



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة سعد دحلب البليدة 1

Université SAAD DAHLAB de BLIDA

كلية التكنولوجيا
Faculté de Technologie

قسم هندسة الطرائق
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Master 2

En Génie Chimique

**Production du Biodiesel par les
déchets des huiles alimentaires en
catalyse hétérogène**

Analyses et Synthèse Bibliographiques

Présenté par :

Samia AKLOUCHI

Encadré par :

Souad BENAMMAR

Co-encadré par :

Kamel CHANANE

Promotion 2019-2020

ملخص

ان استنزاف الموارد النفطية، والتقلب الشبه دائم لسعر برميل النفط ، أدى الى تنوع مصادر إمدادات الطاقة ، أدى كل ذلك ، إلى اهتمام الباحثين والعلماء بمصادر أخرى للطاقة مثل الوقود الحيوي. على أو إنتاج وقود الديزل الحيوي من الزيوت عن طريق تفاعل الاسترة. في هذا العمل ستم مناقشة الطرق المستخدمة لإنتاج وقود الديزل الحيوي والتقنيات والمواد الخام والخصائص الفيزيائية والكيميائية للديزل الحيوي.

يمثل إنتاج وقود الديزل الحيوي عن طريق الاسترة التحفيزية غير المتجانسة مثالاً تمت دراسته على نطاق واسع من قبل الباحثين، وبالتالي ستم مناقشة النتائج التي تم الحصول عليها من الدراسات السابقة الأخرى.

الكلمات المفتاحية: وقود حيوي ، وقود الديزل الحيوي ، الأسترة التبادلية غير المتجانسة ، التحفيز ، الطاقة.

Résumé

L'épuisement des ressources pétrolières, la fluctuation quasi-permanente du prix du baril de pétrole et la diversification de sources d'approvisionnement en énergie..., ont amené les chercheurs et les scientifiques à s'intéresser à d'autres sources d'énergies comme le biocarburant. A cet effet, une étude de recherche théorique a été menée sur la production de Biodiesel à partir des huiles par la réaction de transestérification. Dans ce travail, les méthodes utilisées pour la production du Biodiesel et les technologies, les matières premières, les caractéristiques physiques et chimiques du biodiesel seront évoquées.

La synthèse du biodiesel par transestérification catalytique hétérogène présente un exemple largement étudié par la communauté scientifique, de ce fait, des résultats obtenus par d'autres études antérieures seront discutés.

Mots clefs : Biocarburant, Biodiesel, Transésterification, Catalyse hétérogène, énergie.

Abstract

The reduction of petroleum resources, the almost permanent fluctuation in the price of an oil barrel and the diversification of sources of energy... have led researchers and scientists to take an interest in other sources of oil energies such as Biofuel. To this aim, a theoretical research study was developed on the production of Biodiesel from oils by transesterification reaction. In this work, the methods used for the production of biodiesel, technologies, raw materials, physical and chemical characteristics of the biodiesel will be discussed.

The synthesis of biodiesel by heterogeneous catalytic transesterification presents an example widely studied by the scientific community, therefore results obtained from other previous studies will be discussed.

Keywords : Biofuel, Biodiesel, Transesterification, heterogeneous catalysis, energy.

Remerciements

Je remercie ALLAH Le Tout Puissant de m'avoir donné la connaissance, le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je remercie Dr Souad Ben Ammar du CRAPC Bou Ismail et M. Kamal Chanane du département de génie des procédés pour m'avoir encadrée et suivie dans mon travail et m'avoir soutenue avec leurs conseils précieux.

Je remercie ma mère et mon père de m'avoir aidée en priant pour moi pour la bonne chance et la réussite dans mes études universitaires.

Je remercie les membres de ma famille Salima, Nadira, Azzedine, Houria, Ziad, ma grand-mère et mon grand-père..., à qui revient le mérite de m'avoir éduquée, encouragée et soutenue.

Mes remerciements vont aussi à toutes mes amies, es enseignants du Département de Génie des Procédés de l'université de Blida 1, et à tous ceux qui ont contribué à ma formation.

