonction : (a) de l'indice de saponification (b) de l'indice d'iode	169
Fig.V.6 : Evolution des émissions de HC : (a) en fonction de l'indice de saponification, (b) en fonction du degré d'insaturation.....	170-171
Fig.V.7 : Variation des émissions de NO _x des différents biodiesels. (a) En fonction de l'indice de saponification. (b) En fonction de l'indice d'iode.....	172
Fig.V.8 : Les émissions de NO en fonction de l'indice d'iode.....	173
Fig.V.9 : Evolution des émissions de CO ₂ en fonction : (a) de l'indice de saponification, (b) de l'indice d'iode.....	174
Fig.V.10 : Evolution des émissions de CO en fonction : (a) de l'indice de saponification, (b) de l'indice d'iode.....	175-176
Fig.V.11 : Les émissions de particules en fonction : (a) de l'indice de saponification, (b) de l'indice d'iode.....	177

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Avantages et inconvénients des processus de purification.....	35-36
Tableau II.1: Composition en acides gras libres des matières premières.....	59
Tableau II.2: Caractéristiques physiques des matières premières.....	60
Tableau II.3: Programme de fonctionnement de la CPG-DIF.....	66
Tableau II.4 : Programme de fonctionnement de la CPG-SM-DIF.....	67
Tableau III.1: Conditions aux limites imposées.....	85
Tableau III.2 : Conditions opératoires des expériences de transestérification.....	93
Tableau III.3 : Récupération de l'alcool par distillation dans les phases biodiesel et glycérine.....	96
Tableau III. 4 : Propriétés physicochimiques du biodiesel analysé.....	104
Tableau III.5 : Conditions opératoires utilisées pour une température donnée en fonction du débit massique et de la quantité de catalyseur.....	111
Tableau IV.1 : Valeurs limites $[x_{\min,i} , x_{\max,i}]$ des positions des particules dans les essais.....	135
Tableau IV.2: Les paramètres cinétiques de la transestérification de l'huile de soja en présence de NaOH.....	137
Tableau IV.3: Paramètres cinétiques de la réaction de transestérification de l'huile de colza en présence de KOH.	140
Tableau IV.4: Constantes de vitesse en fonction du débit massique et de la quantité de catalyseur.....	143
Tableau V.1: Mélanges volumiques de biodiesel.....	155-156
Tableau V. 2 : Les caractéristiques physicochimiques des biodiesels.....	157
Tableau V. 3 : Le profil des biodiesels en ester méthylique.....	159
Tableau V. 4 : Les spécifications du moteur.....	161

Tableau V. 5 : Types des capteurs et leurs sensibilités avec les erreurs de mesure.....	162
Tableau V.6 : Les erreurs relatives sur les paramètres calculés à partir des paramètres mesurés.....	162
Tableau V. 7 : Caractéristiques de l'analyseur des gaz d'échappement.....	164
Tableau V.8 : Etude comparative des performances et des émissions du moteur avec le biodiesel et le gazole en fonction de la charge.....	165
Tableau V.9 : Analyse statistique des performances et des émissions du moteur en fonction de la charge.....	166



Introduction générale

Introduction générale

Depuis le début de la révolution industrielle à la fin du XVIII^e siècle et au début du XIX^e siècle, l'énergie est devenue un facteur indispensable pour l'humanité pour préserver la croissance économique et maintenir le niveau de vie. La majeure partie de la production mondiale d'énergie primaire provient de l'énergie fossile. Les besoins mondiaux en pétrole ne cessent de croître. De 1970 à 2015, l'approvisionnement en énergie est passé de 6 Gtep à 15 Gtep et la consommation reste élevée pour l'approvisionnement en énergie primaire. La consommation de combustibles fossiles représentait environ 86% pour la production d'énergie primaire en 1973 et environ 78% en 2015. En 2017, la consommation mondiale de pétrole était de 1073 barils par seconde (bps) [1] et devrait passer à 1286 bps d'ici 2040; dont 215 bps sera du carburant diesel [2]. La consommation continuera également d'augmenter, tirée principalement par la Chine et l'Inde.

L'approvisionnement de cette demande croissante se heurte à deux obstacles majeurs: l'épuisement rapide des réserves de pétrole et les impacts environnementaux négatifs [3]. De plus, le carbone fossile dont est extrait le carburant diesel est une ressource limitée et non renouvelable. Ainsi, il existe un vif intérêt mondial pour les ressources énergétiques alternatives renouvelables et durables qui peuvent être la seule option pour maintenir la coexistence de l'humanité et de l'environnement tout en soutenant le développement économique et la croissance [4]. Les concentrations de CO₂ dans l'atmosphère ont crû en 2018 d'environ 2,5 parties par million par an. Ces données complètent celles de l'Organisation météorologique mondiale et du Global Carbon Project basées, elles, sur des observations de surface et publiées fin 2018. Elles annonçaient une hausse des émissions de gaz à effet de serre de 2,7 %. Plus solide que la prévision de 2017 et son + 1,6 %.

Parmi les ressources alternatives, le biodiesel a attiré une attention considérable en raison de ses avantages, en particulier de sa capacité de renouvellement, étant donné que la matière première (par exemple, les plantes ou le bétail) peut être renouvelée en permanence. Le biodiesel peut également réduire les émissions de CO₂ de 50% sur l'ensemble du cycle de vie (de la matière première à la roue) [5], une incitation valable compte tenu du rôle du secteur des transports dans l'augmentation des gaz à effet de serre. D'autres avantages incluent la présence d'oxygène inhérent à la structure chimique du biodiesel (10–12% en poids [6]), qui peut jouer un rôle essentiel dans l'amélioration du processus de combustion en ce qui concerne les émissions, ainsi que l'indice de cétane élevé du biodiesel (CN), point d'éclair, biodégradabilité et pouvoir lubrifiant [7].

Malgré ces avantages, le biodiesel n'a pas encore été mis en œuvre avec succès comme carburant de transport en raison de nombreuses préoccupations sérieuses.

Le biodiesel ne peut être considéré comme un carburant durable que s'il atteint la viabilité économique, la compatibilité environnementale et la responsabilité sociale. Par exemple, ses avantages environnementaux ne peuvent être revendiqués que si la matière première est cultivée de manière durable, mais les pratiques actuelles entraînent souvent une mauvaise utilisation des terres et une déforestation accrue. La plantation de cultures pour le biodiesel dans les forêts tropicales humides et les prairies contribue au réchauffement climatique dans une proportion de plusieurs centaines de fois plus que les avantages tirés de son utilisation dans les moteurs automobiles [2]. Les autres obstacles à la durabilité de la production de biodiesel comprennent les dommages à la biodiversité, la pression sur les ressources en eau, les coûts de production élevés et la contribution aux pénuries alimentaires et aux prix alimentaires élevés.

La consommation de biocarburants dans les transports doit presque tripler d'ici 2030 (à 298 Mtep) pour être en ligne avec le scénario de développement durable (SDD). Cela équivaut à 9% de la demande mondiale de carburant pour les transports, contre un niveau d'environ 3% en 2018. La production mondiale de biocarburants n'augmente pas assez rapidement pour répondre à la demande. La production a augmenté de 6% d'une année sur l'autre en 2019 pour atteindre 96 Mtep (161 milliards de litres), mais une croissance moyenne de la production de seulement 3% par an est attendue au cours des cinq prochaines années. Cela ne correspond pas à la croissance annuelle soutenue de 10% jusqu'en 2030 nécessaire pour suivre le rythme de la SDD.

1. Plan de l'étude

La thématique de notre sujet de thèse, porte sur l'étude de l'influence des propriétés physicochimiques des biodiesels sur le moteur à combustion interne. Autrement dit c'est l'étude du comportement moteur à travers différents biodiesels issus de diverses matières premières, qui ont des propriétés physicochimiques différentes. Le but est d'analyser les performances et les émissions polluantes du moteur en fonction des biodiesels utilisés. Cette thèse comprend deux volets, le premier est consacré à l'optimisation du procédé de production de biodiesel pour différentes matières premières. Le second aborde l'utilisation de différents biodiesels afin d'examiner l'effet de ces derniers sur le fonctionnement du moteur à combustion interne.

Le manuscrit comporte cinq chapitres, présentés ci-dessous :

Chapitre I : Etat de l'art

Ce chapitre décrit une recherche bibliographique résumant la législation européenne fondée dans l'intérêt de produire des biodiesels et de leur incorporation dans le moteur à combustion interne ainsi que les différents travaux scientifiques, ayant pour objectif, d'étudier l'effet de la composition chimique des matières premières sur les propriétés physicochimiques du biodiesel. Les différentes méthodes de synthèse, d'intensification, et de purification du biodiesel ainsi que la cinétique et les paramètres influençant la réaction de transestérification sont aussi détaillés.

Chapitre II : Matériels et méthodes

Ce chapitre, aborde les différentes matières premières, ainsi que les réacteurs, à savoir un réacteur batch et un réacteur continu utilisés dans la production du biodiesel. S'en suit les méthodes et appareils d'analyse pour la caractérisation physico-chimique du biodiesel selon les normes internationales.

Chapitre III : Mise en œuvre d'une installation de production de biocarburant

Le troisième chapitre, englobe la simulation de l'écoulement dans le mélangeur chaotique, à l'aide du code de calcul CFD ANSYS Fluent, ainsi que la mise en œuvre expérimentale des modifications de l'installation. Terminant par la production et la caractérisation du biodiesel obtenu par la réaction de transestérification et la réaction d'estérification.

Chapitre IV : Etude cinétique des réactions d'estérification et de transestérification

Le quatrième chapitre est scindé en deux parties, la première est consacrée à l'étude expérimentale de la cinétique de la réaction de transestérification et d'estérification dans deux réacteurs, un réacteur batch et un réacteur continu.

La seconde est elle-même divisée en deux sections, la première comprend la modélisation de la réaction par l'intermédiaire d'un algorithme mathématique, basé sur la méthode d'optimisation PSO, qui a été développée pour déterminer et optimiser les paramètres cinétiques. Tandis que la deuxième, concerne l'application de ces résultats dans la simulation et l'optimisation de l'influence des conditions opératoires des réactions de transestérification / estérification.

Chapitre V : Influences des propriétés physicochimiques des biodiesels sur le moteur à combustion interne

Le cinquième et dernier chapitre de cette thèse, est dédié aux essais moteur, de carburants utilisés seuls et en mélange, réalisés à l'aide d'un banc moteur à combustion interne. Autrement dit, c'est l'étude de l'effet des propriétés des différents biodiesels sur les performances du moteur

(consommation spécifique, rendement) et sur les émissions (Hydrocarbures imbrûlés, NO_x, CO₂, CO, PM).

Références bibliographiques

- [1] Dudley B. BP Statistical Review of World Energy 2019.
- [2] Kamil M, Ramadan KM, Ghani A, Al-ali EI, Ma X, Awad OI. Economic , technical , and environmental viability of biodiesel blends derived from coffee waste. *Renew Energy* 2020;147:1880–94. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.147>.
- [3] Gebremariam SN, Marchetti JM. Economics of biodiesel production : Review 2018;168:74–84. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.002>.
- [4] Killol A, Reddy N, Paruvada S, Murugan S. Experimental studies of a diesel engine run on biodiesel n-butanol blends. *Renew Energy* 2019;135:687–700. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.12.011>.
- [5] Giakoumis EG, Rakopoulos CD, Dimaratos AM, Rakopoulos DC. Exhaust emissions of diesel engines operating under transient conditions with biodiesel fuel blends. *Prog Energy Combust Sci* 2012;38:691–715. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.05.002>.
- [6] Tag X, X DX. Impacts of additives on performance and emission characteristics of diesel engines during steady state operation 2017;59:32–78. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.10.001>.
- [7] Teoh YH, How HG, Masjuki HH, Nguyen H, Kalam MA, Alabdulkarem A. Investigation on particulate emissions and combustion characteristics of a common-rail diesel engine fueled with Moringa oleifera biodiesel- diesel blends. *Renew Energy* 2019;136:521–34. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.12.110>.



CHAPITRE I



Etat de l'art

Chapitre I : Etat de l'art

Dans ce chapitre, on présentera en premier lieu la législation européenne fondée dans l'intérêt de produire des biocarburants et de leur utilisation dans les moteurs à combustion interne. En second lieu, les différentes méthodes de synthèse de biodiesel et les paramètres influençant la réaction de transestérification sont détaillés ainsi que la cinétique chimique. Par la suite, seront abordés les progrès techniques des méthodes d'intensification de transferts dans les procédés de production du biodiesel et à la fin, les différentes méthodes de purification existantes dans la littérature dans le but d'éliminer les impuretés du biodiesel. Enfin, on clôt le chapitre par un état de l'art sur l'effet de la composition chimique des matières premières sur les propriétés physicochimiques du biodiesel synthétisé ainsi que leurs effets sur le moteur.

I.1. Introduction

Le monde, et en particulier l'Europe, rencontre des difficultés pour assurer leurs besoins énergétiques croissants. Ceux-ci sont dus à la combinaison de plusieurs facteurs, dont les principaux sont la croissance de la demande mondiale et européenne en pétrole, la raréfaction des ressources fossiles et l'instabilité du prix du pétrole. La sécurité énergétique est donc devenue un enjeu majeur qui pousse les décideurs politiques à promouvoir la diversification des sources d'énergie, avec pour conséquence l'intensification du développement des énergies renouvelables.

De par leur compatibilité avec les systèmes de stockage, de transport et de distribution du parc automobile actuel, les biocarburants constituent une des principales alternatives renouvelables dans le domaine du transport. De plus, ils permettent de créer des emplois au niveau local. Cependant, les biocarburants produits actuellement engendrent également une pression supplémentaire sur les systèmes agraires, ce qui crée une concurrence avec d'autres secteurs. Il est donc impératif d'assurer une utilisation durable de ces ressources.

Dans un contexte de réchauffement climatique lié aux émissions de gaz à effet de serre, de fluctuation des prix du pétrole, de préoccupations sur la sécurité des approvisionnements en énergie, les biocarburants constituent une ressource énergétique alternative et renouvelable, produite à partir de la biomasse.

La loi de la transition énergétique pour la croissance verte du 17 août 2015 fixe des objectifs ambitieux visant à réduire nos consommations d'énergies fossiles. L'augmentation de la part des énergies renouvelables et notamment celle des biocarburants dans les transports routier et aérien

permettra de contribuer au respect de cet objectif, ainsi que celui de l'Accord de Paris qui vise à maintenir le réchauffement climatique en dessous de 2 °C, voire 1,5 °C à la fin du XXI^{ème} siècle. En 2009, le paquet Énergie-Climat a défini une politique européenne commune. L'Union Européenne a révisé en décembre 2018 les objectifs fixés en 2009 (2009/28 / CE) sur les énergies renouvelables qui consistent d'ici 2030 à :

- Diminuer de 40 % les émissions de gaz à effet de serre (par rapport à 1990)
- Augmenter de 40 et 60% la consommation de chaleur renouvelable
- Augmenter à 32 % la part des énergies renouvelables
- Diminuer de 35 % la consommation d'énergie primaire des énergies fossiles
- Augmenter de 32,5 % de gains d'efficacité énergétique

I.2. Législation

L'union européenne, et en particulier la France, est engagée dans la lutte contre le changement climatique et la diminution du recours aux énergies fossiles. La directive européenne 2009/28/CE relative à la promotion de l'utilisation de l'énergie produite à partir de sources renouvelables (appelée directive EnR) a fixé un objectif d'utilisation d'énergies renouvelables dans le bouquet énergétique de 23% pour la France en 2020 et un objectif au moins égal à 10% d'énergies renouvelables dans le secteur des transports en 2020.

La directive européenne 2009/30/CE, dite « qualité des carburants » modifiant la directive 98/70/CE en ce qui concerne les spécifications relatives à l'essence et au gazole, fixe un objectif de réduction des émissions de gaz à effet de serre produit sur l'ensemble du cycle de vie des carburants ou de l'énergie utilisée pour le transport de 10% (dont 6% pour les carburants) en 2020.

Selon ces deux directives, seuls les biocarburants consommés dans l'Union européenne, répondant à des critères conformes aux exigences du développement durable, dénommés ci-après « critères de durabilité » pourront être pris en compte pour évaluer le respect de ces objectifs et bénéficier d'une aide financière pour leur consommation.

En 2015, la directive 2015/1513 dite « CASI » (Changement d'Affectation Indirect des Sols) modifie les directives EnR et 2009/30/CE et précise notamment les modalités d'application suivantes :

- ✓ La directive confirme l'objectif de 10 % d'EnR dans les transports en 2020 avec :
 - Un plafond de 7 % pour les biocarburants en concurrence alimentaire,

- Un objectif indicatif de 0,5 % en 2020 pour les biocarburants avancés.
- ✓ Elle définit la liste des matières premières qui permettent d'élaborer des biocarburants avancés

La révision de la directive EnR (directive 2018/2001 appelée EnR2), a été publiée le 21 décembre 2018 pour des objectifs à l'horizon 2030 :

- ✓ Réduire les émissions de gaz à effet de serre de 40 % entre 1990 et 2030 et diviser par quatre ces émissions entre 1990 et 2050 ;
- ✓ Réduire la consommation énergétique finale de 50 % en 2050 par rapport à la référence 2012 en visant un objectif intermédiaire de 20 % en 2030 ;
- ✓ Réduire la consommation énergétique primaire d'énergies fossiles de 30 % en 2030 par rapport à la référence 2012 ;
- ✓ Porter la part des énergies renouvelables à 23 % de la consommation finale brute d'énergie en 2020 et à 32 % de la consommation finale brute d'énergie en 2030 ;
- ✓ Porter la part du nucléaire dans la production d'électricité à 50 % à l'horizon 2025.

En effet, la maîtrise de la consommation énergétique européenne et l'augmentation de l'utilisation de l'énergie produite à partir de sources renouvelables constituent des éléments importants du paquet de mesures requises afin de réduire les émissions de gaz à effet de serre et de se conformer, notamment, au protocole de Kyoto et à la convention-cadre des Nations Unies sur le changement climatique. Ces facteurs ont également un rôle non négligeable à jouer pour la sécurité des approvisionnements en énergie, le développement technologique, l'innovation, ainsi que pour la création d'emplois et le développement régional (en particulier dans les zones rurales et les zones isolées).

Selon la communication de la commission du parlement Européen qui s'est déroulée à Bruxelles, le 18 juin 2019, les objectifs visés pour 2020 n'ont globalement pas été atteints par l'Union européenne (UE).

Eurostat (office statistique de l'Union européenne) a publié les chiffres de la part d'énergies renouvelables dans la consommation finale d'énergie brute qui ont atteint les 18% dans l'UE en 2018, ils sont en hausse par rapport aux 17,5% en 2017 et plus du double de son niveau de 2004 (8,5%), première année pour laquelle les données sont disponibles.

En 2018, la part des énergies renouvelables dans la consommation finale brute d'énergie a progressé dans 21 des 28 États membres par rapport à 2017, tout en restant stable dans un état membre et en baisse dans six autres. La Suède affichait de loin la plus forte proportion en 2018 avec plus de la moitié (54,6%) de son énergie provenant de sources renouvelables, devant la Finlande (41,2%), la Lettonie (40,3%), le Danemark (36,1%) et l'Autriche (33,4%). En bas de l'échelle, la proportion la plus faible d'énergies renouvelables a été enregistrée aux Pays-Bas (7,4%). De faibles proportions, dont moins de 10%, ont également été enregistrées à Malte (8,0%), au Luxembourg (9,1%) et en Belgique (9,4%).

L'augmentation de la part des énergies renouvelables est essentielle pour atteindre les objectifs climatiques et énergétiques de l'UE. L'objectif étant d'atteindre 20% en 2020 et au moins 32% d'ici 2030. Parmi les 28 États membres de l'UE, 12 ont déjà atteint une part égale ou supérieure à leurs objectifs nationaux pour 2020 : la Bulgarie, la République Tchèque, le Danemark, l'Estonie, la Grèce, la Croatie, l'Italie, la Lettonie, la Lituanie, Chypre, la Finlande et la Suède.

Pour la lutte contre les gaz à effet de serre, des progrès significatifs par rapport aux projections figurant dans le rapport de suivi de l'action climatique de l'UE en 2018, à savoir une réduction de 21 % avec les mesures existantes et de 23 % avec les mesures prévues. Toutefois, afin de combler le déficit de 2 points de pourcentage à l'échelle de l'Union, les états membres devront définir des mesures supplémentaires dans les plans nationaux énergie-climat (PNEC).

En ce qui concerne l'efficacité énergétique, l'évaluation globale fait apparaître un écart important avec les niveaux cibles de consommation d'énergies primaire et finale de l'Union qui est d'au moins 32,5 % en 2030. Pour la consommation d'énergie primaire, l'écart varie de 118 à 43 Mtep, ce qui correspond à une part comprise entre 26,3 % et 30,2 %, alors que pour la consommation d'énergie finale, les écarts varient de 85 à 26 Mtep, ce qui correspond à une part comprise entre 26,5 % et 30,7 %.

La France (16,3%) est tout de même encore loin des 23% de l'énergie totale qu'elle s'était fixée. Elle prévoit de porter la part des énergies renouvelables à 32% de la consommation finale brute d'énergie en 2030. A cette date, pour parvenir à cet objectif, les énergies renouvelables doivent représenter 40% de la production d'électricité, 38% de la consommation finale de chaleur, 15% de la consommation finale de carburant et 10% de la consommation de gaz.

La loi sur la transition énergétique pour la croissance verte a fixé un objectif de 38% d'énergies renouvelables dans la consommation finale de chaleur en 2030. Pour atteindre cet

objectif, il faut accélérer le rythme de croissance du taux de chaleur renouvelable à en moyenne 1,2 % par an, soit un rythme 1,5 fois plus soutenu que celui constaté entre 2010 et 2016.

En 2017, les émissions de gaz à effet de serre exprimées en équivalent CO₂ (CO₂e), étaient en baisse de -17 % par rapport au niveau de 1990. Toutefois l'année 2018 a enregistré une baisse de 4,2 % par rapport à 2017.

Dans le secteur du transport, un objectif d'énergie renouvelable de 14% en 2030 a été fixé, en confirmant le plafond de 7% pour les biocarburants de première génération. La faible incorporation des énergies renouvelables dans le secteur de transport est due principalement aux problèmes liés à la logistique et à la maintenance des moteurs à combustion interne. Actuellement, les moteurs à combustion interne ne convenaient qu'à un mélange à faible proportion de biocarburants en raison des problèmes concernant la durabilité du moteur tel que la corrosion et le colmatage des filtres à carburant.

Pour cela, l'utilisation des biocarburants en mélange avec les carburants traditionnels a été introduit actuellement avec des proportions de 7,9%, avec l'ambition d'une incorporation plus importante dans les années à venir. Cette incorporation du biodiesel au diesel a pour but de réduire les émissions de gaz à effet de serre, d'anticiper l'épuisement des réserves mondiales de pétrole, de réduire la dépendance énergétique pétrolière, d'offrir un débouché supplémentaire aux filières agricoles et de créer une filière de valorisation des déchets.

Toutefois, la directive dite EnR 2 du 11 décembre 2018, dit favoriser le recours aux biocarburants dans les flottes captives. Une incorporation des biodiesels « B30 » et « B100 » qui contiennent respectivement 30% et 100% en volume de biodiesel. Ils sont autorisés pour les véhicules de flottes captives disposant d'une logistique d'approvisionnement en carburant dédiée. Ces carburants ne sont pas disponibles à la vente au grand public, car ils ne sont pas compatibles avec les moteurs de nombreux véhicules Diesel déjà mis en circulation et ils nécessitent des conditions de maintenance adaptées.

I.3. Les méthodes de synthèse des biocarburants à partir des corps gras

Un certain nombre de méthodes sont actuellement disponibles et ont été bien établies pour la production de biocarburants à partir des corps gras. Les huiles brutes méritent d'être modifiées afin de réduire leurs viscosités, de sorte que le produit obtenu possède des propriétés appropriées pour être utilisé comme carburant. De nombreuses procédures sont disponibles pour que cette

modification produise une meilleure qualité de biodiesel. Cela peut être accompli par quatre manières principales : le mélange avec du gazole, la microémulsion, le craquage thermique et par réaction de transestérification.

I.3.1. Mélange avec du gazole

Les huiles végétales brutes peuvent être mélangées directement ou diluées avec du carburant diesel pour améliorer la viscosité afin de résoudre les problèmes associés à l'utilisation d'huiles végétales pures à viscosités élevées dans les moteurs à allumage par compression [1]. En 1980, Caterpillar Brésil, utilisait des moteurs à chambre de précombustion avec un mélange volumique de 10% d'huile végétale 90% de gazole pour maintenir la puissance totale sans aucune modification ou ajustement du moteur. À ce stade, il n'était pas pratique de substituer 100% d'huile végétale au carburant diesel, mais un mélange volumique de 20% d'huile végétale et de 80% de carburant diesel a été adopté. Schlick et al. [2] ont évalué les performances d'un moteur diesel Ford à injection directe de 2,59 L et 3 cylindres de la série 2600 fonctionnant avec de l'huile de soja non raffinée et de l'huile de tournesol mélangées avec du carburant diesel à 25 :75 v / v. La puissance est restée stable pendant 200 h de fonctionnement. Des dépôts excessifs de carbone sur toutes les pièces de la chambre de combustion empêchent l'utilisation de ces mélanges de carburant, au moins dans ce moteur et dans les conditions de fonctionnement spécifiées.

Ziejewski et al. [3] ont étudié la dilution de 25 %v d'huile de tournesol et 75 %v de diesel ayant une viscosité de 4,88 cSt à 40 ° C. Ils ont constaté que sur la base des performances du moteur, les mélanges des carburants testés semblent être une bonne alternative de point de vue des performances. En revanche, cette utilisation d'huile a posé beaucoup de problèmes du point de vue de la durabilité du moteur. Ces problèmes se résument à des dépôts de carbone sur les injecteurs et dans la chambre de combustion et une incompatibilité avec les lubrifiants du moteur. De plus les viscosités plus élevées du mélange conduisent à des fuites internes plus faibles dans le système d'injection conduisant à des débits volumétriques moyens plus élevés pour tous les carburants alternatifs que pour le gazole, ce qui a influencé le rapport énergétique qui était plus élevé par rapport à celui du gazole malgré leurs valeurs calorifiques inférieures. Toutefois la consommation d'énergie spécifique reste inférieure à celle du gazole. Au niveau, de l'opacité des fumées, elles étaient, pour tous les mélanges, inférieures à celles du diesel.

Avinash Kumar Agarwal et al [4] ont étudié expérimentalement les performances et les caractéristiques d'émission d'un moteur à allumage par compression alimenté en huile de Karanja et ses mélanges (10%, 20%, 50% et 75%). Les paramètres de performance évalués comprennent le rendement effectif, la consommation spécifique de carburant (BSFC), la consommation spécifique

d'énergie (BSEC), et la température des gaz d'échappement, tandis que les émissions d'échappement (CO, HC, NO et l'opacité des fumées) ont été comparées à celles du gazole. Ces paramètres ont été évalués dans un moteur monocylindre à allumage par compression. Ce dernier a fonctionné avec succès lors des tests sur l'huile de Karanja et ses mélanges même sans préchauffage. Même si, en utilisant du carburant préchauffé, l'efficacité du moteur s'est légèrement améliorée. Les performances et les caractéristiques d'émission de l'huile de Karanja et de ses mélanges se sont avérées comparables à celles du gazole. L'efficacité thermique du moteur avec des mélanges d'huiles préchauffés est autour de 30% et pour les mélanges non chauffés avec des proportions inférieures à 50%, elle était de 24 à 27%.

La densité de fumée des gaz d'échappement des mélanges préchauffés ainsi que des mélanges non chauffés était presque similaire à celle du carburant diesel. Les émissions de HC des mélanges (10% et 20%) non chauffés et préchauffés sont inférieures à celles du gazole. Les émissions de NO de tous les mélanges avec et sans préchauffage sont inférieures à celles du gazole dans toutes les conditions de charge.

L'utilisation directe d'huiles végétales et/ou l'utilisation de mélanges d'huiles a généralement été considérée comme non satisfaisante et peu pratique pour les moteurs diesel à injection directe et indirecte. La viscosité élevée, la teneur en acides gras libres, ainsi que la formation de gomme due à l'oxydation et à la polymérisation pendant le stockage et la combustion, les dépôts de carbone et l'épaississement de l'huile lubrifiante sont des problèmes évidents.

I.3.2. Micro émulsion

La formation de microémulsions (co-solvabilité), est une solution potentielle pour résoudre le problème de la viscosité élevée des huiles végétales. Une microémulsion est définie comme une dispersion à l'équilibre colloïdal de microstructures de fluides optiquement isotropes dont les dimensions sont généralement comprises entre 1 et 150 nm et formées spontanément à partir de deux liquides normalement non miscibles et d'un ou plusieurs amphiphiles ioniques ou non ioniques [1,5,6]. Les carburants à base de microémulsion sont parfois appelés 'carburants hybrides' [7], bien que les mélanges de carburant diesel conventionnel avec des huiles végétales aient également été appelés carburants hybrides. Les microémulsions sont des fluides isotropes stables et clairs à trois composants : une phase huileuse, une phase aqueuse et un tensioactif. Ziejewski et al. [8] ont préparé une émulsion de 53% (vol) d'huile de tournesol raffinée, 13,3% (vol) d'éthanol et 33,4% (vol) de 1-butanol. Cette émulsion non ionique avait une viscosité de 6,31 cSt à 40 ° C, un indice de cétane de 25 et une teneur en cendres inférieure à 0,01%. Des viscosités plus faibles et de meilleurs modèles de pulvérisation (plus réguliers) ont été observés avec une augmentation du 1-

butanol. Lors d'un test d'endurance de 200 h en laboratoire, aucune détérioration significative des performances n'a été observée, mais un collage irrégulier des aiguilles d'injecteurs, des dépôts de carbone lourds, une combustion incomplète et une augmentation de la viscosité de l'huile de lubrification ont été signalés.

I.3.3. La pyrolyse

La pyrolyse est la conversion d'une substance organique en une autre au moyen de chaleur à l'aide d'un catalyseur [1,9]. Les matériaux pyrolysés peuvent être de l'huile végétale, de la graisse animale ou des acides gras. La conversion des huiles végétales et des graisses animales composées principalement de triglycérides en utilisant des réactions de craquage thermique représentent une technologie prometteuse pour la production de biocarburants dans les domaines où l'industrie de la transformation hydro catalytique est bien établie, car la technologie est très similaire à celle du raffinage du pétrole conventionnel[10].

Les propriétés combustibles des fractions de produit liquide de l'huile végétale décomposée thermiquement sont susceptibles d'approcher les carburants diesel. De nombreux chercheurs ont rapporté la pyrolyse des triglycérides pour obtenir des produits adaptés aux moteurs diesel. La recherche sur la pyrolyse des triglycérides est divisée en procédés catalytiques et non catalytiques [5,11,12].

L'équipement de craquage thermique et de pyrolyse est coûteux pour des débits modestes. De plus, bien que les produits soient chimiquement similaires à l'essence et au carburant diesel dérivés du pétrole, l'élimination de l'oxygène pendant le traitement thermique élimine également les avantages environnementaux liés à l'utilisation d'un carburant oxygéné [13].

I.3.4. L'estérification et la transestérification

I.3.4.1. L'estérification

La réaction d'estérification est une réaction chimique par laquelle une molécule d'acide gras libre interagit avec un alcool pour produire un ester d'alkyl plus une molécule d'eau. Pratiquement, un excès d'alcool est introduit car l'estérification est une réaction réversible et nécessite une quantité suffisante d'alcool pour mener à bien les réactions du sens direct.

La réaction d'estérification est généralement une étape de prétraitement avant de passer à la réaction de transestérification, pour les matières premières à forte teneur en acides gras libres car ces derniers dans les conditions de la réaction de transestérification ont tendance à se saponifier.[14–16]

I.3.4.2. La Transestérification

La transestérification est la réaction entre une huile pure composée majoritairement de triglycérides avec un alcool pour former des esters d'alkyl et du glycérol, elle consiste en trois réactions consécutives et réversibles. Les triglycérides sont convertis en diglycérides, puis en monoglycérides et finalement en glycérol. Une molécule d'ester d'alkyl se forme à chaque étape. Un catalyseur et un excès en alcool sont souvent utilisés pour améliorer la vitesse de réaction et le rendement et pour déplacer l'équilibre vers le produit en raison du caractère réversible de la réaction [17,18].

Plusieurs recherches ont été réalisées sur la réaction de transestérification afin de produire du biodiesel avec une meilleure conversion, parmi ces recherches, on cite la réaction de transestérification catalytique et la non catalytique (Supercritique et par Co-solvant)[6,19,20]. Et pour encore plus d'efficacité, plusieurs chercheurs ont développé des méthodes d'intensification de la réaction de transestérification en utilisant des intensificateurs (microondes, ultrasons, réacteur statique et micro réacteur, etc...) dans le but d'augmenter le taux de conversion en un temps de réaction court. [21–23].

I.3.4.2.1. Transestérification catalytique

La réaction de transestérification peut être catalysée à la fois par des catalyseurs homogènes et hétérogènes. Les catalyseurs basiques tels que le méthylate de sodium, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium et le méthylate de potassium sont les plus utilisés [11,20,24–27].

Le processus de transestérification catalysée par les oxydes des métaux alcalins est le plus efficace pour convertir les triglycérides en esters lorsque le taux d'acides gras libres est inférieur à 1% [28]. C'est le procédé le plus utilisé car il ne nécessite que des températures modérées et des pressions plus basses et avec une efficacité de conversion élevée (98%). Ce processus ne nécessite que peu de temps et se réalise en une seule étape. Cependant, il devient moins efficace lorsque le niveau d'acides gras libres (AGL) dépasse 1% car les AGL réagissent avec les catalyseurs alcalins les plus courants (NaOH, KOH et CH₃ONa) et forment du savon qui inhibe la séparation de l'ester de la glycérine. Une certaine quantité de catalyseur alcalin est consommée dans la production de savon et, par conséquent, l'efficacité du catalyseur diminue [29].

Dans le processus de transestérification acide, des catalyseurs acides comme l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, et l'acide sulfonique sont utilisés. Dans ce procédé, un acide fort est utilisé comme catalyseur pour l'estérification des AGL et la transestérification des

triglycérides. Ce processus ne donne pas de savon en raison de l'absence de matière alcaline. L'estérification des AGL en esters d'alkyl est cependant relativement rapide; la transestérification des triglycérides est très lente et prend plusieurs jours. Un autre problème majeur avec l'utilisation d'un catalyseur acide est la formation d'eau qui reste dans le mélange réactionnel et arrête finalement la réaction bien avant d'atteindre une conversion complète [30–32].

Des recherches [33,34] ont été effectuées pour développer des catalyseurs hétérogènes acides ou basiques appropriés pour le processus catalytique hétérogène. L'utilisation de catalyseur hétérogène ne donne pas de savon. Certains oxydes métalliques solides comme l'étain, le magnésium et le zinc sont utilisés comme catalyseurs solides. Cependant, ils se retrouvent sous forme de savon métallique ou de glycérate métalliques. Ce problème peut être éliminé en utilisant un catalyseur hétérogène complet. Il se compose d'un oxyde mixte de zinc et d'aluminium qui favorise le processus de transestérification sans perte de catalyseur. La plupart des catalyseurs solides sont des oxydes alcalins appliqués sur une grande surface. Les catalyseurs basiques solides sont plus actifs que les catalyseurs acides solides. Le CaO est largement utilisé comme catalyseur basique solide car il présente de nombreux avantages tels qu'une durée de vie plus longue du catalyseur, une activité plus élevée et ne nécessite que des conditions de réaction modérées. Comparé au processus de transestérification catalytique homogène, le processus de transestérification catalytique hétérogène peut tolérer des conditions de réaction extrêmes. La température pourrait aller de 70 °C à 200 °C pour atteindre plus de 95% de rendement en utilisant les catalyseurs tels que le MgO, le CaO et le TiO₂ [14,35,36].

I.4. Les paramètres influençant la réaction

I.4.1. Type et excès d'alcool

Le rapport molaire est un paramètre très important qui influence le rendement du biodiesel. En effet, la réaction de transestérification est de nature réversible donc un excès d'alcool est nécessaire pour favoriser la réaction dans le sens direct [37]. En revanche, le groupe hydroxyle polaire des alcools entraîne une émulsification du glycérol et du biodiesel formé pendant la réaction, ce qui favorise la réaction inverse, c'est-à-dire la recombinaison du glycérol et des esters, diminuant ainsi le rendement en biodiesel [35]. Jain et Sharma [38] ont observé que lorsque le rapport molaire méthanol : huile était passé de 4 :1 à 9 :1, le rendement maximal passait de 35% à 90,6%. On a observé que lorsque le rapport molaire augmente, le rendement du biodiesel augmente également mais commence à diminuer après avoir atteint son maximum. Il a également été constaté que, malgré les meilleures propriétés énergétiques des esters éthyliques par rapport aux esters

méthyliques, le méthanol est préférable comme réactif à cause de la plus grande polarité de l'éthanol qui rend les étapes de séparation et de purification difficiles [6,15].

I.4.2. Effet du type et de la quantité de catalyseur

La variation de la concentration en catalyseur à une tendance similaire à celle du rapport molaire [15,39]. L'utilisation excessive de catalyseurs basiques favorise la formation des émulsions reflétant une viscosité plus élevée, ce qui rend difficile la récupération du biodiesel [40]. Les catalyseurs basiques normalement utilisés sont NaOH, KOH et CH₃ONa. Bien que CH₃ONa ait été signalé comme précurseur de divers sous-produits tels que les sels de sodium, qui doivent ensuite être traités comme des déchets. Pullen et al. [41] ont comparé l'efficacité de divers catalyseurs basiques et ont découvert que l'efficacité de NaOH était supérieure à celle de CH₃ONa, elle-même supérieure à celle de KOH. En outre, il a été conclu que la concentration de 1% m / m de NaOH était appropriée pour atteindre le rendement maximal en biodiesel en un minimum de temps possible. Akhihero et al. [42] ont observé que le NaOH avec une concentration de 1% m/m donnait le rendement le plus élevé pour le biodiesel de Jatropha.

Dorado et al.[43] ont comparé et optimisé l'utilisation de deux catalyseurs à savoir le KOH et le NaOH en réaction de transestérification de l'huile d'olive usée avec le méthanol pour une durée de 30 min et une température de 25°C, ils ont indiqué que le KOH donnait un meilleur rendement (93,2%) par contre avec le NaOH, la formation d'ester n'a pas été observée. L'avantage de l'utilisation de KOH est que, à la fin de la réaction, le mélange peut être équilibré avec du H₃PO₄ donnant lieu à des produits tels que les phosphates de potassium qui peuvent être utilisés comme engrais [49].

Outre le catalyseur homogène, l'utilisation de catalyseurs hétérogènes est également prometteuse en raison de la réutilisation des catalyseurs et d'une meilleure efficacité de ceux-ci [6].

I.4.3. Effet de la température et du temps

La température de réaction est également un facteur déterminant dans le rendement du biodiesel. L'augmentation de la température accélère la réaction et permet d'obtenir des rendements plus élevés, ce qui peut être dû à la réduction de la viscosité de l'huile à des températures élevées ainsi qu'à une séparation plus rapide du glycérol du biodiesel. Cependant, une augmentation supplémentaire de la température entraîne une baisse significative du rendement du biodiesel. Cela pourrait être lié à plusieurs facteurs tels que, l'évaporation de l'alcool utilisé qui a pour conséquence la création d'un système multiphasique dans la réaction de saponification qui est une réaction

secondaire, et qui est favorisée par l'augmentation de température, ce qui entraîne une diminution du rendement en biodiesel. De même que l'effet de la température, la durée de réaction influence le taux de conversion. Plusieurs recherches ont démontré que l'augmentation du temps de réaction augmente le rendement du biodiesel [30,44].

Noureddini et al. [30] ont étudié la vitesse de transestérification de l'huile de avec le méthanol sous différentes températures variant de 30 à 70 ° C. Il a été observé que la température optimale est de 70 ° C [6]. Pour la transestérification de l'huile de soja raffinée avec du méthanol (6: 1) en utilisant 1% de NaOH, trois températures ont été étudiées par Freedman et al. [45]. Après 6 min, les rendements en esters étaient de 94, 87 et 64% pour 60, 45 et 32 ° C, respectivement. Après 1 h, la formation d'ester était identique pour les essais à 60 et 45°C et le rendement était de 98%. La température et le temps de réaction ont influencé la vitesse de réaction et le rendement des esters.

Siddharth Jain et al [46] ont étudié la production de biodiesel à partir d'huile de *Jatropha curcas*, la réaction de transestérification a été effectuée sous différentes températures (20, 30, 40, 50, 60, 70 et 80 °C) pendant différents temps de réaction (5, 50, 120, 180) et le rendement maximal obtenu en biodiesel était est de 90,1% en 180 min pour une température optimale de 50°C. Ma et al. [47] ont étudié l'effet du temps de réaction sur la transestérification du suif de bœuf avec du méthanol pour des durées de 3, 5 et 15 min. La réaction était très lente pendant la première minute en raison de la mauvaise dispersion du méthanol dans le suif de bœuf, la réaction se déroule très rapidement dans les 5 premières minutes et une conversion de 44,5% a été obtenue après 15 min de réaction.

I.4.4. Degré d'agitation

Le degré de mélange est un paramètre très important dans la réaction de transestérification, car les huiles ou les graisses ne sont pas miscibles avec une solution d'hydroxyde de sodium et de méthanol et forment un mélange hétérogène. Une fois que les deux phases sont bien mélangées et que la réaction est démarrée, l'agitation n'est plus nécessaire. Ceci a été prouvé par plusieurs chercheurs [61, 71]. Ma et al. [47] ont étudié l'effet du mélange sur la transestérification du suif de bœuf. Ils ont montré qu'aucune réaction n'a été observée sans mélange.

De même Noureddini et al.[30] ont étudié la cinétique de la réaction de transestérification dans un système batch, ils ont utilisé trois intensités de mélange différentes pour des valeurs de Reynolds de 3100, 6200 et 12400. Une phase de retard pour déclencher la réaction (150 tr /min) a été observée, et comme prévu, ce délai a diminué lorsque l'intensité du mélange augmentait et le

rendement est maximal et constant pour un nombre de Reynolds égal à 12400 ce qui coïncide avec une vitesse de rotation d'agitateur égale à 600 tr /min.

I.5. Cinétique de la réaction de transestérification

Les études cinétiques sont effectuées pour calculer et décrire la vitesse de réaction chimique, la constante de vitesse, et analyser l'énergie d'activation requise pour atteindre l'équilibre d'une réaction chimique ; Dans notre cas c'est la réaction de transestérification.

La réaction de transestérification (Figure I.1) est une réaction entre l'huile, constituée essentiellement de la molécule de triglycéride, et un alcool généralement du méthanol à cause de sa grande réactivité en présence d'un catalyseur qui réduit l'énergie d'activation pour accélérer la réaction. La figure I.1 représente un schéma de réaction global.

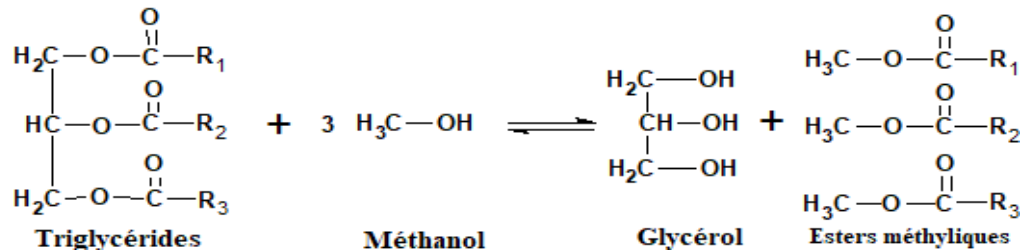


Fig.I.1 : Schéma de la réaction de transestérification.

La transestérification consiste en un certain nombre de réactions réversibles consécutives (Figure I.2) [25,45]. Le triglycéride est converti par étapes en diglycéride, en monoglycéride et enfin en glycérol. Une mole d'ester est libérée à chaque étape. Les réactions sont réversibles, bien que l'équilibre se situe vers la production d'esters d'acides gras et de glycérol. [49]

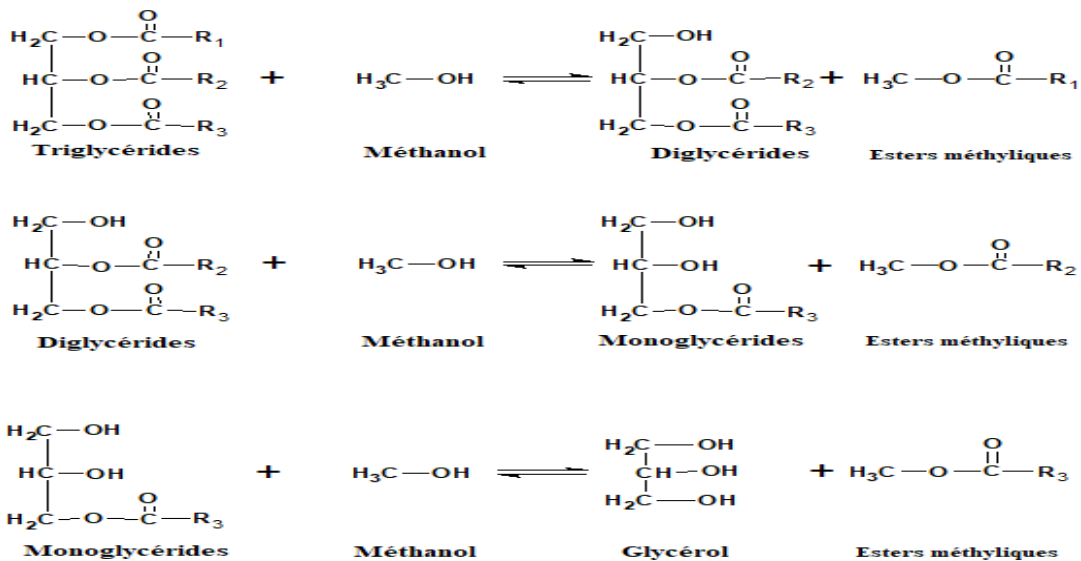


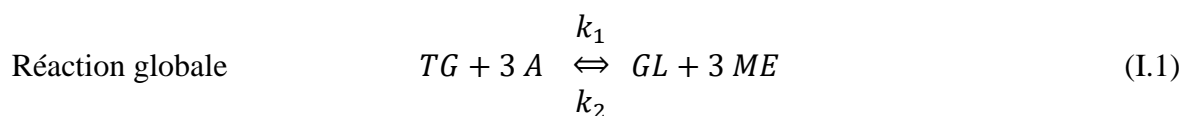
Fig.I.2 : Schéma de la réaction de transestérification en 3 étapes.

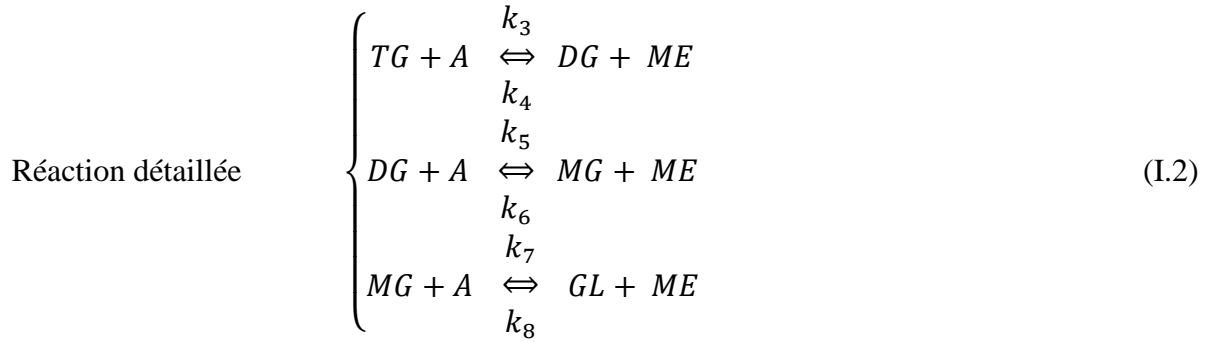
Ce mécanisme réactionnel est fondé sur plusieurs hypothèses qui ont été faites afin de simplifier la modélisation du système de réaction complexe réel avec un modèle mathématique comprenant un nombre raisonnable de degrés de liberté. Les hypothèses utilisées sont énumérées ci-dessous, beaucoup d'entre elles sont basées sur des résultats expérimentaux.

- ✓ L'hétérogénéité du système de réaction peut être négligée et le système peut être traité comme « pseudo-homogène ». La validité de cette hypothèse dépend des conditions de réaction utilisées.
- ✓ L'enthalpie de réaction est proche de zéro en cas de transestérification et peut donc être négligée.
- ✓ Les concentrations de composés peuvent être utilisées à la place de leurs activités.
- ✓ La réaction est conduite dans un réacteur batch idéalement agité.
- ✓ La neutralisation des AGL se déroule à un rythme beaucoup plus élevé que la méthanolyse. Par conséquent, la saponification des AGL, entraînant une diminution de la concentration du catalyseur et une augmentation de la concentration des savons correspondants, peut être directement incluse dans la composition initiale du mélange réactionnel.
- ✓ La concentration des espèces catalytiques réelles - les anions méthoxyde - est égale à la concentration des hydroxydes. Les résultats de Caldin et Long [50] confirment le caractère raisonnable de cette hypothèse. De plus, la concentration de glycérol et d'anions glycérides, qui catalysent les réactions inverses, est proportionnelle à la concentration d'anions méthoxyde.

L'ensemble du système réactionnel peut être décrit en termes de concentrations totales de glycérides (c'est-à-dire MG, DG et TG) et EM uniquement (Eq.I.1 et Eq.I.2). En d'autres termes, les différences dans l'activité de diverses espèces au sein des MG, DG, TG et EM sont négligeables. La présence de composés mineurs dans le système réactionnel n'influence pas substantiellement les réactions étudiées.

En tenant compte de ces hypothèses le mécanisme réactionnel de la réaction de transestérification s'écrit comme suite (Eq.I.1 et Eq.I.2) :





Ce schéma peut être écrit sous forme d'équation différentielle ordinaire. Les valeurs $k_1 - k_8$ correspondent aux constantes de vitesse cinétique de la réaction de transestérification, pour le cas sans la réaction shunt, k_1 et k_2 sont égales à zéro. Ceci a été démontré par Nouredдини et al [30] où les constantes de réaction de shunt étaient négligeables par rapport aux autres constantes. Pour cela le schéma s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned} \frac{d[TG]}{dt} &= -k_3[TG][A] + k_4[DG][ME] \\ \frac{d[DG]}{dt} &= k_3[TG][A] - k_4[DG][ME] - k_5[DG][A] + k_6[MG][ME] \\ \frac{d[MG]}{dt} &= k_5[DG][A] - k_6[MG][ME] - k_7[MG][A] + k_8[GL][ME] \\ \frac{d[ME]}{dt} &= k_3[TG][A] - k_4[DG][ME] + k_5[DG][A] - k_6[MG][ME] + k_7[MG][A] - \\ &k_8[GL][ME] \\ \frac{d[A]}{dt} &= -\frac{d[ME]}{dt} \\ \frac{d[GL]}{dt} &= k_7[MG][A] - k_8[GL][ME] \end{aligned} \quad (I.3)$$

Les constantes de vitesse sont exprimées par la loi d'Arrhenius en fonction de la température et des énergies d'activation.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (I.4)$$

Avec A le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, E_a est l'énergie d'activation de la réaction, R est la constante des gaz parfaits ($R=8,314 \text{ J/mol. K}$) et T la température en K.

La détermination des paramètres cinétiques peut se faire par interpolation des graphiques en traçant le logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température.

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad (\text{I.5})$$

L'équation est linéaire par rapport à $1/T$. Si k est déterminé pour différentes valeurs de température, on doit obtenir une droite dont la pente est $-E_a/R$ et l'ordonnée à l'origine est $\ln(A)$. Noureddini et Zhu [30] ont investigué l'effet de l'intensité de mélange et de la température sur les vitesses de réaction de transestérification de l'huile de soja avec du méthanol avec un rapport molaire 6 :1, en utilisant NaOH comme catalyseur. Ils ont adopté le même modèle cinétique de réaction que celui proposé par Freedman [45]. Un mécanisme réactionnel a été proposé, consistant en une région initiale contrôlée par un transfert de masse suivie d'une deuxième région contrôlée par un modèle cinétique de second ordre. De plus, ils ont calculé les paramètres de l'équation d'Arrhenius standard (Eq.3.3), utilisée par Freedman, en tenant compte de l'effet de la température. Ils ont proposé une équation modifiée qui s'écrit comme suit (Eq. I.6) :

$$k = A \cdot T^n \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{I.6})$$

n est un paramètre déterminé expérimentalement, il est égal à 1.

Les constantes de vitesse de réaction pour la réaction globale étaient négligeables par rapport aux autres constantes. Ils ont également constaté que les énergies d'activation variaient avec le nombre de Reynolds (intensité de mélange). Encore plus surprenant, leurs constantes de vitesse pour le sens inverse des deux premières réactions sont plus grandes que les constantes de vitesse dans le sens direct [30].

Plusieurs chercheurs ont étudié la cinétique de la réaction de transestérification avec différentes matières premières et en utilisant différents réacteurs.