Merci.

Samia

Liste des Tableaux

Tableau I.1	Rendements des huiles utilisées pour la production de biodiesel	5
Tableau II.1	Influence de la nature du catalyseur sur les constantes de vitesse	21
Tableau III.1	Résumé des conditions de fonctionnement pour différents matériaux naturels et déchets utilisés comme catalyseurs hétérogènes	41
Tableau III.2	Rendements du biodiesel pour différentes méthodes de synthèse de catalyseurs	43

Liste des figures

Figure I.1	Comparaison de production de Biodiesel par différentes plantes	6
Figure I.2	Techniques de production du biodiesel	8
Figure I.3	Schéma général d'une réaction de transestérification.	8
Figure II.1	L'équation générale de la réaction de transestérification.	17
Figure II.2	Méthanolyse des triglycérides.	18
Figure I.3	Les réactions de transestérification de l'huile végétale avec de l'alcool en esters et glycérol selon Freedman et al. 1986.	18
Figure II.4	Le mécanisme de la transestérification catalysée par des alcalis des triglycérides avec de l'alcool selon Sridharan et Mathai, 1974; Eckey, 1956.	19
Figure II.5	Diagrammes ternaires a) du mélange EEHV + Ethanol + SBO (Huile de Soja) pour différentes températures (27°C, 50°C, 60°C et 65°C) et b) du mélange EEHV + Ethanol+ Glycérol pour différentes températures (27°C, 50°C et 70°C).	20
Figure III.1	Distribution de l'utilisation du glycérol dans les différentes industries.	49

Nomenclature

ASTM	American Society for Testing and Material
ASTM D6751-10	Norme Américaine
CFPP	Point de colmatage du filtre froid
CN	Indice de cétane
CP	Point d'écoulement
DG	Diglycérade
EEHV	Esters Etyliques d'Huile Végétale
EMHV	Esters Méthyliques d'Huile Végétale
EN 14214	Norme Européenne
EN	European Standard
FAE	Esters d'Acides Gras
FAME	Fatty Acid Methyl Ester (Esters Méthyliques d'acides gras)
FFA	Free fatty acid (acide gras libre)
GL	Glycérol
HPA	Hétéropolyacides
MG	Monoglycérade
OS	Stabilité à l'oxydation
PC	Pouvoir Calorifique
PE	Point Eclair
PP	Point du nage
PT	Point de Trouble
TG	Triglycérades
TG	Triglycérade
WCO	Huiles de cuisson usagées.

	Page
Résumés	
Nomenclature	
Listes des tableaux et figures	
Introduction générale	1
Chapitre I : Les Biocarburants	
I.1. Introduction	3
I.2. Production des biocarburants	3
I.2.1. La première génération	3
I.2.2. La deuxième génération	4
I.2.3. La troisième génération	4
I.3. Définition de Biodiesel	4
I.4. Matières premières utilisées dans la production du biodiesel	5
I.5. Huiles comestibles usagées	6
I.6. Les huiles comestibles usagées en Algérie	7
I.7. Transformation de l'huile en Biodiesel	7
I.7.1. Réactions de transformation	8
I.7.2. Séparation	9
I.7.3. Récupération de l'alcool	9
I.7.4. Neutralisation du glycérol	9
I.7.5. Lavage du biodiesel	9
I.8. Principaux facteurs affectant le rendement du biodiesel	9
I.8.1. Quantité d'alcool	9
I.8.2. Temps de réaction	10
I.8.3. Température de réaction	10
I.8.4. Concentration du catalyseur	10
I.9. Les alcools	11
I.9.1. Le Méthanol	11
I.9.2. L'Ethanol	11
I.10. Les Propriétés et qualités du biodiesel	12
I.10.1. Viscosité cinématique	12
I.10.2. Densité et densité relative	13
I.10.3. Point éclair (FP)	13
I.10.4. Point d'écoulement (CP) du nage (PP) et point de colmatage du filtre froid (CFPP)	13
I.10.5. Titre	14
I.10.6. Indice de cétane (CN)	14
I.10.7. Stabilité à l'oxydation (OS)	14
I.10.8. Propriétés de lubrification	15
I.10.9. Indice d'acide	15
I.10.10. Pouvoir calorifique, chaleur de combustion	15
I.10.11. Glycérine libre	16

Chapitre II : Réactions de transestérification		
II.1.	Réaction de transestérification	17
II.2	Le mécanisme et la cinétique	18
II.3.	Les aspects thermodynamique et cinétique de la réaction de transestérification	20
II.3.1.	Les études thermodynamiques	20
II.3.2.	Les études cinétiques	21
II.4.	Les paramètres influents la cinétique de cette réaction	22
II.4.1.	Le rapport alcool/huile	22
II.4.2.	La nature et la qualité de l'huile	23
II.4.3.	La nature, la quantité et le type de catalyseur	23
II.4.4.	La température et la pression	23
II.5.	Les catalyseurs	23
II.5.1.	Catalyse homogène	23
II.5.2.	Catalyse hétérogène	26
II.5.3	Catalyse enzymatique	27
II.6.	Production de biodiesel à partir d'huile de cuisson usagée	27
II.7.	Aspects économiques du biodiesel issu des déchets d'huile de cuisson	28
II.8.	Avantages et les Inconvénients de biodiesel	29
II.8.1.	Avantages	29
II.8.2.	Inconvénients	29
II.9.	Qualité du biodiesel	30
Chapitre III: Transestérification catalytique hétérogène Synthèse bibliographique		
III.1.	Enjeux de la catalyse hétérogène	31
III.2.	Catalyseurs hétérogène	32
III.2.1.	Catalyseurs hétérogènes acides	32
III.2.2.	Catalyse hétérogène basique	36
III.3.	Matériaux naturels et bon marché en tant que catalyseurs hétérogènes	40
III.4.	Préparation des catalyseurs hétérogènes	41
III.4.1.	Méthode de précipitation	41
III.4.2	Méthode d'imprégnation	42
III.4.3.	Méthode sol-gel	42
III.4.4.	Méthode hydrothermale	43
III.5.	Réutilisabilité et lixiviation des catalyseurs	45
III.6.	Valorisation du co-produit de synthèse : le glycérol	46
Conclusion générale		48
Annexes		
Références bibliographiques		



Introduction Générale

Introduction générale

Dans le contexte actuel d'épuisement des énergies fossiles et l'augmentation de la demande globale en énergie, le développement de procédés innovants et l'exploitation de nouvelles énergies dites renouvelables et propres constituent, donc une réponse adéquate pour enclencher une transition énergétique durable afin d'assurer l'autosuffisance et la sécurité énergétique tout en préservant l'environnement.

Le biocarburant s'est avéré être une alternative plus propre que le pétrole, en effet le biodiesel présente un des exemples des biocarburants destinés, non seulement à combiner ou remplacer les carburants conventionnels, mais aussi, à réduire la pollution produite par ceux d'origine pétrolier [1]. Le biodiesel est un carburant renouvelable non toxique, biodégradable qui peut être produit à partir d'une gamme de matières premières organiques, notamment des huiles végétales fraîches ou usées, des graisses animales et des plantes oléagineuses. Le biodiesel a des émissions significativement plus faibles que le diesel à base de pétrole lorsqu'il est brûlé, qu'il soit utilisé sous sa forme pure ou mélangé avec du diesel de pétrole. De plus, le biodiesel est meilleur que le carburant diesel en termes de teneur en soufre, de point d'éclair, de contenu aromatique et de biodégradabilité [2].

Dans cette optique s'inscrit notre travail qui fait l'objet de ce mémoire dont l'objectif principal étant la valorisation des huiles usagées en biodiesel, notre étude théorique sera focalisée sur la transestérification des déchets graisseux, un procédé fortement adapté pour la production du biodiesel. La transestérification des triglycérides consiste à substituer la glycérine de la graisse par des alcools à courtes chaînes carbonées comme le méthanol et l'éthanol. Les produits résultants de cette réaction sont la glycérine et les esters des acides gras.