Ramezani et al. [51] ont étudié les paramètres affectant la réaction de transestérification de l'huile de ricin afin d'optimiser son rendement et ont utilisé leurs résultats pour ajuster une corrélation cinétique en utilisant l'hypothèse de pseudo-premier ordre. Hanny et al. [52] ont proposé un modèle cinétique de la réaction de transestérification, catalysée par l'hydroxyde de potassium, d'un mélange de *Jatropha curcas* - déchets d'huile alimentaire qui contient 1% en poids d'acides gras libres (AGL) dans un réacteur batch à 50 ° C, une vitesse de mélange de 900 tr / min, un rapport molaire méthanol : huile de 6 : 1 et 1% en poids de KOH. Le modèle développé prend en compte les effets secondaires de la saponification des glycérides, des esters et des acides gras libres (AGL).

Srinath Suranani et al [53] étudient un réacteur continu basé sur le réacteur Advanced Flow (AFR) qui a été utilisé pour la synthèse continue de biodiesel à partir d'huile fraîche (HF) et d'huile de cuisson usée (HCU). Toutes les expériences ont été réalisées en AFR selon différents paramètres

tels que les débits d'alimentation, la température et la concentration du catalyseur afin d'étudier les conditions de fonctionnement optimales pour la synthèse du biodiesel. Les taux maximaux de conversion d'huile de 99 et 93% ont été atteints en présence de 2% en poids de catalyseur (acide sulfurique) à 80 ° C et un débit d'alimentation de 30 ml / h pour HF et HCU respectivement.

Babak Salamatinia et al. [54] ont étudié le processus d'intensification de la production de biodiesel par irradiation ultrasonique à basse fréquence (20 kHz, 200 W). La transestérification a été catalysée par SrO. Les conditions optimales étaient à une impulsion ultrasonique de 9 s suivie d'une impulsion de 2 s dans un temps de réaction de 30,7 min. La puissance ultrasonique optimale s'est avérée être de 130 W avec une quantité d'huile de 52 g. Le modèle était applicable à différents types d'huile avec des erreurs inférieures à 10%. L'étude cinétique de la réaction de transestérification en trois étapes a révélé que la réaction suivait une cinétique de second ordre. Les énergies d'activation variaient de 70,63 kJ / mol à 136,93 kJ / mol.

En général, le traitement des résultats expérimentaux pour la détermination des paramètres cinétiques et énergétiques peut être effectué par différentes méthodes : équations itératives, linéaires et différentielles. Janajreh et al. [55] et Leevijit et al. [56] ont utilisé la méthode des moindres carrés comme la technique numérique pour résoudre le système d'équations linéaires afin de trouver le meilleur ajustement des constantes de vitesse de la réaction de transestérification. L'une des difficultés de l'ajustement de la courbe dans les problèmes non linéaires est que plusieurs solutions peuvent correspondre aux résultats, alors qu'en réalité, une seule solution d'entre elles est correcte. La raison derrière cela est que la somme des carrés est généralement un minimum local plutôt qu'un minimum global. Le choix des estimations initiales des paramètres joue également un rôle important dans la trajectoire d'ajustement de la courbe à un minimum local [30,56]. D'autres méthodes telles que la simulation de Monte Carlo ont été adoptées par Bashiri et al. [57] pour modéliser la cinétique de transestérification catalytique de l'huile de soja, du méthanol et du NaOH. En revanche, Issariyakul et al. [58] ont utilisé les solveurs de régression et d'équation différentielle basés sur les 4e et 5e ordres Runge-Kutta pour résoudre des équations et pour déterminer les valeurs des constantes de vitesse de la transestérification catalytique des huiles de moutarde et de palme.

I.6. Intensification de la production de biodiesel

I.6.1. Ultrasons

L'irradiation ultrasonique provoque une cavitation de bulles près de la limite de phase entre l'alcool et l'huile. En conséquence, des bulles micro-fines sont formées. L'effondrement

asymétrique des bulles de cavitation perturbe la frontière de phase et l'impact des liquides crée des micros jets, ce qui conduit à un mélange intensif du système près de la limite de phase.

La cavitation peut également conduire à une augmentation localisée de la température au niveau de la limite des phases et, par conséquent, une améliorant de la réaction de transestérification. [36,54,59–66].

Shubham S. Kashyap et al [67] ont optimisé la réaction de transestérification de l'huile de karanja sous irradiation ultrasonique. L'estérification de l'huile de karanja a été effectuée en tant que prétraitement dans des conditions optimales de rapport molaire huile : alcool de 1 :10, de charge de catalyseur de 3,5% et de température de 60 ° C pour réduire l'indice d'acide de 10,5 à 1,8 mgKOH/g. Le rendement maximal de biodiesel atteint en utilisant des paramètres optimaux comme un temps de 35 min, une quantité de catalyseur de 1% m, un rapport molaire huile : alcool de 1 : 9 était de 91,56%. L'approche conventionnelle a donné lieu à un rendement de 60% sous les mêmes conditions.

I.6.2. Microondes

La transestérification peut également être effectuée en utilisant des irradiations par microondes. Ces dernières accélèrent les réactions chimiques, réduisant le temps de réaction de quelques heures à quelques minutes voire quelques secondes. Les rayonnements micro-ondes sont principalement constitués d'ondes infrarouges et radio. Généralement, la longueur d'onde des micro-ondes est comprise entre 1 mm et 1 m et la fréquence de 300 MHz à 300 GHz [36,64,68–71].

Goudarzi et al [70] ont étudié la réaction de transestérification en continu de graines de suif chinois à l'aide d'une micro-onde à cavité focalisante résonnante couplée à un réacteur agité. Un rendement de production de 90% a été obtenu avec un taux de conversion de 97% en 24 minutes de temps de séjour avec un rapport massique méthanol : hexane : suif chinois de 47,5: 39,3: 20, une puissance de chauffage micro-ondes en continu de 290 W et un temps d'exposition de 14 s, avec une température de 60 °C en présence d'hydroxyde de sodium.

Thanh Lieu et al. [72] ont étudié la production de biodiesel à partir de l'huile de graines de *Ceiba pentandra* qui contient une teneur en acides gras libres (AGL) de 13,922 mgKOH/g. Un prétraitement par estérification assistée par micro-ondes a été effectué pour réduire la teneur en AGL pour promouvoir un produit de haute qualité. Dans des conditions optimales, la conversion a été obtenue à 94,43% en utilisant 2% m d'acide sulfurique comme catalyseur.

I.6.3. Micro réacteur

Les réacteurs à micro-canaux permettent d'obtenir des taux de réaction rapides en améliorant l'efficacité du transfert de chaleur et de masse et en utilisant un rapport surface / volume élevé et une courte distance de diffusion [73]. Tiwari [74] a signalé que le biodiesel pouvait être produit dans un microréacteur dans des conditions douces.

Wen et al. [75] ont étudié les réacteurs à micro-canaux en zigzag pour la synthèse continue de biodiesel. Il a été démontré que ce type de réacteurs intensifie le processus de production de biodiesel en obtenant des gouttelettes plus petites par rapport à ces mêmes réacteurs à micro canaux avec des structures à écoulement en T ou en Y. À un temps de séjour de 28 s et à une température de 56 °C, le rendement en biodiesel a atteint 99,5% en utilisant un rapport molaire huile : méthanol de 1 : 9 et une concentration de catalyseur NaOH de 1,2 % m.

L'utilisation des micro réacteurs a permis d'avoir du biodiesel avec des rendements supérieurs à 90% avec un temps de résidence de quelques minutes [74,76,77].

I.6.4. Mélangeurs statiques

Les mélangeurs statiques sont constitués d'éléments géométriques immobiles spécialement conçus, enfermés dans un tuyau ou une colonne, ils créent un mélange radial efficace de deux liquides non miscibles lorsqu'ils traversent le mélangeur. Récemment, ils ont été utilisés dans la synthèse continue de biodiesel en combinaison avec d'autres équipements [76,78–83].

Thompson et al. [80] ont utilisé un système autonome de mélangeur statique en boucle fermée comme un réacteur à flux continu pour produire du biodiesel à partir d'huile de colza avec du méthanol et l'hydroxyde de sodium. Le système est composé de deux réacteurs statiques en acier inoxydable (4.9mmID × 300mm de long).

Du biodiesel de haute qualité d'après la norme ASTM D6584 a été obtenu après optimisation des conditions expérimentales, telles que, un rapport molaire méthanol : huile (6 :1), une concentration de catalyseur d'hydroxyde de sodium (1,5%wt), une température de 60°C et une durée de réaction de 30 minutes.

Blaž Likozar et al [78] ont étudié la cinétique de la réaction de transestérification des lipides dans un réacteur tubulaire continu avec mélangeurs statiques. L'alcoolyse a également été étudiée expérimentalement dans une large gamme de températures, de conditions hydrodynamiques en termes de débits volumétriques, de rapports de phases et de concentrations de catalyseur de base. La résistance à la diffusion s'est avérée négligeable, la température a été prouvée comme facteur prédominant, tandis que l'état d'équilibre n'a été atteint qu'après un certain temps de séjour.

L'intensification du processus avec des mélangeurs statiques s'est avérée réalisable lors de la mise à l'échelle de 5 à 10 mm de diamètre interne sans détérioration de la progression globale du processus.

Harrison S. Santana et al [76] ont étudié l'intensification de la réaction de transestérification de l'huile de tournesol en présence d'éthanol et d'hydroxyde de sodium dans des réacteurs à micro canaux avec des éléments statiques. Dans l'étude numérique, deux conceptions de micro mélangeurs (longueur = 35 mm; largeur = 1500 μm , hauteur = 200 μm) ont été évaluées: micro mélangeur en T (micro mélangeur sans éléments statiques) et MSE (micro mélangeur avec éléments statiques). La conversion de l'huile a été étudiée pour une gamme de conditions de fonctionnement : température (25–75 ° C), rapport molaire éthanol : huile (6–12), concentration du catalyseur (0,75–1,25%) et nombre de Reynolds (0,1 à 100). Des conditions similaires ont été testées expérimentalement dans des micro canaux avec des éléments statiques (longueur = 411 mm) en polydiméthylsiloxane (PDMS). Le MSE a montré des performances supérieures d'indice de mélange et de conversion d'huile. Le mélange le plus élevé a été observé pour un nombre de Reynolds de 100. La conversion optimale de l'huile (91,53%) a été observée numériquement dans des conditions de 75 ° C, un rapport molaire éthanol : huile de 9 :1 et une concentration de catalyseur de 1% m. Le MSE a montré expérimentalement le pourcentage d'esters éthyliques le plus élevé (99,53%) à 50 ° C, un rapport molaire éthanol : huile de 9 :1 et une concentration de catalyseur de 1%, pour un temps de séjour d'environ 12 s. L'utilisation d'éléments statiques dans le micro mélangeur a amélioré la synthèse du biodiesel.

Paweetida Sungwornpatansakul et al [84] ont étudié deux technologies de mélange, le mélangeur mécanique conventionnel et le mélangeur statique de type hélicoïdal (HT). Les dimensions du réacteur sont : une longueur du tuyau de 26 cm, avec un diamètre interne de 0,8 cm. Le mélangeur statique installé à l'intérieur était composé de 20 éléments et chaque élément avait une longueur de 1,2 cm et une largeur de 0,8 cm avec un espace de 1 cm entre les éléments et la sortie du tuyau. Les réactifs sont mélangés à travers le mélangeur statique en 2–3 s avec un débit volumétrique maximal de 0,12 L / s et une vitesse superficielle à 0,24 mm/s. L'efficacité de conversion et la cinétique montrent que les mélangeurs statiques donnent des meilleures performances. Le mélangeur statique a le potentiel de fournir un mélange plus vigoureux entre l'huile brute et le méthanol, au point qu'il peut rendre les gouttelettes dispersées de méthanol dans l'huile brute plus petites et plus uniformes, ce qui a entraîné une amélioration de la réaction avec la possibilité de raccourcir le temps de réaction associé à la production de biodiesel.

Van Phuc Nguyen et al. [85] ont étudié la production de biodiesel à partir d'huile de cuisson usée dans un réacteur mélangeur statique utilisant de l'hydroxyde de sodium comme catalyseur. Le réacteur était composé de plusieurs modules connectés qui sont des tubes avec des éléments de mélange statiques à l'intérieur. Les éléments de mélange ont des formes de ruban torsadé à 180 ° et leurs rapports L / D_{int} est de 1,5. Dans le réacteur mélangeur statique, les éléments droit et gauche sont fixés alternativement, les éléments adjacents étant à 90 ° les uns des autres. La teneur la plus élevée en biodiesel a été atteinte jusqu'à 97,8% m dans les conditions optimisées (rapport molaire méthanol : huile de 6 :1, température de réaction de 60 ° C et 1% m de catalyseur).

I.6.5. Réacteurs à flux oscillatoire

Les réacteurs à écoulement oscillatoire sont des réacteurs tubulaires dans lesquels les déflecteurs de plaque à orifice sont équidistants et produisent un écoulement oscillatoire en utilisant un entraînement à piston. Lorsqu'un fluide en vrac est introduit dans le réacteur, un mouvement oscillatoire interagit avec lui et intensifie le mélange radial, avec des améliorations dans le transfert de masse et de chaleur tout en maintenant le débit d'écoulement. Le réacteur peut atteindre de longs temps de séjour parce que le degré de mélange ne dépend pas directement du nombre de Reynolds du débit global qui le traverse, mais est principalement lié aux conditions oscillatoires. [23,86]

I.6.6. Réacteurs rotatifs / à tubes rotatifs

Le réacteur rotatif ou à tube rotatif est un réacteur à cisaillement constitué de deux tubes. Un tube interne qui tourne rapidement dans un autre tube externe stationnaire concentrique. Il y a un espace annulaire très étroit entre le tube externe et le tube interne. Une fois que les réactifs sont introduits dans la fente, le flux de Couette est induit et les deux liquides sont mélangés instantanément et se déplacent dans la fente sous forme de mince film cohérent en raison du taux de cisaillement élevé. Le débit de Couette conduit à un taux de transfert de masse élevé et à un temps de mélange très court. Le mince film présente une très grande surface de contact interfaciale. Par conséquent, la vitesse de réaction entre les réactifs est améliorée. Il faut moins de temps de réaction et de puissance de mélange que les réacteurs conventionnels [87].

Dans cette section du chapitre, nous avons présenté différentes recherches d'intensification qui, représentent des solutions prometteuses pour intensifier la production de biodiesel, dans le but d'obtenir un produit de haute qualité avec de faibles coûts énergétique. Toutes les technologies de réacteurs présentées ont permis de réduire le temps de la réaction de transestérification de 1 h pour le procédé conventionnel à quelques minutes voire quelques secondes.

Les réacteurs utilisant les ultrasons et les microondes ont réduit le temps de réaction à 35 min pour les premiers et de 2 à 24 min pour les seconds, avec différents temps de pulsation. En ce qui concerne les micro réacteurs et mélangeurs statiques le temps de réaction allait de 10 s à 13 min et de 5 à 30 min respectivement. Pour le réacteur à flux oscillatoire le temps a été réduit à 30 min avec un débit de production de 25 l/h. Toutefois ces technologies présentent des faibles débits de production en continu de l'ordre de 10 à 30 ml/min.

I.7. Purification du biodiesel

Afin de répondre aux législations sur les propriétés et la pureté du biodiesel, plusieurs méthodes de purification du biodiesel ont été mises en place : les méthodes de lavage sec et humide ainsi que l'utilisation des membranes dans le traitement du biodiesel.

La purification humide consiste à laver le biodiesel par l'intermédiaire d'une solution, soit un lavage à l'eau, soit avec de l'acide. En revanche, le lavage à sec consiste à traiter le biodiesel avec des adsorbants ou une résine échangeuse d'ions. Enfin, l'application des membranes technologiques pour la purification des biodiesels est récente et se base sur la filtration moléculaire du biodiesel brut afin de récupérer un biodiesel de haute qualité.

I.7.1. Lavage humide (par eau et par solution acide)

La technologie de lavage par voie humide est une méthode traditionnellement utilisée au niveau industriel. La technique implique l'ajout d'une quantité d'eau dans le biodiesel brut afin d'éliminer les résidus de glycérol, de méthanol et de catalyseur vu leur solubilité dans l'eau. Le processus commence par la mise en contact directe de l'eau avec le biodiesel, puis en agitant doucement pour éviter la formation d'émulsion. Dans les pratiques industrielles, le processus de lavage à l'eau est effectué en utilisant une colonne remplie d'eau à un certain niveau, puis le biodiesel brut est pompé dans la colonne par le bas pour que le biodiesel soit en contact avec l'eau. Afin d'améliorer le contact entre le biodiesel et l'eau, la colonne de lavage est équipée de garnitures internes et de plateaux pour augmenter la surface de contact entre le biodiesel et l'eau. Le lavage humide est principalement effectué avec de l'eau désionisée, avec un acide dilué (acide chlorhydrique, acide phosphorique, etc) ou avec un solvant organique [88,89].

Les limitations associées à la méthode de lavage à l'eau comprennent l'exigence d'un volume important, de l'espace d'exploitation et de grandes quantités d'eau. De plus, l'utilisation d'eau produit une grande quantité d'eaux usées qui doivent être traitées par la suite. L'eau peut dégrader le carburant, et après le lavage, le carburant doit être séché, ce qui nécessite un coût énergétique

accru. Le lavage à l'eau avec un biodiesel à haute teneur en savon peut conduire à des émulsions provoquant d'importantes pertes de rendement et d'autres problèmes opérationnels.

La purification des biodiesel en utilisant l'eau comme un moyen d'élimination des impuretés présentes dans le biodiesel telle que le glycérol, le savon, l'excès d'alcool et le catalyseur résiduel est la plus utilisée dans l'industrie [90,91], pour ce qu'elle présente de simplicité et d'efficacité pour l'élimination de l'alcool et de la glycérine à 99% avec l'élimination du catalyseur et du savon [92].

Cette technique nécessite un apport de chaleur pour chauffer l'eau, un lavage plusieurs fois jusqu'à un pH neutre et un passage dans un lit de sulfate de sodium anhydre pour le séchage [93]. Une autre technique est le lavage acidifié soit en mélangeant l'acide avec l'eau distillée sous agitation en présence du biodiesel brut, après un lavage à l'eau chaude afin de diminuer le taux d'acidité dans le biodiesel, soit un lavage du biodiesel par l'acide à plusieurs fois suivi par un rinçage à l'eau [88].

Cette technologie traditionnelle de purification malgré son efficacité, sa simplicité et la bonne qualité du produit, nécessite des équipements de grandes dimensions, un temps de traitement long et des grandes quantités d'eau avec possibilité de formation des émulsions et des acides gras, avec l'obligation de traitement des eaux usées par la suite [90,92,94].

I.7.2. Lavage sec

La technique de lavage sec couramment utilisée pour purifier le biodiesel brut utilise généralement des silicates (magnésol ou trisyl (silicate de magnésium synthétique)), des résines échangeuses d'ions (amberlite ou purolite), de l'argile, du charbon actif, etc... [88,89,92,95-97]. Le lavage à sec est généralement effectué à 65 ° C et le processus dure environ 20 à 30 minutes. Le procédé a la capacité de ramener la quantité de glycérides et de glycérol total dans le biodiesel brut à un niveau raisonnable. Parmi les autres avantages, citons le fait qu'il s'agisse d'une méthode sans eau, nécessitant un temps de purification plus court, facile à intégrer dans l'usine de production, économisant de l'espace de fonctionnement et améliorant la qualité du carburant. Le processus peut fonctionner en ayant ou sans avoir retiré le méthanol en premier.

L'un des arguments récurrents contre l'utilisation d'un adsorbant tel que le magnésol est qu'il laisse dans le carburant des particules abrasives fines qui peuvent obstruer les filtres ou endommager les systèmes de carburant s'il n'est pas correctement filtré. Cooke et al. [98] ont fait remplacer le lavage à l'eau par un lavage sec (poudre de magnésium ou résine échangeuse d'ions) pour neutraliser les impuretés. Ils ont adapté les deux techniques de lavage sec dans les installations industrielles. Le

traitement du biodiesel brut avec du magnésol, nécessite 1,5 à 3 % du poids de biodiesel et doit être soigneusement mélangé. Le mélange est filtré en utilisant un filtre en tissu d'une taille de 5 µm et un filtre nominal de 1 µm est utilisé pour effectuer le processus de filtration finale avec un filtre de finition de 0,45 µm. La purification du biodiesel a été expérimentée et les résultats obtenus étaient comparables à ceux fournis par ASTM D6751 et EN14214.

Dans la technique d'échange d'ions, la résine purifie le biodiesel sur la colonne échangeuse d'ions [99]. Les résines échangeuses d'ions présentent une matrice insoluble normalement sous la forme de billes de 1 à 2 mm de diamètre, généralement blanches ou jaunâtres, fabriquées à partir d'un substrat de polymère organique. La résine offre de bonnes performances et des avantages pour l'élimination de la glycérine, de l'eau, des sels, du savon et du catalyseur. Cependant, elle a moins d'effet sur l'élimination du méthanol [89,90,92–94,100,101].

C'est une méthode physique et chimique qui est basée sur l'adsorption physique et sur l'échange ionique entre la solution et le groupe fonctionnel greffé sur la résine, cette technique est utilisée dans la purification du biodiesel après la réaction de transestérification afin d'éliminer les ions du catalyseur par échange, la glycérine et le savon par adsorption [102], cette méthode est utilisée afin de remplacer le lavage humide.

Berrios et al [89] ont étudié les effets des résines échangeuses d'ions sur la purification du biodiesel brut à travers une colonne de résine supportée dans un tube en verre. Les échantillons ont été analysés à 2 h d'intervalle pour le méthanol et le glycérol et ont démontré que la résine échangeuse d'ions possède la capacité de réduire le glycérol à une valeur massique de 0,01 % et d'enlever considérablement le savon, mais n'a pas réussi à éliminer le méthanol. Ils ont obtenu une teneur en méthanol de 1,14%, ce qui est supérieur à la norme EN14214. De plus, les résines échangeuses d'ions offrent de bonnes performances et des avantages en termes de coûts pour l'élimination de la glycérine et de l'eau, l'élimination des sels, du savon et du catalyseur et se substitue également au lavage à l'eau. Cependant, il a moins d'effet sur l'élimination du méthanol [35,93,99,102].

I.7.3. Membranes technologiques

Par leur fonction, les membranes sont des barrières semi-perméables qui séparent différentes espèces d'une solution en permettant un passage restreint de certains composants du mélange de manière sélective. Une membrane peut être de structure homogène, hétérogène, symétrique ou asymétrique ; phase solide ou liquide, et peut porter une charge positive, négative, neutre ou bipolaire. Les processus membranaires courants incluent la microfiltration (MF), l'ultrafiltration

(UF), l'osmose inverse (RO), l'électrodialyse (ED), la nanofiltration (NF) et la pervaporation (PV) [103–106]. Celles-ci sont largement différenciées par la taille des molécules à séparer et / ou la taille des pores de la membrane. Le mode de fonctionnement de la membrane peut être affecté par la convection ou par la diffusion individuelle de molécules, induites par un champ électrique ou une concentration, un gradient de pression ou de température. Il existe deux types de membranes pour la purification du biodiesel, à savoir, les membranes organiques et les membranes céramiques. Les membranes organiques sont utilisées pour les procédés de séparation par pression, à savoir, la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF) et l'osmose inverse (RO). Et les membranes céramiques ont un grand potentiel et représentent une classe distincte de membranes inorganiques. Les processus membranaires sont généralement basés sur la théorie selon laquelle des flux de perméations plus élevés sont suivis par des flux de perméations plus faibles. Cependant, les applications commerciales des technologies membranaires se limitent aux séparations impliquant des solutions aqueuses et des gaz relativement inertes. Ainsi, l'utilisation de membranes pour traiter des fluides non aqueux est un domaine émergent des technologies membranaires [90,92,100,102].

Les avantages et inconvénients des méthodes de purification du biodiesel sont résumés dans le tableau I.1 :

Tableau.I.1 : Avantages et inconvénients des processus de purification

Processus de purification	Avantages	Inconvénients
Lavage à l'eau [89,92,107]	<ul style="list-style-type: none"> • Haute qualité des produits • Élimination de toutes les impuretés, y compris la glycérine, les catalyseurs, le méthanol et le savon à (99%) • Méthode très simple • Utilisation possible de solutions acides • Peut-être combiné avec un solvant organique pour éliminer les composés hydrophobes • Coûts de fonctionnement faibles. • Convient pour la purification du biodiesel brut obtenu en utilisant certains catalyseurs hétérogènes tels que SrO, ZnO / ZrO₂, Zr-SBA-15 et Na / SiO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> • Consommation et génération de grandes quantités d'eaux usées qui doivent être traitées avant d'être éliminées ou réutilisées • Processus long en raison des lavages multiples, de la séparation eau / biodiesel et du séchage du biodiesel • Séchage du produit lavé nécessaire pour éliminer les traces d'eau, ce qui augmente le coût énergétique • Formation possible d'une émulsion stable en présence de savons pouvant entraîner une perte de biodiesel • Nécessite des cuves de lavage et de décantation à grande échelle. • Réduction du rendement en biodiesel lorsque des solutions acides aqueuses sont utilisées en raison de l'hydrolyse de l'ester
Lavage sec avec adsorbants et résines	<ul style="list-style-type: none"> • Efficace pour éliminer certaines impuretés • Processus d'économie de temps et d'espace de production du biodiesel • Faible consommation d'énergie • Pas de consommation d'eau 	<ul style="list-style-type: none"> • Difficulté à respecter les normes de biodiesel requises avec certains adsorbants • Aucune élimination du méthanol par des résines échangeuses d'ions

Chapitre I : Etat de l'art

<p>échangeuses d'ions [92,107]</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Génère moins de déchets • Le silicate de magnésium et la résine échangeuse d'ions sont très efficaces pour éliminer le savon • Possibilité d'application en continu • Aucun problème de présence d'humidité dans le produit • Peut être conduite pendant la réaction de transestérification • Régénération de certaines résines • Captage efficace des ions. 	<ul style="list-style-type: none"> • La séparation des adsorbants (gel de silice) du biodiesel par filtration est assez difficile • Il faut éliminer autant de glycérol que possible avant l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions • Besoin d'un équipement supplémentaire (colonnes et pompes) • Un peu plus couteux que le lavage à eau • Possibilité d'augmenter la valeur acide du biodiesel purifié lorsque des résines à fortes acidités sont utilisées
<p>Séparation membranaire [93,102,107–109]</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Génération de carburant biodiesel de haute qualité • Faibles besoins énergétiques • Pas de consommation d'eau • Potentiel élevé de séparation des savons et alcools • Simplicité opérationnelle et flexibilité • Sélectivité et perméabilité relativement élevées • Contrôle facile et mise à l'échelle 	<ul style="list-style-type: none"> • Coûteux pour une application ciblée en fonction du matériau de la membrane • Nettoyage de la membrane • Diminution du débit à cause d'obstruction des pores • Les membranes organiques sont moins stables et gonflent facilement dans un solvant organique • Pas d'applications industrielles à grande échelle

I.8. Effets de la composition du biodiesel sur ses propriétés physicochimiques et sur le fonctionnement du moteur à combustion interne

Le biodiesel est un mélange d'esters monoalkyliques d'acides gras, son profil en acides gras correspond à celui de son huile ou graisse d'origine. Ainsi, différents biodiesels dérivés de différentes matières premières peuvent avoir des compositions et des propriétés différentes. Les propriétés de l'huile et du biodiesel sont déterminées par l'ensemble des propriétés des acides gras qui les constituent [110]. Les caractéristiques structurales qui influencent les propriétés physicochimiques d'une molécule de biodiesel sont la longueur de la chaîne carbonée, le nombre de doubles liaisons et la ramification du groupe alkyle correspondant à l'alcool utilisé dans les réactions de transestérification ou d'estérification. Ainsi que, la position et la configuration géométrique (cis ou trans) des doubles liaisons, et la présence de groupes fonctionnels supplémentaires dans la chaîne d'acides gras, dans le cas des déchets. La plupart des biodiesels commerciaux sont majoritairement composés d'esters méthyliques d'acide gras à chaîne moyenne (C16-C18), pour lesquels la principale différence structurale est par conséquent la longueur de la chaîne et le nombre de doubles liaisons. Une forte corrélation entre le degré d'insaturation et la longueur de la chaîne carbonée avec les propriétés des esters d'alkyle a été recherchée [111,112]. Ces dernières années, une large gamme de matières premières a été testée et proposée pour la production de biodiesel dans le monde. Ce qui a incité la communauté des chercheurs à réaliser l'importance de l'effet de la structure moléculaire sur les propriétés du biodiesel, plusieurs études et recherches ont tenté d'expliquer l'effet conséquent des caractéristiques structurales des esters d'alkyle d'acide gras, principalement le degré d'insaturation représenté par l'indice d'iode, et la longueur de chaîne représentée par l'indice de saponification sur les propriétés physicochimiques des différents biodiesels ainsi que leurs performances dans le moteur, les caractéristiques de combustion et les émissions [111–113].

I.8.1. Indice d'iode

L'indice d'iode (II) est un paramètre utilisé pour déterminer le degré d'insaturation d'une huile végétale ou d'une graisse animale. Le degré d'insaturation d'une molécule d'ester d'alkyle est un indicateur du nombre de doubles liaisons présentes dans sa chaîne d'acides gras. L'II augmente avec l'augmentation du nombre de doubles liaisons [114–117]. Cet indice indique la masse d'iode (I_2) en grammes nécessaire pour saturer complètement, au moyen d'une réaction stœchiométrique, les molécules de 100 g d'une huile donnée. Les II des matières premières utilisées dans cette thèse vont de 0 (pour le biodiesel le plus saturé, huiles végétales hydrogénées) à 148 (pour le plus insaturé, l'huile de noix).

L'intérêt de cette spécification est que les valeurs élevées d'iode indiquent le niveau de risque de polymérisation entraînant la formation de dépôts. La valeur de l'indice d'iode maximal imposée par l'EN14214 est de 120. Cela signifie que de nombreux biodiesels doivent être exclus de l'utilisation sous forme pure en Europe.

I.8.2. Indice de saponification

L'indice de saponification (IS) d'un lipide est la masse d'hydroxyde de potassium KOH, exprimée en milligrammes, nécessaire pour neutraliser les acides gras libres et saponifier les acides gras estérifiés contenus dans un gramme de matière grasse. Plus les valeurs d'indice de saponification sont élevées, plus la longueur de chaîne carbonée des acides gras est courte [114,117,118]. Autrement dit, l'indice de saponification est une propriété qui reflète la longueur moyenne des chaînes carbonées d'un biodiesel.

I.8.3. Influence de l'indice d'iode et de l'indice de saponification sur les propriétés physicochimiques et sur le fonctionnement du moteur à combustion interne

L'indice de saponification (longueur moyenne des chaînes carbonées) et l'indice d'iode (degrés de saturation) ont une influence directe sur les propriétés physicochimiques du biodiesel (viscosité, densité, indice de cétane, etc.....).

La viscosité est la mesure de la résistance à l'écoulement d'un liquide due aux frottements internes au sein d'un fluide. La viscosité de tout carburant est liée à sa structure chimique [119]. La viscosité augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne (IS) et diminue avec l'augmentation du nombre de doubles liaisons (II, niveau d'insaturation) [116,120–124]. Par conséquent, la viscosité des biodiesels provenant de graisses animales est plus élevée que pour ceux issus d'huiles végétales [39,125,126].

C'est l'une des caractéristiques les plus critiques du carburant car elle affecte le comportement du carburant lors de l'injection, de sa pulvérisation, de son mélange avec l'air et du processus de combustion. En général, une viscosité élevée conduit à une faible pulvérisation (une grande taille des gouttelettes). De plus, cette viscosité élevée peut provoquer une injection précoce [122,127–131]. Cela peut conduire à une combustion moins complète et à des émissions polluantes plus élevées.

La densité, elle aussi est une propriété fortement affectée par l'indice d'iode et l'indice de saponification, un plus grand II entraînant une augmentation de la densité, tandis qu'un IS plus

élevé entraîne une densité de carburant plus faible [116,119]. Tous les biodiesels, qu'ils soient produits à partir d'huiles végétales ou de graisses animales, sont plus denses et moins compressibles que le gazole [39,125,126].

La densité et la compressibilité ont des influences très importantes sur le carburant et sur le système d'injection du moteur du point de vue de la quantité de carburant injectée (ie : la masse de carburant injectée augmente avec l'augmentation de la densité), le calage d'injection, la forme du jet lors de l'injection ainsi que le rapport air / carburant et la teneur en énergie dans la chambre de combustion. Par conséquent, un carburant à haute densité entraîne généralement une augmentation des émissions de particules et de NO_x dans les moteurs diesel [132,133].

L'indice de cétane (IC) est largement utilisé comme paramètre de qualité de l'auto-inflammation et de la qualité de la combustion d'un carburant. Plus l'indice de cétane est élevé, meilleures sont les propriétés d'inflammation du biodiesel [134,135]. Les indices de cétane élevés aident à garantir de bonnes propriétés de démarrage à froid et minimisent la formation de fumée blanche [39,125].

L'indice de cétane du biodiesel dépend de la matière première utilisée, plus les chaînes carbonées des acides gras sont longues et plus les molécules saturées, et l'indice de cétane élevé. De faibles indices de cétane ont été associés à des composants plus fortement insaturés, tels que les esters des acides linoléique et linoléique. Étant donné que le biodiesel est en grande partie composé de groupes hydrocarbonés à longue chaîne, son IC est plus élevé que celui du diesel [13,110,116,126,130,136–139].

La qualité d'écoulement à froid d'un carburant est déterminée par le point trouble et le point d'écoulement. Le point trouble (PT) est la température à laquelle un nuage de cristaux apparaît dans un liquide lorsqu'il est refroidi [4]. Le point d'écoulement (PE) est la température la plus basse à laquelle le carburant s'écoule encore et pourra être pompé. La température limite de filtrabilité (TLF) est définie comme étant la température la plus élevée à laquelle un volume donné de biodiesel ne passe pas à travers un filtre équivalent à celui utilisé sur un moteur diesel. Les cristaux formés lors du refroidissement du biodiesel peuvent causer des problèmes de fonctionnement car ils peuvent boucher les conduites de carburant, obstruer les filtres à carburant et les injecteurs dans les moteurs.

La composition en acides gras du biodiesel inhibe grandement ses propriétés d'écoulement à froid. Le point de congélation d'un carburant biodiesel augmente avec l'augmentation du nombre

d'atomes de carbone dans la chaîne et diminue lorsque le nombre de doubles liaisons augmente. Le biodiesel provenant de matières premières contenant de grandes quantités d'acides gras saturés présente des points de trouble et d'écoulement ainsi qu'une TLF plus élevés. En fait, le biodiesel à base d'huile végétale a des points de trouble et d'écoulement plus bas que ceux du biodiesel à partir de graisses animales [39,125]. Le niveau de saturation plus élevé augmente le point de trouble du biodiesel. Le problème de l'écoulement à froid du biodiesel peut être réduit en utilisant des alcools à chaîne ramifiée tels que l'isopropanol, le 2-butanol lors de la transestérification [110,116,130,140].

Le point d'éclair est la température à laquelle le carburant s'enflamme lorsqu'il est exposé à une étincelle ou à une flamme. C'est une température importante du point de vue de la sécurité pendant le stockage et le transport. Le point d'éclair est inversement lié à la volatilité du carburant qui est une caractéristique importante du carburant pour le démarrage et le réchauffement d'un moteur. Les spécifications relatives aux biocarburants pour le point d'éclair visent à protéger contre la contamination par des impuretés hautement volatiles - principalement du méthanol en excès restant après les processus d'extraction du produit [3]. Un carburant à point d'éclair élevé peut provoquer des dépôts de carbone dans la chambre de combustion, le point d'éclair du biodiesel issu des différentes matières premières est bien supérieur à celui du carburant diesel, ce qui reflète sa plus faible volatilité [39,125,126].

Le pouvoir calorifique supérieure (PCS) définit le contenu énergétique des carburants. La valeur calorifique d'un combustible est l'énergie thermique dégagée par quantité unitaire de combustible lorsqu'il est complètement brûlé et que les produits de combustion sont refroidis à la température initiale des mélanges combustibles [126].

Le biodiesel contient en moyenne 10-12% m /m d'oxygène, ce qui conduit à une densité énergétique proportionnellement plus faible que celle du gazole. Par conséquent, une plus grande masse de carburant doit être injectée afin d'obtenir la même puissance en sortie de moteur qu'avec le gazole. L'augmentation de la masse de biodiesel injectée est responsable de l'augmentation des émissions de NO_x due à une plus grande disponibilité de l'oxygène. Cette disponibilité de l'oxygène est également responsable de la réduction des émission de particules [131].

Des recherches ont montré que la teneur en énergie des esters méthyliques d'acides gras est directement proportionnelle à la longueur de la chaîne [28], tandis que les biodiesels avec des rapports C / O similaires mais des ratios C / H plus faibles présentent une plus grande valeur calorifique. En conséquence, lorsque la chaîne carbonée des acides gras augmente pour un niveau d'insaturation constant, la fraction massique d'oxygène diminue, de sorte que la valeur calorifique

augmente. Le niveau d'insaturation a une influence légèrement plus forte sur le pouvoir calorifique [141].

I.9. Synthèse

La production de biodiesel est une alternative intéressante pour remplacer les énergies fossiles du point de vue de la demande d'énergie qui augmente et des réserves en combustibles fossiles qui diminuent. Actuellement, le taux d'incorporation du biodiesel est fixé à 7.9% avec pour objectif une quantité plus importante dans les transports à l'horizon 2030. Le faible taux d'incorporation du biodiesel dans le moteur à combustion interne est lié à l'influence des propriétés physicochimiques du biodiesel sur le moteur, qui sont influencées à leur tour par la composition chimique des matières premières.

La production de biocarburants compatibles avec les moteurs diesel à partir des huiles végétales ou graisses animales est assurée par plusieurs techniques telles que le mélange avec du gazole (dilution), la microémulsion, la pyrolyse et la transestérification.

La réaction de transestérification d'une huile avec un alcool en présence d'un catalyseur est la meilleure solution pour la production de biodiesel. Cette réaction est influencée par plusieurs paramètres tels que la nature de l'huile utilisée et sa composition en acides gras, la teneur en acides gras libres de l'huile, le rapport molaire huile/alcool, la température, l'intensité de mélange et la teneur en eau et en acides gras libres dans le milieu réactionnel.

La cinétique de la réaction de transestérification peut être schématisée par une réaction réversible à trois étapes. La détermination des paramètres cinétiques est réalisée par la résolution du système d'équations différentielles ordinaires tirées du schéma réactionnel approprié

Au cours de ces dernières années, plusieurs technologies d'intensification de production et de purification du biodiesel ont été développées et appliquées. Les technologies d'intensification sont utilisées dans le but d'améliorer le mélange et le transfert de masse / chaleur entre les deux phases liquides. Ces technologies utilisent soit de nouveaux réacteurs, soit des processus de réaction / séparation couplés. La vitesse de réaction est considérablement améliorée et donc le temps de séjour peut être réduit.

Ces dernières années, plusieurs techniques de purification de biodiesel ont été développées afin de rendre le processus plus écologique et réduire sa consommation d'eau. Actuellement l'utilisation d'adsorbants donne des satisfactions au niveau de l'élimination des impuretés ainsi que pour la facilité et la possibilité d'application dans la chaîne de production en continu du biodiesel.

Les caractéristiques structurelles des molécules qui constituent le biodiesel influent sur les propriétés physicochimiques de ce dernier telle que la viscosité, la densité, l'indice de cétane, etc... Ces caractéristiques peuvent être représentées par deux paramètres à savoir l'indice de saponification (la longueur de la chaîne carbonée), et l'indice d'iode (le nombre de doubles liaisons). L'effet des propriétés physicochimiques sur les propriétés de combustion du moteur peut être étudié par le biais de ces indices. Par conséquent ces deux indices seront pris en compte pour l'étude de l'effet de la composition sur la combustion du moteur.

Références bibliographiques

- [1] Singh SP, Singh D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel : A review 2010;14:200–16. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.017>.
- [2] Schlick ML, Hanna MA, Schinstock JL. Soybean and Sunflower Oil Performance in a Diesel Engine 1988;31:1–5.
- [3] Ziejewski M, Goettler H, Pratt GL. Comparative analysis of the long-term performance of a diesel engine on vegetable oil based alternate fuels. SAE Tech Pap 1986. <https://doi.org/10.4271/860301>.
- [4] Agarwal AK, Rajamanoharan K. Experimental investigations of performance and emissions of Karanja oil and its blends in a single cylinder agricultural diesel engine. Appl Energy 2009. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.04.008>.
- [5] Balat M, Balat H. Progress in biodiesel processing. Appl Energy 2010;87:1815–35. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.01.012>.
- [6] Verma P, Sharma MP. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. Renew Sustain Energy Rev 2016;62:1063–71. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.054>.
- [7] Knothe G, Dunn RO, Bagby MO. Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels. ACS Symp Ser 1997;666:172–208. <https://doi.org/10.1021/bk-1997-0666.ch010>.
- [8] Ziejewski M, Kaufman KR. Diesel Engine Evaluation of a Nonionic Sunflower Oil-Aqueous Ethanol Microemulsion] 1984;61.
- [9] Ito T, Sakurai Y, Kakuta Y, Sugano M, Hirano K. Biodiesel production from waste animal fats using pyrolysis method. Fuel Process Technol 2012;94:47–52. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.10.004>.
- [10] Abdelfattah MSH, Abu-Elyazeed OSM, Abd El mawla E, Abdelazeem MA. On biodiesels from castor raw oil using catalytic pyrolysis. Energy 2018;143:950–60. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.09.095>.
- [11] Ma F, Hanna MA. Biodiesel production: A review. Bioresour Technol 1999. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00025-5).
- [12] Mrad N, Varuvel EG, Tazerout M, Aloui F. Effects of biofuel from fish oil industrial residue - Diesel blends in diesel engine. Energy 2012;44:955–63. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.04.056>.
- [13] Demirbaş A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical

- alcohol transesterifications and other methods: A survey. *Energy Convers Manag* 2003;44:2093–109. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00234-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00234-0).
- [14] Talebian-kiakalaieh A, Aishah N, Amin S, Mazaheri H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. *Appl Energy* 2013;104:683–710. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.11.061>.
- [15] Alptekin E, Canakci M, Sanli H. Biodiesel production from vegetable oil and waste animal fats in a pilot plant. *Waste Manag* 2014;34:2146–54. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.07.019>.
- [16] Banković-Ilić IB, Stojković IJ, Stamenković OS, Veljković VB, Hung YT. Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;32:238–54. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.038>.
- [17] Fonseca FAS, Vidal-Vieira JA, Ravagnani SP. Transesterification of vegetable oils: Simulating the replacement of batch reactors with continuous reactors. *Bioresour Technol* 2010;101:8151–7. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.077>.
- [18] Wu L, Wei TY, Tong ZF, Zou Y, Lin ZJ, Sun JH. Bentonite-enhanced biodiesel production by NaOH-catalyzed transesterification of soybean oil with methanol. *Fuel Process Technol* 2016;144:334–40. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.12.017>.
- [19] Kouzu M, Kajita A, Fujimori A. Catalytic activity of calcined scallop shell for rapeseed oil transesterification to produce biodiesel. *Fuel* 2016;182:220–6. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.111>.
- [20] Karmakar A, Karmakar S, Mukherjee S. Bioresource Technology Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. *Bioresour Technol* 2010;101:7201–10. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.079>.
- [21] Pin P, Lik H, Lau N, Chen J, Fong M, May Y. A review on conventional technologies and emerging process intensification (PI) methods for biodiesel production. *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16:5131–45. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.014>.
- [22] Taweel AM Al, Azizi F, Sirijeerachai G. Chemical Engineering and Processing : Process Intensification Static mixers : Effective means for intensifying mass transfer limited reactions. *Chem Eng Process Process Intensif* 2013;72:51–62. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.08.009>.
- [23] Qiu Z, Zhao L, Weatherley L. Chemical Engineering and Processing : Process Intensification Process intensification technologies in continuous biodiesel production. *Chem Eng Process Process Intensif* 2010;49:323–30. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.03.005>.
- [24] Felizardo P, Neiva Correia MJ, Raposo I, Mendes JF, Berkemeier R, Bordado JM.

- Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Manag* 2006;26:487–94. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.02.025>.
- [25] Schwab AW, Bagby MO, Freedman B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel* 1987;66:1372–8. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(87\)90184-0](https://doi.org/10.1016/0016-2361(87)90184-0).
- [26] Jose S, Coustille JL, Perrin JL, Prevot A, Timms RE, Freedman B, et al. Transesterification Kinetics of Soybean Oil 1986;63.
- [27] Gülüm M, Bilgin A, Çakmak A. Production of the Lowest Viscosity Waste Cooking Oil Biodiesel by Using Ethanol and Potassium Hydroxide. *J Clean Energy Technol* 2017;5:289–93. <https://doi.org/10.18178/jocet.2017.5.4.385>.
- [28] Helwani Z, Othman MR, Aziz N, Fernando WJN, Kim J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Process Technol* 2009;90:1502–14. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.07.016>.
- [29] Canakci M, Van Gerpen J. A Pilot Plant to Produce Biodiesel from High Free Fatty Acid Feedstocks. *Trans Am Soc Agric Eng* 2003;46:945–54. <https://doi.org/10.13031/2013.13949>.
- [30] Nouredini H, Zhu D. Kinetics of transesterification of soybean oil. *J Am Oil Chem Soc* 1997;74:1457–63. <https://doi.org/10.1007/s11746-997-0254-2>.
- [31] Marchetti JM, Miguel VU, Errazu AF. Possible methods for biodiesel production 2007;11:1300–11. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.08.006>.
- [32] Stamenković OS, Lazić ML, Todorović ZB, Veljković VB, Skala DU. The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Bioresour Technol* 2007. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.024>.
- [33] Arzamendi G, Campo I, Arguiñarena E, Sánchez M, Montes M, Gandía LM. Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH. *Chem Eng J* 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.049>.
- [34] Antunes WM, Veloso C de O, Henriques CA. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. *Catal Today* 2008. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.055>.
- [35] Leung DY, Wu X, Leung MKH. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl Energy* 2010;87:1083–95. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>.
- [36] Vyas AP, Verma JL, Subrahmanyam N. Review article A review on FAME production processes. *Fuel* 2010;89:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.08.014>.
- [37] Dhar BR, Kirtania K. Excess Methanol Recovery in Biodiesel Production Process Using a

- Distillation Column: A Simulation Study. *Chem Eng Res Bull* 2009;13:55–60. <https://doi.org/10.3329/ceerb.v13i2.3538>.
- [38] Jain S, Sharma MP. Biodiesel production from *Jatropha curcas* oil. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14:3140–7. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.047>.
- [39] Canakci M, Sanli H. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *J Ind Microbiol Biotechnol* 2008;35:431–41. <https://doi.org/10.1007/s10295-008-0337-6>.
- [40] Gumba RE, Saallah S, Misson M, Ongkudon CM, Anton A. Green biodiesel production: A review on feedstock, catalyst, monolithic reactor, and supercritical fluid technology. *Biofuel Res J* 2016;3:431–47. <https://doi.org/10.18331/BRJ2016.3.3.3>.
- [41] Pullen J, Saeed K. Investigation of the factors affecting the progress of base-catalyzed transesterification of rapeseed oil to biodiesel FAME. *Fuel Process Technol* 2015;130:127–35. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.09.013>.
- [42] Akhihero ET, Oghenejoboh KM, Umukoro PO. Effects of process variables on transesterification reaction of *Jatropha curcas* seed oil for the production of biodiesel. *Int J Emerg Technol Adv Eng* 2013;3:388–93.
- [43] Dorado MP, Ballesteros E, Mittelbach M, López FJ. Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil. *Energy and Fuels* 2004;18:1457–62. <https://doi.org/10.1021/ef034088o>.
- [44] Awad S, Paraschiv M, Varuvel EG, Tazerout M. Bioresource Technology Optimization of biodiesel production from animal fat residue in wastewater using response surface methodology. *Bioresour Technol* 2013;129:315–20. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.11.086>.
- [45] Freedman B, Pryde EH, Mounts TL, Regional N. , Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils 1 1984;61:1638–43.
- [46] Jain S, Sharma MP. Bioresource Technology Kinetics of acid base catalyzed transesterification of *Jatropha curcas* oil. *Bioresour Technol* 2010;101:7701–6. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.034>.
- [47] Ma F, Clements LD, Hanna MA. The effect of mixing on transesterification of beef tallow. *Bioresour Technol* 1999;69:289–93. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(98\)00184-9](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00184-9).
- [48] Somnuk K, Prasit T, Prateepchaikul G. Effects of mixing technologies on continuous methyl ester production: Comparison of using plug flow , static mixer , and ultrasound clamp. *Energy Convers Manag* 2017;140:91–7. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.02.066>.
- [49] Borges ME, Díaz L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel

- production by oil esterification and transesterification reactions : A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16:2839–49. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.071>.
- [50] Equilibrium T, Ions H, Mixtures E-W. Equilibrium between Ethoxide and Hydroxide 1954:3737–42.
- [51] Ramezani K, Rowshanzamir S, Eikani MH. Castor oil transesterification reaction: A kinetic study and optimization of parameters. *Energy* 2010;35:4142–8. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.06.034>.
- [52] Berchmans HJ, Morishita K, Takarada T. Kinetic study of hydroxide-catalyzed methanolysis of *Jatropha curcas*-waste food oil mixture for biodiesel production. *Fuel* 2013;104:46–52. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.01.017>.
- [53] Suranani S, Maralla Y, Gaikwad SM, Sonawane SH. Chemical Engineering & Processing : Process Intensification Process intensification using corning® advanced- flow™ reactor for continuous flow synthesis of biodiesel from fresh oil and used cooking oil. *Chem Eng Process Process Intensif* 2018;126:62–73. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.02.013>.
- [54] Salamatinia B, Mootabadi H, Hashemizadeh I. Chemical Engineering and Processing : Process Intensification Intensification of biodiesel production from vegetable oils using ultrasonic-assisted process : Optimization and kinetic. *Chem Eng Process Process Intensif* 2013;73:135–43. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.07.010>.
- [55] Janajreh I, Elsamad T, Aljaberi A, Diouri M. Transesterification of Waste Cooking Oil: Kinetic Study and Reactive Flow Analysis. *Energy Procedia* 2015;75:547–53. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.451>.
- [56] Leevijit T. A second order kinetics of palm oil transesterification. *Sustainable Energy ...* 2004;025:277–81.
- [57] Bashiri H, Pourbeiram N. Biodiesel production through transesterification of soybean oil: A kinetic Monte Carlo study. *J Mol Liq* 2016;223:10–5. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.08.029>.
- [58] Issariyakul T, Dalai AK. Comparative kinetics of transesterification for biodiesel production from palm oil and mustard oil. *Can J Chem Eng* 2012;90:342–50. <https://doi.org/10.1002/cjce.20679>.
- [59] Ji J, Wang J, Li Y, Yu Y, Xu Z. Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics* 2006;44. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2006.05.020>.
- [60] Mazanov S V., Gabitova AR, Usmanov RA, Gumerov FM, Labidi S, Amar M Ben, et al. Continuous production of biodiesel from rapeseed oil by ultrasonic assist transesterification in supercritical ethanol. *J Supercrit Fluids* 2016;118:107–18.