Le premier chapitre du mémoire est un tour d'horizon sur les biocarburants, les méthodes utilisées pour la production du biodiesel et technologies, les matières premières et les travaux réalisés dans ce domaine, les caractéristiques physiques et chimiques du biodiesel seront aussi évoquées dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre sera consacré à la réaction de la transésterification, mécanisme et différents paramètres engendrant cette réaction.

Quant au troisième chapitre et au regard de la situation de confinement liée à la pandémie du Covid-19, et par conséquent la limitation du temps imparti pour l'étude expérimentale, des résultats obtenus par d'autres études antérieures concernant la transestérification catalytique hétérogène seront discutés, sous forme d'une synthèse bibliographique.

Enfin, une conclusion clôt ce travail et englobe l'essentiel de l'étude théorique et la synthèse bibliographique.



CHAPITRE I
Les biocarburants

I.1. Introduction

Les biocarburants sont des combustibles solides, liquides ou gazeux provenant de végétaux ou de déchets animaux. Ils sont souvent produits par la biomasse qui provient généralement de plantes cultivées.

Le biodiésel est un biocarburant courant. Lui aussi est produit à partir de plantes cultivées. Cependant, ce ne sont pas les plantes elles-mêmes que l'on utilise, mais les huiles extraites de ces plantes. Ainsi, l'huile de colza et d'autres huiles végétales font partie des charges d'alimentation qui servent à fabriquer du biodiésel.

Le principal avantage actuellement des biocarburants est la réduction des gaz à effet de serre, qui est actuellement la préoccupation majeure de toute l'humanité. La production des biocarburants doit également relever le défi des espaces agricoles exploités pour produire un carburant durable et bon marché.

I.2. Production des biocarburants

Depuis de nombreuses années, le développement de carburants alternatifs aux carburants issus de l'industrie pétrolière a été mise avant par de nombreux laboratoires de recherche et de nombreuses entreprises, afin d'apporter une solution à l'appauvrissement constaté des ressources fossiles. Les recherches les plus récentes portent sur les carburants que l'on considère de troisième génération. [3]

I.2.1. La première génération

La première génération de biocarburants s'appuie sur deux filières distinctes issues de l'agriculture : une filière portée sur l'utilisation de l'huile et une filière portée sur l'utilisation des alcools. Les huiles généralement végétales, peuvent être utilisées brutes (ou en mélange avec un carburant) dans un moteur diesel, mais cette utilisation est limitée entre autre par la viscosité élevée de l'huile. Elles peuvent également être transformées par voie de synthèse en esters. On utilise alors un alcool, typiquement le méthanol ou l'éthanol, afin de procéder à la réaction de transestérification. La deuxième filière utilise l'alcool, obtenu par fermentation de sucres provenant d'espèces végétales comme la canne à sucre, la betterave ou encore le maïs. Particulièrement développé au Brésil, ce carburant peut remplacer complètement l'essence dans les moteurs à explosion ou être ajouté à cette dernière.

Cette première génération de carburant bien que prometteuse, pose des problèmes d'un point de vue de l'utilisation de ressources végétales en entrant en concurrence directe avec l'exploitation agricole alimentaire. Les huiles utilisées jusqu'alors sont des huiles comestibles, et les plantes servant à l'obtention de l'éthanol le sont tout autant. Le développement de la transestérification appliquée à des huiles non comestibles est en cours, afin de pouvoir exploiter ces procédés déjà développés mais encore largement améliorables, ce qui conduit à la deuxième génération de biocarburants.

I.2.2. La deuxième génération

La deuxième génération développée s'est portée sur l'utilisation des déchets, avec par exemple l'utilisation de lignine ou de cellulose de bois pour obtenir des gaz et des alcools par gazéification ou dégradation enzymatique. Le projet FUTUROL de l'IFP est inscrit dans cette deuxième génération, avec pour objectif la production de bioéthanol à l'aide d'enzymes et de levures à un prix compétitif et en optimisant le bilan énergétique.