- <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.07.009>.
- [61] Stavarache C, Vinatoru M, Maeda Y, Bandow H. Ultrasonically driven continuous process for vegetable oil transesterification. *Ultrason Sonochem* 2007;14:413–7. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.09.014>.
- [62] Yin X, Zhang X, Wan M, Duan X, You Q, Zhang J, et al. Intensification of biodiesel production using dual-frequency counter-current pulsed ultrasound. *Ultrason Sonochem* 2017;37:136–43. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.12.036>.
- [63] Veljković VB, Avramović JM, Stamenković OS. Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives. *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16:1193–209. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.022>.
- [64] Fatt L. A review of cleaner intensification technologies in biodiesel production 2017;146. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.017>.
- [65] Gogate PR. Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications : A critical review 2008;47:515–27. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.09.014>.
- [66] Sabri A, Zuhairi A, Teong K, Sh M. Intensification of biodiesel production via ultrasonic-assisted process : A critical review on fundamentals and recent development. *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16:4574–87. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.057>.
- [67] Kashyap SS, Gogate PR, Joshi SM. Ultrasonics - Sonochemistry Ultrasound assisted synthesis of biodiesel from karanja oil by interesterification : Intensification studies and optimization using RSM. *Ultrason - Sonochemistry* 2018:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.08.019>.
- [68] Ye W, Gao Y, Ding H, Liu M, Liu S, Han X, et al. Kinetics of transesterification of palm oil under conventional heating and microwave irradiation, using CaO as heterogeneous catalyst. *Fuel* 2016;180:574–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.084>.
- [69] Nüchter M, Ondruschka B, Bonrath W, Gum A. Microwave assisted synthesis – a critical technology overview. *Green Chem* 2004;6:128–41. <https://doi.org/10.1039/b310502d>.
- [70] Barekati-goudarzi M, Muley PD, Clarens A, Nde DB, Boldor D. Biomass and Bioenergy Continuous microwave-assisted in-situ transesterification of lipids in seeds of invasive Chinese tallow trees (*Triadica sebifera* L .): Kinetic and thermodynamic studies. *Biomass and Bioenergy* 2017;107:353–60. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.09.006>.
- [71] Gole VL, Gogate PR. Intensification of synthesis of biodiesel from non-edible oil using sequential combination of microwave and ultrasound. *Fuel Process Technol* 2013;106:62–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.06.021>.
- [72] Lieu T, Yusup S, Moniruzzaman M. Kinetic study on microwave-assisted esterification of

- free fatty acids derived from Ceiba pentandra Seed Oil. *Bioresour Technol* 2016;211:248–56. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.105>.
- [73] Kobayashi J, Mori Y, Kobayashi S. Multiphase organic synthesis in microchannel reactors. *Chem - An Asian J* 2006;1:22–35. <https://doi.org/10.1002/asia.200600058>.
- [74] Tiwari A, Rajesh VM, Yadav S. Energy for Sustainable Development Biodiesel production in micro-reactors : A review. *Energy Sustain Dev* 2018;43:143–61. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2018.01.002>.
- [75] Wen Z, Yu X, Tu ST, Yan J, Dahlquist E. Intensification of biodiesel synthesis using zigzag micro-channel reactors. *Bioresour Technol* 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.01.022>.
- [76] Santana HS, Tortola DS, Silva JL, Taranto OP. Biodiesel synthesis in micromixer with static elements. *Energy Convers Manag* 2017;141:28–39. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.089>.
- [77] Santana HS, Tortola DS, Reis ÉM, Silva JL, Taranto OP. Transesterification reaction of sunflower oil and ethanol for biodiesel synthesis in microchannel reactor: Experimental and simulation studies. *Chem Eng J* 2016;302:752–62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.122>.
- [78] Likozar B, Pohar A, Levec J. Transesterification of oil to biodiesel in a continuous tubular reactor with static mixers : Modelling reaction kinetics , mass transfer , scale-up and optimization considering fatty acid composition 2016;142:326–36. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.10.035>.
- [79] Somnuk K, Soysuwan N, Prateepchaikul G. Continuous process for biodiesel production from palm fatty acid distillate (PFAD) using helical static mixers as reactors. *Renew Energy* 2018. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.039>.
- [80] Thompson JC, He BB. *B p u s m* 2007;50:161–6.
- [81] Boucher MB, Weed C, Leadbeater NE, Wilhite BA, Stuart JD, Parnas RS. Pilot scale two-phase continuous flow biodiesel production via novel laminar flow reactor - Separator. *Energy and Fuels* 2009;23:2750–6. <https://doi.org/10.1021/ef9000049>.
- [82] Qiu Z, Zhao L, Weatherley L. Process intensification technologies in continuous biodiesel production. *Chem Eng Process Process Intensif* 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.03.005>.
- [83] Ghanem A, Lemenand T, Della D, Peerhossaini H. Chemical Engineering Research and Design Static mixers : Mechanisms , applications , and characterization methods – A review. *Chem Eng Res Des* 2013;92:205–28. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.07.013>.
- [84] Sungwornpatansakul P, Hiroi J, Nigahara Y, Jayasinghe TK, Yoshikawa K. Enhancement of

- biodiesel production reaction employing the static mixing. *Fuel Process Technol* 2013;116:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.04.019>.
- [85] Nguyen VP, Hung H, Nguyen M, Nguyen DT, Luong H. Optimization of biodiesel production from waste cooking oil using static mixer technology in 2018;7269. <https://doi.org/10.1080/17597269.2018.1426165>.
- [86] Harvey AP, Mackley MR, Seliger T. Process intensification of biodiesel production using a continuous oscillatory flow reactor. *J Chem Technol Biotechnol* 2003;78:338–41. <https://doi.org/10.1002/jctb.782>.
- [87] Chen YH, Huang YH, Lin RH, Shang NC. A continuous-flow biodiesel production process using a rotating packed bed. *Bioresour Technol* 2010;101:668–73. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.081>.
- [88] Predojević ZJ. The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. *Fuel* 2008;87:3522–8. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.07.003>.
- [89] Berrios M, Skelton RL. Comparison of purification methods for biodiesel. *Chem Eng J* 2008;144:459–65. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.07.019>.
- [90] Atadashi IM, Aroua MK, Aziz ARA, Sulaiman NMN. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. *Appl Energy* 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.05.029>.
- [91] Martins PF, Ito VM, Batistella CB, MacIel MRW. Free fatty acid separation from vegetable oil deodorizer distillate using molecular distillation process. *Sep Purif Technol* 2006;48:78–84. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.07.028>.
- [92] Stojković IJ, Stamenković OS, Povrenović DS, Veljković VB. Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;32:1–15. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.005>.
- [93] Atadashi IM, Aroua MK, Aziz AA. Biodiesel separation and purification: A review. *Renew Energy* 2011;36:437–43. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.07.019>.
- [94] Manique MC, Faccini CS, Onorevoli B, Benvenuto EV, Caramão EB. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. *Fuel* 2012. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.07.024>.
- [95] Squizzato AL, Lima AF, Almeida ES, Pasquini D, Richter EM, Munoz RAA. Eucalyptus pulp as an adsorbent for metal removal from biodiesel. *Ind Crops Prod* 2017;95:1–5. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.10.004>.
- [96] Fadhil AB, Saeed LI. Sulfonated tea waste: A low-cost adsorbent for purification of biodiesel. *Int J Green Energy* 2016;13:110–8.

- <https://doi.org/10.1080/15435075.2014.896801>.
- [97] Faccini CS, Da Cunha ME, Moraes MSA, Krause LC, Manique MC, Rodrigues MRA, et al. Dry washing in biodiesel purification: A comparative study of adsorbents. *J Braz Chem Soc* 2011;22:558–63. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000300021>.
- [98] Eile S. (12) United States Patent 2009;2.
- [99] Kouzu M, Hidaka JS. Purification to remove leached CaO catalyst from biodiesel with the help of cation-exchange resin. *Fuel* 2013;105:318–24. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.019>.
- [100] Dhabhai R, Ahmadifeijani E, Dalai AK, Reaney M. Purification of crude glycerol using a sequential physico-chemical treatment, membrane filtration, and activated charcoal adsorption. *Sep Purif Technol* 2016;168:101–6. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.05.030>.
- [101] Pangsupa W, Hunsom M. Preparation of Mangosteen Shell-Derived Activated Carbon Via KOH Activation for Adsorptive Refining of Crude Biodiesel. *JAOCS, J Am Oil Chem Soc* 2016;93:1697–708. <https://doi.org/10.1007/s11746-016-2898-2>.
- [102] Atadashi IM. Purification of crude biodiesel using dry washing and membrane technologies. *Alexandria Eng J* 2015;54:1265–72. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.08.005>.
- [103] Gomes MCS, Arroyo PA, Pereira NC. Influence of oil quality on biodiesel purification by ultrafiltration. *J Memb Sci* 2015;496:242–9. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.09.004>.
- [104] Gomes MCS, Arroyo PA, Pereira NC. Biodiesel production from degummed soybean oil and glycerol removal using ceramic membrane. *J Memb Sci* 2011;378:453–61. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.05.033>.
- [105] Torres JJ, Rodriguez NE, Arana JT, Ochoa NA, Marchese J, Pagliero C. Ultrafiltration polymeric membranes for the purification of biodiesel from ethanol. *J Clean Prod* 2017;141:641–7. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.130>.
- [106] Alves MJ, Nascimento SM, Pereira IG, Martins MI, Cardoso VL, Reis M. Biodiesel purification using microand ultrafiltration membranes. *Renew Energy* 2013;58:15–20. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.02.035>.
- [107] Veljković VB, Banković-Ilić IB, Stamenković OS. Purification of crude biodiesel obtained by heterogeneously-catalyzed transesterification. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;49:500–16. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.097>.
- [108] Atadashi IM, Aroua MK, Abdul Aziz AR, Sulaiman NMN. High quality biodiesel obtained through membrane technology. *J Memb Sci* 2012;421–422:154–64. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.07.006>.

- [109] Wang Y, Wang X, Liu Y, Ou S, Tan Y, Tang S. Re fi ning of biodiesel by ceramic membrane separation 2009;90:422–7. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.11.004>.
- [110] Ramos MJ, Fernández CM, Casas A, Rodríguez L, Pérez Á. Bioresource Technology Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties 2009;100:261–8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.039>.
- [111] Demirbas A. Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. Fuel 2008;87:1743–8. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.08.007>.
- [112] Giakoumis EG, Sarakatsanis CK. Estimation of biodiesel cetane number , density , kinematic viscosity and heating values from its fatty acid weight composition. Fuel 2018;222:574–85. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.187>.
- [113] Miraboutalebi SM, Kazemi P, Bahrami P. Fatty Acid Methyl Ester (FAME) composition used for estimation of biodiesel cetane number employing random forest and artificial neural networks: A new approach. Fuel 2016;166:143–51. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.118>.
- [114] Knothe G. Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value? JAOCS, J Am Oil Chem Soc 2002;79:847–54. <https://doi.org/10.1007/s11746-002-0569-4>.
- [115] Pietro D, Fiego L, Minelli G, Antonella L, Ulrici A, Macchioni P. Calculating the iodine value for Italian heavy pig subcutaneous adipose tissue from fatty acid methyl ester pro fi les. MESC 2016;122:132–8. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2016.08.002>.
- [116] Caldeira C, Freire F, Olivetti EA, Kirchain R. Fatty acid based prediction models for biodiesel properties incorporating compositional uncertainty. Fuel 2017;196:13–20. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.074>.
- [117] Gopinath A, Puhan S, Nagarajan G. Theoretical modeling of iodine value and saponification value of biodiesel fuels from their fatty acid composition. Renew Energy 2009;34:1806–11. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.11.023>.
- [118] Odoom W, Edusei VO. Evaluation of Saponification value, Iodine value and Insoluble impurities in Coconut Oils from Jomoro District in the Western Région of Ghana. Asian J Agric Food Sci 2015;03:2321 – 1571.
- [119] Ramírez-verduzco LF, Rodríguez-rodríguez JE, Jaramillo-jacob AR. Predicting cetane number , kinematic viscosity , density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition 2012;91:102–11. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.070>.
- [120] Pinzi S, Rounce P, Herreros JM, Tsolakis A, Pilar Dorado M. The effect of biodiesel fatty acid composition on combustion and diesel engine exhaust emissions. Fuel 2013;104:170–82. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.08.056>.

- [121] Benjumea P, Agudelo JR. Effect of the Degree of Unsaturation of Biodiesel Fuels on Engine Performance , Combustion Characteristics , and Emissions 2011;77–85. <https://doi.org/10.1021/ef101096x>.
- [122] Kim D, Martz J, Violi A. Effects of fuel physical properties on direct injection spray and ignition behavior. *Fuel* 2016;180:481–96. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.085>.
- [123] Haşımoğlu C, Ciniviz M, Özsert I, İçingür Y, Parlak A, Sahir Salman M. Performance characteristics of a low heat rejection diesel engine operating with biodiesel. *Renew Energy* 2008. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2007.08.002>.
- [124] Pratas MJ, Freitas S, Oliveira MB, Monteiro SC, Lima AS, Coutinho JAP. Densities and viscosities of fatty acid methyl and ethyl esters. *J Chem Eng Data* 2010;55:3983–90. <https://doi.org/10.1021/je100042c>.
- [125] Alptekin E, Canakci M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends. *Renew Energy* 2008;33:2623–30. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.02.020>.
- [126] Saxena P, Jawale S, Joshipura MH. A review on prediction of properties of biodiesel and blends of biodiesel. *Procedia Eng* 2013;51:395–402. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.01.055>.
- [127] Musculus MPB. On the correlation between NOx emissions and the diesel premixed burn. *SAE Tech Pap* 2004. <https://doi.org/10.4271/2004-01-1401>.
- [128] Pehan S, Svoljšak M, Kegl M, Kegl B. Biodiesel influence on tribology characteristics of a diesel engine. *Fuel* 2009;88:970–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.11.027>.
- [129] Allen CAW, Watts KC. *C a a c f b t* 2000;43:207–11.
- [130] Refaat AA. Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties. *Int J Environ Sci Technol* 2009;6:677–94. <https://doi.org/10.1007/BF03326109>.
- [131] Lešnik L. The influence of biodiesel fuel on injection characteristics , diesel engine performance , and emission formation ~ unic 2013;111:558–70. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.05.010>.
- [132] Tesfa B, Mishra R, Gu F, Powles N. Prediction models for density and viscosity of biodiesel and their effects on fuel supply system in CI engines. *Renew Energy* 2010;35:2752–60. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.04.026>.
- [133] Groendyk MA, Rothamer D. Effects of Fuel Physical Properties on Auto-Ignition Characteristics in a Heavy Duty Compression Ignition Engine. *SAE Int J Fuels Lubr* 2015;8:200–13. <https://doi.org/10.4271/2015-01-0952>.
- [134] Meher LC, Vidya Sagar D, Naik SN. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2006.

- <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002>.
- [135] Liu S, Zhu Z, Zhang Z, Gao G, Wei Y. Effect of a cetane number (CN) improver on combustion and emission characteristics of a compression-ignition (CI) engine fueled with an ethanol-diesel blend. *Energy and Fuels* 2010;24:2449–54. <https://doi.org/10.1021/ef901543m>.
- [136] Hoekman SK, Broch A, Robbins C, Cenicerros E, Natarajan M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16:143–69. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.143>.
- [137] Knothe G, Matheaus AC, Ryan TW. Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester. *Fuel* 2003;82:971–5. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00382-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00382-4).
- [138] Knothe G, Bagby MO, Ryan TW. Precombustion of fatty acids and esters of biodiesel. A possible explanation for differing cetane numbers. *J Am Oil Chem Soc* 1998;75:1007–13. <https://doi.org/10.1007/s11746-998-0279-1>.
- [139] Bajpai D, Tyagi VK. Biodiesel: Source, Production, Composition, Properties and its Benefits. *J Oleo Sci* 2006;55:487–502. <https://doi.org/10.5650/jos.55.487>.
- [140] Wang LB, Yu HY, He XH, Liu RY. Influence of fatty acid composition of woody biodiesel plants on the fuel properties. *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem Technol* 2012;40:397–404. [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(12\)60018-8](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(12)60018-8).
- [141] Harrington KJ. Chemical and physical properties of vegetable oil esters and their effect on diesel fuel performance. *Biomass* 1986. [https://doi.org/10.1016/0144-4565\(86\)90008-9](https://doi.org/10.1016/0144-4565(86)90008-9).



CHAPITRE II



Matériels et méthodes

Chapitre II : Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous présentons, dans un premier temps, les différentes matières premières utilisées dans la production de biodiesel. Un large éventail de matières premières a été utilisé dans le but d'obtenir des biodiesels possédant des propriétés physicochimiques variées. Par la suite, nous présentons le réacteur utilisé dans le laboratoire pour produire le biodiesel, et les méthodes et appareils d'analyse utilisés pour la caractérisation physico-chimique du biodiesel selon les normes internationales.

II.1. Matières premières

Les matières premières utilisées dans cette étude de thèse sont :

- ✓ Huile de friture usagée. Elle a été collectée dans le restaurant de l'IMT Atlantique (campus de Nantes). Cette dernière a subi une hydrolyse des triglycérides, provoquant leurs décompositions en acides gras libres et en glycérides en présence de l'humidité contenue dans les aliments à frire à des températures de 180°C et 220°C [1,2].
- ✓ Huile de grignons d'olive, cette huile a été récupérée d'une industrie spécialisée dans la production d'huile d'olive et ses dérivés (ABOU WALID GROUP- Tunisie).
- ✓ Déchets graisseux. Collectés par le centre de traitement des matières d'assainissement à Lussac (CTMA). Ce centre reçoit les déchets des restaurants, des abattoirs et des sociétés de transformation des viandes.
- ✓ Huile de colza commerciale achetée dans le commerce.

Ces différentes matières premières ont été utilisées dans cette thèse afin de synthétiser différents biodiesels. Sachant que les matières premières utilisées sont différentes par leurs compositions chimiques et leur teneur en acide gras libre en d'autres termes, elles diffèrent par leur acidité.

Deux matières premières à savoir l'huile de colza et l'huile de friture ont une acidité faible (inférieure à 2 mg KOH/g). Par contre, pour le déchet de graisse et l'huile de grignons d'olive, ils présentent des acidités élevées à savoir 166 et de 120 mg KOH/g respectivement.

Les propriétés physicochimiques des huiles utilisées sont résumées dans les tableaux II.1 et II.2.

Tableau II.1 : Composition en acides gras libres des matières premières

Profilé des acides gras libres	Huile de colza	Huile de friture	Déchet graisseux : station d'épuration	Huile de grignons d'olive
Pentanoïque (C5 :0)	0	3,37	0,57	0
Hexanoïque (C6 :0)	0	0	0,82	0
Heptanoïque (C7 :0)	0	0	0,41	0
n-octanoïque (C8:0)	0	0	0,30	0
Decanoïque (C10 :0)	0	0	0,29	0
Azelaïque (C9 :0)	0	0	0,60	0,175
Laurique (C12 :0)		0	0	0,15
Tétradécénoïque (C14 :0)	0	0	0,40	0,107
Myristoléique (C14 :1)	0	0	0	0
Palmitique (C16 :0)	4,2	18,83	0,80	0,63
Palmitoléique (C16 :1)	0,1	0	25,1	9,91
Oléique (C18 :1)	1,6	47,66	62,3	57,22
Stéarique (C18 :0)	63	22,67	6,5	26,47
9-12Octadecanoic(C18:2)	22	3,63	0,75	0,45
α-linoléique (C18 :3)	8,4	3,81	0	0
11-eicosénoïque (C20 :1)	0,1	0	0,6	0
Arachidique (C20 :0)	0	0	0,65	3,36
Docosanoïque (C22 :0)	0,3	0	0,48	0,73
tricosanoïque (C23 :0)	0	0	0	0,68
Lignocérique (C24 :0)	0	0	0	0,57

Pour chaque matière première, des analyses de caractérisation ont été réalisées afin d'établir un lien entre la composition et les propriétés physicochimiques. Le tableau qui suit résume les différentes caractérisations physiques de ces huiles.

Tableau II.2. Caractéristiques physiques des matières premières

Matières premières	Viscosité (mm ² /s)	Densité (kg/m ³)	Indice d'acide	Pouvoir calorifique (MJ/kg)	Teneur en eau [%]	Taux de cendre [%]	Analyse élémentaire				
							C	H	O	N	S
H. Colza	40,6	0,912	0,5	39	*	*	80	12	8	*	*
H. Friture	40,09	0,870	1,7	39	0,43	*	76,5	12	11,5	*	*
Déchets gras	34,2	0,880	170	38,50	1	2%	78	12	10	*	*
H. Grignons d'olive	24	0,92	120	40	1,12	5%	77	12	11	*	*

*< limite détection

En plus des matières premières, des réactifs ont été utilisés pour la synthèse des biodiesels tels que le méthanol commercial, d'une pureté de 98% acheté chez Prolabo Chemicals, et l'hydroxyde de potassium commercial d'une pureté de 85%, acheté chez Acros.

Les solutions étalons utilisées pour l'étalonnage du CPG-DIF et pour la détermination de la glycérine libre et totale selon la norme ASTM D 6584 sont : La trioléine, la dioléine, la monoléine, la glycérine comme étalon et le 1,2,4-butantriol, le 1,2,3-tridécanol glycérol (tricaprine) comme étalons internes 1 et 2 respectivement et le N-méthyl-N- (triméthylsilyl) trifluoroacétamide (MSTFA) ont été achetés auprès de Sigma Aldrich.

L'acide chlorhydrique de concentration 1N et le tétrahydrofurane (THF) achetés auprès de Prolabo et Acros respectivement, ont été utilisés en mélange avec les échantillons prélevés pour figer la réaction de transestérification dans le cadre de l'étude cinétique.

L'acide sulfurique d'une pureté de (98%) et le sulfate de magnésium heptahydraté $MgSO_4(H_2O)_7$ ont été achetés auprès d'Acros. Les réactifs sont utilisés dans l'étude de la réaction d'estérification.

II.2. Production conventionnelle de biodiesel (batch)

La production de biodiesel a été réalisée dans un premier temps dans un réacteur batch au sein de la plateforme PREVER du département DSEE. Les résultats sont considérés comme une référence et sont utilisés pour la comparaison avec le système développé dans la suite de la thèse (système continu). La Figure II.1 schématise le réacteur batch utilisé. Les réactions d'estérification et de transestérification ont été réalisées dans un ballon (1).

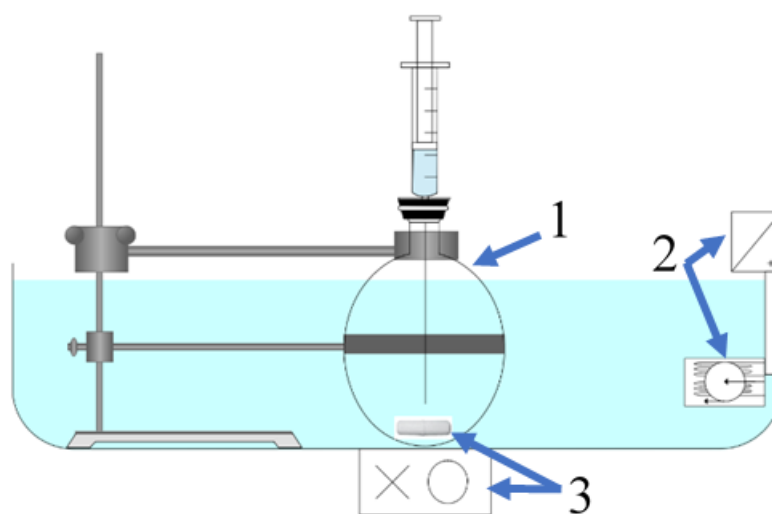


Fig.II.1 : Schéma descriptif du système batch pour la réaction d'estérification et de transestérification.

Le réacteur a été fermé hermétiquement avec des bouchons en caoutchouc pour éviter l'évaporation du méthanol. Un bain-marie, chauffé à l'aide d'un thermostat (2), est utilisé pour apporter la chaleur nécessaire à la réaction. L'agitation des réactifs est assurée par un barreau magnétique et un agitateur (3). Des échantillons sont prélevés au cours de la réaction pour être analysés.

II.3. Installation de production en continu de biodiesel

II.3.1. Conception générale

La conception est basée sur trois phases principales. Une première phase consacrée à la préparation des réactifs (huile, alcool et catalyseur). La réaction de transestérification entre les réactifs a lieu dans une deuxième phase dans un réacteur continu basé sur un système mélangeur chaotique. Ce système a pour but d'assurer un bon mélange des réactifs afin d'intensifier la réaction et assurer un temps de séjour suffisant. La troisième phase est consacrée à la séparation des produits et la purification du biodiesel. La Figure II.2, illustre les principaux éléments du réacteur construit dans l'objectif de produire en continu du biodiesel.

Le mélangeur chaotique en PVC (Fig.II.3) est constitué de dix périodes d'un élément de base appelé New Serpentin-3D (NS-3D) dont la section d'entrée est circulaire. Le diamètre hydraulique D_h est égal à 10 mm et la longueur dépliée de la conduite est égale à 870 mm. Pour assurer un temps de séjour suffisant aux réactifs, un tube en inox de même D_h a été ajouté.

Le réacteur (mélangeur chaotique, et tube) est immergé dans un bain marie calorifugé, d'une capacité d'environ 50 litres, fabriqué en acier inoxydable. La chaleur requise pour la réaction est fournie par deux thermoplongeurs, immergés dans l'eau, d'une puissance maximale de 1,5 kW chacun. La température de chauffage est assurée par un système de régulation PID implémenté dans une unité de commande avec une précision de ± 1 °C (12).

La matière première est stockée dans un bac d'alimentation calorifugé. Elle est chauffée à l'aide d'un thermoplongeur de puissance maximale de 1,5 kW. Afin d'alimenter le réacteur avec l'huile, une pompe péristaltique (P1) de marque Cole-Parmer Masterflex™ L/S modèle 7554-95 et équipée par une tête 7518-00 qui permet de fournir des débits compris entre 0,06 et 2300 ml/min (1 à 600 tr/min). Une solution de méthanol et de catalyseur KOH a été préparée et stockée dans un erlenmeyer en verre (2). La solution est pompée vers le mélangeur – réacteur chaotique à l'aide d'une deuxième pompe péristaltique (P2) de marque Cole-Parmer Masterflex™ L/S modèle 77521-50 équipée par une tête 7518-00 qui permet de fournir des débits compris entre 0,06 et 580 ml/min (1 à 100 tr/min).

Le mélange réactionnel est récupéré par la suite dans un réservoir de décantation (6) pour séparer les produits c'est-à-dire le biodiesel et la glycérine. La phase inférieure du mélange réactionnel étant la glycérine, cette dernière est distillée afin de récupérer l'excès de méthanol. La phase supérieure du mélange réactionnel étant le biodiesel, sera purifié.

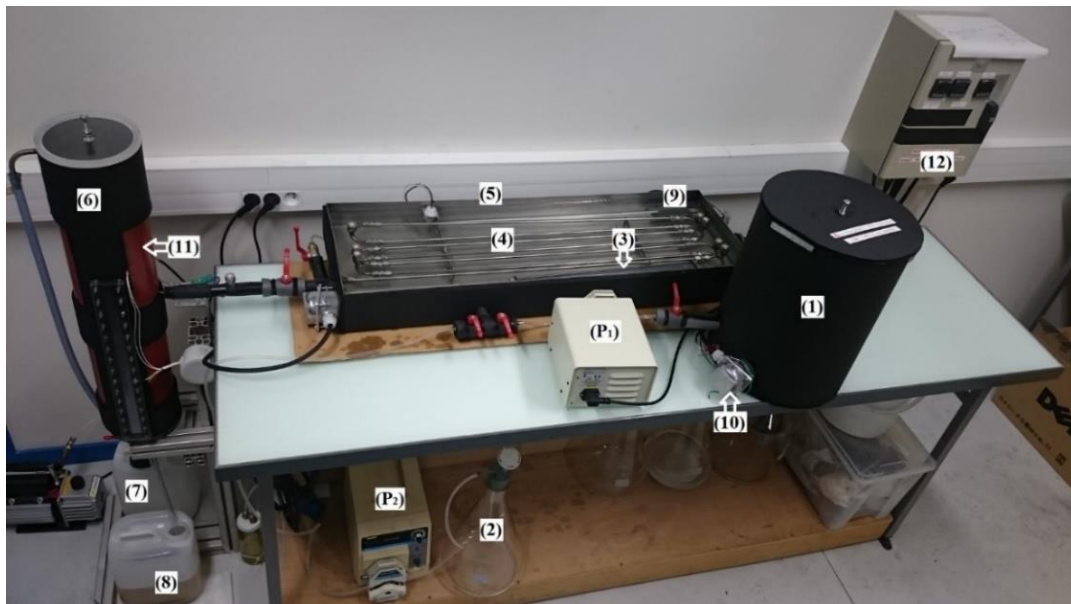


Fig.II.2 : Image du montage expérimental de l'installation de production de biodiesel en continu

(1. Bac d'alimentation, 2. Solution de Méthanol + catalyseur, 3. Mélangeur chaotique, 4. Conduite- réacteur, 5. Bain marie, 6. Réservoir de décantation, 7. Biodiesel, 8. Glycérine, 9 et 10. Thermoplongeur, 11. Bande de chauffage, 12. Unité de commande, P1 et P2. Pompe péristaltique)

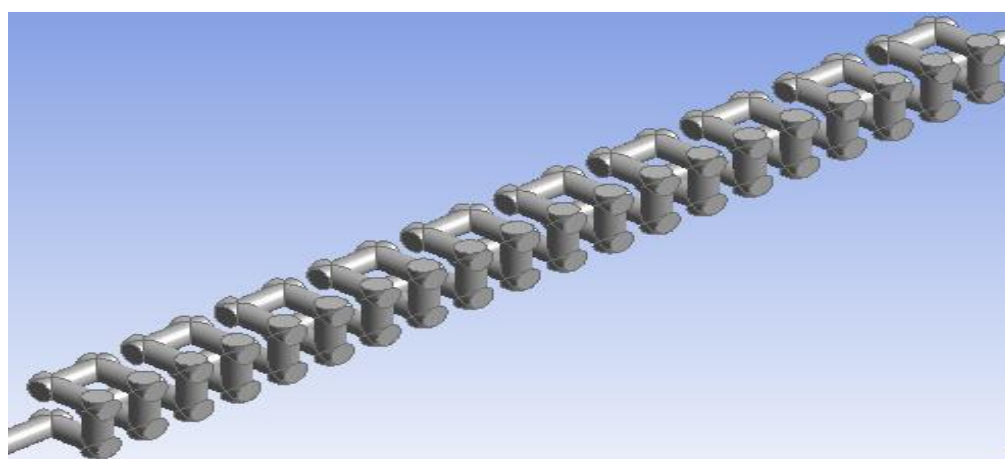


Fig.II.3 : Structure du mélangeur chaotique

II.3.2. Séparation des produits

A la sortie du réacteur, le mélange réactionnel sous forme de biodiesel, glycérine, alcool résiduel et catalyseur, est récupéré. Une étape de séparation, souvent réalisée par décantation, est

nécessaire afin de séparer le biodiesel de la glycérine. La décantation est effectuée dans un réservoir de décantation de forme cylindrique, d'une capacité de 13 litres (Figure II.4.). Le réservoir de décantation est équipé d'une fenêtre transparente pour permettre le suivi visuel du processus de décantation. Il dispose également de deux vannes de décharge pour la collecte finale du produit souhaité dans un récipient approprié.

Deux bandes de chauffe, connectées en série sur la paroi externe du réservoir de décantation, permettent de maintenir une température donnée afin de prolonger le temps de séjour des réactifs non convertis.

Le mélange réactionnel produit deux phases dans le réservoir de décantation, la phase inférieure du mélange réactionnel est la glycérine et l'excès d'alcool, cette phase est versée dans un bac de récupération. La phase supérieure du mélange réactionnel est le biodiesel qui est récupéré, puis purifié par un lit d'adsorbant (Chapitre III). Le biodiesel est conservé dans des flacons en verre et transféré vers l'analyse et la caractérisation physico-chimique.

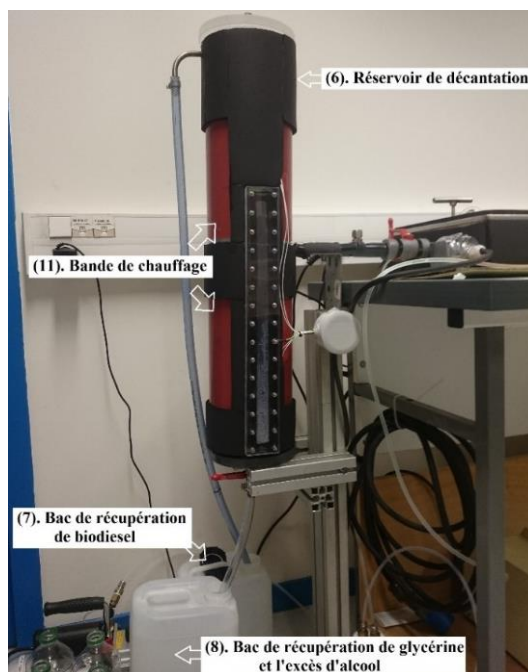


Fig.II.4 : Phase de séparation

II.4. Méthodes d'analyse et de caractérisation

Différentes méthodes d'analyse ont été utilisées afin de déterminer les caractéristiques et la pureté du biodiesel. Ces méthodes sont basées sur les normes internationales. Les analyses portent à la fois sur la caractérisation chimique et la caractérisation physique.

II.4.1. Caractérisation chimique

La caractérisation chimique regroupe les analyses effectuées afin de déterminer la pureté, le taux de conversion des triglycérides en méthyl ester, ainsi que les traces des triglycérides, diglycérides et monoglycérides non convertis en biodiesel. On distingue principalement les analyses :

II.4.1.1. Analyse chromatographique

L'échantillon de biodiesel est introduit en tête de colonne par l'intermédiaire d'une micro seringue dans l'injecteur. Ce dernier est traversé par le gaz vecteur et porté à une température appropriée à la volatilité de l'échantillon. Les différents composés de l'échantillon vont être emportés par le gaz porteur à travers la colonne puis être séparés les uns des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire, ce qui provoque un phénomène de rétention chromatographique des différents composés. Plus le composé a d'affinité avec la phase stationnaire, plus il mettra du temps à sortir de la colonne. À la sortie de la colonne, les composés rencontrent un élément essentiel qui est appelé détecteur. Cet élément évalue en continu la quantité de chacun des constituants séparés au sein du gaz porteur grâce à la mesure de différentes propriétés physiques du mélange gazeux. Le détecteur envoie un signal électronique vers un enregistreur qui tracera les courbes de chaque pic en fonction de leur intensité. L'ensemble des pics est appelé chromatogramme.

II.4.1.1.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG-DIF)

Des analyses ont été réalisées à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse, de type Agilent 7820A couplé à un détecteur à ionisation de flamme (CPG-DIF) (Figure II.5), pour déterminer les concentrations de triglycérides (TG), diglycérides (DG), monoglycérides (MG) et de glycérine (GL). La colonne contient 5% de phénylpolydiméthylsiloxane (15 mx 0,32 mm, épaisseur du film 0,1 μm). Les conditions de fonctionnement sont résumées dans le tableau II.3.

Tableau II.3: Programme de fonctionnement de la CPG-DIF

Injecteur			
Refroidissement sur l'injection de la colonne			
Taille de l'échantillon	1µl		
Programme de température de la colonne			
Température initiale	50°C	Tenir	1
Rate 1	15°C / min à 180°C	min	
Rate 2	7°C / min à 230°C		
Rate 3	30°C / min à 380 °C		
		Tenir	10 min
Détecteurs			
Type	Ionisation de flamme		
Température	380°C		
Gaz vecteur			
Type	Hélium	Mesuré à	50°C
Débit	3 ml/min		

Un étalonnage est nécessaire avant l'injection d'échantillon, la préparation des standards et des solutions étalons, ainsi que les calculs des teneurs en TG, DG, MG, et GL sont effectués selon la norme ASTM D 6584.



Fig.II.5 : CPG-DIF Agilent 7820A

II.4.1.1.2. Chromatographie en phase gazeuse (CPG-SM-DIF)

Le CPG-SM-DIF (Figure II.6) est utilisé pour déterminer les profils, la composition et la teneur des acides gras libres et des méthyls ester (biodiesel), par le spectromètre de masse Perkin Elmer CLARUS 600 couplé à un chromatographe en phase gazeuse et un détecteur à ionisation de

flamme (CPG-SM-DIF). La colonne est de type Agilent SLB-5MS (30 m* 0,250 mm, épaisseur de film 0,25 µm). Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau.II.4.

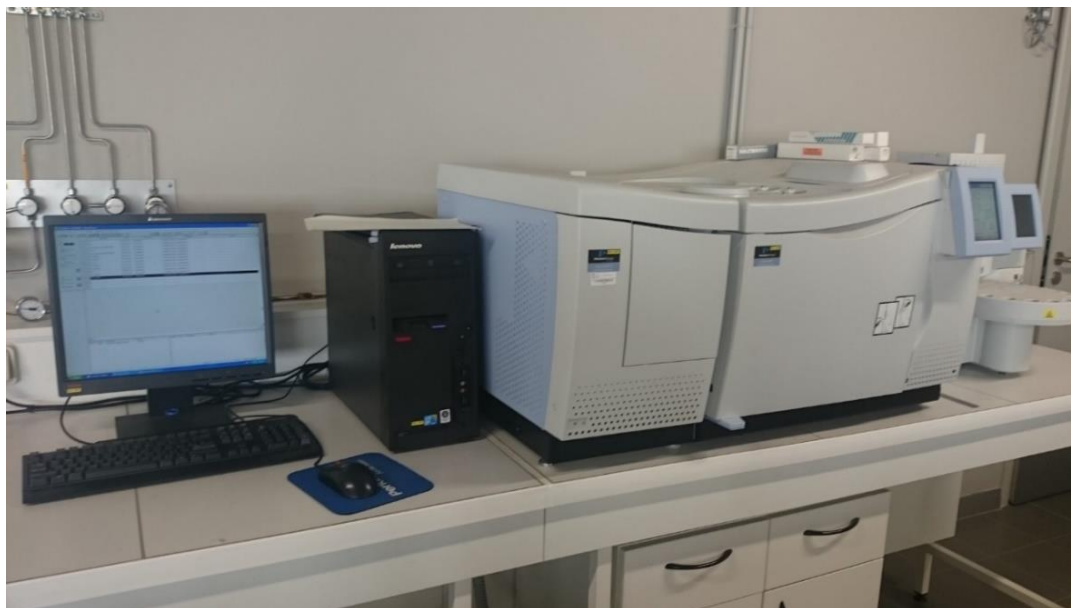


Fig.II.6 : CPG-SM-DIF Perkin Elmer Clarus 680

Tableau II.4 : Programme de fonctionnement de la CPG-SM-DIF

Injecteur		
Refroidissement sur l'injection de la colonne		
Taille de l'échantillon	1 µl	
Programme de température de la colonne		
Température initiale	70°C	Tenir 1 min
Rate 1	12°C / min to 180°C	
Rate 2	7°C / min to 240°C	
Rate 3	12°C / min to 330 °C	Tenir 6.76 min
Détecteur		
Type	Ionisation de flamme	
Température	380°C	
Gaz vecteur		
Type	Hélium	Mesuré à 50°C
Débit	1 ml/min	

II.4.2. Caractérisation physique

Il s'agit de l'ensemble des analyses effectuées selon les normes internationales afin de déterminer les propriétés physiques du biodiesel.

II.4.2.1. La masse volumique

La détermination de la masse volumique (ρ) d'un biodiesel est importante car les pompes et les injecteurs dans les machines thermiques (i.e. moteur à combustion interne), sont réglés pour fournir un volume. Ce volume doit correspondre à une quantité précise de matière.

Pour un réglage donné, si ρ est trop faible, moins de matière sera injectée entraînant une chute de puissance. A l'inverse, si ρ est trop élevé, il y a un excès de matière entraînant une combustion incomplète.

La masse volumique des biodiesels est légèrement plus élevée que celle du gazole. La détermination de la masse volumique se fait par la méthode du densimètre par l'intermédiaire d'un pycnomètre de 800-900 g/L à 15 °C selon la norme ISO 3675.

II.4.2.2. Indice d'acide

Les hautes teneurs en acides organiques favorisent la corrosion des pièces du moteur, pour cela, l'indice d'acide noté (IA) est un paramètre important. Il représente la teneur en acide gras libre d'une huile.

IA est calculé comme étant la masse d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser les acides gras libres contenus dans un gramme d'échantillon (Eq.II.1). Il est déterminé par titration avec une solution de $KOH/[C_2H_5OH+(C_2H_5)_2O]$, en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur.

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

Avec : N_{KOH} la concentration de la solution (égale à 0,1 N) ;

V_{KOH} le volume de la solution KOH/C_2H_5OH .

II.4.2.3. Viscosité

La viscosité d'un fluide est une grandeur physique qui caractérise sa résistance à l'écoulement. Elle se mesure en (Pa.s) et dépend fortement de la température pour les liquides.

La viscosité est une propriété importante car elle influe sur le fonctionnement des injecteurs. Une viscosité élevée rend l'atomisation du biodiesel dans la chambre de combustion plus difficile.

La mesure de la viscosité cinématique des biodiesels s'effectue à 40 °C, selon la norme internationale (EN 3104), par un viscosimètre à vibration type SV-10 (Figure II.7).



Fig.II.7 : Viscosimètre à vibration

II.4.2.4. Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique représente la quantité d'énergie contenue dans une unité de masse de combustible (J/g). On distingue le *PCS* (Pouvoir Calorifique Supérieur) et le *PCI* (Pouvoir Calorifique Inférieur).

Dans le cadre de cette thèse, les analyses ont été réalisées dans une bombe calorimétrique (type Parr, modèle 6200), (Figure II.8) en présence d'oxygène.

Le calibrage de l'appareil se fait, avec un combustible de pouvoir calorifique connu (acide benzoïque) ce qui permet de déterminer l'équivalent en eau. Le pouvoir calorifique est calculé moyennant l'équation II.2 suivante :

$$m_{comb}PCS = m_e + m_{eqcal} \times C_p(T_F - T_O) \quad (II.2)$$

m_{comb} , m_e et m_{eqcal} sont respectivement les masses du combustible, d'eau dans le calorimètre et d'eau équivalente du calorimètre.

C_p est la capacité calorifique de l'eau et $(T_F - T_O)$ est l'écart, durant l'expérience des températures de l'eau et du calorimètre. La masse d'eau qui se condense dans la bombe au cours de la combustion est exprimée par l'Equation II.3:

$$m_{H_2O} = \left(\frac{18}{2}\right) \times H\% \times M_{H_2O} \quad (II.3)$$

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'Equation II.4 :

$$PCI = PCS - \left(\frac{18}{2}\right) \times H\% \times M_{H_2O} \times L_V \quad (II.4)$$

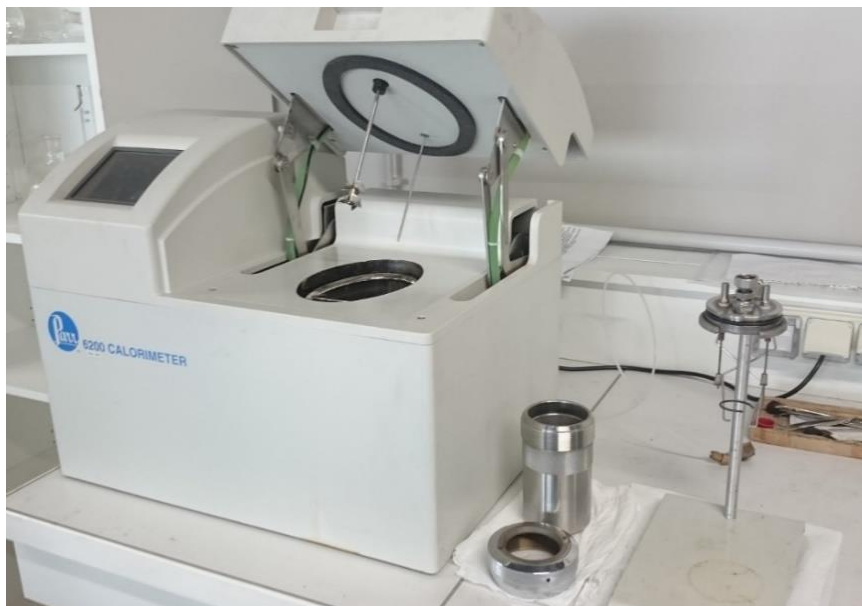


Fig.II.8 : Bombe calorimétrique Parr 6200

II.4.2.5. Point d'éclair

Le point d'éclair est la température pour laquelle un liquide produit suffisamment de vapeurs pour qu'elles s'enflamment instantanément en présence d'une source d'énergie calorifique conventionnelle. Une valeur élevée du point d'éclair est synonyme de sécurité lors du stockage.

Le point d'éclair est déterminé à l'aide de l'appareil NORMALAB Pensky Martens (modèle NPM 440) illustré par la Figure II.9. Le test consiste à chauffer doucement un échantillon, à un rythme constant d'élévation de température et avec une agitation continue. À chaque degré d'augmentation de température, une flamme est introduite dans la vapeur produite au-dessus de l'échantillon. La plus basse température à laquelle les vapeurs s'enflamment représente le point d'éclair.



Fig.II.9 : Appareil de mesure du point d'éclair "Pensky Martens"

II.4.2.6. Propriétés à froid

La température limite de filtrabilité (TLF) est la température minimale pour laquelle un volume déterminé de combustibles traverse, un filtre en le refroidissant progressivement jusqu'à la perte des bonnes caractéristiques de filtrabilité.

L'analyseur de marque NORMALAB modèle NTL 450 (Figure II.10), nous a permis de déterminer la température limite de filtrabilité.

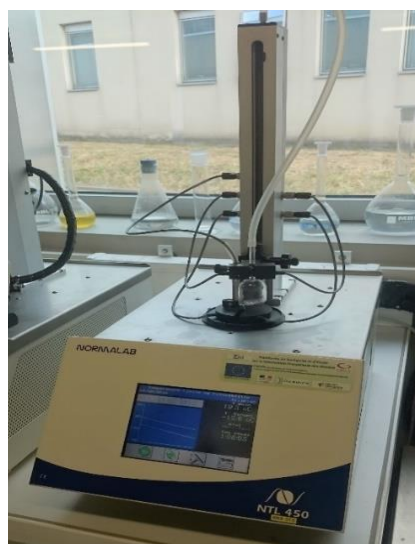


Fig.II.10 : Appareil de mesure de la température limite de filtrabilité

II.4.2.7. Teneur en eau

La teneur en eau a été déterminée par la méthode Karl Fisher (KF). Le principe de base de cette méthode est la réaction de l'iode avec l'eau en solution alcoolique en présence d'acide sulfureux et d'une base. Dans la version volumétrique, la solution contenant l'iode est délivrée par une burette à piston alors que dans la méthode coulométrique, l'iode est produit directement dans la cellule de réaction.

Dans le protocole coulométrique, l'iode participant à la réaction est généré directement dans la cellule de titrage par une oxydation électrochimique de l'iodure jusqu'à ce que de l'iode non réactif soit détecté.

Le titrage Karl Fischer convient pour les échantillons ayant un taux élevé d'humidité mais aussi pour ceux contenant une quantité d'eau dans la gamme des ppm.

La présence de l'eau dans le carburant induit une mauvaise combustion surtout aux charges partielles. Elle peut contribuer à la corrosion des pièces du moteur. La mesure de la teneur en eau a été effectuée à l'aide d'un appareil Metrohm modèle combiné de 860 KF Thermoprep, 870 KF Titrino plus et 803 Ti Stand (Figure II.11).



Fig.II.11 : Appareil de mesure de la teneur en eau

II.4.2.8. Analyse élémentaire CHNOS

L'analyse élémentaire CHNOS consiste à déterminer les proportions d'atomes de chaque élément chimique dans la composition d'une substance, L'analyseur permet de doser simultanément par combustion les éléments suivants : Azote (N), Carbone (C), Hydrogène (H), Soufre (S), et oxygène (O).

L'échantillon solide, pesé dans une capsule d'étain avec un fondant (un mélange d'oxydes tungstiques et vanadiques), est introduit sous flux d'hélium dans une colonne portée à 1040 °C. L'échantillon est calciné avec un apport d'oxygène. Les gaz de combustion sont ramenés en CO₂, ·N₂, ·H₂O et SO₃. Le cuivre piège l'oxygène en excès et réduit le SO₃ en SO₂. Les halogènes sont fixés sur de la laine d'argent et l'eau dans un piège à anhydre (perchlorate de magnésium). CO₂, N₂ et SO₂ sont séparés par chromatographie en phase gazeuse. A la sortie de la colonne de chromatographie le mélange gaz entraîné par l'hélium passe dans un détecteur à conductivité thermique. Le signal émis est analysé par un intégrateur qui calcule l'aire, en unité d'aire (u.a), des pics produits pour chaque élément. Par ailleurs un contrôle de la bonne séparation des pics et la surveillance de la ligne de base sont assurés par un enregistreur potentiométrique branché en parallèle. L'analyse a été réalisée par l'appareil Thermo Finnigan modèle Flash 1112 série EA-CHNS-O, (Figure II.12).



Fig.II.12 : Analyse élémentaire CHNOS

II.4.2.9. Indice de cétane

L'indice de cétane exprime l'aptitude d'un combustible à l'auto- inflammation et à la combustion dans un moteur à allumage par compression. Plus l'indice de cétane est élevé, plus le délai d'allumage est petit.

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 partir de leurs caractéristiques ou de leur structure chimique. La Figure II.13 montre l'appareil utilisé (Fuel Ignition Tester - FIT), pour mesurer l'indice de cétane des biodiesels obtenus.

La méthode utilisée pour la détermination de nombre de cétane est d'utiliser une chambre de combustion à volume constant avec injection directe de carburant dans de l'air comprimé chauffé. La chambre de combustion est pressurisée à 22 bars et chauffée à une température d'environ 577 °C avant l'injection de carburant liquide. Chaque injection de carburant produit un cycle de combustion à injection unique et à allumage par compression. Le carburant s'enflamme automatiquement et le temps écoulé entre l'injection et le début de la combustion définit le temps de retard de l'allumage. Ce temps d'allumage est enregistré puis mis en corrélation pour calculer la valeur d'indice de cétane.



Fig.II.13 : Appareil de mesure d'indice de cétane (Fuel Ignition Tester - FIT)

II.4.2.10. Stabilité à l'oxydation

La stabilité à l'oxydation est l'une des propriétés les plus importantes des biodiesels et affecte principalement la stabilité de ce dernier lors d'un stockage à long terme. La dégradation par oxydation donne lieu à des produits pouvant compromettre les propriétés du carburant, et nuire à sa qualité et par conséquent aux performances du moteur.

La méthode PetroOXY (Figure II.14) est utilisée pour déterminer le temps nécessaire à l'oxydation du produit et définit le temps d'induction ou de stabilité à l'oxydation. Le processus est basé sur le vieillissement accéléré du biodiesel pendant 16 heures à 95 °C sous un flux d'oxygène élevé. Le carburant est ensuite filtré et le récipient nettoyé afin de collecter la totalité des résidus

créés pendant l'essai pour la pesée. La quantité de résidus collectés détermine la qualité du carburant.

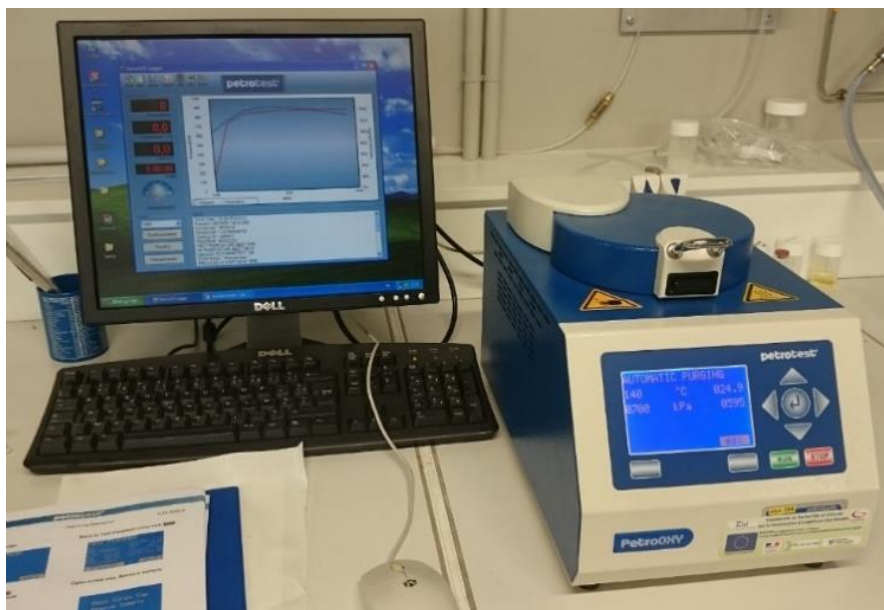


Fig.II.14 : Appareil de mesure de la stabilité à l'oxydation

II.4.2.11. Indice de saponification

L'indice de saponification correspond à la masse de potasse (KOH) - en mg - nécessaire pour saponifier les esters d'acides gras et neutraliser les acides gras non estérifiés dans un gramme de matière grasse/corps gras. La quantité de potasse KOH utilisée varie avec la masse molaire des acides gras. Plus la masse molaire est élevée, plus l'indice de saponification est faible : l'indice de saponification est donc une mesure indirecte de la masse molaire des acides gras.

L'indice de saponification (*IS*) est calculé à l'aide de l'expression suivante (Eq.II.5) [3]:

$$IS = \sum_i \frac{\%AG_i * 56.106}{M_i} * 100 \quad (II.5)$$

Où : *AG* est le pourcentage des acides gras dans l'huile.

M est la masse moléculaire de chaque acide gras

II.4.2.12. Indice d'iode

L'indice d'iode est la masse d'iode (I_2), exprimée en grammes, capable de se fixer sur les insaturations (doubles liaisons le plus souvent) des acides gras contenus dans cent grammes de matière grasse. L'indice d'iode d'un acide gras saturé a une valeur de 0.

L'indice d'iode a été calculé à l'aide de l'expression suivante développée par Knothe [3]:

$$I = 100 * \sum_i \frac{\%AG_i * 253.81 * dl}{M_i} \quad (II.6)$$

Où I : est l'indice d'iode de l'huile, dl : est le nombre de doubles liaisons par molécule d'acide gras libre, M_i est la masse moléculaire de chaque acide gras, et $\%AG_i$ est le pourcentage des acides gras dans l'huile.

II.4.2.13. Évaporateur rotatif

Cet appareil permet d'éliminer rapidement un solvant volatil par évaporation. Le principe est basé sur l'abaissement du point d'ébullition avec la pression.

L'évaporation du solvant est menée sous pression réduite, que l'on obtient au moyen d'une pompe à vide.

Le mouvement de rotation permet de créer un film liquide sur la surface interne du ballon évaporateur, afin d'augmenter la surface de chauffe et d'évaporation et donc de diminuer le temps d'évaporation. La conduite de cette technique sous pression réduite permet d'abaisser la température d'ébullition des solvants, et donc réduire le temps de distillation, mais également pour protéger les molécules sensibles des "hautes" températures.

La récupération des solvants a été assurée par l'appareil Evaporateur Rotatif modèle LABOROTA 4000, (Figure II.15).



Fig.II.15 : Evaporateur rotatif LABOROTA 4000

II.5. Synthèse

Dans ce chapitre, on a présenté l'ensemble des matières premières utilisées ainsi que leurs caractérisations physicochimiques. Les matières premières choisies sont différentes par leur composition chimique et par conséquent leurs propriétés physicochimiques sont différentes. Le choix des matières premières a été fait dans le but de la valorisation énergétique des déchets à savoir l'huile de friture usagée et les déchets graisseux mais aussi pour étudier par la suite leurs effets sur la combustion dans le moteur.

Par la suite, on a présenté les réacteurs utilisés dans le cadre de cette thèse (batch et continu) pour la production du biodiesel dans le laboratoire.

Dans le but d'apporter des améliorations sur le procédé de production de biodiesel (système batch), un nouveau réacteur continu, basé sur le phénomène de l'advection chaotique, pour intensifier la production en continu de biodiesel a été conçu. Le réacteur continu utilisant le système mélangeur chaotique est capable de produire du biodiesel avec une efficacité de conversion élevée. Le réacteur est basé sur une géométrie tridimensionnelle permettant une grande intensité de mélange. La conception de la géométrie a été faite dans l'optique de permettre de générer des trajectoires chaotiques dans un écoulement tridimensionnel stationnaire ce qui améliore le degré de mélange des réactifs.

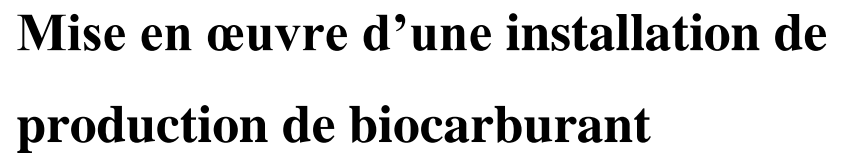
De plus, l'ensemble des méthodes d'analyse et de caractérisation physicochimique, selon les normes internationales, utilisées dans le cadre de cette étude ont été présentées.

Références bibliographiques

- [1] Awad S, Paraschiv M, Varuvel EG, Tazerout M. Bioresource Technology Optimization of biodiesel production from animal fat residue in wastewater using response surface methodology. *Bioresour Technol* 2013;129:315–20. doi:10.1016/j.biortech.2012.11.086.
- [2] Awad S. Contribution à l ' étude de la valorisation énergétique des résidus gras et de leur combustion dans les moteurs à combustion interne 2011.
- [3] Knothe G. Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value? *JAOCS, J Am Oil Chem Soc* 2002;79:847–54. doi:10.1007/s11746-002-0569-4



CHAPITRE III



Mise en œuvre d'une installation de production de biocarburant

Chapitre III : Mise en œuvre d'une installation de production de biocarburant

Dans le présent chapitre, on présentera les modifications de l'installation de production de biodiesel en continu à partir d'un nouveau réacteur de transestérification qui a été conçu sur la base d'un mélangeur chaotique 3D. En premier lieu, la simulation de l'écoulement dans ce nouveau mélangeur chaotique, à l'aide du code de calcul CFD ANSYS Fluent, a été réalisée afin d'améliorer la géométrie en vue d'obtenir de meilleurs degrés de mélange, et par conséquent de meilleurs taux de conversion des huiles en biodiesel.

Par la suite, on passera à la mise en œuvre expérimentale de l'installation de production du biodiesel par transestérification et l'étude de l'effet des conditions opératoires. Et on clôturera le chapitre par une application de l'intensification et l'optimisation de la réaction d'estérification dans le système continu.

III.1. Introduction

La majorité du biodiesel commercialisé est fabriquée par la réaction de transestérification d'huiles végétales ou de graisses animales avec de l'alcool (généralement du méthanol ou de l'éthanol) dans des réacteurs fermés agités mécaniquement (batch), en présence d'un catalyseur basique, (souvent le KOH)[1–3]. L'utilisation répandue du procédé batch dans l'industrie est liée à la facilité d'exploitation. Toutefois, plusieurs défis liés à ce processus méritent d'être abordés en vue de les améliorer. En effet, la vitesse de réaction se trouve limitée par le transfert de masse entre les réactifs immiscibles (huiles et alcool). Par conséquent, un temps de réaction plus long est nécessaire pour une conversion totale (~90 min) ;

Par ailleurs, la réversibilité de la réaction de transestérification induit inévitablement une limite supérieure de la conversion en l'absence d'extraction des produits.

De plus, le mode batch nécessite un temps mort entre chaque opération (remplissage, vidange, nettoyage), ce qui nuit à la productivité. Le fonctionnement continu permet de bénéficier de certains avantages tels qu'un meilleur rendement énergétique, un faible coût de fonctionnement, et une qualité finale constante avec une automatisation possible du procédé.

En outre l'utilisation des mélangeurs mécaniques, entraînés par des moteurs électriques, engendre des coûts supplémentaires aux coûts d'exploitation déjà élevés. Ainsi, la consommation énergétique importante durant la production et la purification du biodiesel, en plus des quantités importantes d'eaux usées produites lors de la purification rendent le procédé coûteux et polluant.

Par conséquent, ces dernières années, des technologies d'intensification du processus ont été développées et appliquées pour améliorer les transferts de masse et de chaleur[4]. Cette intensification permet d'augmenter la vitesse de réaction et, donc, de réduire le temps de séjour. Certaines technologies ont été appliquées avec succès dans la production de biodiesel à échelle réduite telle que les ultrasons et les microondes.

III.2. Modélisation et simulation de l'installation

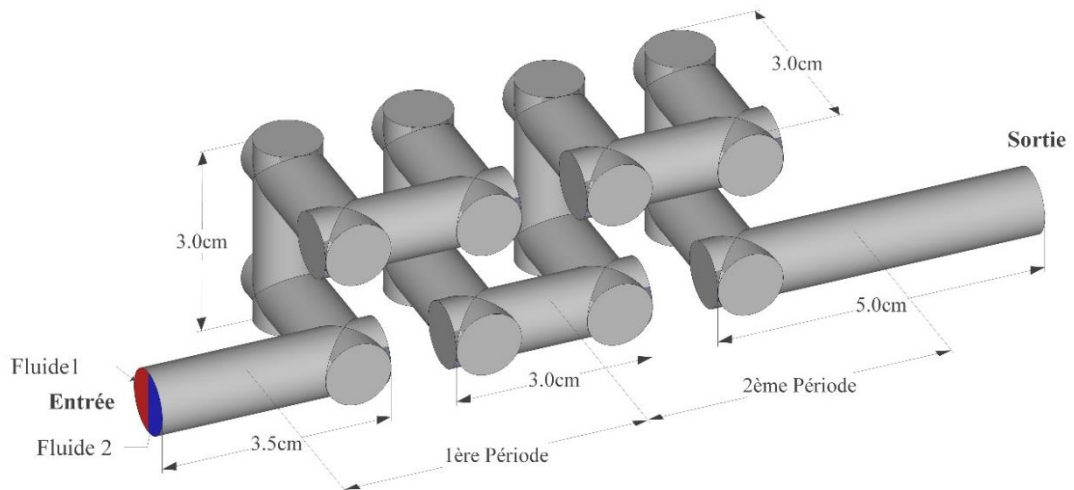
Le réacteur est à base d'un mélangeur chaotique. Cette partie est modélisée et simulée par le code CFD commercial ANSYS Fluent afin d'étudier le transfert de matière et de chaleur pour deux géométries qui seront dénommées Serpentin-3D (S-3D) et New Serpentin-3D (NS-3D) (Fig.III.1. b) et (Fig.III.1. a) respectivement. La géométrie S-3D a fait l'objet d'une étude dans le cadre de la thèse de (Boukhelkhal. L)[5]. La configuration NS-3D est la nouvelle géométrie proposée dans le présent travail.

III.2.1. Description des géométries

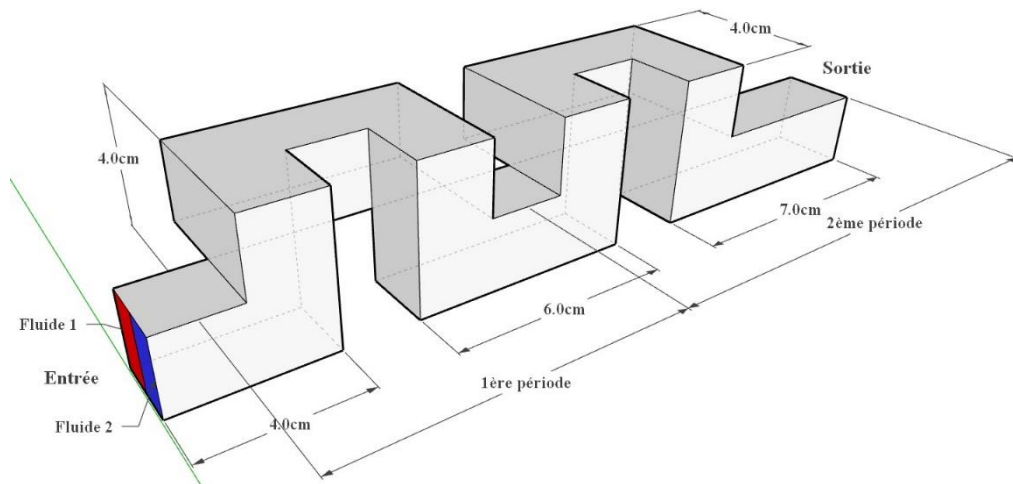
La Figure III.1 présente l'élément de base (deux périodes) des deux géométries utilisées. Pour constituer un canal complet, chaque période se répète dans l'espace.

Dans la géométrie chaotique NS-3D (Figure III.1.a) le canal a une section circulaire avec un diamètre hydraulique D_h égal à 10 mm et une longueur dépliée d'une période égale à 240 mm. Par contre, pour la géométrie chaotique S-3D (Figure III.1.b), la section du canal est carrée. Le diamètre hydraulique D_h est égal à 20 mm et la longueur dépliée d'une période est égale à 260 mm.

La géométrie chaotique New Serpentin-3D est formée de quatre perturbations géométriques, alors que la géométrie chaotique S-3D est formée de deux perturbations pour chaque module. Chaque perturbation étant formée d'une succession de deux coudes droits de 90° dans un plan différent. Les dimensions des deux géométries sont décrites en détail sur la Figure III.1.



(a)



(b)

Fig.III.1 : Géométries chaotiques : (a) New-Serpentin-3D, (b) serpentin-3D [5].

III.2.2. Méthodologie numérique

Les équations de conservation de masse et de Navier-Stokes sont résolues numériquement en utilisant le code CFD commercial ANSYS Fluent. Dans cette étude, le fluide est considéré incompressible et l'écoulement est stationnaire et laminaire. La fonction volume de fluide (VOF) sous ANSYS est utilisée pour caractériser le mélange des deux fluides.

La méthode VOF est une méthode qui a été introduite par Hirt & Coll. en 1981[6] afin de simuler des écoulements de phases multiples non miscibles. Il s'agit en fait d'une méthode dite Eulérienne à un fluide, particulièrement adaptée dans le cas d'écoulements diphasiques à interfaces fortement déformées, puisqu'elle permet de suivre précisément la position de l'interface dans un

maillage fixe. La méthode VOF repose sur l'emploi d'une fonction discrète calculant la fraction volumique d'un des fluides dans chaque volume de contrôle. Cette fonction peut être appelée « taux de présence », et notée D_k . Elle peut donc prendre toutes les valeurs entre 0 et 1 pour la phase k considérée. Lorsque D_k vaut 0 ou 1, le volume de contrôle considéré ne contient qu'un seul des deux fluides. Sinon le volume contient un mélange diphasique, et l'interface traverse ce volume.

Le schéma SIMPLE est adopté pour la discrétisation de l'équation de couplage pression-vitesse. Les équations de quantité de mouvement, d'énergie et la fraction volumique sont discrétisées à l'aide d'un schéma up Wind du second ordre, alors que le schéma PRESTO a été appliqué pour la discrétisation de la pression. La convergence est atteinte lorsque les résidus sont inférieurs à 10^{-4} pour l'équation de conservation et 10^{-6} pour les fractions volumiques et l'équation de l'énergie. Les conditions aux limites imposées sont détaillées dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Conditions aux limites imposées.

Section	Les conditions aux limites
1 ^{er} cas (mélange de deux fluides)	
Entrée	Vitesse axiale uniforme avec une fraction volumique égale à 0 pour le fluide 1 et égale à 1 pour le fluide 2
Sortie	Flux de sortie : condition de conservation de débit
Parois	Non glissement
2 ^{ème} cas (mélange thermique)	
Entrée	Température imposée égale à 300 K pour le fluide 1 et égale à 320 K pour le fluide 2
Sortie	Flux de sortie : condition de conservation de débit
Parois	Non glissement avec parois adiabatiques

Le choix de la proportion 50-50 % a été réalisé afin de justifier la présence de phénomène de chaos dans les géométries étudiées dans le régime d'écoulement laminaire. Ceci en négligeant les autres paramètres : tel que le transfert de masse par diffusion entre les fluides et l'effet de cisaillement dû à la viscosité des fluides.

III.2.3. Caractérisation du degré de mélange

Les performances de mélange dans les géométries considérées sont évaluées en utilisant le critère *degré de mélange* tel qu'il est défini dans la littérature[5,7-9] et dont l'expression s'écrit comme suit :

$$D = 1 - \frac{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_1^N (X_i - \bar{X})^2}}{\sigma_0} \quad (\text{III.1})$$

$$\text{Où : } \bar{X} = \frac{1}{N} \sum_1^N (X_i) \quad (\text{III.2})$$

N : le nombre de nœuds dans une section droite.

Quant au mélange des deux fluides, X_i est la fraction volumique du *Fluide 2* au nœud i , \bar{X} est la fraction volumique moyenne dans une section droite et est égale à 0,5. Pour le mélange thermique, X_i est la température statique au nœud i , \bar{X} est la température moyenne dans une section droite et est égale à 310 K, et σ_0 est la déviation standard à la section d'entrée de la géométrie définie comme suit :

$$\sigma_0 = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_1^N (X_i - \bar{X})^2} \quad (\text{III.3})$$

Comme défini, le degré de mélange varie entre 0 et 1. Ainsi, pour un mélange parfait, $D=1$.

III.2.4. Résultats et discussion

III.2.4.1. Efficacité de mélange

Afin de décrire qualitativement l'efficacité de mélange entre les deux fluides, et pour mettre en évidence l'existence de processus d'étirement et de repliement dans la section transversale de l'écoulement, les deux fluides sont injectés à l'entrée du canal.

La section d'entrée de toutes les géométries considérées est divisée en deux parties verticalement. Dans l'une des parties, nous avons injecté le *fluide 1* et dans l'autre, nous avons injecté le *fluide 2* avec une fraction volumique de 0 et 1 respectivement. Les deux fluides sont miscibles, ce qui signifie que la tension interfaciale entre les deux fluides est négligeable. Les propriétés physiques des deux fluides sont considérées identiques et égales à celles de l'eau. De plus, la diffusion moléculaire n'est pas considérée pour mettre en évidence les propriétés cinématiques de l'écoulement dans les géométries proposées.

La Figure III.2 montre les contours de fraction volumique du *fluide 2* à différentes sections à savoir au milieu et à la fin de la première période, ainsi qu'au milieu, et à la sortie de la 2^{ème} période de la géométrie chaotique NS-3D, pour différents nombres de Reynolds (de 25 à 200).

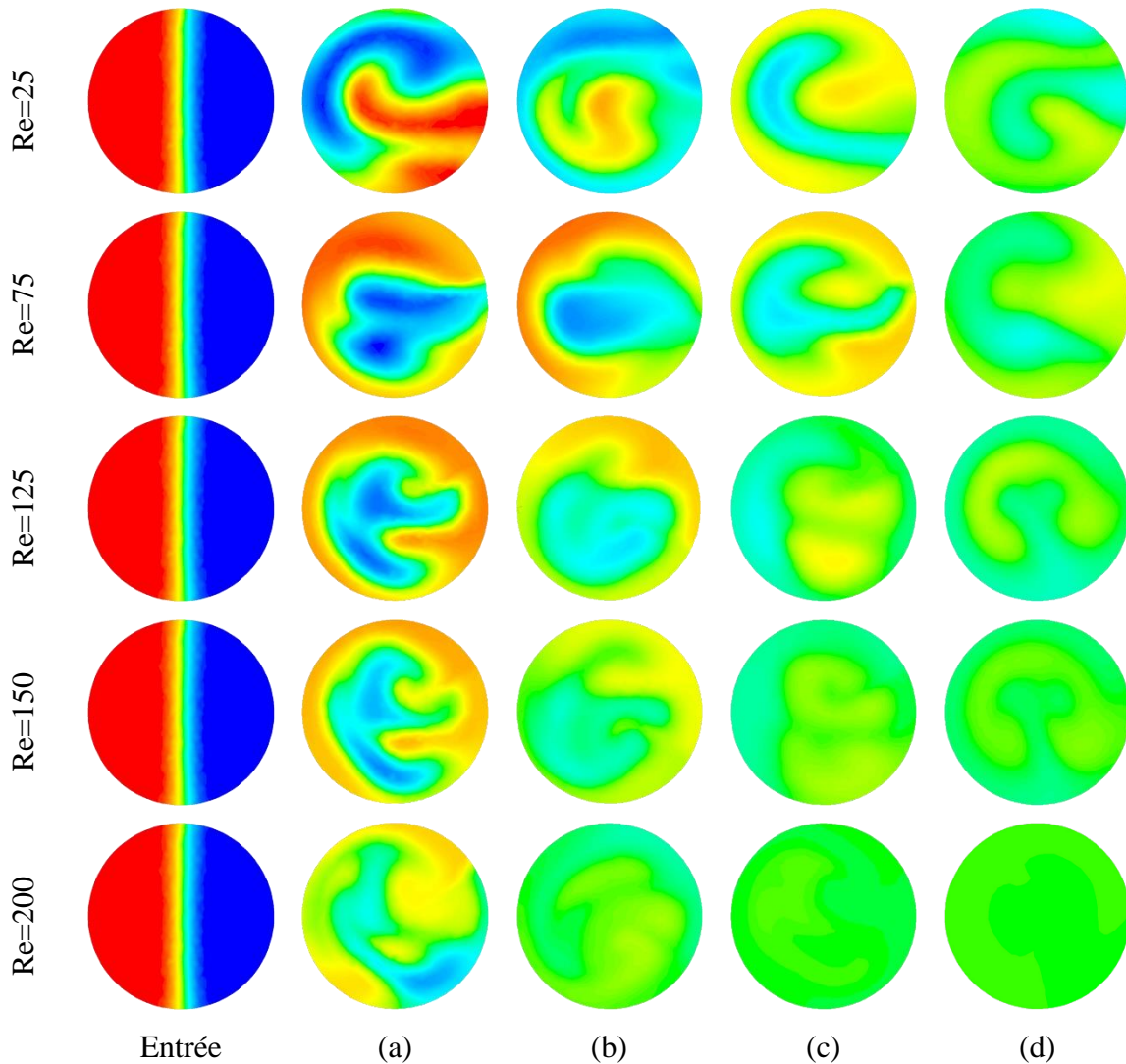


Fig.III.2 : Fraction volumique du *Fluide2* : (a) au milieu de la première période, (b) à la fin de la première période, (c) au milieu de la 2^{ème} période, et (d) à la sortie de la 2^{ème} période.

La Figure III.3 montre l'évolution du degré de mélange (D) en fonction du nombre de Reynolds dans les deux géométries chaotiques S-3D et NS-3D. Le changement de la forme carrée à la forme cylindrique du mélangeur chaotique ainsi que l'ajout des perturbations géométriques a permis d'augmenter considérablement le degré de mélange (Figure III.3) par rapport à la géométrie S-3D. De plus, on observe que, pour la gamme de Reynolds étudiées (25-200), le degré de mélange est supérieur à 0.76 pour la géométrie NS-3D. Concernant la géométrie S-3D, et pour les valeurs de $Re < 100$, le degré de mélange se situe dans l'intervalle 0.4-0.8.

Ce résultat démontre que la géométrie NS-3D permet d'obtenir de meilleures performances et qui sont quasi uniformes dans la plage $25 < Re < 200$.

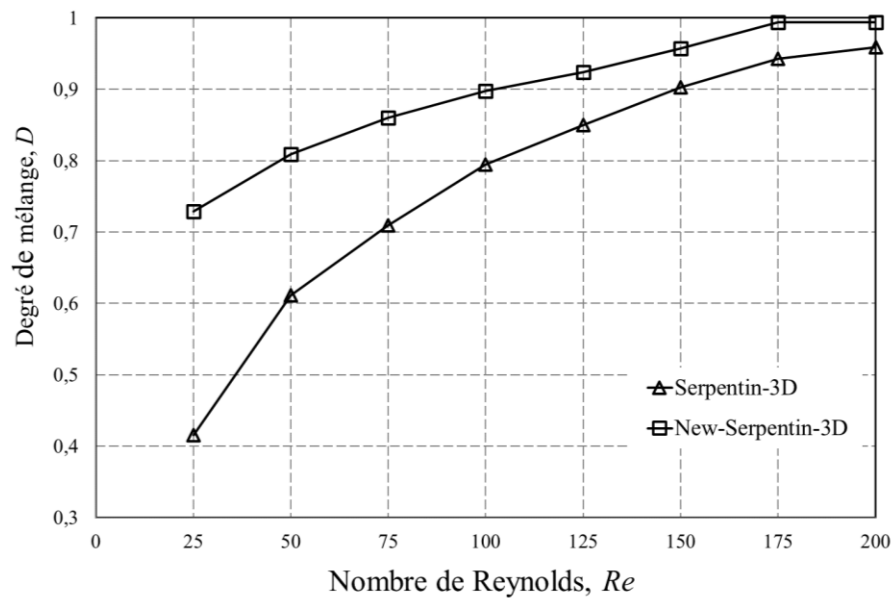


Fig.III.3 : Evolution du degré de mélange en fonction du nombre de Reynolds à la sortie pour la géométrie S-3D et NS-3D.

Le mélange par advection chaotique est accentué par l'augmentation du nombre de Reynolds. Au nombre de Reynolds égal à 175, le degré de mélange atteint presque 1, dans la géométrie NS-3D. Par contre pour la géométrie S-3D, le degré de mélange reste inférieur à 0,95 même pour un nombre de Reynolds égal à 200.

La Figure III.4 présente l'évolution du degré de mélange en fonction de la coordonnée curviligne (2 périodes) pour la géométrie NS-3D pour deux nombres de Reynolds 100 et 200.

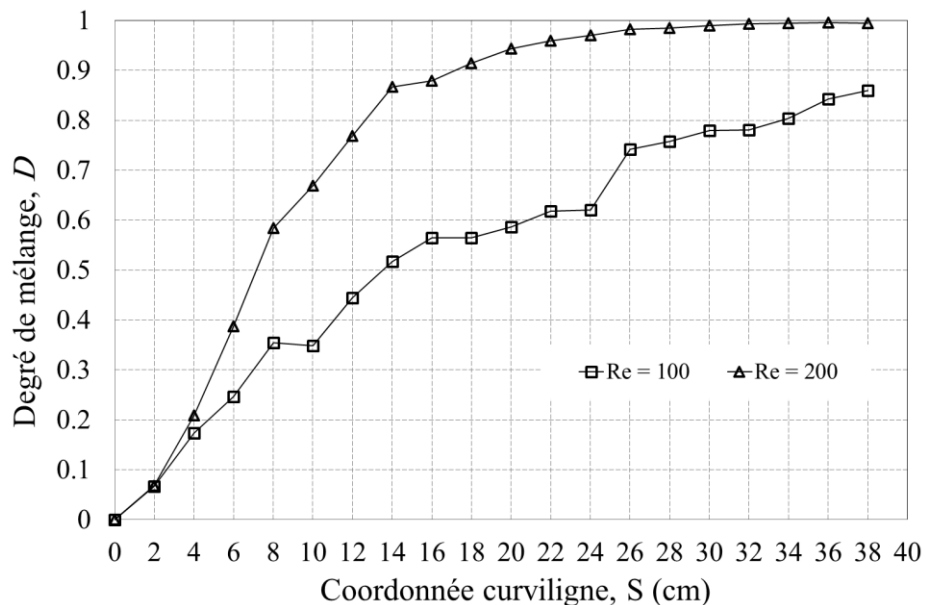


Fig.III.4 : Evolution du degré de mélange en fonction de la coordonnée curviligne pour la géométrie chaotique NS-3D.

Dans la Fig.III.5 les trajectoires des particules du *fluide 1* et 2 sont marquées par la couleur rouge et bleue respectivement. Les trajectoires des particules fluides sont suivies dans la géométrie NS-3D pour deux nombres de Reynolds (100 et 200).

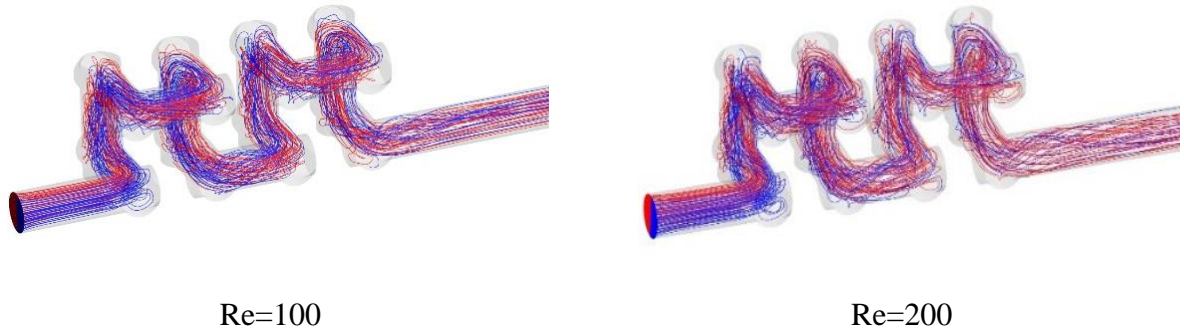


Fig.III.5 : Trajectoires des particules pour différents nombres de Reynolds pour la géométrie chaotique NS-3D.

Les fractionnements des lignes de courant des fluides créent des tourbillons près des coins de la géométrie et génèrent des écoulements secondaires. Sous l'effet de ces tourbillons, les fluides sont emprisonnés près des coins et facilitent le mélange entre les deux fluides. Lorsque les fluides sortent de la première perturbation géométrique, les lignes de courant de fluide sont recombinaées et tordues. Ces mécanismes permettent, d'une part, de produire des couches très minces dans la géométrie et d'autre part, d'augmenter le contact interfacial et le transfert de masse entre les deux fluides.

III.2.4.2. Mélange thermique

Pour caractériser le mélange thermique entre les deux fluides (chaud et froid), la condition de parois adiabatiques est imposée. La section d'entrée est divisée en deux parties verticalement. Dans la première partie, l'eau est à une température de 300 K et dans l'autre partie, elle est à 320 K.

La Figure III.6 montre l'évolution du degré de mélange thermique avec la coordonnée curviligne pour la géométrie étudiée (NS-3D) pour deux nombres de Reynolds 100 et 200. On observe que le mélange thermique augmente rapidement dans la première partie du canal. De plus l'efficacité du mélange est accentuée lorsque le nombre de Reynolds augmente.

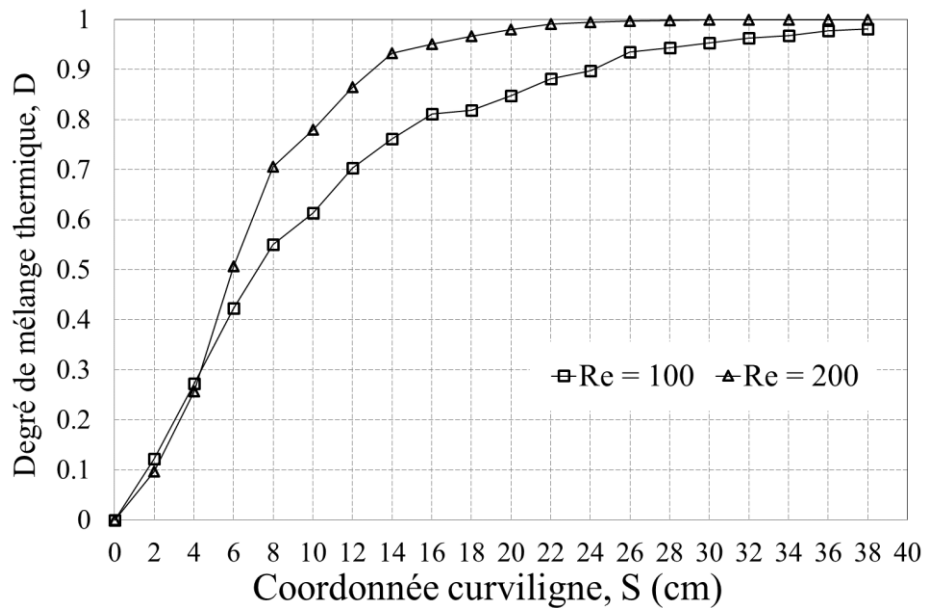


Fig.III.6 : Evolution du degré de mélange thermique en fonction de la coordonnée curviligne de la géométrie chaotique NS-3D.

La géométrie NS-3D génère des régions chaotiques dans l'écoulement et fournit donc une valeur de degré de mélange thermique égal à 1 lorsque le nombre de Reynolds est égal à 200 et 0,97 pour un nombre de Reynolds égal à 100 à la section de sortie. Ces valeurs de degré de mélange sont très acceptables pour une qualité parfaite d'un mélange thermique.

III.2.4.3. Pertes de charge

L'amélioration du transfert de masse et de chaleur dans les conduites est souvent accompagnée d'une chute de pression ou de pertes de charge. Les pertes de charge dans les géométries considérées sont calculées en utilisant le nombre de Poiseuille, Po , tel qu'il est défini par l'Equation (4) ci-dessous. En effet, le nombre de Poiseuille a été calculé pour les deux géométries considérées à différentes valeurs du nombre de Reynolds.

$$Po = C_f \cdot Re \tag{III.4}$$

Où C_f est le coefficient de frottement, et il est défini par :

$$C_f = \frac{\Delta P}{\frac{1}{2}\rho U_m^2} \cdot \frac{D_h}{L} \tag{III.5}$$

Où ΔP représente la chute de pression à l'intérieur de la géométrie, D_h est le diamètre hydraulique.

L : est la longueur de la conduite, U_m est la vitesse moyenne du fluide et ρ est la masse volumique du fluide.

La Figure III.7 présente l'évolution du nombre de Poiseuille (Po), en fonction du nombre de Reynolds.

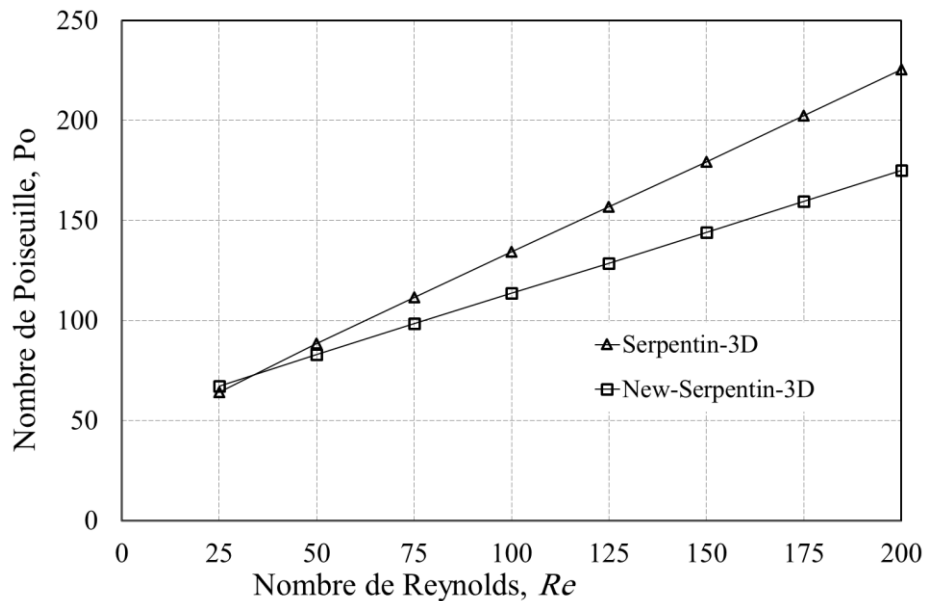


Fig.III.7 : Evolution du nombre de Poiseuille en fonction du nombre de Reynolds pour les deux géométries S-3D et NS-3D.

Le nombre de Poiseuille augmente linéairement en fonction du nombre de Reynolds dans les deux géométries. Cette variation est similaire à celle rapportée par Lasbet et al [10]. Dans la géométrie S-3D, chaque période est formée de deux perturbations spatiales tridimensionnelles. Dans chaque perturbation, la direction de l'écoulement subit trois changements successifs de direction. Cette structure complexe tridimensionnelle engendre des pertes de charge importantes.

La géométrie NS-3D est formée de deux coudes en plus par rapport à la géométrie S-3D. Ces derniers représentent des singularités qui rajoutent des pertes de charge supplémentaires aux pertes de charge linéaires. Théoriquement ces coudes génèrent des écoulements secondaires qui ont pour effet d'augmenter les frottements fluide-fluide et fluide-paroi. Ainsi, ces singularités induisent une diminution de la vitesse axiale de l'écoulement principal, ce qui donne lieu à des pertes de pression supplémentaires. Donc, les pertes de charge augmentent d'une façon significative et la valeur du nombre de Poiseuille est nettement supérieure à celle obtenue dans le tube droit. Par contre la simulation CFD pour les deux géométries montre que la perte de charge dans la géométrie NS-3D (section cylindrique) est inférieure à celle de la géométrie S-3D (section carrée) et cela peut être dû à la différence de forme de la section de chaque géométrie.

En plus des résultats de la simulation, les deux géométries à savoir NS-3D et S-3D sont testées expérimentalement afin de déterminer et comparer le taux de conversion réel du biodiesel par la réaction de transestérification.

III.2.4.4. Comparaison de la conversion dans les deux géométries

Afin d'appliquer les résultats de l'écoulement chaotique dans la production de biodiesel, les deux géométries ont été testées expérimentalement pour la conversion des huiles composées principalement de triglycérides avec le méthanol en présence du catalyseur KOH. Les résultats de la réaction de transestérification pour les deux géométries sont montrés dans la Figure III.8 qui suit.

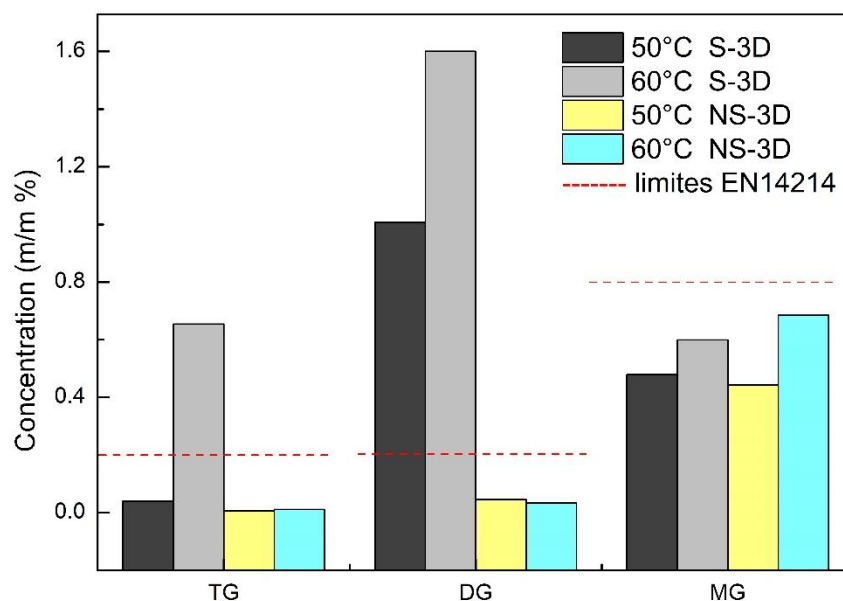


Fig.III.8 : Comparaison des concentrations des triglycérides (TG), diglycérides (DG) et monoglycérides (MG) dans les deux géométries S-3D et NS-3D.

La Figure III.8 présente les concentrations des TG, DG et MG dans les biodiesels produits dans les deux géométries. La comparaison des résultats montre que la géométrie NS-3D a amélioré la conversion par rapport à la géométrie S3D. Ces résultats ont été réalisés sur deux points de fonctionnement, à savoir un débit massique de 3g/s et des températures de 50 et 60°C. Une analyse des concentrations des espèces non convertis tels que les triglycérides, diglycérides et monoglycérides a été réalisée à l'aide de l'appareil CPG-DIF. On observe que, pour la géométrie NS-3D, les teneurs de TG et DG sont en dessous des limites fixées par la norme EN 14214, (MG=0.8 m/m%, DG=TG=0.2 m/m %).

Sur la base des performances obtenues par simulation ainsi que par les essais expérimentaux, la géométrie NS-3D sera utilisée pour la suite de ce travail.

III.3. Mise en œuvre expérimentale pour la transestérification des huiles végétales

Les effets des paramètres opératoires, à savoir la température de réaction, le débit massique de l'huile, la quantité de catalyseur et le rapport molaire sur l'efficacité et le rendement de la réaction de transestérification ont été examinés.

Des expériences sont effectuées en utilisant les conditions suivantes : on fixe la température de la réaction par exemple à 50 °C et on varie le débit massique de l'huile de colza de 1, 2, 3 et 4g/s, puis on répète les expériences avec les mêmes conditions à des températures différentes de 40, 60 et 70°C.

Par la suite on fixe la température et le débit optimal et on varie le rapport molaire de 1 :4 à 1 :9 et à la fin on fixe les trois précédents paramètres et on varie la quantité de catalyseur.

Le Tableau III.2 ci-dessous résume les conditions opératoires utilisées pour une température, un rapport molaire et une quantité de catalyseur donnés. Les valeurs du débit massique sont imposées par les pompes utilisées (1 à 4 g/s), ce qui fait que le nombre de Reynolds de la phase huile ne dépasse pas 18 et celui de la phase méthanol ne dépasse pas 365.

Tableau III.2: Conditions opératoires des expériences de transestérification

Expérience N°	Débit massique d'huile (g/s)	Débit massique du méthanol (g/s)	Nombre de Reynolds (huile)	Nombre de Reynolds (méthanol)
01	1	0,22	04,36	91
02	2	0,45	08,72	182
03	3	0,67	13,08	273
04	4	0,90	17,44	364

III.3.1. Conversion du biodiesel dans les réacteurs batch et continu

Dans un premier temps, et afin d'estimer et d'apprécier les performances du réacteur en continu, des expériences de synthèse de biodiesel ont été effectuées dans un réacteur batch dans des conditions de fonctionnement optimales (rapport molaire huile / méthanol 1 : 6, 1 m/m% de KOH, t = 2 heures, T = 50°C). Les résultats obtenus dans les deux réacteurs sont présentés dans la Figure III.9. Cette dernière présente l'évolution de la concentration en ester méthylique (EM) en fonction du temps. Des échantillons ont été prélevés à intervalles réguliers, et analysés par un GPC-MS-DIF.

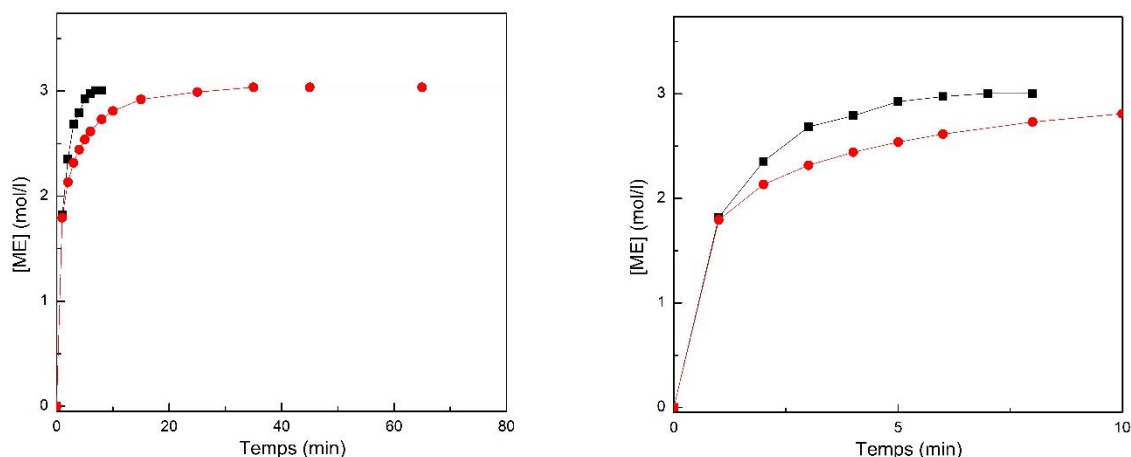


Fig.III.9 : Evolution de l'ester méthylique en fonction du temps de réaction : réacteur batch (•) système continu (▪).

Comme on peut le constater, la réaction de transestérification de l'huile de colza atteint la production maximale d'esters méthyliques dans le système batch après 35 minutes de réaction. L'utilisation d'un mélangeur-réacteur chaotique permet d'atteindre plus rapidement cette performance, c'est-à-dire un temps plus court (6 min) pour un débit massique d'huile de 3g/s. Par conséquent, il peut être clairement démontré que le réacteur en continu permet une forte intensification de la réaction.

III.3.2. Purification du biodiesel

L'enjeu de cette étude est d'éliminer en continu, toutes les impuretés de la réaction de transestérification comme le catalyseur, l'alcool, et la glycérine en suspension dans la phase de biodiesel. Plusieurs adsorbants, tels que le charbon actif, la silice et des résines ont été testés.

III.3.2.1. Elimination de l'alcool (méthanol)

A la fin de la réaction de transestérification, un taux d'alcool résiduel a été constaté dans la phase de biodiesel après décantation et séparation de la glycérine, or la norme ne tolère qu'une teneur maximale de 0.2 m/m%.

La quantité d'alcool résiduel dans la phase de biodiesel a été déterminée en fonction du point d'éclair comme le montre la Figure III.10. Cette méthode a été développée par J.H.F. Boog [11]. Une autre méthode plus précise est celle d'utiliser la GPC-MS-FID afin de déterminer la concentration de méthanol dans la phase de biodiesel. Toutefois la colonne de la GPC-MS-FID utilisée, la méthode et le chevauchement d'étalon interne n'ont pas permis de détecter la molécule de méthanol. Par conséquent, l'appareil Pensky Martens qui permet de déterminer le point d'éclair

a été utilisé pour estimer la quantité de méthanol dans le biodiesel en fonction de ce point d'éclair (fig.III.10).

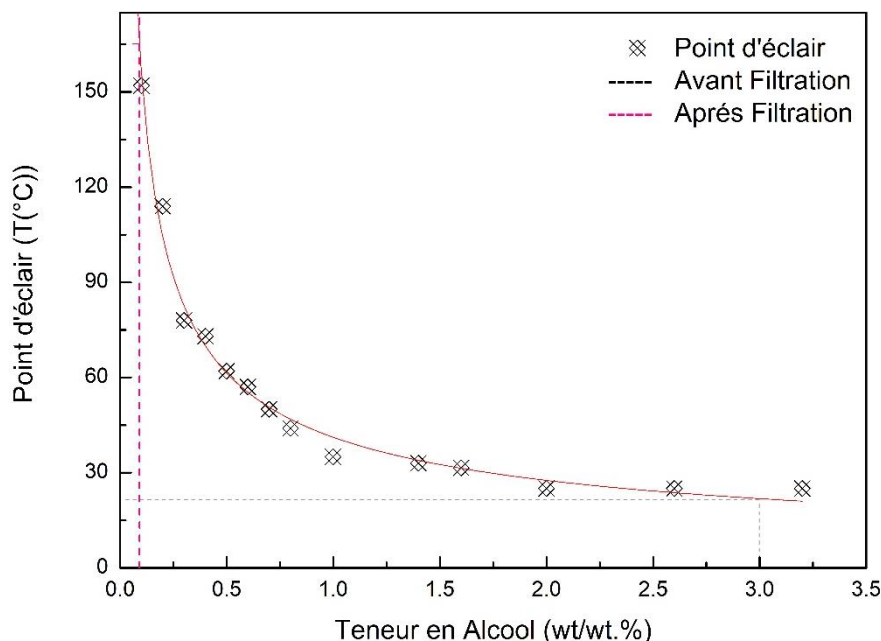


Fig.III.10 : Corrélation entre la teneur en alcool et le point d'éclair.

La Figure III.10 illustre l'influence de la teneur d'alcool sur le point d'éclair, une teneur de 3 m/m% en alcool fait chuter le point d'éclair du biodiesel de 186 °C à 26°C.

Deux procédés de récupération et /ou d'élimination du méthanol ont été utilisés : la distillation et l'adsorption. La distillation a été effectuée en deux étapes : distillation de la phase biodiesel, et distillation de la phase glycérine ce qui a permis de quantifier la quantité d'alcool par la conservation de masse entre les réactifs et les produits de la réaction. Les résultats montrent que la teneur en alcool résiduel dans les produits est distribué comme suit : 95% dans la phase glycérine et 5 % dans la phase biodiesel. Afin de récupérer l'alcool présent dans la glycérine et le biodiesel, par distillation, le dispositif composé d'un chauffe ballon, un réfrigèrent, et une pompe à vide (Fig.III.11) a été utilisé.

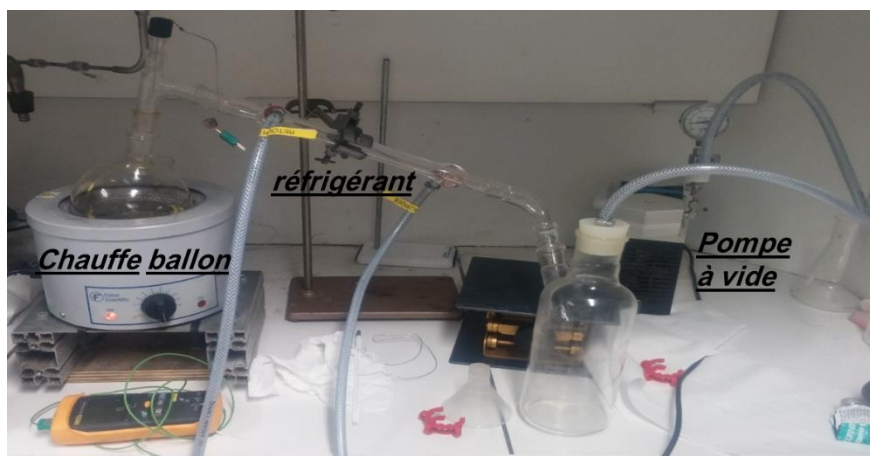


Fig.III.11 : Dispositifs de l'opération de distillation.

Le Tableau III.3 résume les conditions opératoires de la distillation utilisées.

Tableau III.3 : Récupération de l'alcool par distillation dans les phases biodiesel et glycérine

Opération	Conditions de distillation	Rendement
Distillation de la phase glycérine	T=80°C, P=600mbar	96.5%
Distillation de la phase biodiesel	T= 80°C, P= 500 mbar T=65°C, P=500 mbar, t=30 à 60 min	Traces

Le rendement (Rd) de la distillation a été calculé en tenant compte de l'excès de méthanol non réagi dans la réaction de transestérification. Pour cela on note cette quantité $m_{MeOH,0}$ et la masse récupérée après distillation $m_{MeOH,t}$ et le rendement sera calculé comme suit :

$$Rd(\%) = \left(1 - \frac{m_{MeOH,t}}{m_{MeOH,0}} \right) * 100(\%) \quad (III. 6)$$

Les résultats dans le Tableau III.3 montrent la récupération de la quasi-totalité du méthanol à partir de la phase de glycérine. Par contre, pour la phase de biodiesel, étant donné que la quantité de méthanol est très faible 5%, la récupération de cette quantité par distillation est difficile car elle requière des conditions opératoires plus poussées. Pour cela, la méthode basée sur un lit d'adsorbant est employée afin d'éliminer le méthanol présent dans le biodiesel.

Plusieurs adsorbants ont été ainsi utilisés tel que le charbon actif (CA) en granulé d'une taille moyenne de 0.5 mm, avec une surface spécifique (BET) d'environ $\sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$. De la silice (Si) a également été utilisée. Elle a une Porosité de 60 Å, le volume des pores est de 0.75 ml/g avec une surface spécifique (BET) de 500 m^2/g . La sciure de bois utilisée est composée de copeaux de taille

moyenne de 1mm. Le dernier adsorbant est la résine échangeuse d'ions (Résine) de type Amberlyst 15 Dry de concentration des sites acides (H):> 4.70 eq/ kg, de porosité de 300 Å, de volume des pores de 0.40 cc/g et de surface spécifique (BET) de 52 m²/g.

Les résultats relatifs à l'élimination de l'alcool dans le biodiesel sont illustrés dans la Figure III.12.

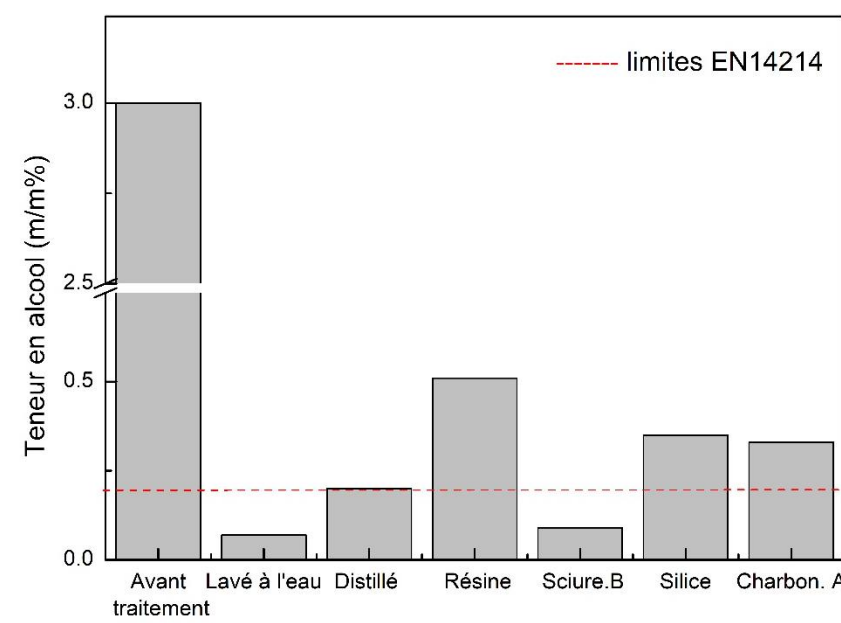


Fig.III.12 : Teneur d'alcool dans la phase de biodiesel avant et après purification

L'analyse du biodiesel après son passage à travers un lit d'adsorbant (Figure III.11) a montré que seule la sciure de bois est efficace pour absorber le méthanol. La quantité d'alcool résiduel est inférieure à 0.2 m/m% ce qui est en dessous de la norme. Par contre l'utilisation d'autres adsorbants tel que la silice, le charbon actif et la résine n'ont pas pu éliminer la totalité du méthanol. La teneur en alcool résiduel a été déterminée par la méthode du point d'éclair (Fig.III.10).

Par ailleurs, on constate une très bonne efficacité du système utilisant un lit composé de sciure de bois et d'une résine échangeuse d'ion.

Le choix de la méthode entre la distillation et l'adsorption a été fait de sorte que le système soit en continu avec un coût moindre. Par conséquent, le choix de la sciure de bois s'est imposé pour l'élimination du méthanol. De plus, une éventuelle valorisation des déchets de sciure imprégnée de méthanol et de biodiesel est envisageable telle que la pyrolyse pour produire du biochar ou bien directement dans la combustion pour produire de la chaleur ou de l'électricité.

III.3.2.2. Elimination du catalyseur KOH

La deuxième étape de purification concerne l'élimination du catalyseur basique utilisé (KOH). Pour cela plusieurs adsorbants ont été utilisés (CA, Si et Résine).

Les résultats de la filtration du biodiesel dans des lits d'adsorbants sont illustrés dans la Figure III.12. Ces résultats sont obtenus par l'analyse des ions de potassium dans la phase de biodiesel par la Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA). On remarque que le lit de résine et sciure de bois élimine fortement le catalyseur puis la silice puis la résine utilisée seule, et en dernier le charbon actif. La résine avec et sans la sciure de bois et la silice donnent des résultats d'adsorption du catalyseur en dessous des limites de la norme EN14214 utilisée qui est de 5 mg/g.

Cependant, la combinaison d'un lit superposé de sciure de bois et de résine a donné une adsorption meilleure du catalyseur (Figure III.13). Cette solution est adoptée pour la suite des travaux.

Par ailleurs, l'utilisation de lits superposés permet de récupérer la sciure de bois à part pour une éventuelle valorisation alors que la résine sera régénérée.