I.2.3. La troisième génération

La troisième génération s'appuie sur l'utilisation d'algues et de micro-algues. Leur production à grande échelle s'annonce prometteuse avec des rendements élevés, et ce sans porter concurrence aux filières alimentaires ou provoquer de déforestation. Il existe cependant des problèmes de rendement dans les moteurs après transformation, et leur culture nécessite l'utilisation relativement importante d'engrais. La méthode de culture doit donc être optimisée avant de pouvoir réellement porter jugement sur cette troisième génération.

Pour ces raisons, il est encore important et intéressant de chercher à améliorer les procédés de première génération déjà en place. Améliorer leur rendement et diminuer les coûts de production ne peut qu'être bénéfique. De plus la transestérification d'huile végétale pourra être appliquée aux huiles issues d'algues, et donc applicable à la troisième génération.

I.3. Définition de Biodiesel

Le biodiesel est défini comme un carburant composé d'esters mono-alkyliques d'acides gras à longue chaîne dérivés d'huiles végétales ou de graisses animales désigné B100 (NE). Un mono-alkyl ester est le produit de la réaction d'un alcool à chaîne droite, tel que le méthanol ou l'éthanol, avec une graisse ou une huile (triglycéride) pour former du glycérol (glycérine) et les esters d'acides gras à longue chaîne.

Le biodiesel peut être utilisé sous forme de B100 (pur) ou en mélange avec du diesel de pétrole. Un mélange de 20% de biodiesel et 80% de pétro-diésel en volume est appelé B20. Un mélange de 2% de biodiesel avec 98% de pétro-diésel en volume est appelé B2. [4]

I.4. Matières premières utilisées dans la production du biodiesel

Les matières premières utilisées dans la production de biodiesel varient selon les pays, leurs climats et leurs choix énergétiques. En général on peut classer ces matières premières en trois catégories : les huiles végétales comestibles, les huiles végétales non comestibles et les déchets gras animaux et végétaux [5]. Le tableau suivant résume les caractéristiques de chaque huile utilisées.

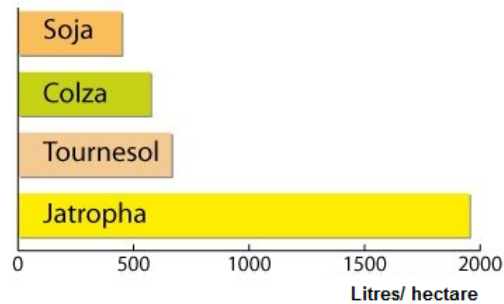
Tableau I.1 : Rendements des huiles utilisées pour la production de biodiesel.

Huiles	Rendement en Biodiesel
Huiles végétales comestibles	
Huile Colza, <i>Brassica napus</i> *	900 à 1.600 litres / hectare
Huile de Soja, <i>Glycine max</i> *	450 litres / hectare.
Huiles de Palme, <i>Elaeis guineensis</i> *	4.800 litres / hectare.
Huile de Tournesol, <i>Helianthus annuus</i> *	500 à 1.100 litres / hectare.
Autres huiles (Maïs, Arachide, Noix de coco, Riz, Sésame...)	Trop chères pour être utilisés comme biocarburant.
Huiles végétales non comestibles	
Huile de Jatropha, <i>Jatropha</i> *	1 litre de biodiesel / 5 kg de graines
L'huile de Karanja, <i>Pongamia glabra</i> *	900 à 9.000 kg de graines par arbre dont 30 à 50% de biodiesel (selon l'âge de l'arbre).
L'huile de Mahua, <i>Madhuca longifolia</i> *	20 à 200 kg de graines par arbre dont 30 à 50% de biodiesel (selon l'âge de l'arbre).
Huile de Neem, <i>Azadirachta indica</i> *	50% et plus des graines.
Huile de Jojoba, <i>Simmondsia chinensis</i> *	40 à 50% des graines.
Autres huiles	
Micro-algues marines	40 à 50% de la masse sèche.
Plantes oléagineuses non comestibles (Crambe, Guayule, Pissenlit russe)	Fort rendement dont la teneur en huile peut atteindre 40 à 50%.