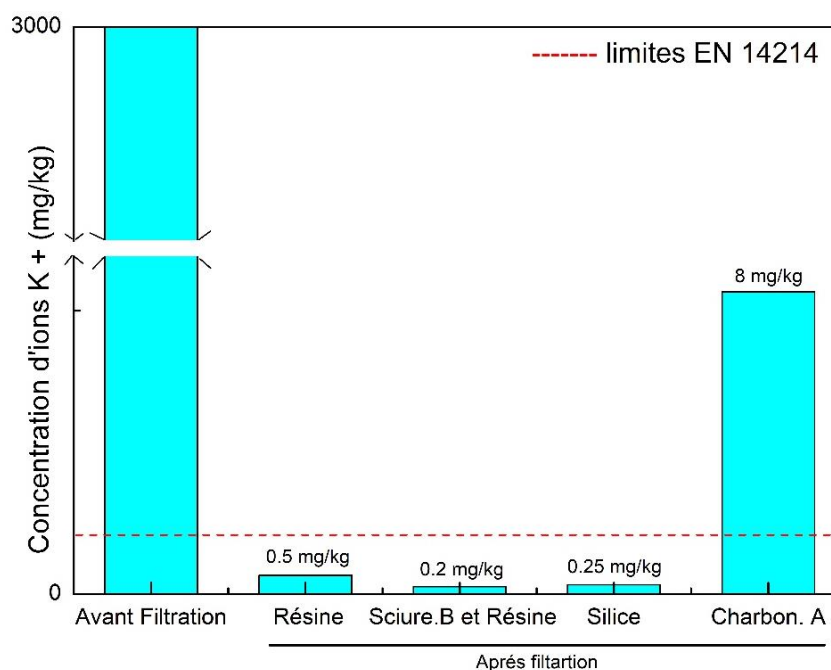


Fig.III.13 : Quantité du catalyseur dans le biodiesel avant et après purification

III.3.2.3. Elimination de la glycérine résiduelle

La séparation des phases de biodiesel et de glycérine se fait dans un premier temps par décantation gravitationnelle, ce qui permet de réduire les quantités de glycérine à des valeurs faibles (< 0.35m/m%). Cette valeur reste toutefois supérieure à la norme EN 14214. Le passage du

biodiesel par un lit de résine permet de réduire la quantité de glycérine libre à des niveaux inférieurs aux limites de la norme comme le montre la Figure III.14 ci-dessous.

Le calcul de la quantité de glycérine libre et totale a été fait selon la norme ASTM D6584-07 comme suit :

$$GT = Gl + 0.255MG + 0.146DG + 0.103TG \quad (III.7)$$

Où GT , Gl , MG , DG , TG représentent la quantité de glycérine totale, glycérine libre, monoglycéride, diglycéride et triglycéride respectivement.

La glycérine libre représente les fines gouttelettes de glycérine qui reste en suspension dans le biodiesel après purification. Tandis que la glycérine totale est la somme de la glycérine libre et les espèces intermédiaires non convertis issues d'une réaction incomplète (TG , DG et MG).

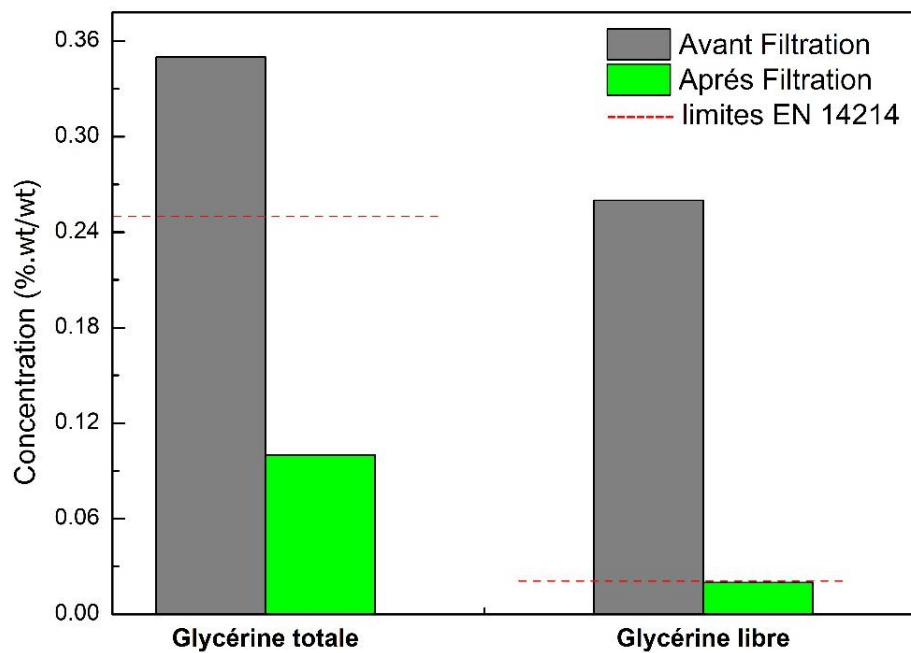


Fig.III.14 : Teneur en glycérine totale et libre avant et après purification du biodiesel

Sur la base des performances de la sciure de bois et de la résine pour la purification du biodiesel et l'élimination des impuretés présentes dans ce biodiesel. Le système de lit superposé de résine et de sciure de bois est utilisé comme media de purification du biodiesel (Figure III.15).



Fig.III.15 : Dispositif utilisé pour l'élimination du catalyseur dans le biodiesel.

III.3.3. Efficacité de la conversion du biodiesel

La performance de la réaction de transestérification peut être déterminée en calculant le rendement massique en biodiesel (Equation III.8) :

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{m_{\text{BD}}}{m_{\text{huile}}} * 100 \quad (\text{III.8})$$

Où m_{BD} est la masse de biodiesel obtenu et m_{huile} est la masse d'huile initiale.

Cependant, le biodiesel obtenu peut contenir des traces de triglycéride n'ayant pas réagi, ou des diglycérides et des monoglycérides qui ont partiellement réagi. Ces composés n'ont pas pu être éliminés au cours de l'étape de purification. Il est ainsi plus précis d'évaluer les performances de la réaction en termes de conversion en introduisant la teneur en esters méthyliques. En effet, conformément à la norme EN-14214, la teneur minimale en ester devrait être de 96,5%. Ainsi, l'efficacité de conversion du biodiesel en tenant compte de la teneur en ester méthylique est définie comme suit :

$$\text{Efficacité de la conversion (\%)} = \frac{m_{\text{BD}}}{m_{\text{huile}}} * EM(\%) \quad (\text{III.9})$$

Avec EM (%) représentant la teneur en ester méthylique (%) mesurée à la sortie du réacteur.

La détermination de la teneur en esters méthyliques a été effectuée conformément à la méthode EN-14103. La Figure III.16 montre les teneurs en esters méthyliques en fonction du débit massique de l'huile et de la température de réaction issues des expériences en réacteur continu.

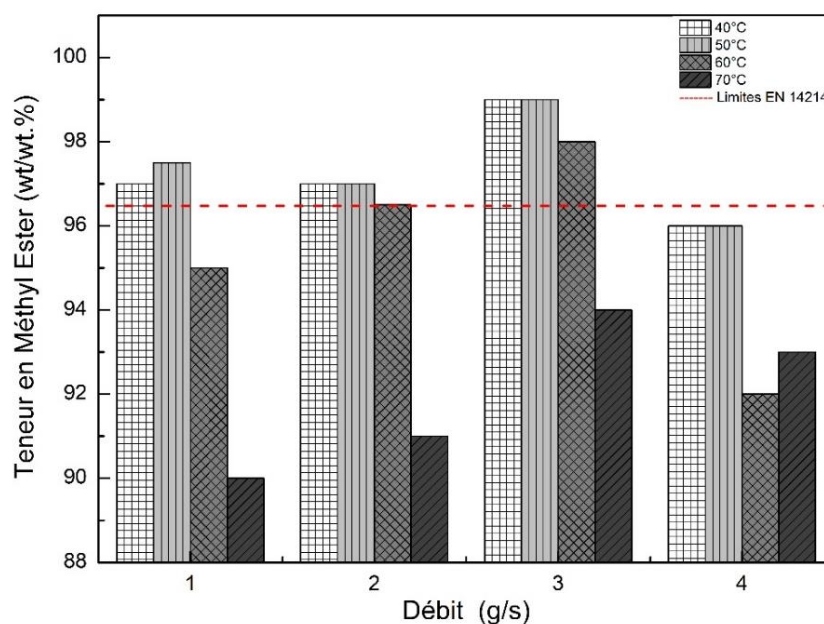


Fig.III.16 : Teneur en ester méthylique (m/m%) dans le réacteur en continu sous différentes conditions opératoires.

Les résultats de la teneur en esters méthyliques montrent que le biodiesel obtenu est conforme à la norme EN 14214 pour presque toutes les expériences, sauf à 70 °C, quel que soit le débit, et à 60 °C pour des débits compris entre 1 et 3 g/s. La teneur la plus faible (90 m/m%) est observée pour un débit de 1 g/s et une température de 70 °C, tandis que la valeur maximale (99 m/m%) a été obtenue avec un débit de 3 g/s et des températures de 40 °C et 50 °C. De plus, lorsque le débit est fixé à 4 g/s, la conversion de l'huile en ester méthylique, à 40 et 50 °C, est légèrement inférieure à la limite standard. Ces résultats peuvent être expliqués par un temps de séjour plus court dans le réacteur à ce débit.

D'autre part, le comportement à 70 °C pourrait être attribué à la réduction de la quantité d'alcool dans la phase liquide due à l'évaporation du méthanol, ce qui provoque un déséquilibre stœchiométrique. Ce déséquilibre influence la direction de la réaction chimique et diminue donc l'efficacité de la réaction de transestérification. De plus, en raison de l'élévation de température, la réaction de saponification pourrait atteindre son énergie d'activation et arrêter la transestérification ou la limiter [12].

L'efficacité de conversion obtenue avec le réacteur en continu est calculée par l'Equation 7 et les résultats sont présentés dans la Figure III.17. On peut observer que la température a un effet significatif sur la réaction de transestérification. Le maximum de conversion est obtenu à 50 °C quel que soit le débit d'huile.

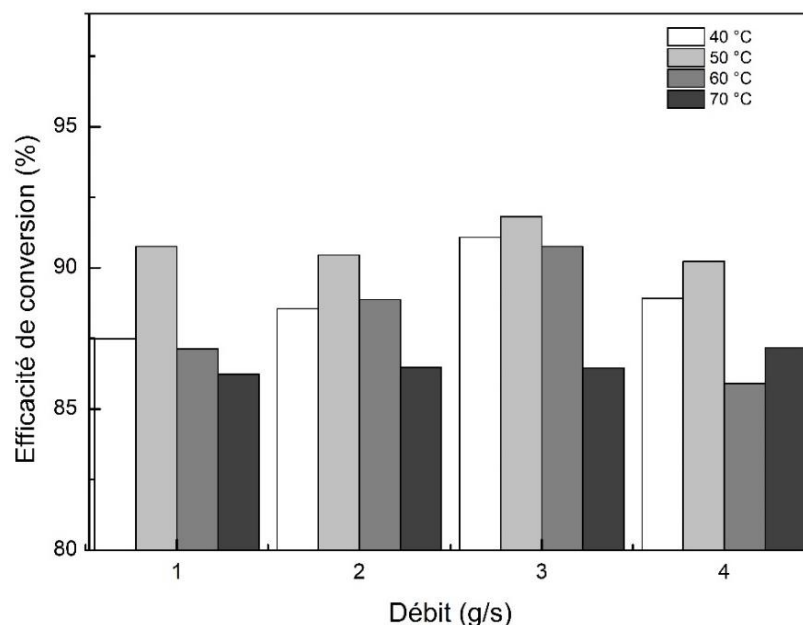


Fig.III.17 : Efficacité de conversion du biodiesel en fonction du débit massique de l'huile pour quatre températures de réaction (40, 50, 60 et 70 °C)

On observe que, même si les teneurs en esters méthyliques à 40 et à 50 °C sont similaires (Fig.III.16), l'efficacité de conversion est meilleure dans le cas d'une température de 50 °C (Fig.III.17). De plus, à cette température, la réaction de transestérification est moins sensible aux variations de débit que les autres températures testées. Par exemple, à 40 °C, l'efficacité de la conversion augmente avec le débit jusqu'à 3 g/s, puis diminue.

Pour expliquer les performances du réacteur en continu, des analyses supplémentaires ont été effectuées. La caractérisation de l'huile montre qu'elle contient 99 m/m% de TG qui devrait théoriquement produire la même quantité d'esters méthyliques. Compte tenu des rendements de conversion obtenus, les teneurs résiduelles en TG, DG, MG et GL doivent être présentes dans les produits finis. Afin de quantifier ces résidus, une analyse GC-FID d'échantillons à la sortie du système dans différentes conditions de fonctionnement a été réalisée. Les résultats de la GC-FID sont présentés dans la Figure III.17.

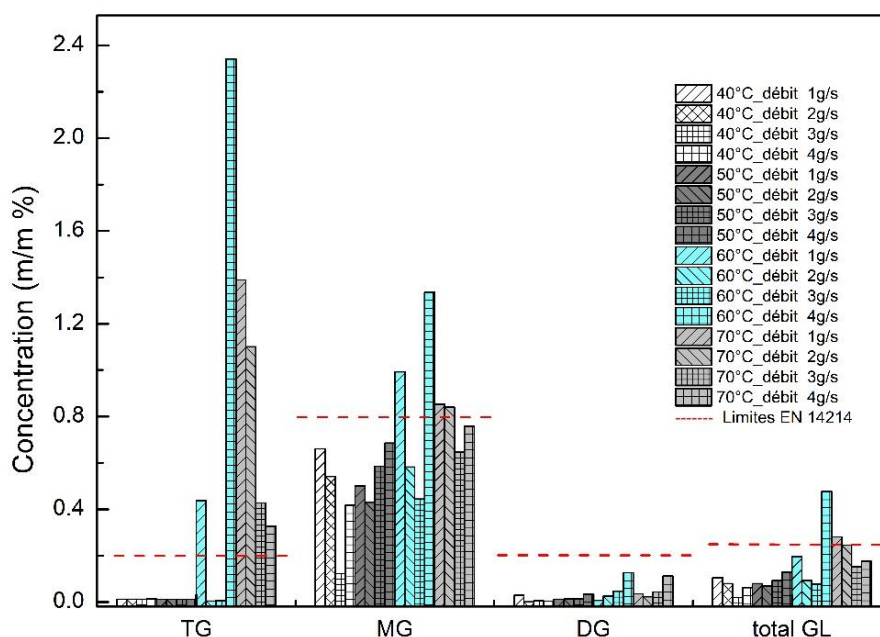


Fig.III.18 : Traces de TG, MG, DG et Total GL dans le biodiesel en fin de réaction.

Pour toutes les expériences, les quantités de TG, DG, MG et GL totale se situaient entre 0,001 m/m% et 2,4 m/m%. Il est évident que les limites de la norme EN14214 sont dépassées pour des températures de réaction de 60 et 70 ° C. Le contenu plus élevé de TG prouve que la conversion n'est pas complète. Au contraire, les biodiesels produits à 40 et 50 °C sont en bon accord avec les exigences de la norme EN14214. En outre, dans des conditions de fonctionnement où le minimum de teneur en ester n'est pas atteint, une augmentation du temps de séjour peut résoudre ce problème. Ceci peut être facilement réalisé soit en chauffant le réservoir à décantation, soit en augmentant la longueur du réacteur tubulaire sur la base des données cinétiques de la réaction de transestérification (Chapitre IV).

III.3.4. Caractérisation physique des biodiesels

La caractérisation physique du biodiesel produit a été réalisée. Le tableau III. 4 présente les principales propriétés des biodiesels produits. On peut noter que, mis à part la teneur en ester pour certaines conditions de fonctionnement (Fig. III.16), toutes les propriétés sont en bon accord avec la norme européenne EN 14214.

Tableau III. 4 : Propriétés physicochimiques du biodiesel analysé.

Propriétés	Méthode de test	Limites	Biodiesel produit	Unité
Teneur en Ester	EN 14103	96.5min	90–99	% (mol/mol)
Densité ; 15°C	EN ISO 3675, EN ISO 12185	860–900	888.2–883.2	kg/m ³
Viscosité ; 40°C	EN ISO 3104, ISO 3105	3.5–5.0	3.65–3.83	mm ² /s
Point d'éclair	EN ISO 3679	120 min	182–188	°C
Nombre de Cétane	EN ISO 5165	51 min	50.67–52.55	
Teneur en eau	EN ISO 12937	500 max	200	mg/kg
Indice d'Acide	EN 14104	0.50 max	0.24–0.41	mg KOH/g
Teneur en acide Linoléique	EN 14103	12.0 max	8.2	
Teneur en Méthanol	EN 14110	0.20 max	0.1	% (mol/mol)
Teneur en MG	EN 14105	0.80 max	1.33-0.12	% (mol/mol)
Teneur en DG	EN 14105	0.20 max	0.12-0.0012	% (mol/mol)
Teneur en TG	EN 14105	0.20 max	2.4-0.005	% (mol/mol)
Glycérine libre	EN 14105, EN 14106	0.020 max	0.007	% (mol/mol)
Glycérine totale	EN 14105	0.25 max	0.47-0.02	% (mol/mol)
Filtre à point de colmatage à froid	EN 116	—	-15 – -10*	°C
Pouvoir calorifique supérieur	DIN 51900-2		40.01–40.65	MJ/kg

* Classe E basée sur la norme européenne : EN590

III.3.5. Effet des conditions opératoires et optimisation de la réaction de transestérification

Dans cette partie, la réaction de transestérification a été optimisée pour le système continu. Pour cela, on a étudié les paramètres suivants : l'effet de la température, la quantité de catalyseur, le débit massique d'alimentation ainsi que le rapport molaire.

III.3.5.1. Débit massique

Le réacteur-mélangeur chaotique peut fonctionner avec des débits massiques variables. Dans cette étude la plage de 1 à 4 g_{huile}/s a été balayée. L'effet du débit massique sur la conversion est illustré dans la Figure III.19, où l'augmentation du débit de 1 à 3 g/s engendre une augmentation de la conversion en esters méthyliques, ce qui est principalement dû à l'augmentation du degré de mélange avec un temps de passage suffisant pour la fin de la réaction. Par contre, pour un débit de 4 g/s, le degré de mélange est élevé mais le temps de séjour dans le réacteur est court, ce qui donne une mauvaise conversion des esters méthyliques.

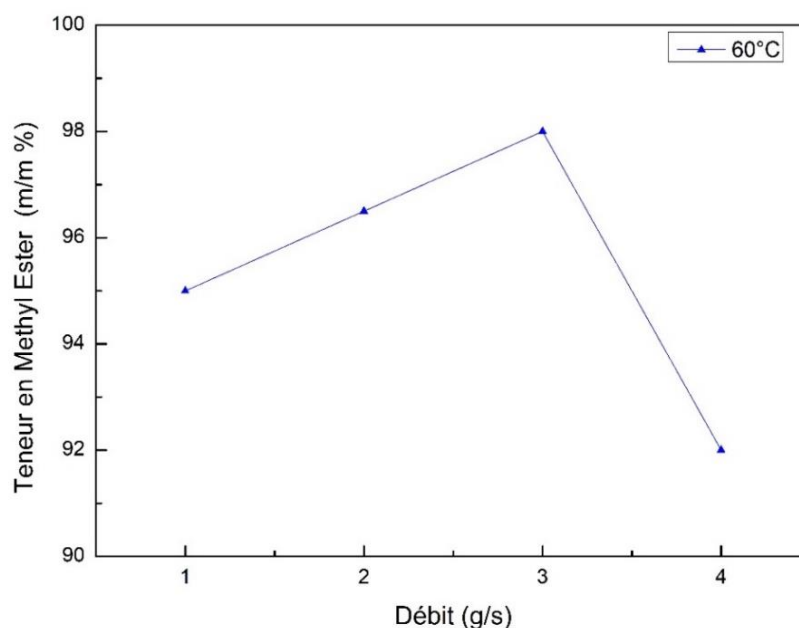


Fig.III.19 : Effet du débit massique sur la conversion de l'ester méthylique (KOH : 1 m/m%, température : 60 ° C, méthanol : huile : 6 :1)

Par conséquent, le débit massique optimal retenu est de 3g/s.

III.3.5.2. Effet de la température

L'augmentation de la température entraîne une augmentation de la vitesse de réaction et une plus grande solubilité des réactifs, ce qui conduit à davantage de collisions.

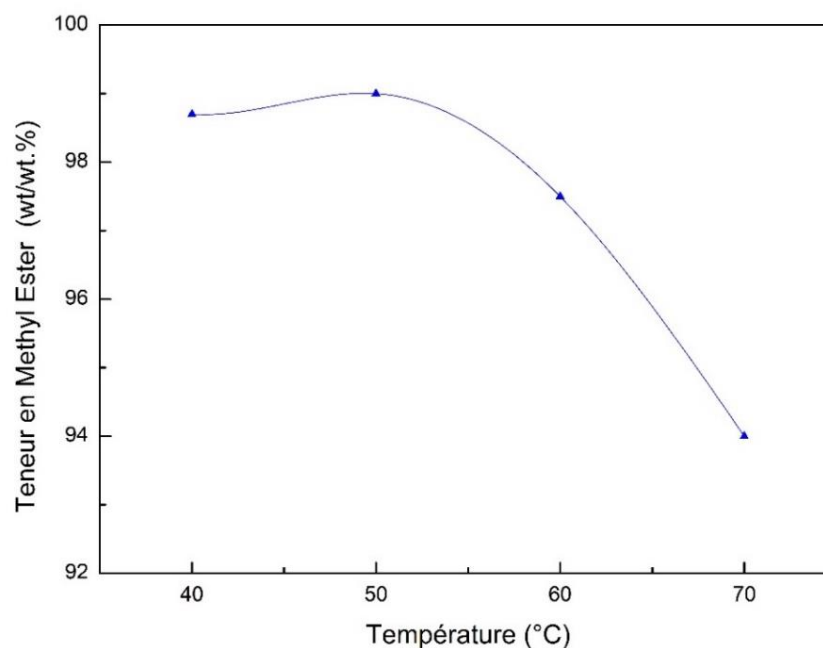


Fig.III.20 : Effet de la température sur la conversion en ester méthylique (KOH: 1 m/m%, débit 3g / s).

La Figure III.20 montre l'influence de la température sur la teneur en *EM* dans le réacteur continu. Dans le système batch, l'augmentation de la température augmente la vitesse de réaction. Par contre, pour le système continu, l'augmentation de la température au-dessus de 60 °C a un effet négatif sur la vitesse de réaction, principalement en raison de l'évaporation du méthanol dans le réacteur et de la formation de bulles. Ce phénomène crée un système multiphasique dans le réacteur, et entraîne par conséquent une diminution du degré de mélange. La température optimale retenue est de 50°C.

III.3.5.3. Rapport molaire

L'effet du rapport molaire alcool : huile, a été examiné sur la base de l'étude cinétique qui sera présentée dans le chapitre IV. Théoriquement, la réaction de transestérification nécessite trois moles de méthanol pour convertir une mole de triglycérides en esters méthyliques. La réaction étant réalisée en trois étapes réversibles. Ainsi pour favoriser et augmenter le taux de conversion selon le principe de Le Chatelier, un excès d'alcool doit être ajouté au mélange réactionnel.

Comme on peut le voir dans la Figure III.21, la quantité de méthanol affecte la conversion, et le rendement augmente proportionnellement à l'augmentation du taux d'excès d'alcool.

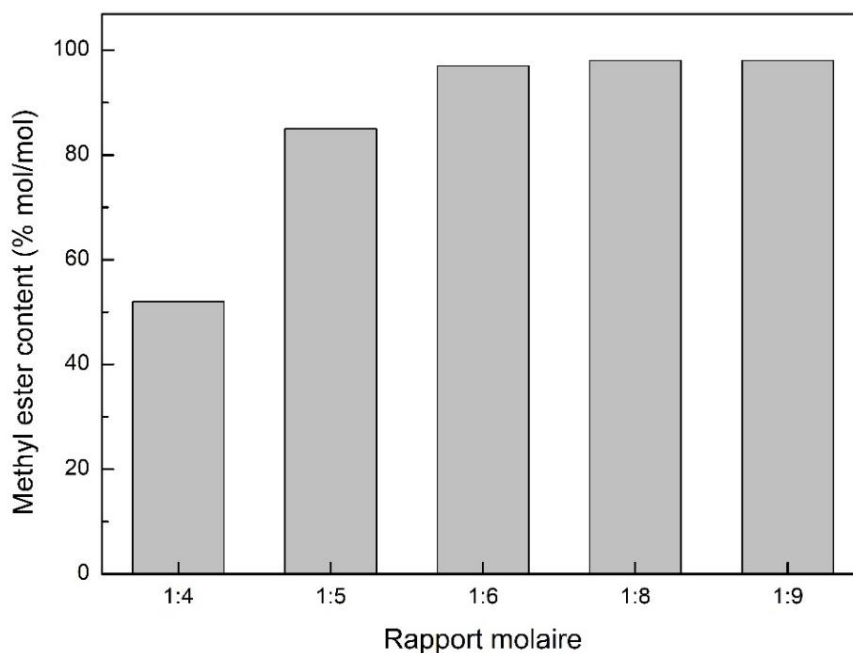


Fig.III.21 : Effet du rapport molaire sur la pureté du produit final (KOH : 1 m/m%, température : 50 ° C, débit 3g / s).

La Figure III.21 montre que la conversion maximale en esters méthyliques est obtenue avec les rapports molaires supérieurs à 6 :1. L'augmentation du rapport molaire réduit le temps de réaction de transestérification. En d'autres termes, un rapport molaire élevé induit une conversion élevée plus rapide. Cependant, l'excès de méthanol au-delà de 6 :1 n'apporte aucune amélioration au rendement. Pour cela, le rapport molaire optimal est fixé à 6 : 1.

III.3.5.4. Quantité de catalyseur

Dans cette section, une optimisation de la quantité de catalyseur a été réalisée expérimentalement pour déterminer la quantité optimale utilisée pour la suite des expériences. Les quantités de catalyseur KOH de 0,8, 1 et 1,2 m/m% ont été choisies. La Figure III.22 montre la variation de la teneur en esters méthyliques en fonction du taux de catalyseur au cours de la réaction de transestérification. L'augmentation de la quantité de catalyseur de 0,8 à 1 m/m% a permis d'augmenter légèrement la conversion en biodiesel, tandis que la quantité de 1,2 m/m% a diminué la conversion en biodiesel, ce qui est dû à la formation de savon. Par conséquent, la quantité optimale de catalyseur retenue est de 1 m/m%.

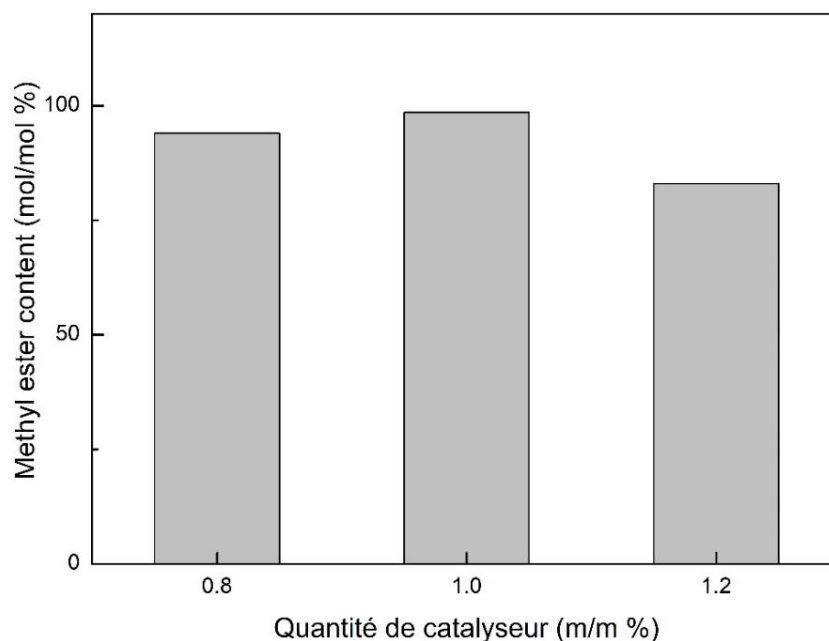


Fig.III.22 : Effet de la quantité de catalyseur sur la conversion de l'ester méthylique (méthanol : huile : 6 :1, température : 50 °C, débit 3g /s).

III.4. Application sur l'estérification des résidus gras

Les biodiesels peuvent être produits également à partir des déchets gras. Toutefois, ces derniers présentent des caractéristiques différentes de celle des huiles végétales notamment la présence des acides gras libre (AGL) ce qui augmente l'acidité. En effet l'indice d'acide est le paramètre influençant le choix du type de réaction, à savoir la transestérification ou l'estérification. L'objectif est donc d'adapter et d'utiliser l'installation avec des déchets à haute teneur en acides gras libres afin de produire du biodiesel en continu en valorisant les déchets gras.

III.4.1. Protocole expérimental

Pour les matières premières à haute teneur en AGL, le prétraitement se fait par la réaction d'estérification, où on fait réagir les acides gras avec le méthanol en présence d'un catalyseur acide (H₂SO₄). Cette réaction permet de former des méthyles esters (biodiesel) et de l'eau (Fig.III.23).

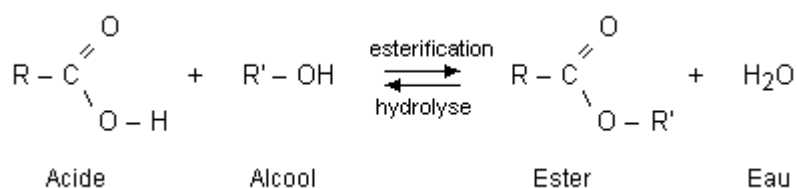


Fig.III.23 : Mécanisme de la réaction d'estérification

En effet, la première étape est la réaction d'estérification qui permet de réduire l'acidité et d'éviter ainsi la réaction de saponification entre les AGL et le catalyseur basique utilisé dans la deuxième étape. La Figure III.24 ci-dessous détaille le procédé suivi

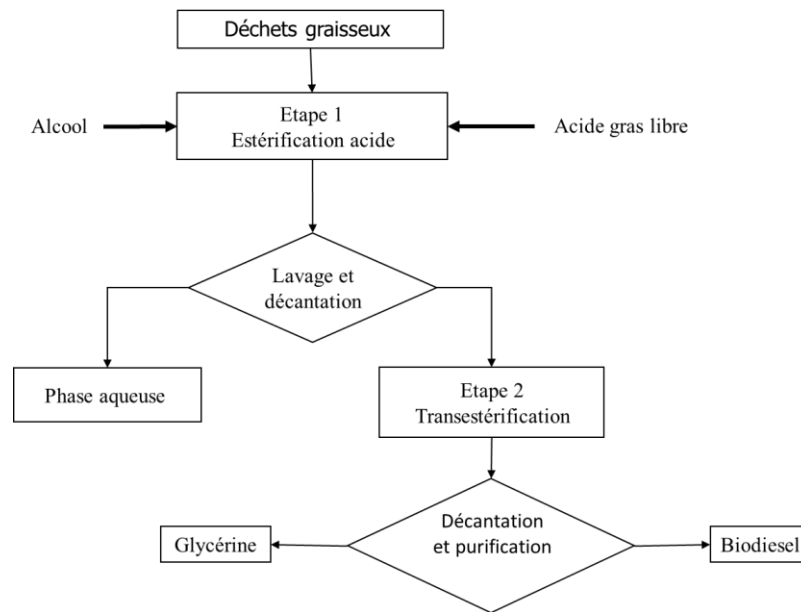


Fig.III.24 : Organigramme de production de biodiesel selon l'acidité de la matière première

L'installation de production de biodiesel par transestérification a été modifiée afin de pouvoir réaliser la réaction d'estérification dans le réacteur continu (Fig. III.25). En effet, l'utilisation d'acide sulfurique comme catalyseur, risque de détériorer et d'oxyder les parties de l'installation qui sont en aluminium, inox, cuivre et caoutchouc, à savoir les vannes, une partie de la tuyauterie et les points d'échantillonnages.

Les réactifs de la réaction ont été introduits dans le réacteur continu en boucle pendant 5h. Par conséquent une 3ème pompe a été ajoutée pour assurer un flux massique constant. Un filtre d'adsorbant a été installé à la sortie du réacteur afin de retenir la molécule d'eau.

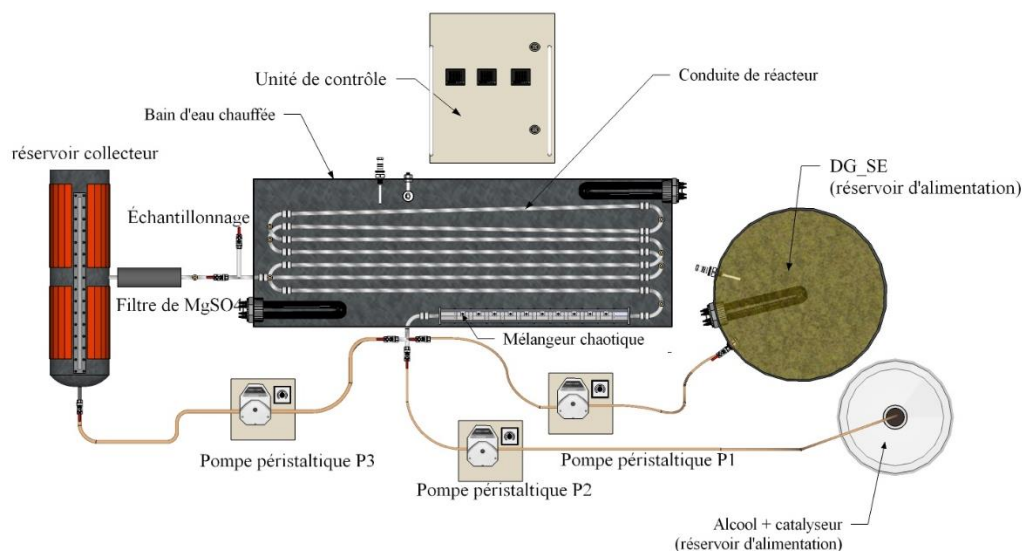


Fig.III.25 : Schéma du montage expérimental de la réaction d'estérification en continu.

L'étude expérimentale d'estérification en système continu commence lorsque la matière première (déchets gras de la station d'épuration 'DG-SE') dans le réservoir d'alimentation est chauffée à la température de réaction (50°C) souhaitée. A température ambiante le déchet gras est sous forme de gel, l'augmentation de la température fait fondre le gel qui devient une huile. En utilisant un rapport alcool : huile de (30 m/m%) et des rapports massiques du catalyseur de 1,8, 3,6 et 5,4 m/m% par rapport à la masse d'huile, la quantité du catalyseur et le rapport molaire ont été choisis sur la base d'études antérieures[13,14].

Une fois que les températures de l'huile et le bain-marie deviennent stables, les réactifs sont injectés par une jonction en forme de T dans le mélangeur réacteur chaotique par deux pompes péristaltiques (P1 et P2) avec des débits d'huile de 1, 3 et 8 g/s et de 0,3, 0,9 et 2,4 g/s pour le méthanol.

Le mélange réactionnel est introduit dans le système en continu. Une fois que le réservoir collecteur d'une capacité de 15 litres, est rempli à la sortie du réacteur, les deux pompes (P1) (DG_SE) et (P2) (alcool et catalyseur) sont arrêtées. La troisième pompe (P3) est actionnée pour faire circuler le mélange réactionnel en boucle pendant 5 heures. Entre le réacteur et le réservoir collecteur, le mélange réactionnel traverse un filtre adsorbant (MgSO₄).

Pendant la durée de l'expérience de (5h) des échantillons ont été prélevés à la sortie du réacteur pour des durées de réaction de 5, 15, 45, 60, 120, 180, 240, 300 min, afin de suivre l'évolution des acides gras libres (AGL). Les échantillons prélevés (5 ml) ont été lavés à l'eau pour éliminer le méthanol et l'acide sulfurique, puis déshydratés. Une fois les échantillons prêts, un

titrage volumétrique avec du KOH 0,1 N avec de la phénolphaléine a été effectué pour déterminer leurs teneurs en AGL.

III.4.2. Influences des conditions opératoires

Dans cette partie, nous avons examiné l'influence des conditions opératoires à savoir le type de réacteur, l'influence de la température, ainsi que l'influence de la variation du taux de catalyseur et celle du débit massique d'huile sur la conversion de la réaction d'estérification. Le plan d'expérience est résumé dans le Tableau III.5 ci-dessous.

Tableau III.5: Conditions opératoires utilisées pour une température donnée en fonction du débit massique et de la quantité de catalyseur.

Réaction n °	Débit g/s	Catalyseur (%)
1	1	
2	3	1.8
3	8	
4	1	
5	3	3.6
6	8	
7	1	
8	3	5.4
9	8	

III.4.2.1. Effet du type de réacteur

Afin d'examiner l'effet du type de réacteur sur l'amélioration de la réaction d'estérification, deux expériences ont été réalisées pour comparer le rendement de la réaction d'estérification dans le réacteur continu et le réacteur batch.

La Figure III.26.a montre l'efficacité et l'utilité de l'emploi du réacteur continu dans cette étude, où la réduction de l'acidité se fait de manière rapide par rapport au réacteur batch. Ces résultats peuvent être expliqués par les performances du mélangeur-chaotique en termes d'intensification de transfert de masse et de chaleur [5]. La géométrie tridimensionnelle du réacteur permet de générer des flux secondaires qui augmentent le mélange des fluides, même à faible nombre de Reynolds. De plus, cette configuration favorise l'étirement et le repliement des

tourbillons de fluide pour atteindre des degrés de mélange conduisant à des taux de conversion élevés.

La réaction d'estérification est une réaction réversible (Fig.III.23) avec l'estérification en sens direct et l'hydrolyse dans le sens opposé. Elle comprend deux phases, une phase dans laquelle la conversion progresse rapidement après l'addition du mélange alcool/acide sulfurique. Pendant cette phase qui dure environ 25 minutes, la conversion atteint des taux élevés. Cependant, dans la deuxième phase, la variation de l'indice d'acide est très lente et la réaction d'estérification tend à s'équilibrer.

Les résultats illustrés dans la Figure.III.26. b montrent la conversion des AGL en ester méthylique dans les deux réacteurs. On peut observer que le réacteur continu améliore fortement la réaction d'estérification. En effet, la conversion atteint 70% après 5 minutes contre 41% dans le réacteur batch.

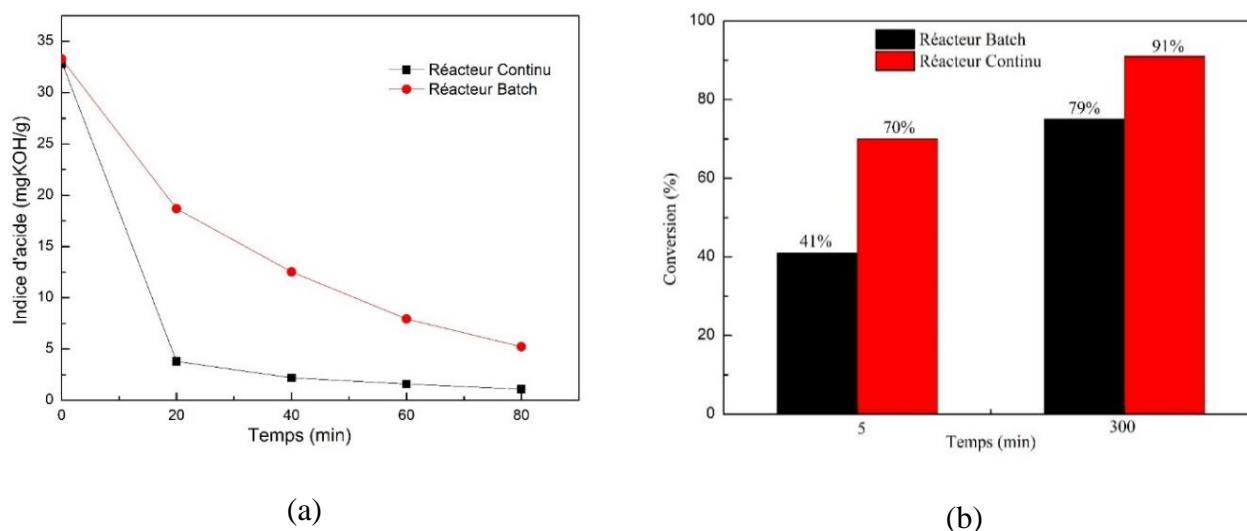


Fig.III.26 : Effet du type de réacteur sur la réaction d'estérification

III.4.2.2. Effet de la température

En ce qui concerne l'effet de la température, quatre niveaux (30, 40, 50 et 60 °C) ont été examinés. Pour ces expériences, la quantité de méthanol a été fixée à 30 m/m% et celle du catalyseur à 3,6 m/m%. Les résultats de la Figure III.27 montrent que l'acidité diminue avec le temps pour toutes les températures testées.

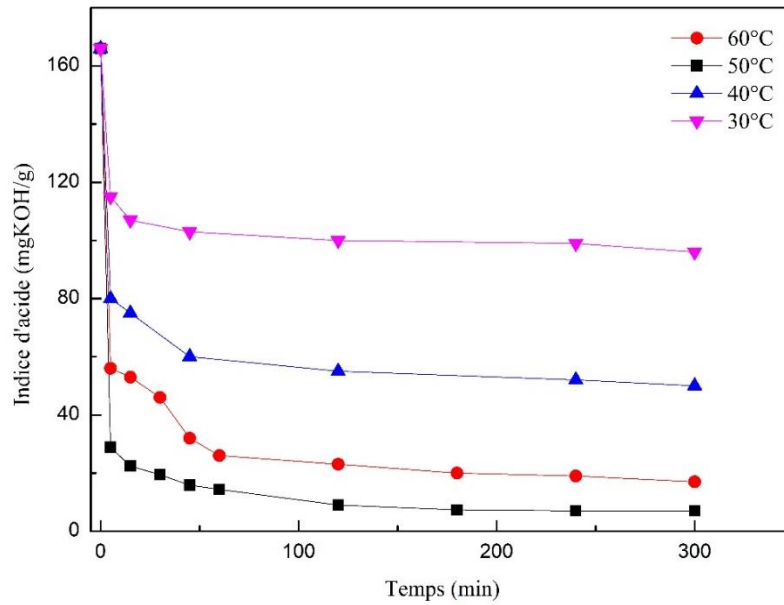


Fig.III.27 : Effet de la température sur l'indice d'acide. Conditions de fonctionnement : Méthanol à 30 m/m%, H₂SO₄ à 3,6 m/m%, débit de 8 g/s

L'élévation de température améliore le taux de conversion de l'AGL, jusqu'à la température de 50 °C où la conversion maximale a été enregistrée. À 60 °C, la conversion devient inférieure à celle de 50 °C. En effet, à l'approche du point d'ébullition du méthanol (64 °C), des bulles de vapeur commencent à apparaître dans le flux, ce qui diminue l'homogénéité du mélange dans le réacteur. Par conséquent, la température de 50 °C a été choisie pour la suite des expériences.

III.4.2.3. Influence de la quantité de catalyseur

Afin d'étudier l'effet de la quantité de catalyseur sur la réaction d'estérification, trois rapports massiques de l'acide sulfurique par rapport à la masse d'huile ont été choisis.

La Figure III.28 montre l'effet du rapport du catalyseur sur la conversion des AGL.

La conversion est calculée par la formule suivante :

$$conversion (\%) = \left(1 - \frac{IA_t}{IA_0}\right) * 100 \quad (III.10)$$

Où IA_0 et IA_t sont les indices d'acide des produits de la réaction aux instants 0 et t respectivement.

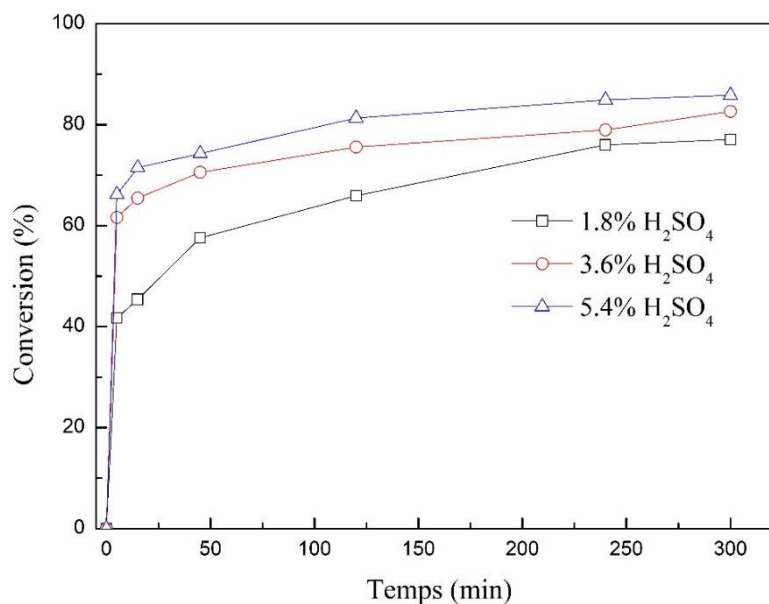


Fig.III.28 : Effet de la quantité de catalyseur sur le taux de conversion des déchets
 Conditions de fonctionnement : Méthanol 30 m/m%, température 50 ° C, débit 1g / s

En ce qui concerne l'effet de la quantité de catalyseur, comme on peut l'observer sur la Figure III.28, l'indice d'acide varie proportionnellement avec la quantité de catalyseur. L'augmentation de la quantité d'acide sulfurique augmente le taux de conversion des AGL et accélère la réaction avant d'atteindre l'équilibre chimique. La conversion augmente plus rapidement avec 5,4 m/m% par rapport aux autres quantités pour un débit fixe.

Ce comportement est compatible avec l'accumulation d'eau produite. Cette dernière a tendance à migrer dans l'acide sulfurique, ce qui diminue l'activité catalytique du H₂SO₄. Le catalyseur influe donc sur la vitesse de réaction. Par conséquent, l'équilibre chimique est rapidement atteint entre les produits (ester méthylique et eau) d'un côté et les réactifs (DG_SE et méthanol) de l'autre côté.

III.4.2.4. Influence de l'intensité de mélange

Le débit peut avoir un effet important sur l'intensité du mélange et par conséquent sur la réaction d'estérification. La Figure III.29 illustre la variation du taux de conversion d'AGL, calculée avec l'équation III.10, pour différents débits (1, 3 et 8 g / s).

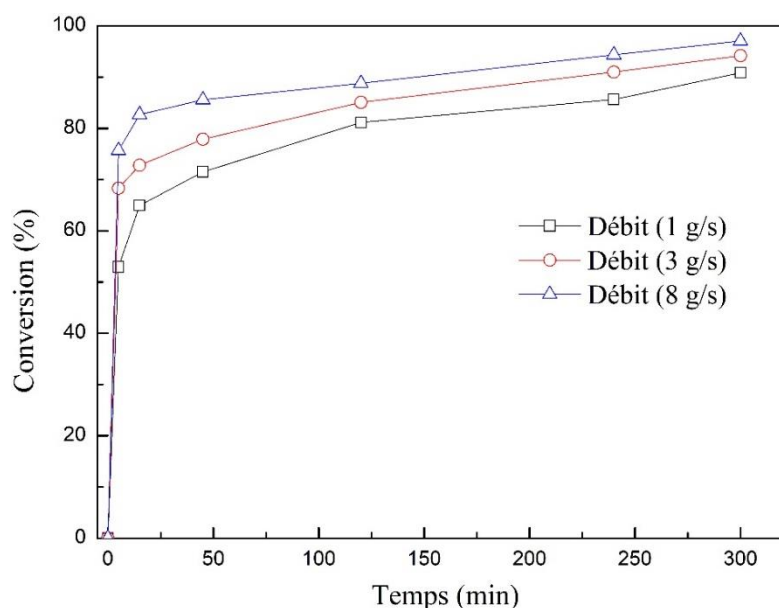


Fig.III.29 : Effet du débit sur le taux de conversion DG_SE. Conditions de fonctionnement : Méthanol 30 m/m%, température 50 ° C, 5,4 m/m% de H₂SO₄.

L'influence de l'intensité de mélange des réactifs à différents débits à travers le mélangeur chaotique est évidente sur le taux de conversion (Figure III.29). La réaction est plus rapide avec un débit de 8 g/s et permet d'atteindre un taux de conversion de 97%. La conversion était plus faible pour les débits de 1 et 3 g/s, atteignant respectivement 85% et 91%. Cette influence s'explique par le bon mélange et l'homogénéité de la DG_SE et du mélange méthanol/acide sulfurique dans le réacteur continu avec l'augmentation du débit.

III.4.2.5. Influence de la présence de l'eau

A l'équilibre, la vitesse de la réaction dans le sens direct et inverse (estérification et hydrolyse) est la même. Le mélange réactionnel est ainsi composé d'ester méthylique, d'eau, d'alcool et des acides gras libres restants. Afin de rompre et déplacer cet équilibre et permettre la conversion totale des AGL, une étape d'élimination de l'eau est nécessaire (le principe de Le Chatelier).

Dans un premier temps, un évaporateur rotatif (modèle Laborota 4000 / G4) a été utilisé pour éliminer le méthanol et l'excès d'eau générés pendant la réaction. Du méthanol frais, avec la même quantité que celle récupérée, a été ajouté au mélange réactionnel pour poursuivre le processus. D'autre part, des expériences d'estérification ont été menées avec le méthanol récupéré. Pour cela, un excès de MgSO₄ a été introduit pendant 5 min pour absorber l'eau du méthanol récupéré par évaporation. Après cela, le méthanol (appelé méthanol recyclé) a été introduit dans le mélange réactionnel pour poursuivre le processus (Fig.III.30). Des échantillons ont été prélevés avant et

après l'élimination de l'eau pour suivre la variation de l'indice d'acide. La Figure III.30 montre l'effet de l'élimination de l'eau sur l'avancement de la réaction d'estérification.

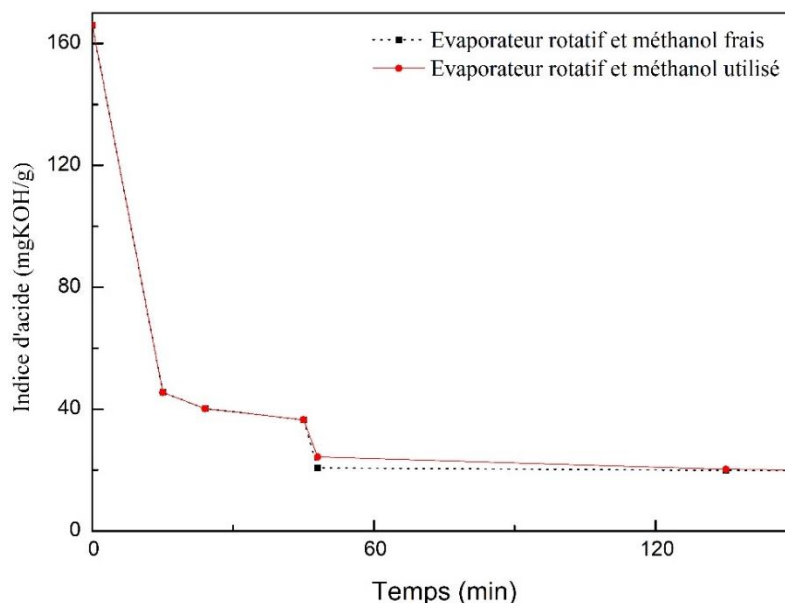


Fig.III.30 : Effet de l'élimination de l'eau sur l'avancement de la réaction d'estérification

Dans un second temps, et afin d'étudier l'influence de l'eau sur la réaction d'estérification, des essais en deux temps ont été réalisés. En premier lieu, on conduit la réaction pendant 45 min puis on élimine l'eau. La réaction continue par la suite pour une durée de 45 min.

En outre, les résultats de la simulation (chapitre IV) montrent que l'élimination de l'eau déplace l'équilibre de la réaction vers la production de l'ester méthylique, pour tous les débits massiques d'alimentation et les concentrations de catalyseur. Cette étape d'élimination de l'eau peut être reproduite chaque fois que l'équilibre chimique de la réaction d'estérification est établi.

L'indice d'acide diminue de 20 mg KOH/g après élimination de l'eau après 1 min de réaction. Ces résultats montrent que l'élimination de l'eau peut nettement accélérer la vitesse de réaction.

Théoriquement, on produit 0,053 g d'eau par gramme d'AGL converti. Sur la base de cette hypothèse, la quantité stœchiométrique d'adsorbant a été calculée, puis des excès de 12 m/m%, 33 m/m%, 50 m/m% et 75 m/m% ont été appliqués. La Figure III.30 présente les résultats de l'adsorption de l'eau cumulée au cours de la réaction par les sulfates de magnésium $MgSO_4(H_2O)_7$. La capacité d'adsorption de l'eau par le sulfate de magnésium augmente avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant (Figure III.31.b). Un excès d'adsorbant de 75% permet un taux d'adsorption de 100%. Cette capacité est donnée par la formule suivante :

$$Adsorption (\%) = \left(1 - \frac{m_{e,t}}{m_{e,0}}\right) * 100 \tag{III.11}$$

Où $m_{e,0}$, $m_{e,t}$ sont les quantités d'eau déterminées par Karl Fisher respectivement avant et après adsorption.

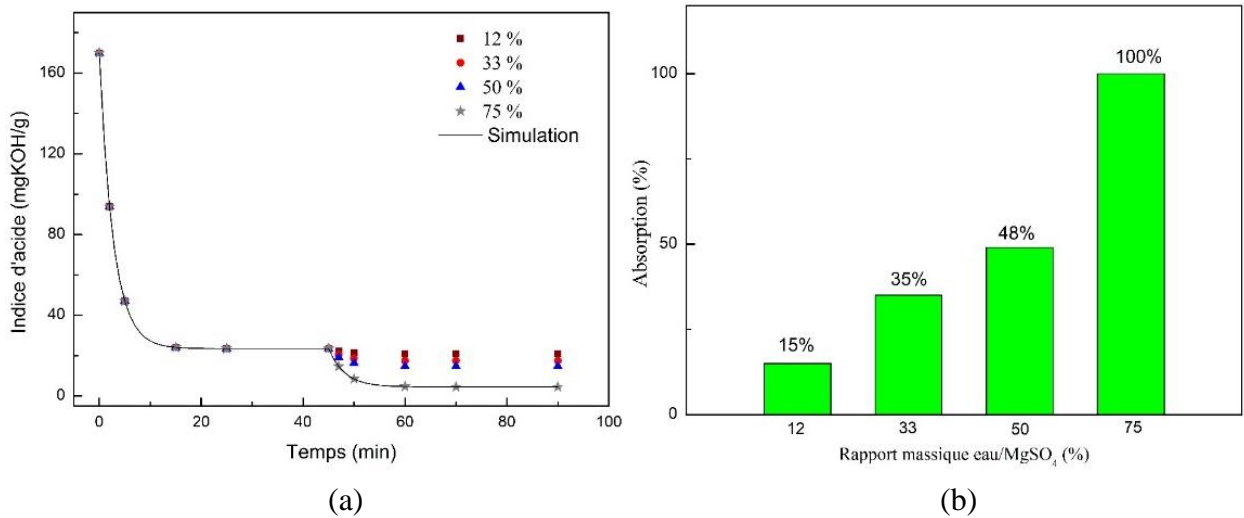


Fig.III.31 : Évolution de l'indice d'acide en fonction du temps de réaction (a), capacité d'adsorption en fonction du poids de l'adsorbant (b)

Pour éliminer toute l'eau (15 g dans ce cas), une quantité de 20 g était suffisante pour adsorber l'eau produite par la réaction d'estérification ainsi que la quantité initiale d'eau.

Par la suite, cette quantité d'adsorbant a été utilisée en fonctionnement continu dans le système pour pouvoir éliminer instantanément l'eau produite par la réaction d'estérification.

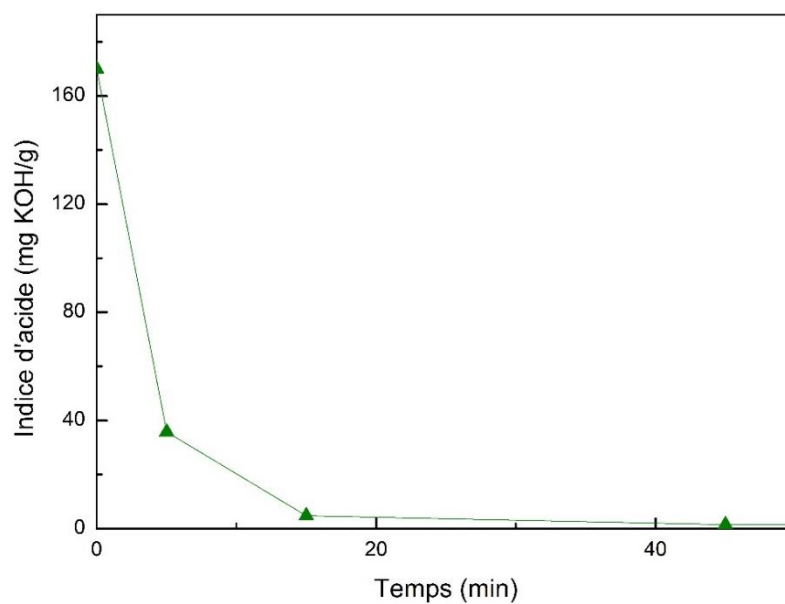


Fig.III.32 : Évolution de l'indice d'acide en fonction du temps avec une adsorption en continu (conditions opératoires : débit massique 3g/s et 5.4% m/m de H₂SO₄)

Il a été prouvé que l'élimination de l'eau améliorerait grandement la vitesse de réaction. L'élimination en continu de l'eau a permis de réduire le temps de réaction de 5 h à 35 minutes dans un réacteur continu (Figure III.32).

III.5. Synthèse

Un dispositif expérimental a été mis au point pour produire en continu du biodiesel en utilisant la réaction de transestérification de l'huile avec du méthanol mélangé à un catalyseur KOH. Ce dispositif est basé sur un réacteur chaotique entraînant un transfert de chaleur et de masse accru entre l'huile et le méthanol.

Les effets des conditions opératoires sur la réaction de transestérification ont été étudiés. Des biodiesels ont été produits avec un temps de séjour total de 6 minutes dans les conditions optimales, alors que l'expérience dans un réacteur batch nécessite 60 à 90 minutes pour obtenir les mêmes résultats dans des conditions de fonctionnement similaires. Les analyses physicochimiques montrent une bonne conformité aux normes internationales ce qui permet de dire que le mélangeur-réacteur chaotique a apporté les résultats escomptés.

Différents adsorbants (charbon actif, silice, résine échangeuse d'ion et sciure de bois) ont été utilisés pour la purification du biodiesel. Les meilleures performances sont obtenues en combinant un lit de sciure de bois et un lit de résine.

Une application de valorisation énergétique des déchets gras (résidus de bacs à graisse), présentant une teneur élevée en acides gras libres, par le réacteur continu a été réalisée. L'intensification de la réaction d'estérification par le mélangeur chaotique était satisfaisante en réduisant le temps de réaction de 5h à 1h avec succès. La conversion des acides gras libres était de 97%. L'élimination de l'eau a permis de réduire d'avantage le temps de réaction jusqu'à 35min.

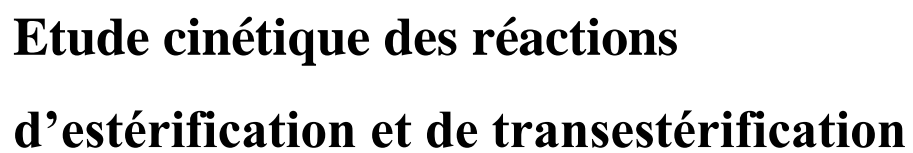
Références bibliographiques

- [1] Issariyakul T, Dalai AK. Biodiesel from vegetable oils. *Renew Sustain Energy Rev* 2014. doi:10.1016/j.rser.2013.11.001.
- [2] Rathore V, Newalkar BL, Badoni RP. Processing of vegetable oil for biofuel production through conventional and non-conventional routes. *Energy Sustain Dev* 2016. doi:10.1016/j.esd.2015.11.003.
- [3] Ma F, Hanna MA. Biodiesel production: A review. *Bioresour Technol* 1999. doi:10.1016/S0960-8524(99)00025-5.
- [4] Qiu Z, Zhao L, Weatherley L. Process intensification technologies in continuous biodiesel production. *Chem Eng Process Process Intensif* 2010. doi:10.1016/j.cep.2010.03.005.
- [5] Boukhalkhal AL, Lasbet Y, Makhlof M, Loubar K. A publication of IIETA Numerical study of the chaotic flow in three-dimensional open geometry and its effect on the both fluid mixing and heat performances 2017;35:1–10. doi:10.18280/ijht.350101.
- [6] Hirt CW. Volume of Fluid (VOF) Method for the Dynamics of Free Boundaries * 1981;225:201–25.
- [7] Lasbet Y, Auvity B, Castelain C, Peerhossaini H. Thermal and hydrodynamic performances of chaotic mini-channel: Application to the fuel cell cooling. *Heat Transf Eng* 2007;28:795–803. doi:10.1080/01457630701328908.
- [8] Liu YZ, Kim BJ, Sung HJ. Two-fluid mixing in a microchannel. *Int J Heat Fluid Flow* 2004. doi:10.1016/j.ijheatfluidflow.2004.03.006.
- [9] Cook KJ, Fan YF, Hassan I. Mixing evaluation of a passive scaled-up serpentine micromixer with slanted grooves. *J Fluids Eng Trans ASME* 2013;135:1–12. doi:10.1115/1.4024146.
- [10] Lasbet Y, Aidaoui L, Loubar K. Effects of the geometry scale on the behaviour of the local physical process of the velocity field in the laminar flow. *Int J Heat Technol* 2016;34:439–45. doi:10.18280/ijht.340313.
- [11] Henrique J, Boog F, Lúcia E, Silveira C, Caland LB De, Tubino M. Determining the residual alcohol in biodiesel through its flash point. *Fuel* 2011;90:905–7. doi:10.1016/j.fuel.2010.10.020.

- [12] Phan AN, Phan TM. Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel* 2008. doi:10.1016/j.fuel.2008.07.008.
- [13] Awad S, Paraschiv M, Varuvel EG, Tazerout M. Bioresource Technology Optimization of biodiesel production from animal fat residue in wastewater using response surface methodology. *Bioresour Technol* 2013;129:315–20. doi:10.1016/j.biortech.2012.11.086.
- [14] Awad S. Contribution à l' étude de la valorisation énergétique des résidus graisseux et de leur combustion dans les moteurs à combustion interne 2011.



CHAPITRE IV



Etude cinétique des réactions d'estérification et de transestérification

Chapitre IV : Etude cinétique des réactions d'estérification et de transestérification

Dans ce chapitre, un modèle cinétique a été appliqué aux réactions d'estérification et de transestérification. Ces réactions ont été réalisées dans deux réacteurs, un réacteur batch et un réacteur continu. Ce dernier est conçu sur la base d'un mélangeur -chaotique.

Un algorithme mathématique, basé sur la méthode d'optimisation PSO (particle swarms optimization), a été développé et utilisé afin de déterminer et optimiser les paramètres cinétiques des deux réactions. Il s'agit de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel. Une comparaison des résultats obtenus dans les deux réacteurs a été réalisée.

Par ailleurs, l'application des résultats de l'étude de la cinétique des réactions de transestérification / estérification a permis de déterminer l'influence des conditions opératoires sur ces réactions et de les optimiser, à savoir le rapport molaire, la température, et l'effet de l'humidité du milieu réactionnel sur l'avancement de la réaction d'estérification.

IV.1. Introduction

La transestérification, ou alcoolyse, est l'une des méthodes les plus utilisées pour la transformation des huiles végétales en biodiesel. Elle consiste à faire réagir une molécule de triglycérides avec 3 molécules d'alcool pour donner 3 molécules d'ester méthylique (biodiesel) et une molécule de glycérol, comme le montre le schéma suivant [1].



Fig.IV.1 : Schéma de la réaction de transestérification basé sur un mécanisme de réaction global.

Le mécanisme réactionnel de la réaction de transestérification catalytique peut être divisé en trois étapes (Figure IV.2). La première étape consiste en la décomposition des triglycérides en diglycérides, la seconde est celle de la décomposition des diglycérides en monoglycérides, et la dernière étape, celle de la décomposition des monoglycérides en glycérol, et à chaque étape une formation d'ester méthylique se produit [1].

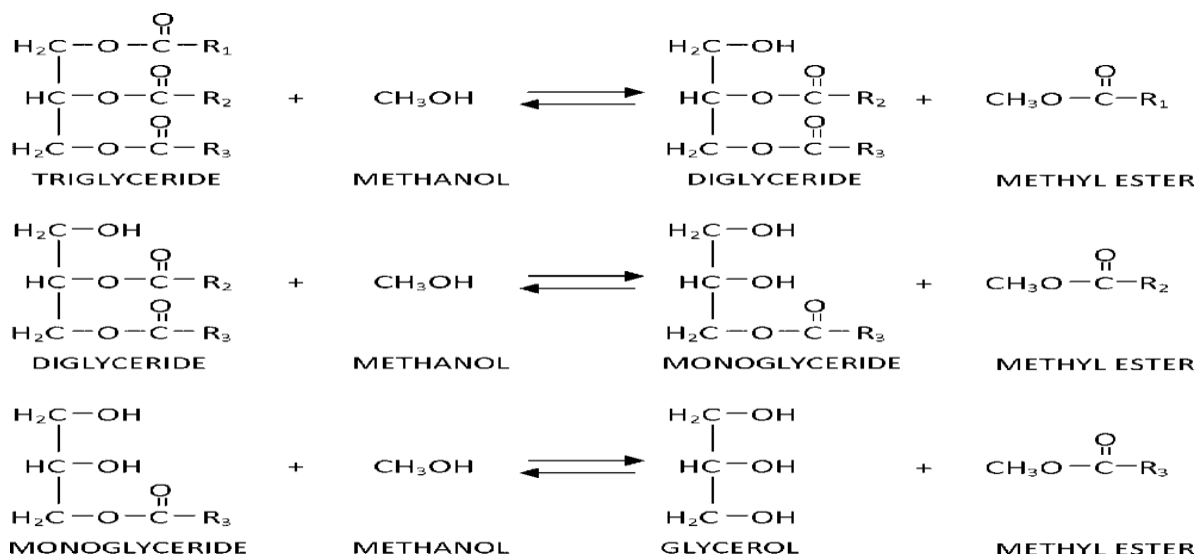


Fig.IV.2 : Schéma détaillé de la réaction de transestérification en 3 étapes.

La détermination du modèle cinétique adéquat parmi ceux proposés dans la littérature est complexe car la progression de la réaction de transestérification s'effectue en trois régimes (Figure IV.3) [2,3]. Ces régimes sont séquentiellement :

- ✓ Régime lent situé dans la période initiale de la réaction et contrôlé par le transfert de masse.
- ✓ Régime rapide contrôlé chimiquement.
- ✓ Régime d'équilibre pendant l'achèvement de la réaction.

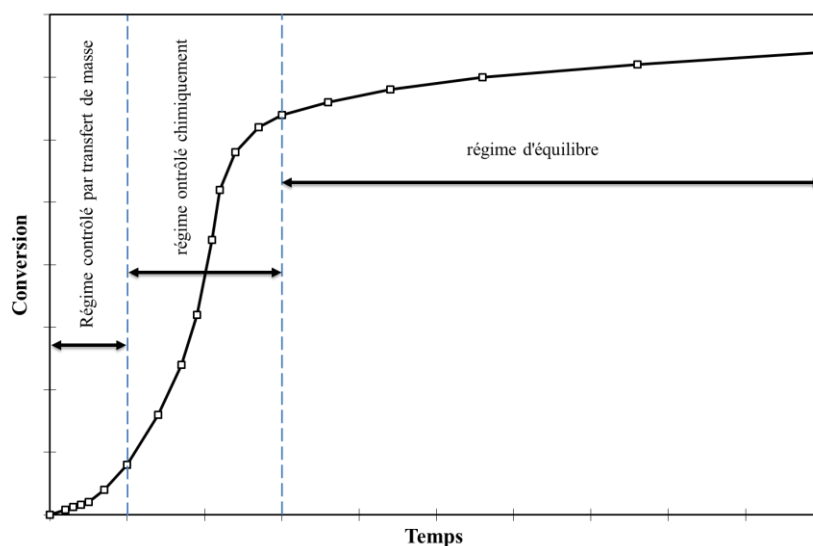


Fig.IV.3 : Tendence générale de l'avancement de la transestérification des huiles végétales.

Plusieurs travaux de recherche ont été réalisés sur la cinétique de la réaction de transestérification sous catalyse homogène et hétérogène avec différentes matières premières et

méthodes de synthèse [4–7]. Wei Ye et al. [5] ont étudié la cinétique de la transestérification catalytique de l'huile de palme avec le méthanol en présence du catalyseur hétérogène CaO, sous irradiation par micro-ondes. Ils ont montré que l'ordre de la réaction globale passe de 1 à 3 et ont constaté une augmentation du taux de conversion. Jianbing Ji et al. [8] ont développé une méthode afin de réduire le temps de réaction et d'augmenter le rendement de production de biodiesel à partir de l'huile de soja par transestérification catalytique alcaline en utilisant des irradiations ultrasonores et une cavitation hydrodynamique. Sanjib Kumar Karmee et al. [9] ont étudié la transestérification des monoglycérides (MG) extraits de l'huile brute de Pongamia avec le méthanol et le KOH comme catalyseur. Cette étude a révélé que la cinétique suit un modèle réversible du second ordre et que les constantes de vitesse d'avancement augmentent avec la température, tandis que les constantes de vitesse inverse diminuent.

La plupart des tentatives dans la littérature ont été concentrées sur la recherche du meilleur ajustement des données empiriques à des modèles d'ordre réactionnel simple [2,10]. Dans ce travail, un modèle mathématique est utilisé afin de déterminer les paramètres cinétiques (énergie d'activation et facteur pré-exponentiel). Ces paramètres sont essentiels pour l'industrie afin de dimensionner et de concevoir les installations.

IV.2. Modèle cinétique

IV.2.1. La réaction de transestérification

Le modèle réactionnel global de la réaction de transestérification catalytique de l'huile, modélisé par une seule réaction réversible, consiste à faire réagir la molécule de l'huile, dite triglycéride (*TG*), avec de l'alcool (*AL*) pour produire du biodiesel, dit ester méthylique d'acide gras (*EM*) et du glycérol (*GL*). Il est schématisé comme suit :



Où k_{dir} et k_{inv} sont les constantes de vitesse des réactions directe et inverse respectivement.

Cependant, la réaction de transestérification est plus complexe car elle fait intervenir plusieurs réactions et espèces intermédiaires. Le modèle semi-détaillé est souvent le plus utilisé. Il se compose de trois réactions réversibles et fait apparaître deux espèces intermédiaires : les Diglycérides (*DG*) et Monoglycérides (*MG*). Ce schéma réactionnel semi-détaillé est donné par les équations IV.2 à IV.4 ci-dessous [2]. Pour simplifier la représentation, les concentrations molaires des espèces TG, DG, MG, ME, GL et AL seront appelées C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 et C_6 respectivement.



La vitesse de réaction (apparition, disparition) de chaque espèce est donnée par une équation aux dérivées ordinaires (EDO) du 1er ordre. Le système d'EDOs est donné sous la forme de l'équation (IV.5).

$$\begin{aligned} \frac{d[TG]}{dt} &= -k_1[TG][AL] + k_2[DG][ME] \\ \frac{d[DG]}{dt} &= k_1[TG][AL] - k_2[DG][ME] - k_3[DG][AL] + k_4[MG][ME] \\ \frac{d[MG]}{dt} &= k_3[DG][AL] - k_4[MG][ME] - k_5[MG][AL] + k_6[GL][ME] \\ \frac{d[ME]}{dt} &= k_1[TG][AL] - k_2[DG][ME] + k_3[DG][AL] - k_4[MG][ME] + k_5[MG][AL] - \\ &k_6[GL][ME] \\ \frac{d[AL]}{dt} &= -\frac{d[ME]}{dt} \\ \frac{d[GL]}{dt} &= k_5[MG][AL] - k_6[GL][ME] \end{aligned} \quad (IV.5)$$

Ce système d'équations peut être écrit sous une forme générale comme suit :

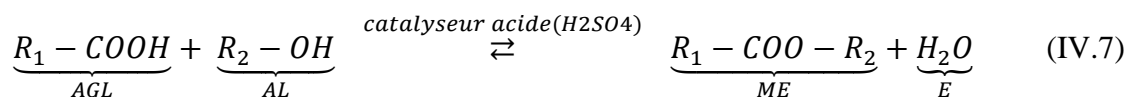
$$\frac{dc_i}{dt} = -a_i c_i + b_i \quad i \in \{1,2, \dots, 6\}$$

Avec :

$$a_i = \begin{pmatrix} k_1 C_6 \\ k_2 C_4 + k_3 C_6 \\ k_4 C_4 + k_5 C_6 \\ k_4 C_3 + k_6 C_5 \\ k_6 C_4 \\ k_1 C_1 + k_3 C_2 + k_5 C_3 \end{pmatrix}; b_i = \begin{pmatrix} k_2 C_2 C_4 \\ k_1 C_1 C_6 + k_4 C_3 C_4 \\ k_3 C_2 C_6 + k_6 C_5 C_4 \\ k_3 C_2 C_6 + k_5 C_3 C_6 \\ k_5 C_3 C_6 \\ k_2 C_2 C_4 + k_4 C_3 C_4 + k_6 C_5 C_4 \end{pmatrix} \quad (IV.6)$$

IV.2.2. La réaction d'estérification

Le modèle réactionnel global de la réaction d'estérification catalytique des acides gras libres, modélisé par une seule réaction réversible, consiste à faire réagir la molécule de l'acide gras libre (AGL), avec de l'alcool (AL) pour produire du biodiesel (ME) et de l'eau (E). Il est schématisé comme suit :



Cependant, la vitesse de réaction de chaque espèce est donnée par des équations aux dérivées ordinaires (EDO) du 1er ordre. Le système d'EDO's est donné sous la forme de l'équation (IV.8).

$$\begin{aligned} \frac{d[AGL]}{dt} &= -k_1[AGL][AL] + k_2[ME][E] \\ \frac{d[AL]}{dt} &= -k_1[AGL][AL] + k_2[ME][E] \\ \frac{d[ME]}{dt} &= k_1[AGL][AL] - k_2[ME][E] \\ \frac{d[E]}{dt} &= k_1[AGL][AL] - k_2[ME][E] \end{aligned} \quad (IV.8)$$

De même, ce système d'équations peut être écrit sous forme matricielle comme suit :

$$\frac{dC_i}{dt} = -a_i C_i + b_i \quad i \in \{1,2\}$$

Avec

$$a_i = \begin{pmatrix} -k_1[AL] \\ -k_1[AGL] \\ -k_2[E] \\ -k_2[ME] \end{pmatrix}; b_i = \begin{pmatrix} k_2[E][ME] \\ k_2[E][ME] \\ -k_2[E][ME] \\ -k_2[E][ME] \end{pmatrix} \quad (IV.9)$$

IV.3. Protocole expérimental d'échantillonnage

IV.3.1. Transestérification

L'étude cinétique de la réaction de transestérification a été réalisée dans le réacteur continu et dans le réacteur batch, en suivant l'évolution des espèces chimiques (apparition, disparition) durant la réaction. Le protocole expérimental de l'étude cinétique ainsi que les prises d'échantillons ont été réalisés comme décrit ci-après.

IV.3.1.1. Réacteur batch

Initialement, une quantité de 200 g d'huile est versée dans le ballon puis chauffée à la température de réaction souhaitée (45, 55, 65 ° C), tandis que la vitesse de rotation du mélangeur est fixée à 600 tr/min. En même temps, un mélange de méthanol et de catalyseur KOH est préparé en utilisant un rapport molaire alcool : huile de 6 : 1 et 1% m/m de catalyseur, avant de le mélanger à l'huile. Le rapport molaire et la quantité de catalyseur ont été choisis sur la base d'études antérieures [11–13].

L'étude de la réaction de transestérification commence lorsque les deux réactifs sont mélangés (huile et méthanol). Le suivi de l'évolution des espèces chimiques dans le mélange réactionnel est réalisé par l'analyse d'échantillons prélevés à différents instants de la réaction (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 25, 35, 45, 55, 65, 90 et 120 min) par l'intermédiaire d'une seringue. Chaque échantillon, d'environ 5 ml, est mélangé avec 1 ml d'acide chlorhydrique de concentration 1 N et 5 ml de tétrahydrofurane, puis refroidi par un bain glacé. Cette technique a été utilisée afin de figer la réaction de transestérification grâce à la réaction chimique entre l'acide chlorhydrique et le catalyseur visant à neutraliser l'activité catalytique et former le sel (KCl) qui se précipite dans le fond. La dernière étape consiste en une centrifugation pour séparer la phase aqueuse de la phase organique, celle-ci sera conservée à -20°C jusqu'à son analyse [14].

IV.3.1.2. Réacteur continu

L'étude cinétique de la réaction de transestérification dans le réacteur continu commence lorsque la pompe d'huile, chauffée à la température de réaction souhaitée ($30, 40, 50$ et 60°C), et celle de la solution de méthanol avec le catalyseur sont mises en marche, en utilisant les mêmes conditions opératoires que pour le réacteur batch (rapport molaire et quantité de catalyseur).

Dès que le mélange réactionnel traverse le réacteur-mélangeur chaotique, des échantillons sont prélevés. Huit points de prélèvement ont été placés tout le long du réacteur (tuyauterie en serpentin) à égale distance. Cette distribution de point d'échantillonnage permet d'obtenir des échantillons à différents temps de réaction. Des échantillons de 5 ml ont été prélevés puis mélangés avec de l'acide chlorhydrique 1 N (1 ml), du tétrahydrofurane (5 ml) et des glaçons afin d'arrêter la réaction. Par la suite, une étape de centrifugation est réalisée et les échantillons sont conservés à -20°C .

IV.3.2. Estérification

IV.3.2.1. Réacteur batch

Les échantillons pris pour l'étude cinétique de la réaction d'estérification ont été prélevés à différents intervalles de temps (5, 15, 45, 120, 180 et 300 min) par l'intermédiaire d'une seringue. Le début de la réaction à $t = 0$ min est le moment d'introduction du mélange méthanol/catalyseur dans le réacteur prérempli avec les déchets graisseux et chauffé à la température de la réaction.

Les échantillons prélevés (≈ 10 ml) au cours de la réaction ont été analysés afin de suivre l'évolution de la teneur en acides gras libres dans le temps. Pour ce faire, les échantillons ont été lavés à l'eau afin d'éliminer le méthanol et l'acide sulfurique, puis séchés à l'aide d'un adsorbant.

Un titrage volumétrique avec du KOH de concentration de 0,1 N, en présence d'un indicateur coloré (la phénolphthaléine), a été effectué pour déterminer l'indice d'acide.

IV.3.2.2. Réacteur continu

L'étude expérimentale d'estérification en système continu commence lorsque les pompes liées au réservoir d'alimentation des déchets gras, chauffées à la température de réaction souhaitée, et celle de la solution méthanol/catalyseur déjà préparée sont mises en marche.

Les conditions opératoires utilisées dans cette étude sont : un rapport massique alcool : huile de 30% m/m, une quantité de catalyseur (acide sulfurique) de 1,8, 3,6 et 5,4% m/m et un débit de (1, 3 et 8 g / s). Le mélange réactionnel introduit dans le système est mis en circulation en boucle pendant une durée de 5h. A la sortie du réacteur et en fonction du temps de réaction des échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps précis (5, 15, 45, 120, 180 et 300 min).

Les échantillons prélevés (≈ 10 ml) au cours de la réaction ont été lavés à l'eau, séchés, puis analysés par un titrage volumétrique avec du KOH de concentration de 0,1 N en présence d'un indicateur coloré (la phénolphthaléine).

IV.4. Estimation des paramètres cinétiques

La détermination des paramètres cinétiques et énergétiques peut se faire de différentes méthodes (itératives, matricielles et graphique). Plusieurs recherches ont été effectuées dans ce contexte ; Isam Janajreh et al. [15] et Theerayut Leevijit et al. [16] ont utilisé la méthode matricielle pour la résolution du système d'équations afin de déterminer les constantes de vitesse de la réaction de transestérification.

Des méthodes de résolution et d'optimisation ont été développées et appliquées dans la cinétique de transestérification catalytique, telle que la méthode de Monte-Carlo, appliquée par Hadis Bashiri et al. [1] dans la cinétique de transestérification de l'huile de soja avec du méthanol et en présence du catalyseur NaOH. Titipong issariyakul et al. [1] ont étudié l'utilisation des solveurs de régression et d'équations différentielles en utilisant la méthode de Rung-Kutta de 4ème et 5ème ordre afin d'estimer les valeurs des constantes de vitesse et ainsi les paramètres cinétiques de la réaction de transestérification catalytique de l'huile de moutarde et de l'huile de palme.

Par ailleurs, la méthode PSO a été utilisée dans plusieurs applications (chimique, thermique) et a montré son efficacité, et sa vitesse de convergence [17–20]. Cette méthode sera utilisée pour la première fois dans la cinétique de transestérification. A cet effet, la méthode d'optimisation PSO sera appliquée pour la détermination et l'optimisation des paramètres cinétique (k_j^m) et énergétiques

à savoir l'énergie d'activation (E_a), le facteur pré-exponentiel (A) et le degré (α) de la réaction de transestérification défini par la loi d'Arrhenius (Eq.IV.13).

IV.4.1. La méthode d'optimisation PSO

La méthode d'optimisation PSO est une approche d'optimisation stochastique qui maintient un essaim de J solutions candidates. Cette méthode s'inspire de l'observation du déplacement de groupes d'animaux (nuée d'oiseaux, banc de poissons) [21]. Chaque solution candidate (S_j) est à son tour une population de I particules ($x_{i,j}$). Chaque particule est animée avec une vitesse ($v_{i,j}$).

L'essaim global, composé de particules $x_{i,j}$, peut être représenté graphiquement par I couronnes circulaires de rayon $R_{min,i} = x_{min,i}$ et $R_{max,i} = x_{max,i}$ (Figure IV.4).

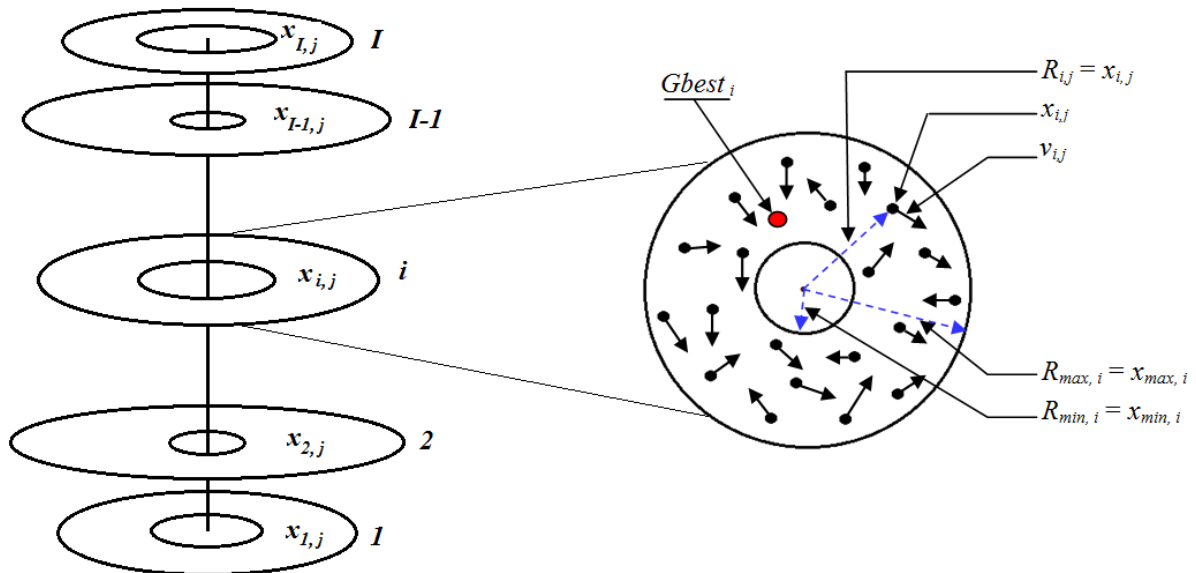


Fig.IV.4 : Distribution instantanée des particules de l'essaim.

Chaque particule $x_{i,j}$ est définie par son vecteur de position $R_{i,j}$ et sa vitesse instantanée $v_{i,j}$. La meilleure solution candidate ($S_{j,best}$) de l'essaim, qui optimise la fonction objective du problème, est identifiée et sauvegardée comme meilleure solution globale du système (G_{best}).

Les particules, dont les positions ($x_{i,j}$) et les vitesses ($v_{i,j}$) sont initialement générées d'une manière aléatoire, sont «transportées» à travers l'espace de la $i^{\text{ème}}$ couronne circulaire, en cherchant une meilleure position. La mise à jour des positions des particules consiste à déterminer la position de la particule ($x_{i,j}$) à l'instant ($t+1$) en fonction de sa position à l'instant (t). Elle est modélisée par la formule suivante :

$$x_{i,j}^{t+1} = x_{i,j}^t + v_{i,j}^{t+1} \quad (IV.10)$$

Cette nouvelle position ($x_{i,j}^{t+1}$) est ajustée par la vitesse stochastique mise à jour ($v_{i,j}^{t+1}$), qui est donnée par la formule suivante :

$$v_{i,j}^{t+1} = \omega^t v_{i,j}^t + \phi_{1,j}^t (Pbest_{i,j}^t - x_{i,j}^t) + \phi_{2,j}^t (Gbest_i^t - x_{i,j}^t) \quad (IV.11)$$

où $i = 1, \dots, I$ et $j = 1, \dots, J$

La mise à jour de la vitesse à l'instant ($t+1$) dépend de la vitesse actuelle ($v_{i,j}^t$), de la meilleure position enregistrée par la particule elle-même ($Pbest_{i,j}^t$) et de la position de la particule constituant la meilleure solution parmi son voisinage ($Gbest_i^t$). La Figure IV.5 schématise les mises à jour de la position (Eq.IV.10) et de la vitesse (Eq. IV. 11) de la particule ($x_{i,j}^t$).

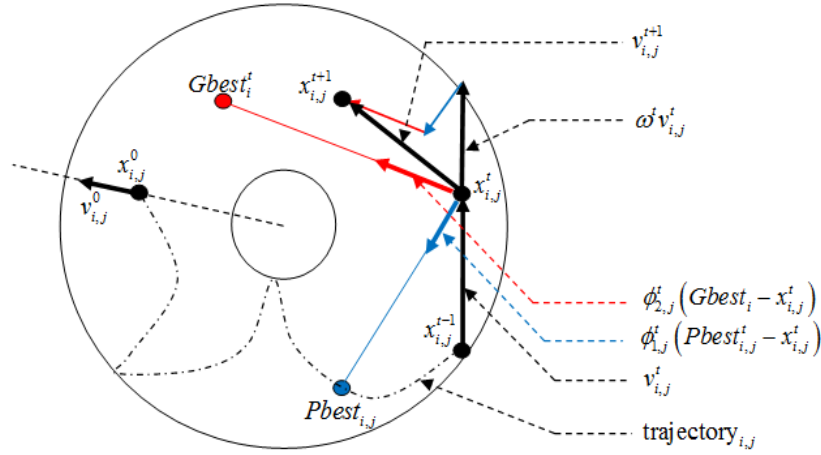


Fig. IV.5 : Mises à jour de la vitesse et de la position de la particule j de l'essaim i .

$\omega^t v_{i,j}^t$ sert de terme d'impulsion pour empêcher les oscillations excessives dans la direction de recherche. Elle fait intervenir l'effet de la quantité de mouvement de la particule. Elle représente la tendance naturelle des individus à conserver leur direction de vol précédente.

ω^t appelé poids d'inertie, est une constante positive allant de 0,5 à 0,9 le long du temps de calcul.

$\phi_{1,j}^t (Pbest_{i,j}^t - x_{i,j}^t)$ est appelée composante cognitive. Cette composante fait intervenir l'effet de la distance entre la position actuelle de la particule ($x_{i,j}^t$) et la meilleure position ($Pbest_{i,j}^t$) enregistrée par elle-même le long de sa trajectoire. La composante cognitive représente la tendance naturelle des individus à retourner vers des positions où ils ont connu leur meilleure performance.

$$\phi_{1,j}^t = c_1 r_{1,j}^t, \phi_{2,j}^t = c_2 r_{2,j}^t$$

Où $r_{1,j}^t, r_{2,j}^t$ sont des nombres aléatoires, compris entre 0 et 1. c_1 et c_2 sont appelés coefficients d'accélération.

$\phi_{2,j}^t(Gbest_i - x_{i,j}^t)$ est appelée composante sociale. Cette composante fait intervenir l'effet de la distance entre la position de la particule actuelle ($x_{i,j}^t$) et la position de la particule constituant la meilleure solution trouvée parmi son voisinage ($Gbest_i$). Elle représente la tendance des individus à suivre le succès des autres individus.

La Figure IV.6 représente l'algorithme de calcul basé sur la méthode PSO. Il montre que la méthode s'articule sur l'initialisation de l'essaim et la mise à jour des positions et des vitesses des particules pour chaque itération. La meilleure position vue par la particule elle-même ($Pbest$) et la particule occupant la meilleure position dans l'essaim ($Gbest$) seront également mises à jour.

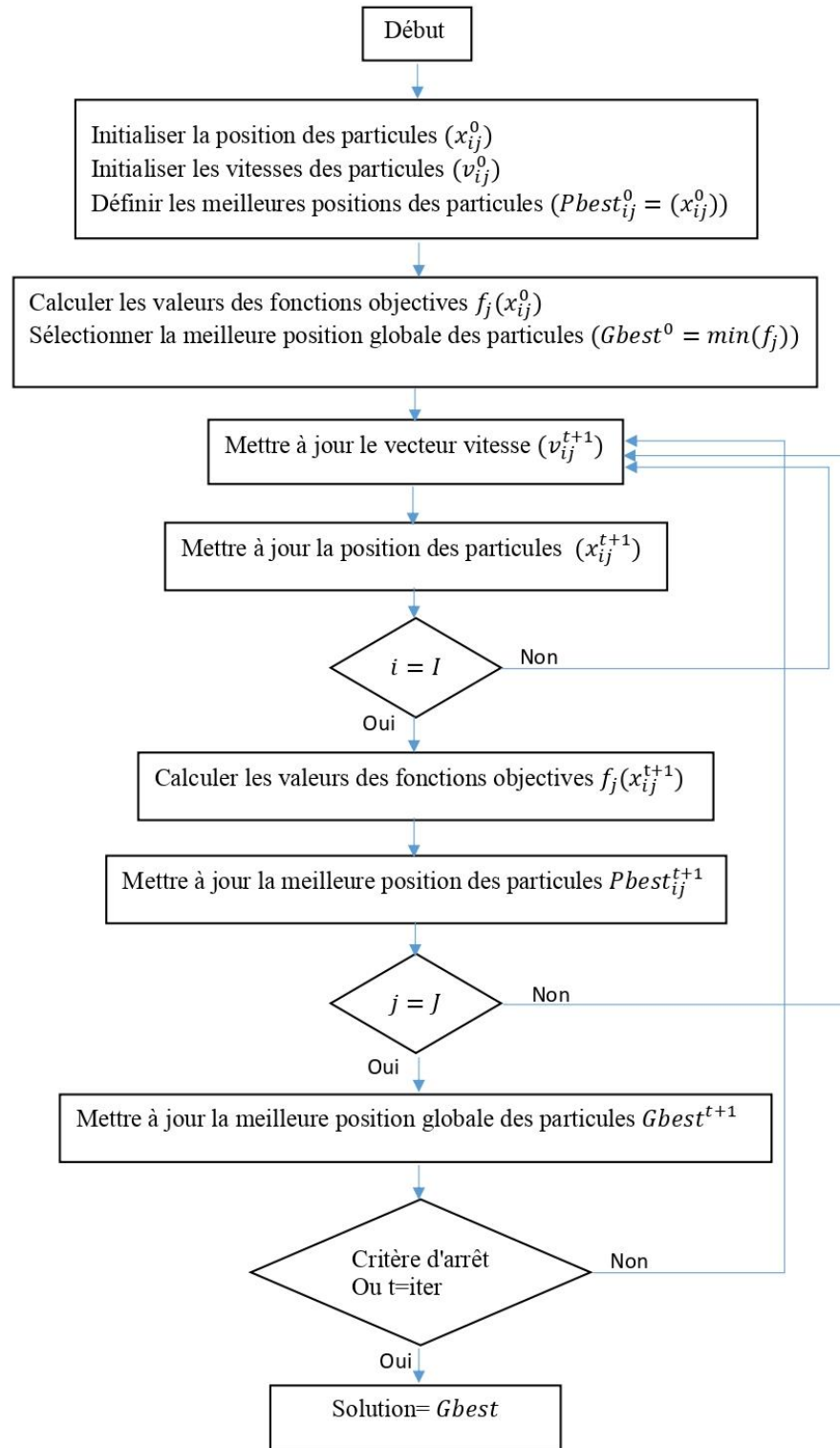


Fig.IV.6 : Algorithme de calcul basé sur la méthode d'optimisation PSO.

L'arrêt des itérations est assuré par un critère de convergence qui se traduit par le calcul de l'écart entre la valeur de la fonction objective calculée à l'itération actuelle (t) et la valeur calculée à l'itération ($t-100$). Les itérations s'arrêtent si l'écart est inférieur à 10^{-12} ou si le nombre maximal d'itérations ($iter$) est atteint [22]. Dans le cas où le nombre d'itérations est atteint sans que la solution

ait convergé, le calcul se poursuivra avec les dernières valeurs comme données d'entrée. En outre, les résultats de la littérature ont montré qu'une inertie constante de $\omega = 0,7298$ et des coefficients d'accélération de $c_1 = c_2 = 1,49618$ fournissent une bonne convergence [17,23].

Le tableau IV.1 récapitule les différents paramètres du programme, utilisés pour estimer les constantes de vitesse et les triplets cinétiques (A_i, E_i, α_i).

Tableau IV 1. Valeurs limites [$x_{\min,i}, x_{\max,i}$] des positions des particules dans les essais.

$i^{\text{ème}}$ paramètre	k_i [L/mol.min]	$\text{Ln}(A_i)$	E_i [J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]	α_i
1ers paramètres	[0.01 - 10]	[1,27.10 ⁻⁶ - 786164,20]	[-120.10 ³ - 120.10 ³]	[0,5 - 10]

IV.4.2. Estimation des paramètres cinétiques par la méthode PSO

L'estimation des constantes de vitesse k_j ($j \in \{1,2, \dots, 6\}$) est basée sur la résolution des systèmes d'EDOs précédents (Eq.IV.5 et Eq.IV.8) et des résultats expérimentaux. L'optimisation de l'estimation des constantes k_j est effectuée à l'aide de la méthode d'optimisation stochastique PSO. Le principe consiste à estimer les six constantes de vitesse (k_1 à k_6) en minimisant la fonction objective suivante :

$$f_1 = \sum_{i=1}^5 \left[\sum_{k=1}^N \left(\frac{(C_i^k)_{Cal} - (C_i^k)_{Exp}}{((C_i^{max})_{Exp}) - ((C_i^{min})_{Exp})} \right)^2 \right] \quad (IV.12)$$

N est le nombre de prélèvements réalisés pour la mesure des concentrations des 5 espèces. La concentration de l'alcool (C_6) n'a pas été mesurée expérimentalement. Elle a été déterminée indirectement par la mesure du point d'éclair. $(C_i^k)_{Exp}$ est la concentration molaire de l'espèce i , déterminée expérimentalement à l'instant t_k . $((C_i^{max})_{Exp})$ et $((C_i^{min})_{Exp})$ sont les valeurs maximale et minimale respectivement. $(C_i^k)_{Cal}$ est la concentration molaire de l'espèce i , à l'instant t_k , calculée après chaque estimation des constantes de vitesse k_j .

Le calcul des concentrations des espèces est effectué en discrétisant les EDOs (Eq.IV.5 et Eq.IV.8) à l'aide de la méthode Runge-Kutta d'ordre 4 (RK-4). La résolution est initiée par la solution initiale (C_i^0) , qui est tirée de l'expérimentation. Elle est égale à C_0 pour le triglycéride (C_1), $6 \cdot C_0$ pour l'alcool (C_6) et nulle pour les autres espèces (C_2 à C_5).

Etant donné que la réaction de transestérification est une réaction endothermique, les constantes de vitesse ont été déterminées pour différentes températures (T_m). L'évolution de chaque

constante en fonction de la température ($k_j(T)$) sert de donnée de référence pour estimer à nouveau le triplet cinétique de chaque réaction.

Plusieurs recherches ont montré que la vitesse d'une réaction chimique se modélise à l'aide de la loi d'Arrhenius. Dans cette étude, elle sera modélisée par une loi d'Arrhenius modifiée. Elle est proposée par Nouraddini et al [2], donnée par la formule suivante :

$$k_j^m = k_j(T_m) = A_j(T_m)^{\alpha_j} \exp\left(\frac{-E_j}{RT_m}\right) \quad (\text{IV.13})$$

De même, le triplet cinétique de chaque réaction, à savoir le facteur pré-exponentiel (A_j), l'énergie d'activation (E_j) et le degré (α_j), sera également estimé à l'aide de la méthode d'optimisation (PSO), en minimisant la fonction objective suivante :

$$f_2 = \sum_{m=1}^M \left((k_j^m) - (k_j^m)_{cal} \right)^2 \quad (\text{IV.14})$$

Où M représente le nombre de températures testée et auxquelles les constantes k_j ont été déterminées.

(k_j^m) est la constante de vitesse de la $j^{\text{ème}}$ réaction, déterminée précisément (*étape 1*) à la température T_m .

$(k_j^m)_{cal}$ est la constante de vitesse de la $j^{\text{ème}}$ réaction, calculée à la température T_m à l'aide de l'Eq.IV.13, après chaque estimation du triplet cinétique A_j , E_j et α_j .

IV.2.3 Validation du programme PSO

La validation de l'algorithme de calcul PSO a été réalisée par la détermination de la cinétique de transestérification et en comparant les résultats obtenus aux travaux expérimentaux de Nouredini et al. [2]. De plus, les paramètres cinétiques calculés ont été comparés aux résultats numériques, rapportés par Bashiri et al. [24]. Ces auteurs ont utilisé les mêmes résultats expérimentaux de Nouredini et al. [2] pour modéliser la réaction de transestérification mais en adoptant la méthode de Monte-Carlo. Le Tableau IV.2 montre une comparaison entre les valeurs de la constante de vitesse (k_j) déterminées par la méthode PSO et celles calculées par Bashiri et al. [24]. Une légère différence peut être observée pour k_1 et k_6 . Cependant, des variations importantes sont observées pour k_2 , k_4 et k_5 , ce qui apparaît clairement dans l'écart par rapport aux données expérimentales [2].

Tableau IV.2 Les paramètres cinétiques de la transestérification de l'huile de soja en présence de NaOH.

Étapes	<i>k</i> (L/mol.min)		
	[2]	[23]	PSO
$TG + CH_3OH \rightarrow DG + ME$	0,05	0,048	0.0322
$DG + ME \rightarrow TG + CH_3OH$	0,110	0,180	0,0829
$DG + CH_3OH \rightarrow MG + ME$	0,215	0,215	0,1769
$MG + ME \rightarrow DG + CH_3OH$	1,228	1,328	1,5980
$MG + CH_3OH \rightarrow GL + ME$	0,242	0,242	0,1894
$GL + ME \rightarrow MG + CH_3OH$	0,07	0,003	0,0016

La Figure IV.7 présente les concentrations calculées, (méthode PSO et Monte-Carlo (Bashiri et al. [23])), comparées aux résultats expérimentaux [2] pour le glycérol (Fig. IV. 7a) et l'ester méthylique (Fig. IV.7b). Il est clair que les valeurs obtenues avec la méthode PSO sont plus proches des concentrations expérimentales.

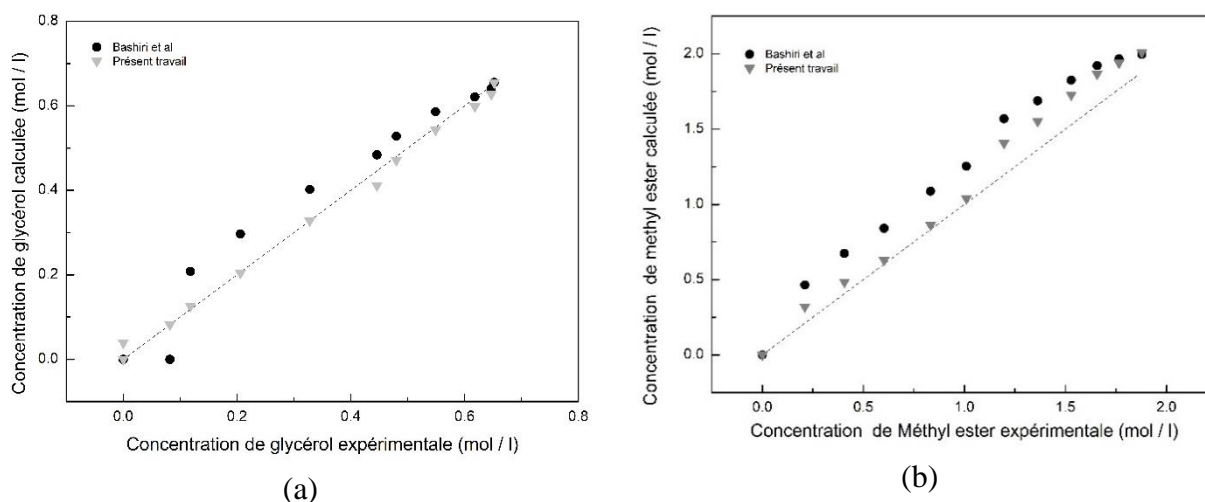


Fig. IV.7 : Comparaison des concentrations calculées (présent travail, Bashiri et al. [23]) avec les valeurs expérimentales [2]. a) Glycérol ; b) Ester méthylique.

Les résultats de la présente étude montre que l'erreur, estimée par la fonction objective (Eq IV.12), est inférieure à 1% alors qu'elle est d'environ 3% pour les travaux de Bashiri et al [24]. Ce résultat montre la robustesse de la méthode PSO pour l'optimisation et la convergence des valeurs des constantes de vitesse de réaction. On observe ainsi une bonne concordance entre nos résultats numériques avec les résultats expérimentaux. Des paramètres cinétiques bien optimisés permettent ainsi de dimensionner les réacteurs chimiques avec une meilleure précision.

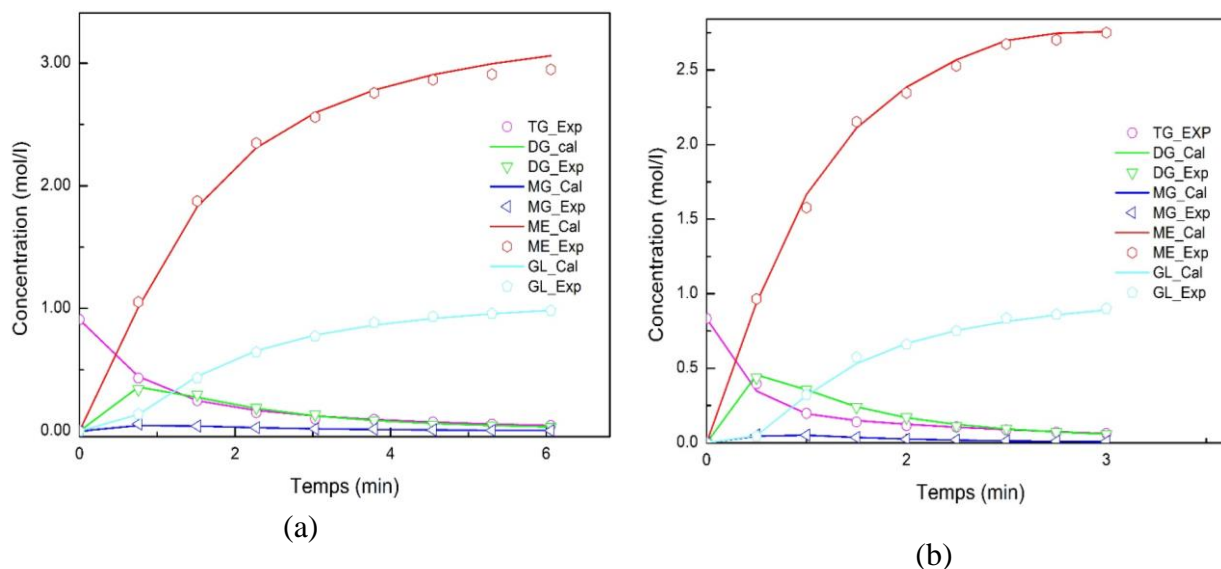
IV.5. Analyse du modèle cinétique

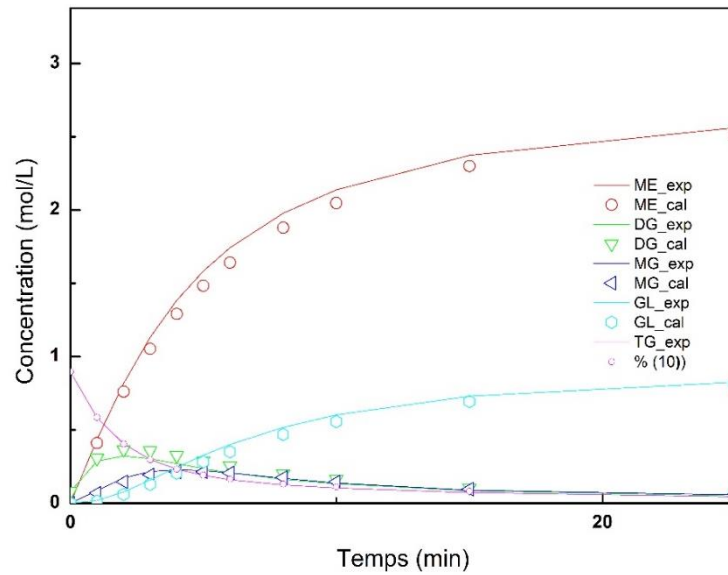
IV.5.1. Transestérification

Les paramètres cinétiques et énergétiques de la réaction de transestérification de l'huile de colza dans les deux réacteurs (batch et continu) sont déterminés par la méthode PSO. Les résultats expérimentaux sont comparés à ceux du modèle cinétique calculé pour différentes conditions opératoires. (Figure IV.8.).

L'évolution des concentrations de ME et de GL suivent une courbe sigmoïdale ce qui concorde avec la littérature. En effet, l'avancement de la réaction de transestérification se déroule en trois étapes : la première est lente et contrôlée par le transfert de masse entre les deux phases non miscibles (huile et alcool). Cette étape nécessite un mélange important des réactifs. La seconde est rapide et contrôlée chimiquement où le milieu réactionnel est homogène, suivi par la troisième étape qui est un régime d'équilibre lent pendant l'achèvement de la réaction et où un système diphasique (biodiesel et glycérol) est établi. Ce comportement se caractérise par une vitesse de réaction rapide suivie d'une augmentation soudaine du ME et enfin d'une vitesse lente à la fin de la réaction.

De plus, les quantités de DG et de MG augmentent au début de la réaction, puis diminuent jusqu'à l'équilibre. Par contre, la concentration en TG décroît rapidement jusqu'à l'équilibre.





(c)

Fig.IV.8 : Evolution des concentrations expérimentales et calculées lors de la réaction de transestérification (Conditions opératoires : KOH 1% m/m, température : 50 ° C, rapport molaire huile : méthanol (1 : 6)). (a) Réacteur continu (débit 1g / s), (b) Réacteur continu (débit 3 g / s), (c) Réacteur batch (vitesse d'agitation : 600 tr / min).

Sur la Figure IV.9, les concentrations calculées par le modèle cinétique, pour les deux réacteurs, aux différentes conditions opératoires, sont comparées aux données expérimentales correspondantes. On observe une parfaite concordance entre les valeurs simulées par la méthode PSO et les valeurs expérimentales pour toutes les conditions testées. L'erreur relative, calculée par la fonction objective (Eq IV.12), est d'environ 0,05% pour toutes les espèces.

En conséquence, le mécanisme à 3 étapes, couplé à des paramètres cinétiques optimisés, simule la réaction de transestérification de l'huile de colza avec une grande précision.

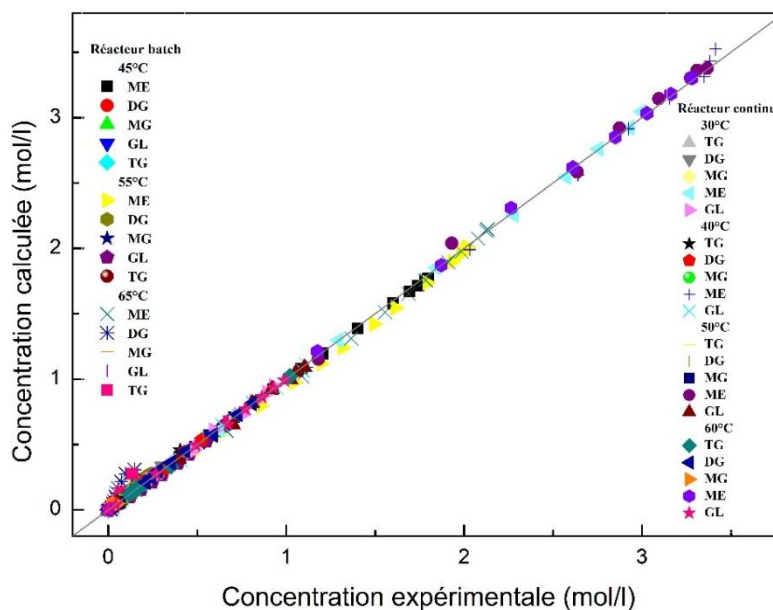


Fig.IV.9 : Comparaison des concentrations expérimentales et calculées pour les deux réacteurs pour les différentes conditions de fonctionnement testées.

IV.5.1.1. Comparaison des paramètres cinétiques entre réacteurs batch et continu

Le Tableau IV.3 résume les paramètres cinétiques de la réaction de transestérification de l'huile de colza déterminés pour les deux réacteurs batch et continu. Ces paramètres, à savoir le facteur pré-exponentiel (A_j) l'énergie d'activation (E_j), ont été déterminés à l'aide de la méthode PSO.

Tableau IV.3: Paramètres cinétiques de la réaction de transestérification de l'huile de colza en présence de KOH

Réaction	Réacteur batch		Réacteur continu			
	600 tr/min (Re = 1200)		Débit 1g/s (Re = 142)		Débit 3g/s (Re = 429)	
	E (kJ/mol)	A (L/mol.min)	E (kJ/mol)	A (L/mol.min)	E (kJ/mol)	A (L/mol.min)
$TG + CH_3OH \rightarrow DG + ME$	57,80	$6,12 \times 10^6$	18,55	$2,58 \times 10^3$	23,71	$3,72 \times 10^4$
$DG + ME \rightarrow TG + CH_3OH$	57,47	$2,13 \times 10^{-12}$	51,39	$5,76 \times 10^8$	19,93	$5,66 \times 10^4$
$DG + CH_3OH \rightarrow MG + ME$	45,47	$58,88 \times 10^3$	21,514	$7,95 \times 10^3$	0,004	3,56
$MG + ME \rightarrow DG + CH_3OH$	21,94	$8,40 \times 10^{-7}$	∞	0	∞	0
$MG + CH_3OH \rightarrow GL + ME$	34,70	$1,435 \times 10^3$	6,007	$2,97 \times 10^2$	7,72	$5,46 \times 10^2$
$GL + ME \rightarrow MG + CH_3OH$	57,049	$1,33 \times 10^{-13}$	∞	0	∞	0

On remarque que l'énergie d'activation est plus élevée pour les deux premières réactions dans le sens direct (TG→DG et DG→MG). Théoriquement, des températures plus élevées favorisent les réactions directes vers la formation de l'ester méthylique. Cependant, pour la troisième réaction (MG→GL), la réaction directe a une énergie d'activation inférieure à celle de la réaction inverse. Cela implique une réaction plus rapide et ça ne nécessite pas de températures élevées.

Par contre, dans le réacteur continu et avec l'utilisation du mélangeur chaotique, l'énergie d'activation a été significativement réduite par rapport au système batch. De plus, la vitesse d'apparition des espèces intermédiaires est pratiquement nulle, ce qui implique mathématiquement que l'un des termes de la loi d'Arrhenius est nul. Par conséquent, soit le facteur pré-exponentiel (A) est nul où bien c'est le deuxième terme ($e^{-Ea/RT}$) qui est nul, c'est-à-dire, l'énergie d'activation tend vers l'infini.

L'étude cinétique de la réaction de transestérification nous a permis de prédire le comportement de la réaction et de pouvoir prédire l'influence d'autres paramètres tels que le rapport molaire et la température.

IV.5.2. Estérification

L'étude de la cinétique de la réaction d'estérification consiste à déterminer les constantes de vitesses de la réaction. L'effet du débit massique d'alimentation et de la quantité de catalyseur sur la vitesse de réaction a été examiné. Pour cela, l'algorithme de calcul développé précédemment, basé sur la méthode PSO, a été utilisé afin d'optimiser ces constantes de vitesses. Ainsi, les données simulées et expérimentales sont illustrées dans la Figure IV.10, pour les différentes conditions opératoires.

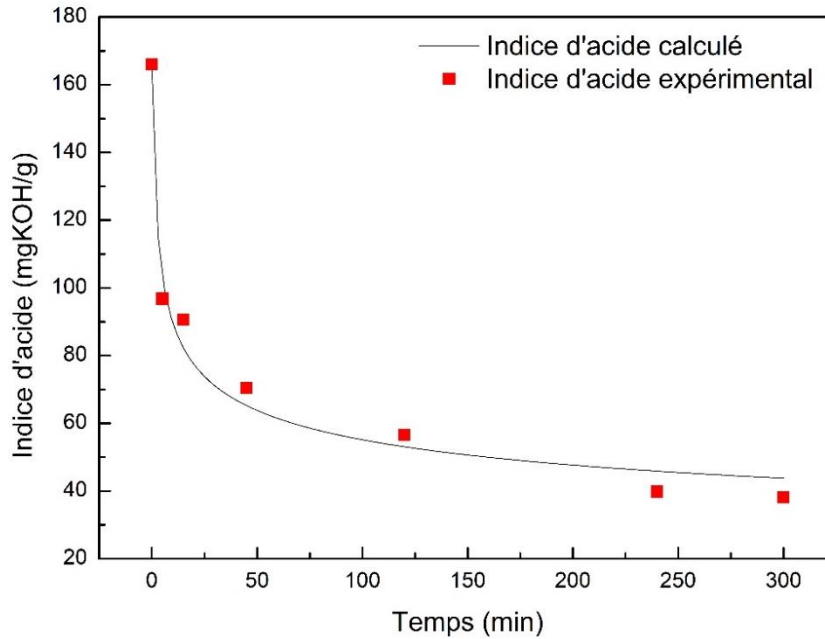


Fig.IV.10 : Données expérimentales et simulées de l'indice d'acide. Conditions opératoires (T= 50°C, 3,6% H₂SO₄, débit : 3g/s)

On constate un bon accord entre les valeurs calculées et expérimentales de l'indice d'acide. Ce résultat est obtenu grâce à la bonne précision de l'estimation des constantes de vitesse de la réaction d'estérification. Le modèle reproduit ainsi fidèlement la cinétique de la réaction d'estérification. En effet, l'indice d'acide (I.A) a été déterminé avec une erreur inférieure à 1% par rapport aux valeurs expérimentales comme le montre la Figure IV.11.

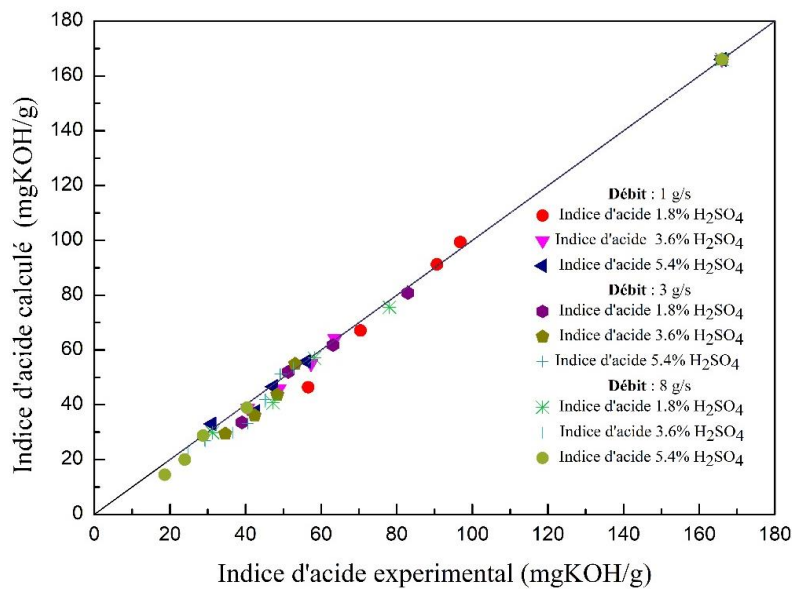


Fig.IV.11 : Comparaison de l'indice d'acide calculé avec les valeurs expérimentales pour toutes les conditions de fonctionnement testées.

Le Tableau IV.4 présente les constantes de vitesse déterminées à l'aide de la méthode PSO. La détermination des constantes de vitesse k_1 et k_2 a été optimisée en minimisant la fonction objective, donnée par l'Eq.IV.12. Ce tableau indique clairement que le débit massique a un impact significatif sur la cinétique de la réaction (i.e. les tests n° 1 et n° 7). En effet, le débit massique impactera le degré de mélange des réactifs, comme présenté au Chapitre III, et par conséquent influence l'avancement de la réaction.

Tableau IV.4. Constantes de vitesse en fonction du débit massique et de la quantité de catalyseur.

Test n°	H ₂ SO ₄ %m/m	k ₁	k ₂
		L.mn ⁻¹ .mol ⁻¹	
Débit 1 g/s			
1	1,8	0,013	0,0192
2	3,6	0,0243	0,0207
3	5,4	0,0283	0,0207
Débit 3g/s			
4	1,8	0,0495	0,0561
5	3,6	0,0581	0,0427
6	5,4	0,0524	0,0259
Débit 8 g/s			
7	1,8	0,0564	0,0432
8	3,6	0,0632	0,0386
9	5,4	0,0732	0,0218
Réacteur Batch			
10	3,6	0,03156	0,02965

IV.6. Exploitation du modèle cinétique

Les modèles cinétiques (transestérification, estérification) ainsi obtenus sont appliqués pour simuler les effets des paramètres opératoires, tels que le rapport molaire et la température, pour la réaction de transestérification et la présence de la molécule d'eau pour la réaction d'estérification.

IV.6.1. Transestérification

IV.6.1.1. Simulation de l'effet du méthanol

En ce qui concerne le rapport molaire alcool : huile, son effet a été examiné sur la base du mécanisme réactionnel déterminé précédemment. Théoriquement, la réaction de transestérification nécessite trois moles de méthanol pour convertir une mole de triglycérides en ester méthylique. La réaction étant réalisée en trois étapes réversibles, pour favoriser et augmenter le taux de conversion selon le principe de Le Chatelier, un excès d'alcool doit être ajouté au mélange réactionnel.

Comme le montre la Figure IV.12, l'étude de l'effet de l'excès de méthanol sur la vitesse de réaction a été réalisée avec les conditions initiales suivantes : $[TG] = 1 \text{ mol/l}$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 6 \cdot [\text{TG}]$ en se basant sur les données cinétiques déterminées (Tableau IV.3), à une température de $65 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le réacteur batch (a). Par contre pour le réacteur continu (b), les données cinétiques de la simulation sont celles d'un débit massique d'alimentation d'huile de 3 g/s à une température de 50°C .

La simulation des concentrations de l'ester méthylique, dans les deux cas (batch et continu), montre qu'elles augmentent proportionnellement à l'augmentation de l'excès d'alcool.

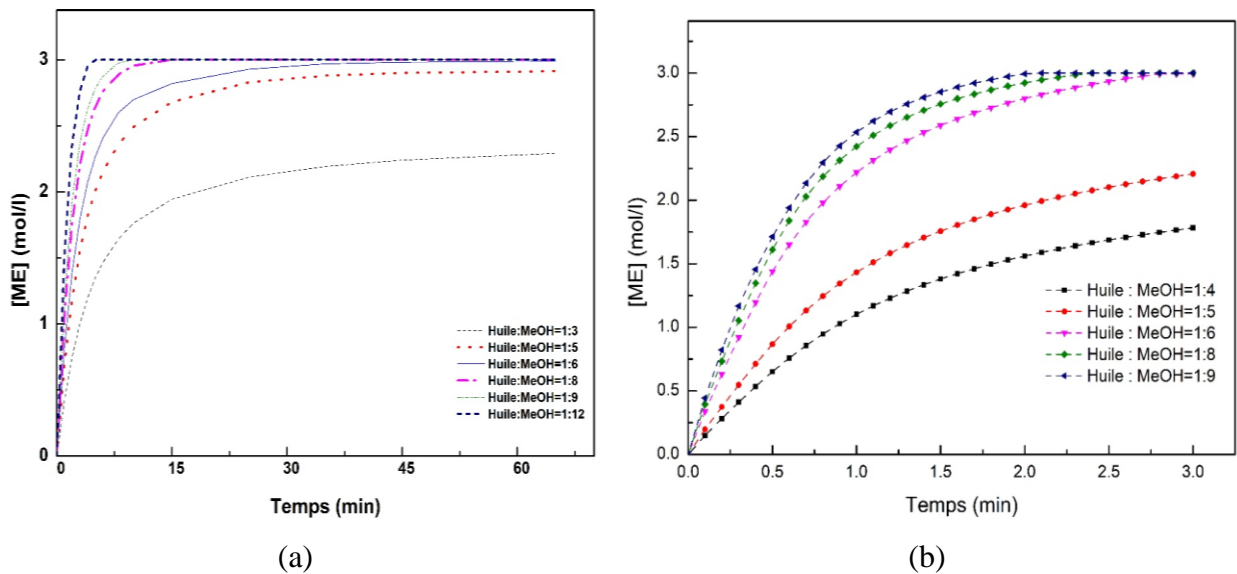


Fig.IV.12 : Effet de l'excès d'alcool sur la conversion de l'ester méthylique.

(a) réacteur batch : $T=65 \text{ }^\circ\text{C}$, vitesse d'agitation 600 tr/min , (b) réacteur continu : $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$, débit 3g/s .

Dans le réacteur batch, l'utilisation du méthanol en excès augmente la vitesse de réaction (Fig.IV.12. a), on remarque que la réaction est achevée dans les 15 premières minutes pour des rapports molaires huile : méthanol allant de 1 : 9 à 1 : 12. Un rapport huile : méthanol de 1 : 6 donne lieu au même taux de conversion à partir de 45 minutes de réaction. Par ailleurs, l'effet du rapport

molaire est moins perceptible dans le réacteur continu à partir d'un rapport de 1 : 6. En effet, l'utilisation du mélangeur chaotique permet d'assurer une intensification du transfert de masse et par conséquent une intensification de la réaction de transestérification (fig. IV.12.b).

Ainsi, la simulation de l'effet du rapport molaire permet ainsi d'optimiser la quantité d'alcool nécessaire. De plus, la présence d'alcool en excès rend plus difficile la séparation des phases ester méthylique-glycérol. Sur la base de cette observation, le rapport molaire huile : alcool optimal est de (1: 6) qui permet d'obtenir un taux de conversion égal à 99% et une décantation des phases (glycérol-biodiesel) plus facile.

IV.6.1.2. Simulation de l'effet de la température

L'effet de la température sur le taux de transestérification de l'huile de colza en présence de KOH a été étudié dans le réacteur batch. Différentes températures ont été examinées (25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C et 65 °C). Les constantes cinétiques aux températures 25 °C et 35 °C, pour lesquelles on ne dispose pas de résultats expérimentaux, sont déterminées à l'aide de l'équation d'Arrhenius modifiée (Eq. IV.13) avec les valeurs de E, A et n=0 présentées dans le Tableau IV.3. La Figure IV.13 représente les résultats de la simulation de l'effet de la température sur la concentration en ester méthylique. Les conditions opératoires simulées sont les mêmes que celles utilisées dans l'étude de l'effet du méthanol.

Un rendement maximal en ester méthylique de 99,9% a été atteint après 1 heure de réaction à la température de 65 ° C. Le rendement est calculé à l'aide de l'équation (IV.15).

$$Conversion (\%) = \frac{\sum(n_{TG,0} + n_{DG,0} + n_{MG,0}) - \sum(n_{TG,t} + n_{DG,t} + n_{MG,t})}{\sum(n_{TG,0} + n_{DG,0} + n_{MG,0})} * 100 \quad (IV.15)$$

Où $n_{i,0}$, $n_{i,t}$ représentent le nombre de mole initial et à l'instant t respectivement.

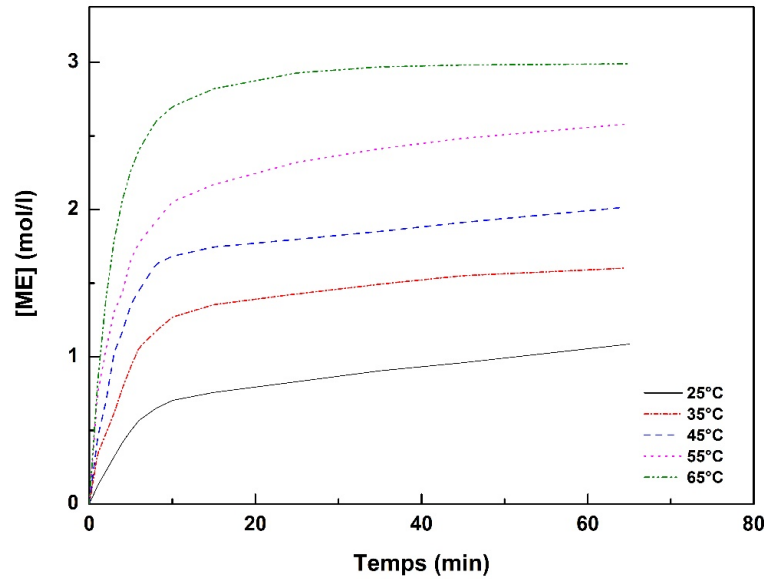


Fig.IV.13 : Effet de la température sur la concentration d'ester méthylique dans le réacteur batch.

Conditions opératoires : KOH 1% m/m, rapport molaire 1 : 6 , vitesse d'agitation 600 tr / min.

L'étude de l'influence de la température montre que le taux de conversion (production d'ester méthylique) augmente avec l'augmentation de la température. La température a une influence directe sur l'avancement de la réaction grâce aux constantes de vitesse de la loi d'Arrhenius (Eq.IV.13). Cette influence n'est pas la même dans le réacteur mélangeur chaotique, la conception du réacteur continu est influencée par l'état des fluides ainsi que l'écoulement, la présence des bulles de vapeur de méthanol crée une perte de charge et diminue la surface de contact entre l'huile et le méthanol à l'intérieur du réacteur, ce qui influe sur la conversion. Où la conversion augmente avec la température jusqu'à la température de 50 °C, au-delà (60 °C) on constate une chute de la conversion des méthyls ester. Ces résultats ont été prouvés expérimentalement (Chapitre III).

IV.6.2. Estérification

IV.6.2.1. Simulation de l'effet de l'eau

Après avoir déterminé les constantes de vitesse de la réaction d'estérification (Tableau IV.3), celles-ci sont utilisées pour simuler l'évolution de l'indice d'acide au cours de la réaction. La Figure IV.14 illustre l'effet de l'élimination de l'eau, produite au cours de la réaction, sur l'évolution de l'indice d'acide.

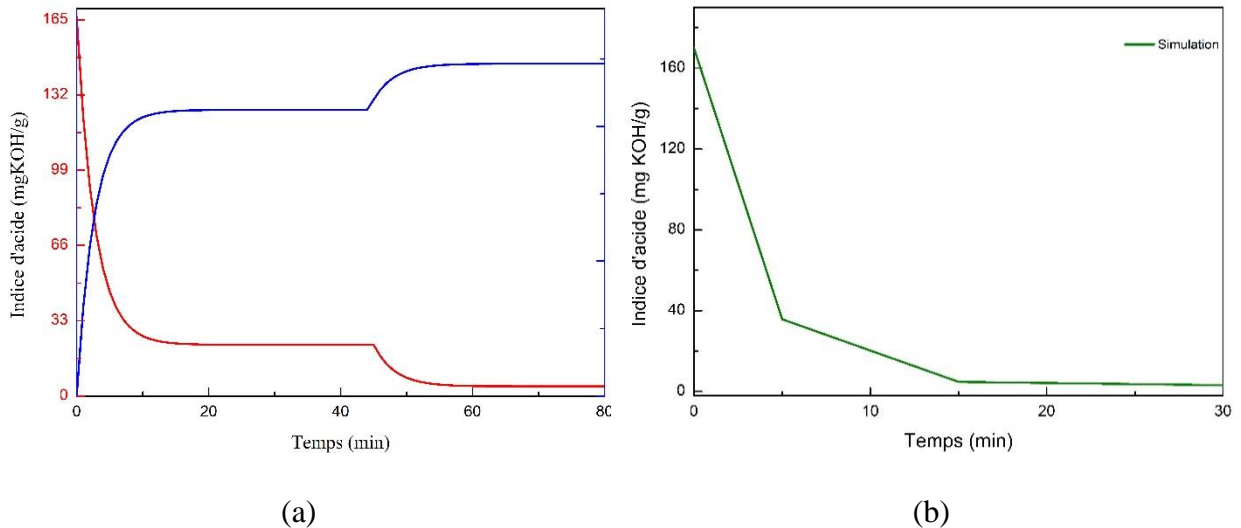


Fig. IV.14 : Simulation de l'effet de l'élimination de l'eau sur l'évolution de la réaction d'estérification.

Les résultats de la simulation montrent que l'élimination de l'eau au cours de la réaction permet de réduire l'acidité soit à une étape (Fig.IV.14. a) ou bien en continu à chaque passage de réactifs par un filtre d'adsorbant (Fig.IV.14. b). Par conséquent, le taux de conversion des AGL et la production des ester méthylique augmentent. Cette élimination de la molécule d'eau permet de déplacer l'équilibre pour tous les débits massiques et les concentrations de catalyseur utilisés dans cette étude. Cette étape d'élimination de l'eau peut être reproduite chaque fois que l'équilibre chimique de la réaction d'estérification tend à s'établir. Les résultats montrent que le temps de réaction d'estérification a été réduit de 5 h à 30 min sous les conditions suivantes : débit de 8g/s et 5.4% de catalyseur.

IV.7. Synthèse

Dans ce chapitre, les cinétiques des réactions de transestérification et d'estérification ont été étudiées dans deux réacteurs, à savoir le réacteur batch et continu. L'étude cinétique a permis de suivre l'évolution des différentes espèces chimiques présentes dans la réaction, dans les deux réacteurs, ainsi que la détermination des paramètres énergétiques. Les énergies d'activation ont été considérablement réduites lors de l'utilisation du mélangeur chaotique ce qui a permis une production intensifiée de biodiesel par la réaction de transestérification et d'estérification. Le temps de réaction se trouve ainsi significativement réduit et par conséquent la consommation d'énergie est diminuée.

L'évolution de la concentration des espèces chimiques au cours de la réaction de transestérification a été prédite par le modèle cinétique à 3 étapes. La méthode d'optimisation PSO,

validée sur des résultats publiés dans la littérature, a été appliquée pour la détermination des paramètres cinétiques de la réaction de transestérification et de la réaction d'estérification. L'application du modèle cinétique développé a montré une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et calculés. L'utilité d'utiliser un optimiseur (PSO) permet le dimensionnement des réacteurs chimiques avec moins d'erreurs. Plus l'erreur est importante, plus le réacteur est surdimensionné, ce qui affectera les coûts d'investissement, de maintenance et d'énergie dépensée pendant la réaction.

L'avancement de la réaction de transestérification et de la réaction d'estérification est influencé par plusieurs paramètres, telle que la température, la quantité de catalyseur, le rapport molaire et le degré de mélange. Les paramètres cinétiques ont été utilisés afin de simuler l'influence des conditions opératoires et de les optimiser afin d'obtenir une haute conversion atteignant 99%.

Références bibliographiques

- [1] Issariyakul T, Dalai AK. Comparative kinetics of transesterification for biodiesel production from palm oil and mustard oil. *Can J Chem Eng* 2012;90:342–50. doi:10.1002/cjce.20679.
- [2] Nouredini H, Zhu D. Kinetics of transesterification of soybean oil. *J Am Oil Chem Soc* 1997;74:1457–63. doi:10.1007/s11746-997-0254-2.
- [3] Stamenković OS, Lazić ML, Todorović ZB, Veljković VB, Skala DU. The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Bioresour Technol* 2007. doi:10.1016/j.biortech.2006.09.024.
- [4] Berchmans HJ, Morishita K, Takarada T. Kinetic study of hydroxide-catalyzed methanolysis of *Jatropha curcas*-waste food oil mixture for biodiesel production. *Fuel* 2013;104:46–52. doi:10.1016/j.fuel.2010.01.017.
- [5] Ye W, Gao Y, Ding H, Liu M, Liu S, Han X, et al. Kinetics of transesterification of palm oil under conventional heating and microwave irradiation, using CaO as heterogeneous catalyst. *Fuel* 2016;180:574–9. doi:10.1016/j.fuel.2016.04.084.
- [6] Kanda LRS, Corazza ML, Zatta L, Wypych F. Kinetics evaluation of the ethyl esterification of long chain fatty acids using commercial montmorillonite K10 as catalyst. *Fuel* 2017;193:265–74. doi:10.1016/j.fuel.2016.12.055.
- [7] Ma Y, Wang Q, Sun X, Wu C, Gao Z. Kinetics studies of biodiesel production from waste cooking oil using FeCl₃-modified resin as heterogeneous catalyst. *Renew Energy* 2017;107:522–30. doi:10.1016/j.renene.2017.02.007.
- [8] Ji J, Wang J, Li Y, Yu Y, Xu Z. Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics* 2006;44. doi:10.1016/j.ultras.2006.05.020.
- [9] Karmee SK, Mahesh P, Ravi R, Chadha A. Kinetic study of the base-catalyzed transesterification of monoglycerides from pongamia oil. *J Am Oil Chem Soc* 2004;81:425–30. doi:10.1007/s11746-004-0917-4.
- [10] Darnoko D, Cheryan M. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *J Am Oil Chem Soc* 2000;77:1263–7. doi:10.1007/s11746-000-0198-y.
- [11] Awad S, Paraschiv M, Varuvel EG, Tazerout M. Bioresource Technology Optimization of biodiesel production from animal fat residue in wastewater using response surface

- methodology. *Bioresour Technol* 2013;129:315–20. doi:10.1016/j.biortech.2012.11.086.
- [12] Khiari K, Karim Khiari To cite this version: n.d.
- [13] Rashid U, Anwar F. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. *Fuel* 2008;87:265–73. doi:10.1016/j.fuel.2007.05.003.
- [14] Meher LC, Vidya Sagar D, Naik SN. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2006;10:248–68. doi:10.1016/j.rser.2004.09.002.
- [15] Janajreh I, Elsamad T, Aljaberi A, Diouri M. Transesterification of Waste Cooking Oil: Kinetic Study and Reactive Flow Analysis. *Energy Procedia* 2015;75:547–53. doi:10.1016/j.egypro.2015.07.451.
- [16] Leevijit T. A second order kinetics of palm oil transesterification. *Sustainable Energy ...* 2004;025:277–81.
- [17] Guo Z, Chen L, Chen W. Chemical Engineering Research and Design Estimation of kinetic parameters from adiabatic calorimetric data by a hybrid Particle Swarm Optimization method. *Chem Eng Res Des* n.d.;122:273–9. doi:10.1016/j.cherd.2017.04.020.
- [18] Liu P, Liu J. Multi-leader PSO (MLPSO): A new PSO variant for solving global optimization problems. *Appl Soft Comput J* 2017;61:256–63. doi:10.1016/j.asoc.2017.08.022.
- [19] Xu L, Jiang Y, Wang L. Thermal decomposition of rape straw: Pyrolysis modeling and kinetic study via particle swarm optimization. *Energy Convers Manag* 2017;146:124–33. doi:10.1016/j.enconman.2017.05.020.
- [20] Chen Y, Li L, Peng H, Xiao J, Yang Y, Shi Y. Particle swarm optimizer with two differential mutation. *Appl Soft Comput J* 2017;61:314–30. doi:10.1016/j.asoc.2017.07.020.
- [21] Kennedy J, Eberhart R. *Particle Swarm Optimization* 1995:1942–8.
- [22] Hoang TT, Cho MY, Alam MN, Vu QT. A novel differential particle swarm optimization for parameter selection of support vector machines for monitoring metal-oxide surge arrester conditions. *Swarm Evol Comput* 2018;38:120–6. doi:10.1016/j.swevo.2017.07.006.

- [23] Perez RE, Behdinan K. Particle swarm approach for structural design optimization. *Comput Struct* 2007;85:1579–88. doi:10.1016/j.compstruc.2006.10.013.
- [24] Bashiri H, Pourbeiram N. Biodiesel production through transesterification of soybean oil: A kinetic Monte Carlo study. *J Mol Liq* 2016;223:10–5. doi:10.1016/j.molliq.2016.08.029.



CHAPITRE V

Influences des propriétés physicochimiques des biodiesels sur le moteur à combustion interne

Chapitre V : Influences des propriétés physicochimiques des biodiesels sur le moteur à combustion interne

Dans ce chapitre, on présentera en premier lieu les carburants testés, seuls ou en mélange, ainsi que leurs propriétés physicochimiques. Par la suite, on présentera le banc d'essai moteur utilisé dans l'étude de l'effet des propriétés physicochimiques sur le fonctionnement du moteur à combustion interne. En dernier, on présentera l'étude de l'effet de ces différents carburants sur les performances du moteur (consommation spécifique et rendement) et sur les émissions (Hydrocarbures imbrûlés, NO_x, CO₂, CO, PM).

V.1. Introduction

Les avantages du biodiesel par rapport au diesel, rapportés dans la littérature, sont nombreux tels qu'une efficacité de combustion, un indice de cétane et une biodégradabilité élevée. De plus, les biodiesels présentent un bilan des émissions de dioxyde de carbone plus faible. Outre ces avantages, les inconvénients du biodiesel comprennent des émissions de NO_x légèrement supérieures à celles du gazole, des problèmes de démarrage à froid, un pouvoir calorifique plus faible, une corrosivité accrue et des difficultés de pompage du carburant liées à ses propriétés à froid [1–3].

Les propriétés de chacun des esters d'acides gras qui compose le biodiesel déterminent les propriétés globales du carburant. Les propriétés des esters d'acides gras sont déterminées par les caractéristiques structurales du dit acide gras et du type d'alcool qui le compose. Les caractéristiques structurales qui influencent les propriétés physicochimiques du biodiesel sont : la longueur de la chaîne, le degré d'insaturation et la ramification de la chaîne. Par conséquent, les propriétés combustibles du biodiesel sont influencées par le profil des acides gras (la qualité de l'inflammation, la chaleur de combustion, les émissions polluantes, la viscosité et le pouvoir lubrifiant) [4,5].

L'amélioration des caractéristiques d'écoulement à basse température nécessite un carburant à faible teneur en acides gras saturés. Par conséquent, le biodiesel synthétisé à partir de matières premières contenant des concentrations élevées d'acides gras saturés, à longue chaîne et à point de fusion élevé, a tendance à avoir des propriétés d'écoulement à froid relativement médiocres [6]. Par ailleurs, pour augmenter la stabilité à l'oxydation et réduire les émissions de NO_x, il est nécessaire de réduire les quantités d'acides gras insaturés et polyinsaturés. De plus, la qualité de l'allumage

Chapitre V : Influences des propriétés physicochimiques des biodiesels sur le moteur à combustion interne

(mesurée par l'indice de cétane) est également affectée par l'augmentation de l'insaturation. Compte tenu de l'existence d'effets antagonistes entre les caractéristiques d'écoulement à basse température et la stabilité à l'oxydation d'un côté et les émissions de NOx et l'indice de cétane de l'autre côté, il n'existe pas de profil d'acide gras susceptible de fournir un carburant pour lequel tous ces paramètres sont optimaux [3]. Cependant, un très bon compromis peut être obtenu en considérant un carburant riche en acides gras mono-insaturés, tels que l'oléate ou le palmitoléate d'alkyl et pauvre en acides gras saturés et polyinsaturés.

V.2. Carburants testés

Dans ce chapitre, et afin d'étudier l'effet des propriétés physicochimiques des biodiesels sur la combustion dans le moteur (performances et émissions), dix-sept compositions de biodiesel ont été testées. Les biodiesels ont été synthétisés à partir de différentes huiles : tournesol, arachide, coco hydrogénée, coprah hydrogénée, suif de bœuf, colza, noix et de leurs mélanges.

Les matières premières ont été choisies avec soin pour représenter une large gamme d'indice d'iode (II), d'indice de saponification (IS) mais également pour assurer un équilibre entre les poly-insaturations et les mono-insaturations (PU/MU). Ce choix permet ainsi de produire des biodiesels avec des différences notables de propriétés [7]. La variabilité de ces propriétés est présentée dans la Figure V.1 en fonction des biodiesels et des mélanges choisis.

Les mélanges (A-i et B-i ; i=1 à 5) ont été préparés à partir de mélanges binaires et ternaires des biodiesels issus des sept huiles susmentionnées (Tableau V. 1).

Tableau V.1 : Mélanges volumiques de biodiesel

Biodiesel Mélange	Tournesol	Arachide	Coco H	Coprah H	S. Bœuf	Colza	Noix
A-1	0%	45%	40%	0%	15%	0%	0%
A-2	32%	0%	39%	0%	0%	29%	0%
A-3	55%	0%	41%	0%	0%	0%	4%
A-4	0%	15%	15%	0%	0%	70%	0%
A-5	0%	51%	0%	19%	0%	0%	30%
B-1	14%	0%	33%	0%	53%	0%	0%

Chapitre V : Influences des propriétés physicochimiques des biodiesels sur le moteur à combustion interne

B-2	0%	0%	49%	0%	11%	0%	40%
B-3	1%	0%	50%	0%	0%	0%	49%
B-4	0%	0%	19%	0%	47%	0%	34%
B-5	0%	12%	0%	18%	28%	0%	42%

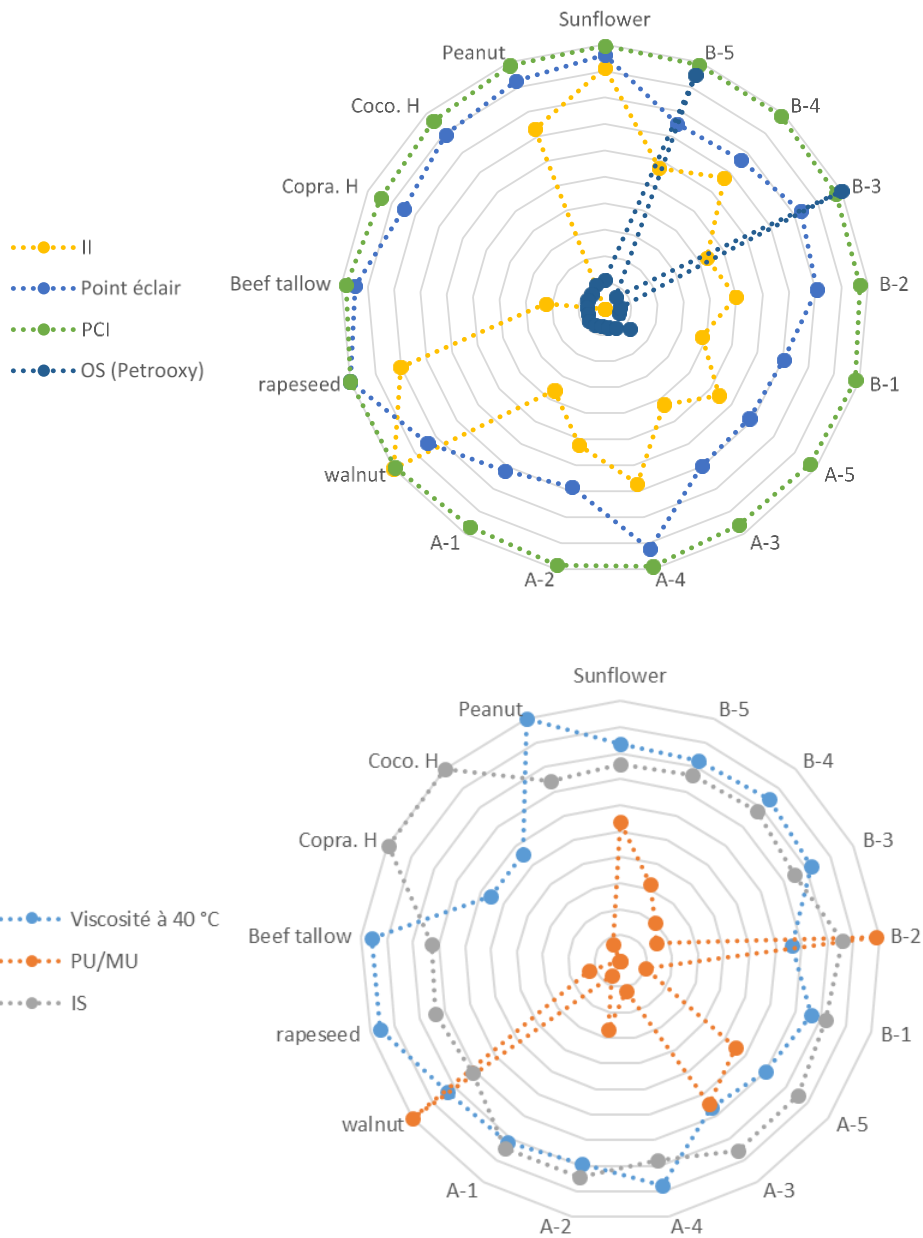


Fig. V.1 : Distribution des propriétés physicochimiques pour les biodiesels testés.

La dispersion des données a été montrée (Tableau V. 2) par deux paramètres statistiques à savoir : le coefficient de variation (C_{vr}) et l'étendue (E_t), qui sont définis et calculés comme suit :

Chapitre V : Influences des propriétés physicochimiques des biodiesels sur le moteur à combustion interne

$$C_{vr}(\%) = \frac{\text{écart type}}{\text{moyenne}} * 100 \quad (V-1)$$

$$E_t(\%) = \frac{(MAX(x) - MIN(x))}{MIN(x)} * 100 \quad (V-2)$$

Etant donné les valeurs minimales de l'indice d'iode et du degré d'insaturation, qui égalent à 0, l'étendue n'a pas été définie pour ces valeurs.

Tableau V. 2 : Les caractéristiques physicochimiques des biodiesels.

Paramètres	II	IS	PU/MU	Viscosité à 40 °C	Densité à 15 °C	Point d'éclair	PCI
Biodiesel	gI ₂ /100g	gI ₂ /100g	-	mm ² /s	kg/m ³	°C	MJ/kg
Tournesol	134,98	200,29	2,07	3,96	875,78	174,5	36,69
Arachide	107,88	197,08	0,28	4,75	874,43	168	36,4
Coco, H	0	265,22	0	2,64	866	162	35,43
Coprah. H	0	263,35	0	2,64	864,39	154	34,83
Suif de bœuf	33,19	192,96	0,024	4,55	862,94	172	36,2
Colza	118,70	196,21	0,49	4,55	875,39	181,5	36,85
Noix	147,95	188,40	3,87	3,97	877,58	152,5	36,6
A-1	53,53	223,72	0,24	3,9	864	130,5	35,67
A-2	77,62	224,43	1,03	3,77	867,22	124	36,31
A-4	99,27	206,70	0,45	4,17	869,74	167,5	36,47
A-3	62,83	226,54	2,49	3,14	870,43	126,5	35,4
A-5	80,16	226,43	2,14	3,33	865,22	124,5	35,84
B-1	56,49	217,83	0,39	3,62	864,69	127,5	36,29
B-2	73,85	226,93	3,81	3,14	866,22	146	35,7
B-3	63,75	197,4	0,59	3,89	867,88	150,5	36
B-4	99,41	207,07	0,77	4,02	873,88	138,5	36,44
B-5	84,38	204,21	1,23	3,92	870,14	136,5	36,44
E_t (%)	-	40,77	-	79,92	1,70	46,37	5,80
C_{vr} (%)	52,64	10,11	104,90	15,91	0,52	12,55	1,45

Chapitre V : Influences des propriétés physicochimiques des biodiesels sur le moteur à combustion interne

Malgré cette variabilité des propriétés des biodiesels choisis, ces derniers respectent les exigences des normes internationales (ASTMD et EN14214). La caractérisation physicochimique ainsi que le profile en méthyl ester des biodiesels utilisés sont résumés dans les Tableaux V.2 et V.3.

Tableau V. 3 : Le profil des biodiesels en ester méthylique.

Chaîne de carbone	C6 :0	C8 :0	C10 :0	C12 :0	C14 :0	C16 :0	C18 :3	C18 :2	C18 :1	C18 :0	C20 :1	C20 :0	C22 :0	C24 :0
M (g/mole)	116	144	172	214	242	270	292	294	296	298	324	326	340	382
Formule chimique	$C_7H_{12}O_2$	$C_9H_{16}O_2$	$C_{11}H_{20}O_2$	$C_{13}H_{26}O_2$	$C_{15}H_{30}O_2$	$C_{17}H_{34}O_2$	$C_{19}H_{32}O_2$	$C_{19}H_{34}O_2$	$C_{19}H_{36}O_2$	$C_{19}H_{38}O_2$	$C_{21}H_{42}O_2$	$C_{21}H_{42}O_2$	$C_{23}H_{44}O_2$	$C_{25}H_{50}O_2$
Tournesol	0	0	0	0	0	6,5%	0	60,0%	29,0%	4,3%	0	0	0	0
Arachide	0	0	0	0	0	9,4%	18,0%	0	65,0%	3,6%	0	0	1,0%	1,6%
Coco. H	1,4%	8,5%	6,8%	50,3%	18,5%	8,2%	0	0	0	6,2%	0	0	0	0
Coprah. H	0	3,8%	10,3%	54,5%	17,8%	7,5%	0	0	0	6,1%	0	0	0	0
Colza	0	0	0	0	0	4,2%	8,4%	22,0%	60,0%	1,6%	2,1%	0	0	0
Suif de bœuf	0	0	0	0	4,3%	33,7%	0	0,8%	34,7%	18,9%	0,5%	0	0	0
Noix	0	0	0	0	0	5,5%	11,3%	56,0%	13,8%	3,0%	3,6%	1,1%	0	0

Chapitre V : Influences des propriétés physicochimiques des biodiesels sur le moteur à combustion interne

L'analyse du profil des biodiesels (Tableau V.3) montre que le biodiesel issu de l'huile de tournesol est très riche en acides insaturés. Il contient de grandes quantités d'acide linoléique (C18 :2) et d'acide oléique (C18 :1), dont les fractions sont respectivement de 60% et 29%. Le biodiesel produit à partir de l'huile de colza présente également une quantité élevée d'acides mono-insaturés (environ 62%), composés principalement de l'acide oléique (C18 : 1). Les huiles de tournesol et de colza sont les matières premières les plus utilisées dans la production de biodiesel en Europe.

Le biodiesel de noix a le plus haut pourcentage d'acides gras polyinsaturés avec 56% d'acide linoléique (C18 : 2) et 11,3% d'acide linoléique (C18 : 3). Le suif de bœuf est composé d'une grande variété d'acides gras avec de fortes concentrations d'acides palmitique (33,72%) et stéarique (18,9%) qui étaient les plus élevés parmi les autres échantillons de biodiesel étudiés. Ces résultats ont été aussi rapportés par Giakoumis [8].

Le biodiesel d'arachide est, par ailleurs, l'une des matières premières les plus intéressantes à étudier ; son profil couvre de très longues chaînes carbonées atteignant C24. Les esters méthyliques issus des huiles de noix et de coco hydrogénée et de coprah hydrogénée représentent une chaîne carbonée courte par rapport à d'autres matières premières (de C6 à C16) et sont composés d'acides gras saturés.

V.3. Banc d'essai moteur

Les résultats des essais moteurs présentés dans ce chapitre ont été réalisés au laboratoire du Département Systèmes Energétiques et Environnement de l'IMT Atlantique. Le banc d'essai utilise un moteur diesel à injection directe (ID) et aspiration naturelle. Il développe une puissance électrique nominale de 30,4 kW à 1500 tr/min (Figure V.2) grâce à une génératrice synchrone triphasée. L'énergie électrique produite est dissipée dans un ensemble de résistance refroidi à l'eau de type incoloy 800.

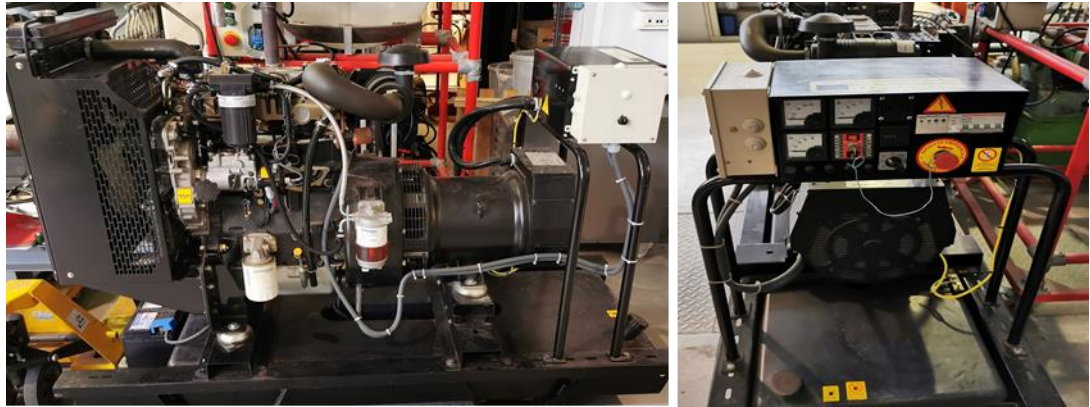


Fig. V.2 : Photographie du moteur (1103A-33G)

Les spécifications du moteur sont données dans le Tableau V.4.

Tableau V. 4 : Les spécifications du moteur

<i>Spécifications du moteur</i>	<i>Détails</i>
<i>Puissance maximale</i>	30,4 kW @1500 tr/min
<i>Système de refroidissement</i>	Refroidi à l'eau
<i>Nombre de cylindres</i>	3
<i>Ratio de compression</i>	19,25 :1
<i>Alésage</i>	105 mm
<i>Course</i>	127 mm
<i>Cylindrée</i>	1100 cm ³
<i>Pression d'injection</i>	290 bar

Le banc d'essai est instrumenté pour pouvoir mesurer les performances énergétiques et environnementales. Il est équipé d'une série de thermocouples raccordés à un ordinateur. Les températures sont mesurées à l'aide de thermocouples de type K (les erreurs de mesure sont de l'ordre de $\pm 1,6^{\circ}\text{C}$), sauf la température du milieu ambiant, T_{amb} , mesurée par un transmetteur actif d'humidité et de température (type HD 2012 TC/150) où la précision de la mesure est de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$. La température des gaz d'échappement est mesurée à l'aide de thermocouple de type Chromel-Allumel, avec une précision de $\pm 1,6^{\circ}\text{C}$. Le débit de carburant a été mesuré à l'aide d'un débitmètre massique à effet Coriolis de type RHM015. Ce capteur permet une précision de 0,5% de la valeur mesurée. Un débitmètre massique a l'avantage, par rapport à un débitmètre volumique, de mesurer la quantité de matière le traversant, plutôt que de mesurer le volume qui devra souvent être corrigé

Chapitre V : Influences des propriétés physicochimiques des biodiesels sur le moteur à combustion interne

ensuite par la densité du produit considéré. Le Tableau V.5 résume le type de capteurs et leurs sensibilités avec les incertitudes sur les mesures.

Les essais moteurs des différents biodiesels ont été réalisés pour deux charges, à savoir une charge de moteur de 25% et une autre de 80% ce qui correspond à des puissances de 7,5 et 24 kW respectivement.

Tableau V. 5 : Types des capteurs et leurs sensibilités avec les erreurs de mesure

<i>Paramètre</i>	<i>Type de capteur</i>	<i>Incertitudes</i>
<i>Puissance effective (Pe)</i>	ARDETEM TRM3-TA	$\pm 0,5\%$ de la valeur mesurée
<i>Débit de carburant</i>	Débitmètre massique de type Coriolis (RHM015)	$\pm 0,5\%$ de la valeur mesurée
<i>Température de l'air d'admission</i>	Transmetteur différentiel de pression (LPX5841)	$\pm 1,6$ K
<i>Température d'injection de carburant</i>	Thermocouple de type K	$\pm 1,6$ K
<i>Température des gaz d'échappement</i>	Thermocouple de type Chromel-Allumel	$\pm 1,6$ K
<i>Température ambiante</i>	HD 2012 TC/150	$\pm 0,2$ K
<i>Humidité relative</i>	HD 2012 TC/150	$\pm 2\%$

Les erreurs relatives sur les paramètres calculées à partir des mesures sont données dans le Tableau V.6

Tableau V.6 : Les erreurs relatives sur les paramètres calculés à partir des paramètres mesurés

<i>Paramètre</i>	<i>Erreur relative</i>	<i>Marges d'erreur sur les plages de mesures effectuées</i>
Consommation spécifique (CS)	$\sqrt{(0,005)^2 + \left(\frac{err(Pe)}{Pe}\right)^2}$	0,7%
Rendement effectif (η_e)	$\sqrt{(0,0025)^2 + \left(\frac{err(CS)}{CS}\right)^2}$	0,7%

V.3.1. Mesure des émissions

Afin de mesurer les émissions polluantes, une baie d'analyse est installée sur la ligne d'échappement permettant d'analyser les principaux gaz polluants (CO, HC, NO, CO₂, NO_x et particules). Cependant, avant que cette fraction de gaz d'échappement ne soit analysée elle est

Chapitre V : Influences des propriétés physicochimiques des biodiesels sur le moteur à combustion interne

déshydratée. Les émissions de monoxydes d'azote (NO) et d'oxydes d'azote (NOx) sont mesurées par chimiluminescence via un analyseur d'oxydes d'azote TOPAZE 32M. Par ailleurs, les émissions des hydrocarbures imbrulés (HC) sont mesurées à l'aide d'un analyseur chauffé d'hydrocarbures (modèle GRAPHITE 52M) par ionisation de flamme, FID. D'autre part, le monoxyde de carbone (CO) ainsi que le dioxyde de carbone (CO₂) sont mesurés par absorption de rayonnement infrarouge à l'aide d'un analyseur MIR 2M. L'oxygène (O₂) est mesuré par résonance paramagnétique. Après chaque utilisation, cette baie d'analyse nécessite un étalonnage pour l'ensemble des composés mesurés à l'aide de bouteilles de gaz de composition connue et contrôlée.

Les particules fines sont mesurées, en temps réel, grâce à l'analyseur de particules de type PPS PEGASOR. Le principe de mesure consiste à charger les particules passant par le capteur dans le but de mesurer et peser en continu la concentration massique des particules des gaz d'échappement. La concentration en masse et en nombre en temps réel est mesurée jusqu'à 100 Hz avec une incertitude de ± 10 ng/s. La Figure V.3 présente une photo de ce dispositif. Les incertitudes de mesure ainsi que les types de capteurs sont présentés dans le Tableau V.7.



Fig.V.3 : Photo de l'appareil de mesure de suies (PEGASOR).

Tableau V. 7 : Caractéristiques de l'analyseur des gaz d'échappement

Capteurs	Types	Gammes	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
HC	FID	0-20000 ppm	± 10 ppm
PM	PPS PEGASOR	1µg/m ³ -250mg/ m ³	± 10 ng/s

Un système d'acquisition lente est utilisé pour mesurer, à une fréquence de 125Hz, plusieurs paramètres tels que le débit de carburant, les températures (ambiante, d'échappement), la pression ambiante, régime du moteur et la puissance du moteur. La pression ambiante est donnée par un capteur de pression de type PTX 7517. Une interface, réalisée sous le logiciel LabView, permet l'enregistrement de ces paramètres.

V.4. Résultats et discussions

L'étude de l'effet des propriétés physicochimiques des biodiesels sur le fonctionnement du moteur à combustion interne est réalisée en deux parties. La première est relative à l'analyse de performance alors que la seconde concerne l'analyse des émissions polluantes.

L'effet de l'utilisation du biodiesel dans le moteur a été comparé aux résultats obtenus avec le carburant conventionnel (gazole). Les résultats sont illustrés dans le Tableau V.8 qui présente la valeur moyenne des paramètres du moteur (performances et émissions) obtenus avec tous les biodiesels utilisés. La comparaison est faite avec le gazole pour les mêmes charges de moteur. L'écart relatif entre la valeur moyenne des différents biodiesels et la valeur obtenue avec le gazole est calculé comme suit :

$$\text{Écart}_{re}(\%) = \left(\frac{X_{gazole} - \overline{X_{biodiesel}}}{X_{gazole}} \right) * 100 \quad (\text{V.3})$$

Tableau V.8. Etude comparative des performances et des émissions du moteur avec le biodiesel et le gazole en fonction de la charge.

	Charge du moteur (%)					
	25			80		
	Gazole	Biodiesel	Écart_{re} (%)	Gazole	Biodiesel	Écart_{re} (%)
Performance						
CS (mg/kWh)	333,65	352,79	-5,74	234,09	265,23	-13,30
η_e (%)	28,57	26,12	8,57	36,62	34,69	5,24
Emission						
HC (ppm)	47,47	29,54	37,77	56,34	20,96	62,78
NO_x (ppm)	185,59	239,64	-29,12	814,09	834,89	-2,55
CO (ppm)	104,73	118,54	-13,18	59,31	64,17	-8,19
CO₂ (%)	2,81	3,29	-16,99	7,60	7,64	-0,55
PM (mg/m³)	688,16	407,48	40,79	900	697,84	40,79

D'après le Tableau V.8 et pour les deux charges, toutes les valeurs des paramètres du moteur sont plus importantes lors de l'utilisation du biodiesel par rapport à l'utilisation du gazole à l'exception du rendement effectif (η_e), des hydrocarbures imbrulés (HC), et des émissions des particules polluantes (PM).

L'étude des effets des propriétés physicochimiques des différents biodiesels utilisés sur les paramètres du moteur (performances et émissions) a été réalisée en premier lieu par une analyse statistique.

L'analyse statistique (Tableau V.9) a permis de calculer le pourcentage du degré de variation (Eq. V-1) et l'étendue (Eq. V-2) des différents paramètres étudiés sur la plage des biodiesels testés, afin d'avoir une idée sur l'effet de la variation des propriétés des biodiesels sur les performances et les émissions du moteur.

L'étude statistique a été réalisée pour tous les résultats issus des essais moteur. Les résultats de cette étude sont présentés dans le Tableau V.9.

Tableau V.9 : Analyse statistique des performances et des émissions du moteur en fonction de la charge.

	Charge du moteur (%)			
	80		25	
	E _t (%)	C _{vr} (%)	E _t (%)	C _{vr} (%)
Performances				
CS	6,07	1,7	9,83	2,46
η_e (5,2	1,56	11,06	2,54
Emissions				
HCT	201,60	32,49	71,61	15
NO_x	11,60	3,24	19,83	5,05
CO	24,84	6,13	29,06	5,64
CO₂	3,64	0,95	7,56	1,58
PM (mg/m³)	441,58	22,03	56,08	14,09

En tenant compte de l'incertitude des instruments de mesure (Tableau V.7.), l'analyse statistique montre une faible déviation entre les différents biodiesels testés à l'exception des émissions des hydrocarbures imbrulés (HC) et des particules (PM). Théoriquement, la variation d'une ou de plusieurs propriétés physicochimiques implique un changement sur les émissions et les performances du moteur. Néanmoins, dans cette étude, la réponse du moteur n'a montré aucune sensibilité envers les biodiesels testés. Les résultats obtenus lors des essais moteur seront présentés par la suite.

V.4.1. Analyse des paramètres de performance

Dans cette première partie, les résultats concernant la consommation spécifique de carburant (CS) et le rendement effectif (η_e) pour différents types de biodiesel testés, et pour les deux charges sont discutés.

V.4.1.1. Consommation spécifique de carburant

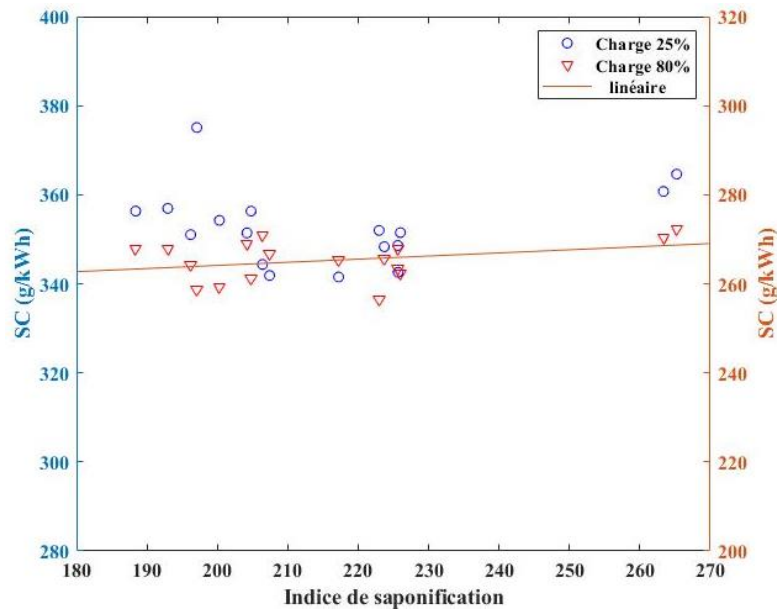
La consommation spécifique de carburant (CS) est le rapport entre le débit massique du carburant et la puissance électrique. Pour un carburant donné, elle est inversement proportionnelle au rendement effectif. Si ce dernier est inchangé pour un mode de fonctionnement moteur fixe, la consommation spécifique de carburant lors de l'utilisation d'un biodiesel devrait augmenter d'environ 14% par rapport à la consommation de carburant gazole, correspondant à l'augmentation

du pouvoir calorifique massique. En d'autres termes, la perte de pouvoir calorifique du biodiesel est compensée par une consommation de carburant plus élevée [9–11].

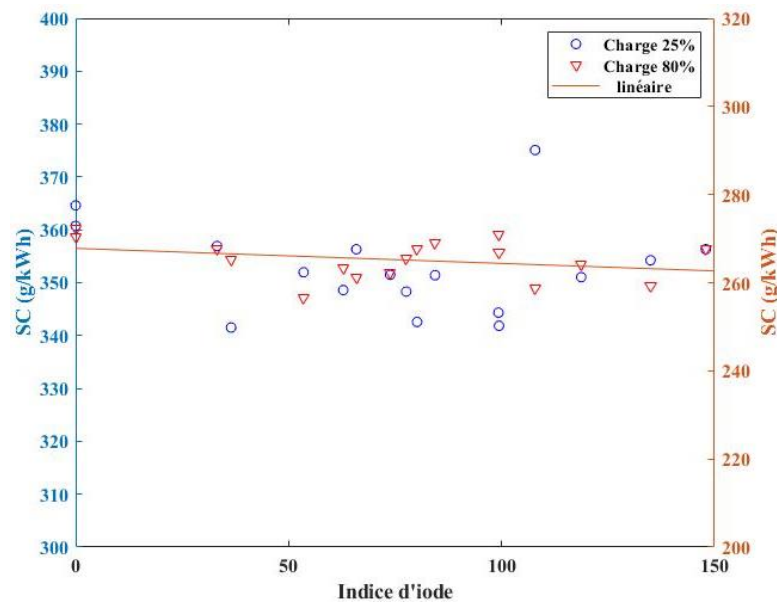
La consommation spécifique est calculée comme suit :

$$CS \left(\frac{g}{kWh} \right) = \frac{\dot{m}_c}{P_e} \tag{V.4}$$

Où \dot{m}_c représente le débit massique de biodiesel, et P_e la puissance électrique délivrée par le moteur.



(a)



(b)

Fig.V.4 : La consommation spécifique en fonction de l'indice de saponification (a) et en fonction de l'indice d'iode (b).

Chapitre V : Influences des propriétés physicochimiques des biodiesels sur le moteur à combustion interne

La Figure V.4 présente l'effet des biodiesels sur la consommation spécifique. Il est clair que la consommation spécifique du biodiesel est supérieure à celle du gazole [12]. En effet, pour la charge de moteur de 80% qui coïncide avec une puissance de 24 kW, on observe une augmentation d'environ 14% par rapport à une consommation moyenne de biodiesel (Tableau V.8). Cette augmentation ne dépasse pas 5% pour la charge de 25% (7,5kW).

Par ailleurs, les différents biodiesels ont une consommation spécifique différente. L'étude de l'effet de la composition du biodiesel sur la consommation spécifique a été réalisée avec le tracé de la consommation en fonction de l'indice d'iode et de l'indice de saponification. On remarque qu'un indice d'iode élevé permet de réduire la consommation spécifique. En outre, les biodiesels qui ont un degré d'insaturation élevé et une chaîne carbonée courte présentent des consommations plus faibles par rapport aux biodiesels avec un profil d'esters méthyliques saturés et une longueur de chaîne plus grande.

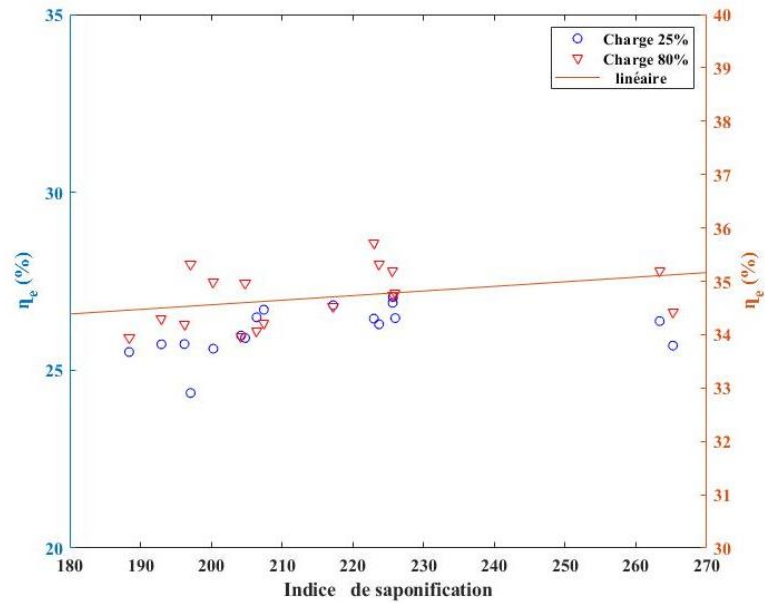
V.4.1.2. Rendement effectif

Le rendement effectif est le rapport entre la puissance électrique de sortie et l'énergie primaire introduite par l'injection du carburant. Cette dernière étant le produit du débit massique du carburant injecté et du pouvoir calorifique inférieur. Ce paramètre est plus approprié que la consommation de carburant pour comparer les performances de différents combustibles, outre leur pouvoir calorifique.

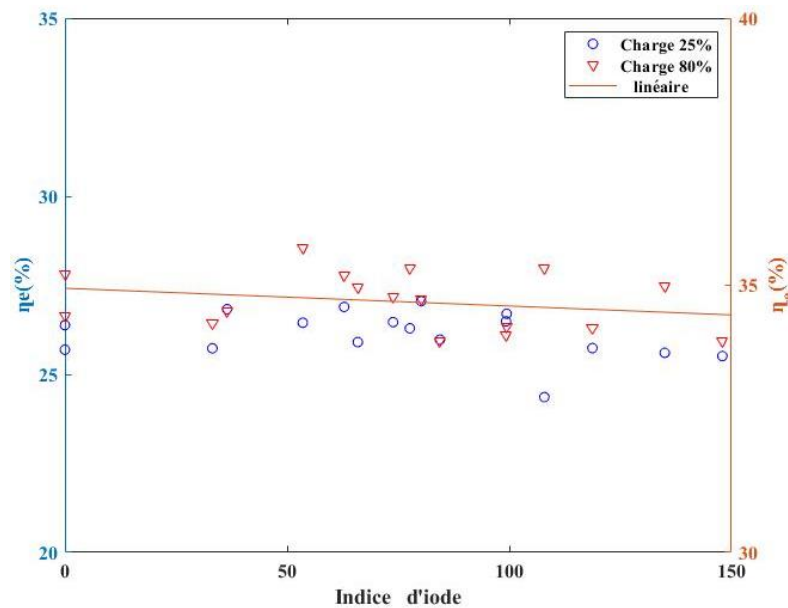
Le rendement effectif est calculé comme suit :

$$\eta_e (\%) = \frac{3600}{CS * PCI} * 100 \quad (V.5)$$

Où CS : est la consommation spécifique, PCI est le pouvoir calorifique inférieur.



(a)



(b)

Fig.V.5 : Le rendement effectif en fonction : (a) de l'indice de saponification (b) de l'indice d'iode.

Dans la littérature, plusieurs travaux rapportent que l'utilisation de biodiesel entraîne une perte de puissance du moteur principalement en raison de la réduction de la valeur du PCI du biodiesel par rapport au gazole. Dans notre étude, la puissance a été maintenue fixe (25% ou 80%). Afin d'atteindre la puissance demandée dans le cas où le moteur est alimenté avec un biodiesel, le débit de carburant est augmenté induisant une augmentation de la consommation spécifique du biodiesel (cf. Tableau V.8) [13,14].

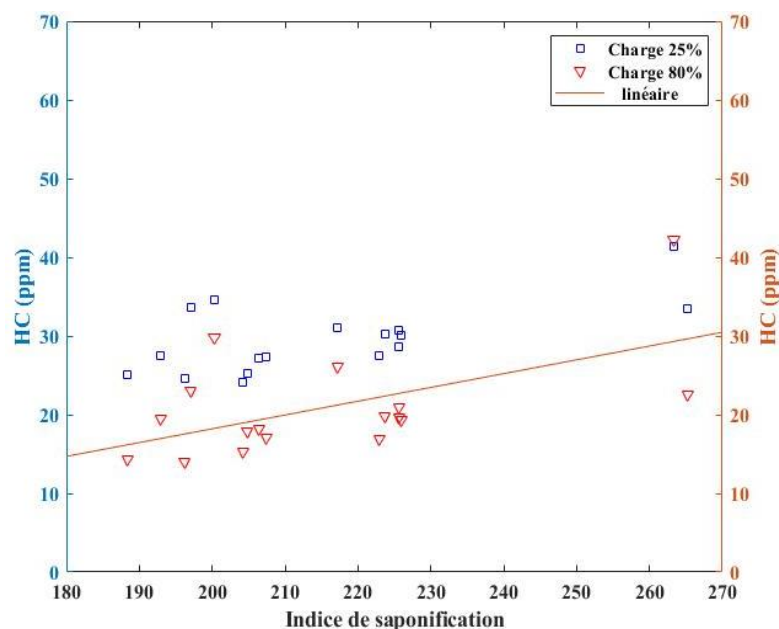
La Figure V.5 présente l'effet de l'indice de saponification et de l'indice d'iode du biodiesel sur le rendement effectif. La tendance générale observée est que le rendement augmente avec l'augmentation de l'indice de saponification. Par contre, l'augmentation de l'indice d'iode induit une réduction du rendement. En outre, les biodiesels qui ont une chaîne carbonée courte et un degré d'insaturation élevé présentent des rendements plus faibles par rapport aux biodiesels avec un profil d'esters méthyliques saturés et une longue chaîne carbonée.

V.4.2. Analyse des émissions polluantes

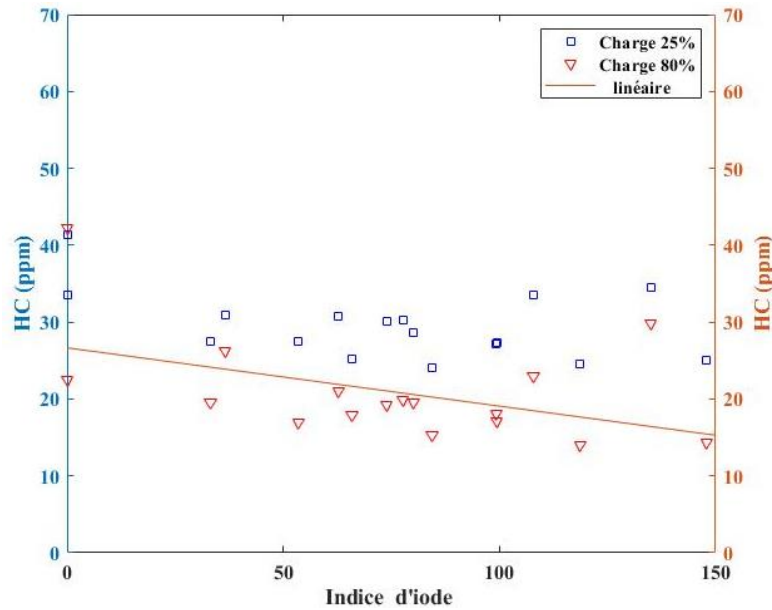
La seconde partie concerne l'analyse des émissions polluantes du moteur, à savoir (CO, HC, NO_x, CO₂, PM) en fonction du type de carburant et de la charge du moteur.

V.4.2.1. Émissions des hydrocarbures totaux (HC)

Les résultats des émissions de HC des biodiesels montrent une forte diminution de ces derniers par rapport au gazole. Ces résultats sont illustrés dans le Tableau V.8, et coïncident avec les travaux cités dans la littérature [15,16]. Plusieurs raisons ont été avancées pour expliquer la diminution des émissions des HC telle que la teneur en oxygène, et l'indice de cétane du biodiesel, ce qui conduit à une combustion plus complète et plus propre, et réduit la combustion tardive [16–18].



(a)



(b)

Fig.V.6 : Evolution des émissions de HC : (a) en fonction de l'indice de saponification, (b) en fonction du degré d'insaturation.

Les émissions de HC sont liées aux propriétés du biodiesel. La Figure V.6.b présente les émissions de HC en fonction du degré d'insaturation. Une légère diminution des imbrulés avec l'augmentation du degré d'insaturation a été observée.

Les émissions de HC augmentent avec l'augmentation de la longueur de chaîne des esters méthyliques d'acides gras. Cette tendance peut s'expliquer par la teneur en oxygène plus élevée des molécules d'acide gras plus courtes, ce qui conduit à une combustion plus complète et plus propre. De plus, les esters méthyliques avec une chaîne plus longue ont des points d'ébullition et de fusion plus élevés, de sorte qu'ils sont moins susceptibles d'être complètement vaporisés et brûlés, augmentant ainsi les émissions de HC [1,3].

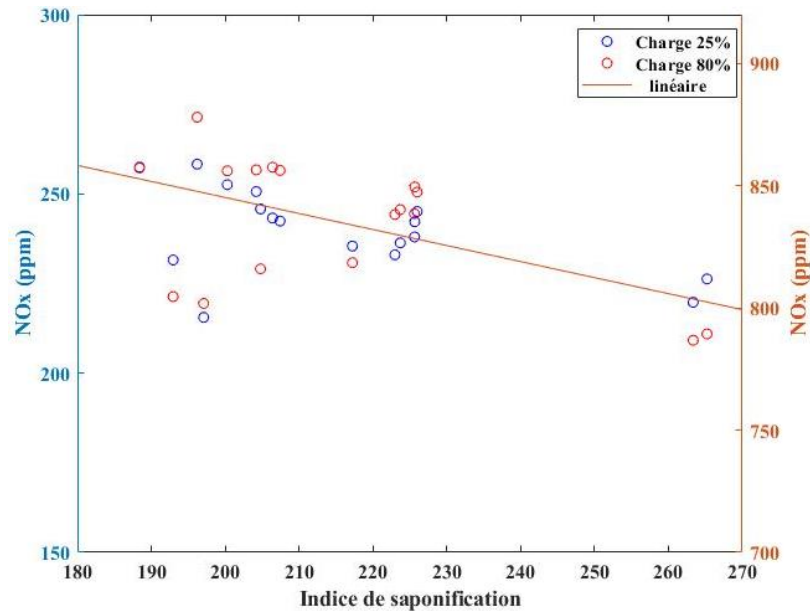
Toutefois avec deux biodiesels qui présentent le même indice d'iode, les niveaux des émissions de HC sont différents. L'analyse de l'effet des propriétés physicochimiques sur les émissions de HC doit comprendre d'autres paramètres que ceux étudiés dans cette thèse (ex. indice de cétane, teneur en oxygène).

V.4.2.2. Émissions de NO et NO_x

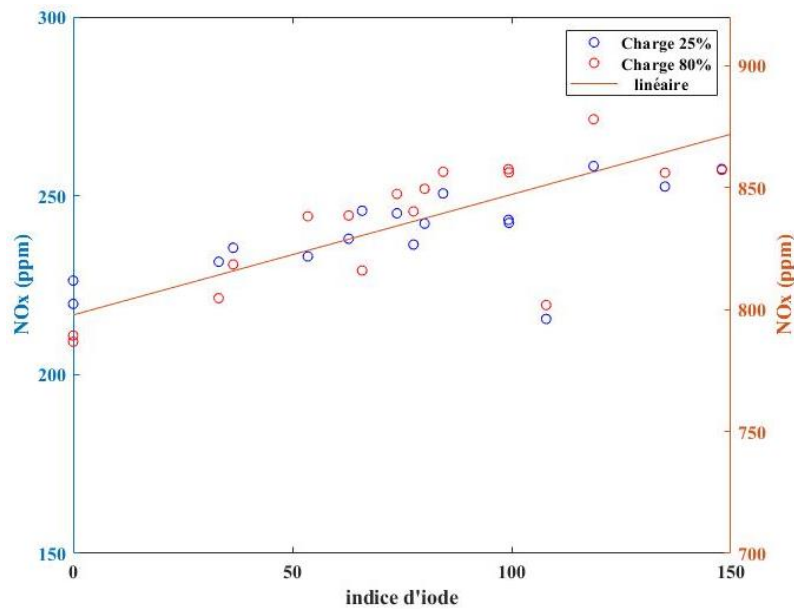
La Figure V.7.a présente les émissions de NO_x en fonction des biodiesels utilisés pour les deux charges à savoir 80 % et 25%. Les émissions de NO_x montrent une légère augmentation par rapport au gazole pour la charge de 80%. Cette augmentation est principalement due à une teneur

en oxygène plus élevée pour le biodiesel. De plus, l'indice de cétane et les différentes caractéristiques d'injection ont également un impact sur les émissions de NO_x pour le biodiesel.

En ce qui concerne la charge de 25% les biodiesels issus des huiles de coco, coprah, arachide et suif de bœuf ont montré une diminution des émissions de NO_x par rapport au gazole.



(a)



(b)

Fig.V.7 : Variation des émissions de NO_x des différents biodiesels. (a) En fonction de l'indice de saponification. (b) En fonction de l'indice d'iode.

La Figure V.7 montre que les émissions de NO_x augmentaient à mesure que la longueur moyenne de la chaîne carbonée diminuait et que l'insaturation augmentait. Ce dernier effet a conduit à une relation presque linéaire avec l'indice d'iode.

Cette augmentation est expliquée par le fait que l'indice d'iode est étroitement lié à la densité, à la compressibilité et à l'indice de cétane, et que l'augmentation observée des NO_x pourrait être causée par les effets de ces propriétés sur la combustion [19,20]. Tous ces phénomènes physiques peuvent avoir une certaine influence sur le délai d'auto inflammation, sur le rapport de combustion pré-mélangé / diffusion et, par conséquent, sur la formation de NO_x.

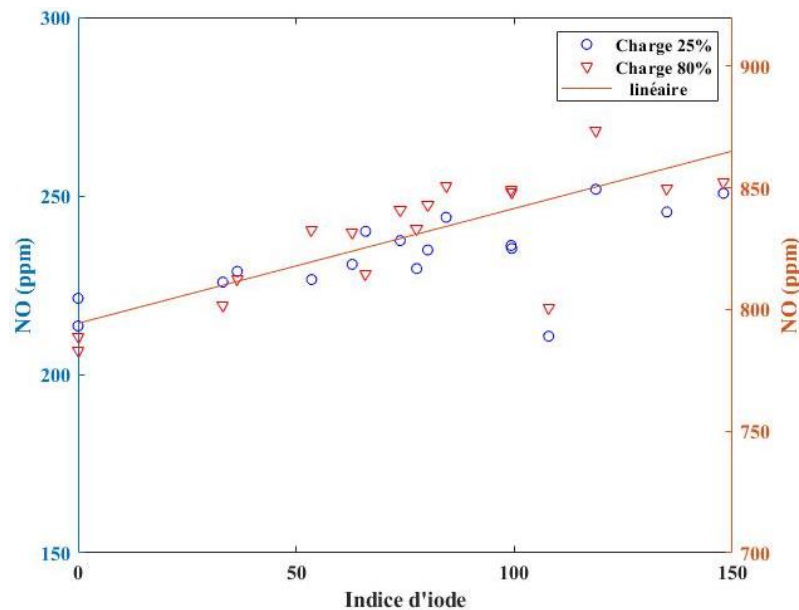


Fig.V.8 : Les émissions de NO en fonction de l'indice d'iode

Cependant, il est nécessaire de reconnaître que le degré d'insaturation affecte également la température de combustion locale (plus le degré d'insaturation est élevé, plus la température de la flamme adiabatique est élevée) et peut également affecter la formation de NO via des mécanismes rapides, car cela est fortement influencé par les produits de combustion intermédiaires.

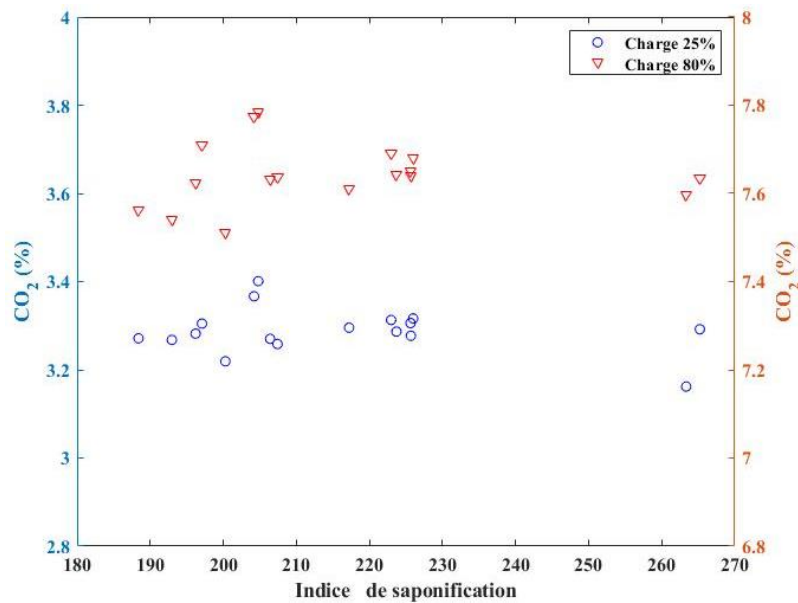
Il a été suggéré que les doubles liaisons pourraient contribuer à la formation de niveaux plus élevés de certains radicaux hydrocarbonés dans le mélange riche en carburant pré-mélangé, ce qui pourrait entraîner une formation plus rapide de NO lors de la combustion tardive.

V.4.2.3. Émissions de CO₂

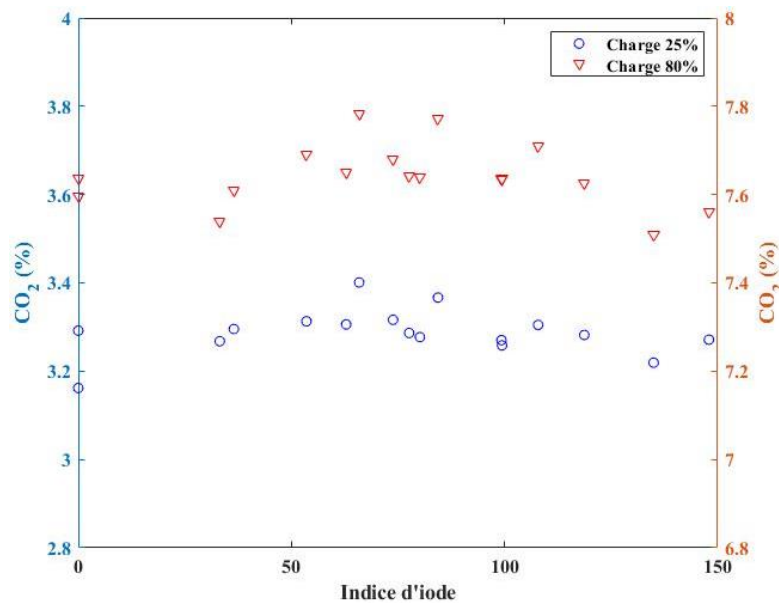
Le taux de contribution du trafic routier aux émissions de CO₂ atteint les 23% [21]. Le biodiesel entraîne plus d'émissions de CO₂ que le gazole pendant la combustion complète en raison du rapport carbone / hydrogène plus faible du gazole par rapport au biodiesel. Toutefois, l'analyse

de cycle de vie du biodiesel, en terme d'émission de gaz à effet de serre, montre que le biodiesel entraîne une réduction de 50 à 80% des émissions de CO₂ par rapport au gazole [22].

La Figure V.9 présente les émissions de CO₂ qui augmentent pour les deux charges étudiées, à l'exception des biodiesels de coprah, noix, tournesol et suif de bœuf qui présentent des émissions en CO₂ inférieures à celles du gazole pour la charge de 25%. L'augmentation des émissions de CO₂ a été rapportée dans la littérature [23–25], ceci a été expliqué par une efficacité accrue de la combustion.



(a)



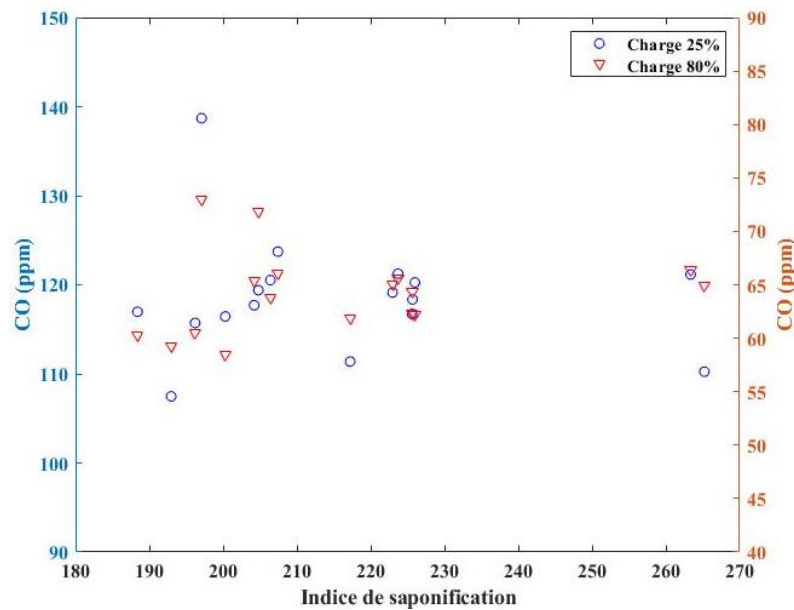
(b)

Fig.V.9. Evolution des émissions de CO₂ en fonction : (a) de l'indice de saponification, (b) de l'indice d'iode.

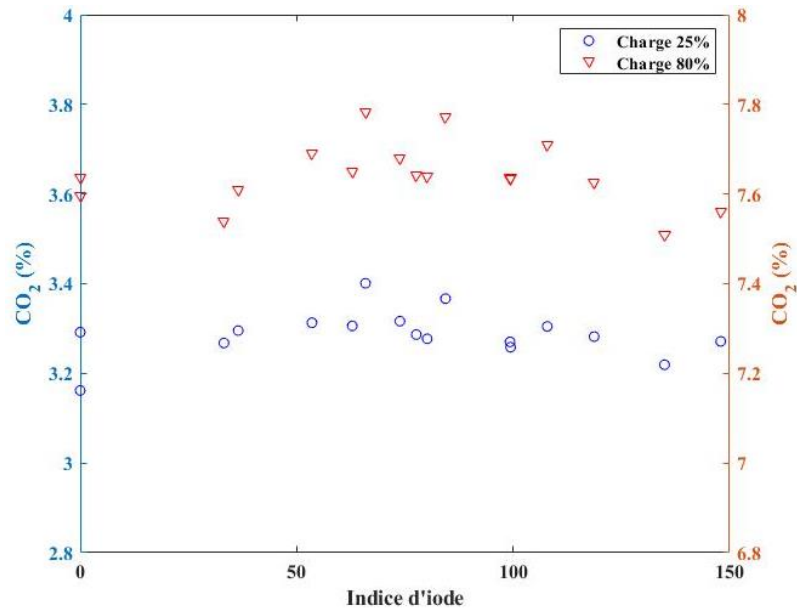
L'étude de l'effet des biodiesels sur les émissions de CO₂ n'a montré aucune influence des propriétés physicochimiques des biodiesels sur ce paramètre (Fig.V.9). Cette étude comporte l'effet des différents paramètres à savoir la viscosité, la densité, l'indice d'iode, l'indice de saponification, PCI et le degré d'insaturation sur les performances et les émissions du moteur.

V.4.2.4. Emissions de CO

Selon la littérature, il est courant que les émissions de CO diminuent lorsque le gazole est remplacé par du biodiesel pur, tel qu'une réduction d'environ 50% des émissions de CO du biodiesel provenant de l'huile de colza a été obtenue par rapport au gazole. Dans notre étude les émissions de CO ont augmenté en moyenne de 50% par rapport au gazole pour tous les biodiesels testés. La figure ci-dessous montre l'augmentation des émissions de CO pour les biodiesels par rapport au gazole. Les principales raisons évoquées dans la littérature incluent la viscosité plus élevée et la mauvaise caractéristique de pulvérisation du biodiesel par rapport au gazole, qui conduisent à un mauvais mélange et à une mauvaise combustion.



(a)



(b)

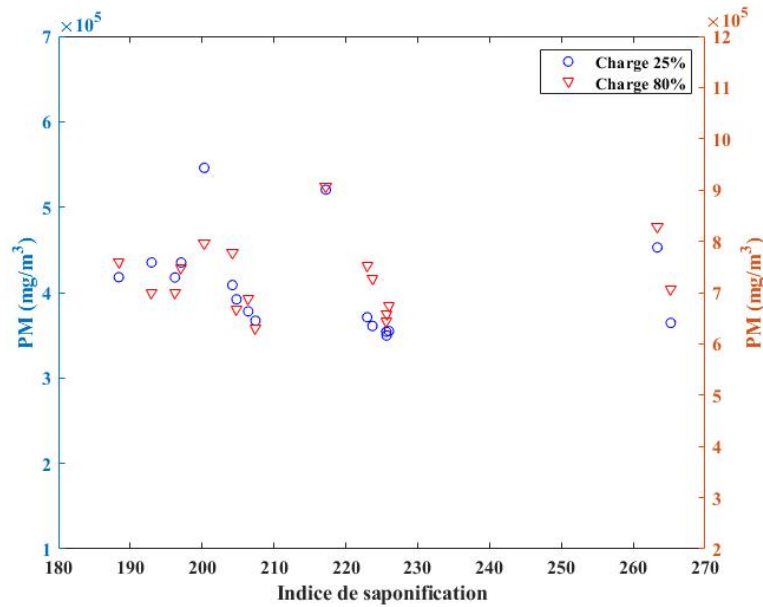
Fig.V.10 : Evolution des émissions de CO en fonction : (a) de l'indice de saponification, (b) de l'indice d'iode.

La Figure V.10 montre une légère tendance à la diminution de la teneur en CO en fonction du degré d'insaturation, les émissions de CO diminuaient avec l'augmentation de la longueur de la chaîne. La teneur supplémentaire en oxygène du biodiesel favorise la combustion complète et conduit ainsi à la réduction des émissions de CO.

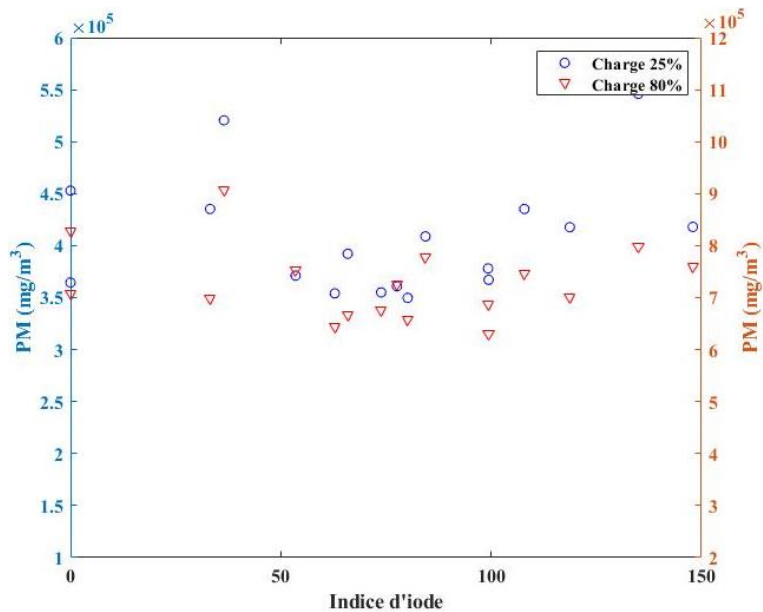
L'augmentation d'insaturation implique un rapport carbone/hydrogène plus bas ce qui conduit à une combustion plus rapide.

V.4.2.5. Émissions de PM

Les émissions de particules du biodiesel sont réduites par rapport à celle du gazole (Fig.V.11a) et ceci est dû principalement à la teneur en oxygène plus élevée et l'absence des composés aromatiques [26].



(a)



(b)

Fig.V.11 : Les émissions de particules en fonction : (a) de l'indice de saponification, (b) de l'indice d'iode.

L'étude de l'effet des propriétés physicochimiques du biodiesel, n'a montré aucune relation entre les émissions de particules et la matière première du biodiesel. Les émissions des particules sont presque les mêmes pour tous les biodiesels testés dans ce chapitre (Figure V.11.b).

V.5. Synthèse

L'étude de l'effet des propriétés physicochimiques des biodiesels sur le fonctionnement du moteur à combustion interne est réalisée avec un moteur de puissance de 30kW en utilisant différents biodiesels. Ces derniers présentent une large gamme de propriétés physicochimiques tout en respectant les normes internationales.

L'analyse statistique a permis de calculer le pourcentage de variation des propriétés physicochimiques des différents biodiesels testés. Elle montre une faible déviation entre les différents biodiesels testés à l'exception des émissions des HC et des particules. Néanmoins, la réponse du moteur utilisé dans cette étude a montré une faible sensibilité envers les biodiesels utilisés.

La consommation spécifique du biodiesel est supérieure à celle du gazole. On note une augmentation de 12% et de 5% par rapport à une consommation moyenne de biodiesel pour la charge de 80% et 25% respectivement. Un indice d'iode élevé permet de réduire la consommation spécifique.

Nous avons constaté que les émissions de CO₂ augmentent pour les biodiesels utilisés, à l'exception des biodiesels issus des huiles de coprah, noix, tournesol et suif de bœuf. De plus, les émissions de CO ont augmenté en moyenne de 50% par rapport au gazole pour tous les biodiesels testés. Toutefois, les émissions de CO diminuaient avec l'augmentation de la longueur de la chaîne. L'augmentation d'insaturation implique un rapport carbone/hydrogène plus bas ce qui conduit à une combustion plus rapide.

Les émissions de particules de biodiesel sont drastiquement réduites par rapport à celles du gazole. L'étude de l'effet des propriétés physicochimiques du biodiesel, n'a montré aucune relation entre les émissions de particules et la matière première du biodiesel. D'autre part, il a été observé que les émissions des NO_x ont été plus élevées par rapport au gazole à l'exception des biodiesels issus des huiles de coco, coprah, arachide et suif de bœuf qui ont montré une diminution des émissions de NO_x pour une faible charge du moteur. Les résultats montrent aussi une forte diminution des émissions de HC des biodiesels par rapport au gazole. L'augmentation de la longueur de chaîne ou du niveau de saturation de plusieurs biodiesels entraînait une réduction plus importante des émissions des HC.

Références bibliographiques

- [1] Benjumea P, Agudelo JR. Effect of the Degree of Unsaturation of Biodiesel Fuels on Engine Performance , Combustion Characteristics , and Emissions 2011:77–85. doi:10.1021/ef101096x.
- [2] Lanjekar RD, Deshmukh D. A review of the effect of the composition of biodiesel on NO x emission , oxidative stability and cold fl ow properties. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;54:1401–11. doi:10.1016/j.rser.2015.10.034.
- [3] Pinzi S, Rounce P, Herreros JM, Tsolakis A, Pilar Dorado M. The effect of biodiesel fatty acid composition on combustion and diesel engine exhaust emissions. *Fuel* 2013;104:170–82. doi:10.1016/j.fuel.2012.08.056.
- [4] Munack A, Schröder O, Stein H. Influence of Biodiesel and Different Designed Diesel Fuels on the Exhaust Gas Emissions 2018.
- [5] Hoekman SK, Broch A, Robbins C, Cenicerros E, Natarajan M. Review of biodiesel composition , properties , and specifications. *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16:143–69. doi:10.1016/j.rser.2011.07.143.
- [6] Refaat AA. Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties. *Int J Environ Sci Technol* 2009;6:677–94. doi:10.1007/BF03326109.
- [7] Mairizal AQ, Awad S, Priadi CR, Hartono DM, Moersidik SS, Tazerout M, et al. Experimental study on the effects of feedstock on the properties of biodiesel using multiple linear regressions. *Renew Energy* 2020;145:375–81. doi:10.1016/j.renene.2019.06.067.
- [8] Giakoumis EG. A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation. *Renew Energy* 2013. doi:10.1016/j.renene.2012.07.040.
- [9] Reyes JF, Sepúlveda MA. PM-10 emissions and power of a Diesel engine fueled with crude and refined Biodiesel from salmon oil. *Fuel* 2006. doi:10.1016/j.fuel.2006.02.001.
- [10] Xue J, Grift TE, Hansen AC. Effect of biodiesel on engine performances and emissions. *Renew Sustain Energy Rev* 2011. doi:10.1016/j.rser.2010.11.016.
- [11] Qi DH, Chen H, Geng LM, Bian YZ. Experimental studies on the combustion characteristics and performance of a direct injection engine fueled with biodiesel/diesel blends. *Energy Convers Manag* 2010. doi:10.1016/j.enconman.2010.06.042.

- [12] Aydin H, Bayindir H. Performance and emission analysis of cottonseed oil methyl ester in a diesel engine. *Renew Energy* 2010. doi:10.1016/j.renene.2009.08.009.
- [13] Hazar H. Effects of biodiesel on a low heat loss diesel engine. *Renew Energy* 2009. doi:10.1016/j.renene.2008.11.008.
- [14] Buyukkaya E. Effects of biodiesel on a di diesel engine performance, emission and combustion characteristics. *Fuel* 2010. doi:10.1016/j.fuel.2010.05.034.
- [15] Monyem A, H. Van Gerpen J. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass and Bioenergy* 2001. doi:10.1016/S0961-9534(00)00095-7.
- [16] Pinto AC, Guarieiro LLN, Rezende MJC, Ribeiro NM, Torres EA, Lopes WA, et al. Biodiesel: An overview. *J Braz Chem Soc* 2005;16:1313–30. doi:10.1590/S0103-50532005000800003.
- [17] Shi X, Yu Y, He H, Shuai S, Wang J, Li R. Emission characteristics using methyl soyate-ethanol-diesel fuel blends on a diesel engine. *Fuel* 2005. doi:10.1016/j.fuel.2005.03.001.
- [18] Abd-Alla GH, Soliman HA, Badr OA, Abd-Rabbo MF. Effects of diluent admissions and intake air temperature in exhaust gas recirculation on the emissions of an indirect injection dual fuel engine. *Energy Convers Manag* 2001. doi:10.1016/S0196-8904(00)00072-8.
- [19] Grabowski MS, McCormick R, Alleman TL, Herring AM. The Effect of Biodiesel Composition on Engine Emissions from a DDC Series 60 Diesel Engine: Final Report; Report 2 in a Series of 6. NREL Rep 2003;NREL/SR-51:1–91. doi:papers://B3F20CA2-9ACD-4BA1-A510-19A2EC38FE78/Paper/p545.
- [20] Graboski MS, McCormick RL. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Prog Energy Combust Sci* 1998. doi:10.1016/S0360-1285(97)00034-8.
- [21] Alam M, Song J, Zello V, Boehman A. Spray and combustion visualization of a direct-injection diesel engine operated with oxygenated fuel blends. *Int J Engine Res* 2006;7:503–21. doi:10.1243/14680874JER01506.
- [22] Lapuerta M, Herreros JM, Lyons LL, García-Contreras R, Briceño Y. Effect of the alcohol type used in the production of waste cooking oil biodiesel on diesel performance and emissions. *Fuel* 2008. doi:10.1016/j.fuel.2008.05.013.
- [23] Ulusoy Y, Tekin Y, Çetinkaya M, Karaosmanoğlu F. The engine tests of biodiesel from used frying oil. *Energy Sources* 2004;26:927–32. doi:10.1080/00908310490473219.

- [24] Ramadhas AS, Muraleedharan C, Jayaraj S. Performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil. *Renew Energy* 2005. doi:10.1016/j.renene.2005.01.009.
- [25] Fontaras G, Karavalakis G, Kousoulidou M, Tzamkiozis T, Ntziachristos L, Bakeas E, et al. Effects of biodiesel on passenger car fuel consumption, regulated and non-regulated pollutant emissions over legislated and real-world driving cycles. *Fuel* 2009. doi:10.1016/j.fuel.2009.02.011.
- [26] Lapuerta M, Armas O, Rodríguez-Fernández J. Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Prog Energy Combust Sci* 2008. doi:10.1016/j.pecs.2007.07.001.



Conclusion Générale

Conclusion Générale

Les puissances mondiales en général et les puissances industrialisées en particulier sont confrontées à un monde de plus en plus énergivore. L'utilisation intensive des énergies fossiles, en voie d'épuisement, et la dégradation de l'environnement qui en découle deviennent très inquiétants et incitent à une recherche intensive de ressources de substitution tels que les combustibles alternatifs.

Il ressort de notre recherche bibliographique l'intérêt grandissant des moteurs diesel, utilisant des combustibles alternatifs comme le biodiesel. Ce dernier a attiré une attention considérable en raison de ses avantages qu'il procure. Le procédé le plus utilisé dans l'industrie pour produire du biodiesel est la réaction de transestérification. C'est une réaction chimique entre l'huile et l'alcool en présence d'un catalyseur pour former du biodiesel et de la glycérine. Les réacteurs utilisés sont des réacteurs batch qui utilisent des mélangeurs mécaniques pour assurer un bon degré de mélange entre les réactifs.

Les propriétés physicochimiques du biodiesel sont influencées par différents facteurs tels que le type d'acide gras, la fraction d'alcool, la longueur et le nombre de doubles liaisons des chaînes qui constituent le biodiesel.

De cela, l'idée générale de cette thèse est d'étudier l'effet de la composition chimique du biodiesel sur le fonctionnement du moteur à combustion interne. Pour cela la thèse a été scindée en trois volets.

Le premier étant consacré à l'optimisation de l'installation de production de biodiesel. L'installation est basée sur un dispositif en continu où l'élément principal est conçu pour générer des écoulements chaotiques. Cette étude a été réalisée par simulation numériquement à l'aide d'un code de calcul ANSYS Fluent en utilisant des mélanges de deux fluides miscibles et immiscibles pour différents nombres de Reynolds compris entre 5 à 200.

Le deuxième volet englobe la production de biodiesel en continu. Cette production comporte trois axes.

Le premier axe comporte la synthèse et la caractérisation des biodiesels, produits à partir de différentes matières premières par la réaction de transestérification des huiles végétales et par la réaction d'estérification des déchets gras (résidus de bacs à graisse). Les effets des conditions opératoires sur les réactions ont été étudiés.

Le second axe traite de la purification du biodiesel. Différents adsorbants (charbon actif, silice, résine échangeuse d'ion et sciure de bois) ont été utilisés pour cela. Les meilleures performances sont obtenues en combinant un lit de sciure de bois et un lit de résine.

Le troisième axe est dédié à l'étude de la cinétique des réactions de transestérification et d'estérification dans deux réacteurs, à savoir le réacteur batch et continu. L'étude cinétique a permis de suivre l'évolution des différentes espèces chimiques et ainsi la détermination des paramètres énergétiques. Par la suite, les paramètres cinétiques ont été utilisés afin de simuler l'influence des conditions opératoires et de les optimiser afin d'obtenir une haute conversion.

Dans le dernier volet de cette thèse, une étude de l'effet des propriétés physicochimiques des biodiesels sur le fonctionnement du moteur à combustion interne a été réalisée avec un moteur de puissance 30kW en utilisant différents biodiesels. Ces derniers présentent une large gamme de propriétés physicochimiques tout en respectant les normes internationales.

L'analyse des résultats obtenus a montré une faible déviation entre les différents biodiesels testés à l'exception des émissions des hydrocarbures imbrulés (HC) et des particules. Il est à noter que la consommation spécifique du biodiesel est supérieure à celle du gazole. Toutefois, il a été constaté que pour les biodiesels présentant un indice d'iode élevé, la consommation spécifique était réduite.

D'autre part, les émissions de CO ont augmenté en moyenne de 50% par rapport au gazole pour tous les biodiesels testés. De plus, les résultats ont montré que les émissions de CO diminuaient avec l'augmentation de la longueur de la chaîne. Par ailleurs, les émissions de particules (PM) sont drastiquement réduites par rapport à celles du gazole. L'effet des propriétés physicochimiques des biodiesels sur les émissions de PM n'a montré aucune tendance. D'autre part, il a été observé que les émissions des NO_x ont été plus élevées par rapport au gazole. Les résultats montrent aussi une forte diminution des émissions de HC des biodiesels par rapport au gazole. Ce qui est dû à l'augmentation de la longueur de chaîne ou du niveau de saturation de plusieurs biodiesels entraînant une réduction plus élevée des émissions des HC.

En termes de perspectives à ce travail, il serait intéressant de mener une étude technicoéconomique d'une installation industrielle de production de biodiesel sur la base du réacteur continu. D'autre part, le réacteur chaotique développé dans cette thèse pourrait servir à l'étude des émulsions (eau / huile ou eau / gazole) grâce au fort degré de mélange obtenu.

Titre : Contribution à l'étude de l'influence des biocarburants et de leurs propriétés sur le fonctionnement des moteurs à combustion interne

Mots clés : Transestérification, estérification, biodiesel, réacteur chaotique, cinétique de réaction, simulation, moteur diesel.

Résumé : Le réchauffement climatique, dû essentiellement aux gaz à effet de serre, et l'augmentation de la demande mondiale en énergies fossiles ainsi que leur épuisement rapide, représentent des défis environnementaux et économiques mondiaux, qui ont incité la communauté mondiale à se tourner vers les énergies alternatives et renouvelables. Cette thèse s'inscrit dans cette optique de développement des énergies renouvelables. Le travail de recherche peut se résumer en deux grands axes, où le premier englobe le développement du procédé de production de biodiesel en continu avec différentes matières premières par l'intermédiaire de deux réactions (transestérification et estérification). Cet axe consiste en : une simulation sous ANSYS Fluent de l'écoulement des fluides à l'intérieur d'un mélangeur chaotique, une synthèse et purification du biodiesel, une étude cinétique du système de production de biodiesel, suivi par une étude des effets des

conditions opératoires sur les réactions étudiées. Les résultats obtenus ont montré une efficacité de ce procédé dans l'intensification de production en continu du biodiesel. Le second axe a été consacré à l'étude de l'effet des propriétés physicochimiques des biodiesels sur le fonctionnement du moteur à combustion interne. Dans cette partie, plusieurs biodiesels ayant une large gamme de caractéristiques physicochimiques ont été utilisés dans un moteur diesel à injection directe (DI) et à aspiration naturelle, de puissance électrique nominale de 30,4 kW à 1500 tr/min. Les performances du moteur (consommation spécifique et rendement) et les émissions polluantes (Hydrocarbures imbrûlés, NOx, CO₂, CO, PM) ont été étudiées pour les différents biodiesels, utilisés seuls ou en mélange. Les résultats ont montré une faible déviation entre les différents biodiesels testés dans le moteur à l'exception des émissions des HC et des particules.

Title: Contribution to the study of the influence of biofuels and their properties on the functioning of internal combustion engines.

Keywords: Transesterification, esterification, biodiesel, chaotic reactor, reaction kinetics, simulation, diesel engine

Abstract: Global warming, mainly due to greenhouse gases, and the increasing of global demand for fossil fuels and their rapid depletion, represent strong environmental and economic challenges, which have prompted the global community to turn to alternative and renewable energy. This thesis falls within this perspective of developing renewable energies. The research work can be summed up in two main areas, where the first includes the development of the process of continuous biodiesel production with different raw materials through two reactions (transesterification and esterification). This axis consists of a simulation under ANSYS Fluent of the flow of fluids inside a chaotic mixer, a synthesis and purification of biodiesel, a kinetic study of the biodiesel production system, followed by an investigation on the effects of operating conditions on

biodiesel's yield and properties. The results obtained showed the effectiveness of this process in intensifying the continuous production of biodiesel. The second axis was devoted to the study of the effect of the physicochemical properties of biodiesels on the internal combustion engine operation. In this part, several biodiesels having a wide range of physicochemical characteristics were used in a direct injection (DI) and naturally aspirated diesel engine, with a rated electric power of 30.4 kW at 1500 rpm. Engine performance (specific consumption, efficiency) and pollutant emissions (unburnt hydrocarbons, NO_x, CO₂, CO, PM) were studied for the various biodiesels, used alone or as a mixture. The results showed a small deviation between the various biodiesels tested in the engine with the exception of HC and particulate emissions.