(*) Nom botanique.

L'utilisation des huiles non comestibles ouvre une réelle opportunité dans la bioénergie. Cette plante peut pousser dans des conditions climatiques extrêmes comme les très hautes et les très basses températures comme dans des climats à hautes ou basses précipitations. Cette plante pousse dans les terres incultes et n'entre pas en compétition avec la production des produits alimentaires. Son rendement varie entre 680 et 1.700kg d'huile par hectare suivant les conditions de culture. En Inde, elle a été identifiée comme la source primaire de biocarburants. Un projet est

mis sur place pour cultiver 11,2 millions d'hectares de terre inculte depuis 2012. La culture *Jatropha* est la plus prometteuse pour la fabrication à grande échelle des biocarburants.



(Source www.enerzine.com).

Figure I.1 : Comparaison de production de Biodiesel par différentes plantes.

I.5. Huiles comestibles usagées

Il existe plusieurs utilisations finales des huiles comestibles ou l'huiles de cuisson usagées, comme la production de savons ou d'énergie par digestion anaérobie ou craquage thermique. Cependant, en raison de la mauvaise qualité du savon produit à partir de ces huiles, de grandes quantités sont déversées illégalement dans les rivières et les décharges, provoquant une pollution de l'environnement. Par conséquent, la gestion de ces huiles et graisses pose un défi important en raison de leurs problèmes d'élimination et de la contamination possible des ressources en eau et en terres. La production de biodiesel à partir des huiles pour remplacer partiellement le diesel de pétrole est l'une des mesures permettant de résoudre le problème de pollution. De plus, afin de réduire le coût de production du biodiesel, les huiles seraient un bon choix comme matière première car elles sont moins chères que les huiles végétales vierges et autres matières premières. L'huile comestible utilisée est classée par sa teneur en acides gras libres ; si la teneur en ces acides est inférieure à 15%, on parle alors de «graisse jaune»; sinon, elle est appelée «graisse brune». [6]

I.6. Les huiles comestibles usagées en Algérie

La gestion des huiles comestibles usagées est attribuée aux sociétés spécialisées de collecte et de traitement. Ces huiles sont classées comme étant des déchets spéciaux sans critère particulier de dangerosité par la réglementation algérienne et la réglementation de plusieurs autres pays. Selon le site du ministère du commerce l'Algérie importe chaque année entre 650.000 et 750.000 tonnes des huiles brutes de Soja ou de Tournesol pour son commerce intérieur (année 2017). A la fin 30% en moyenne de cette quantité résulte comme huiles usagées dans les ménages, les restaurants, les salles de fêtes ou les cantines.

Il existe actuellement très peu de sociétés agréées qui proposent la collecte au niveau des grands utilisateurs. Ces sociétés proposent un prix à 10 DA le litre à l'enlèvement. Elles recyclent les huiles principalement dans la fabrication du savon, un procédé relativement maîtrisable, mais non dans le Biodiesel ou autres utilisations énergétiques. Le marché algérien est donc très important vu la consommation actuelle. Il est estimé sur la base d'un taux de récupération de 80% et rapporté au prix du Diesel actuel, à environ 40 millions de dollars annuellement. [7]

I.7. Transformation de l'huile en Biodiesel

Il existe plusieurs technologies généralement acceptées qui ont été bien établies pour la production de biodiesel (figure I.2). Les huiles végétales et les graisses animales sont appropriées pour être modifiées afin de réduire leurs viscosités et avoir des propriétés appropriées pour être utilisé comme carburants pour moteurs diesel. Il existe de nombreuses procédures permettant à cette modification.

Un des procédés utilisés est la transestérification. Ce procédé modifie chimiquement la structure du corps gras (huile) à l'aide d'un alcool afin de former des composés de type ester, composante principale du biodiesel. Il comprend plusieurs étapes résumées dans les points suivants [8] :

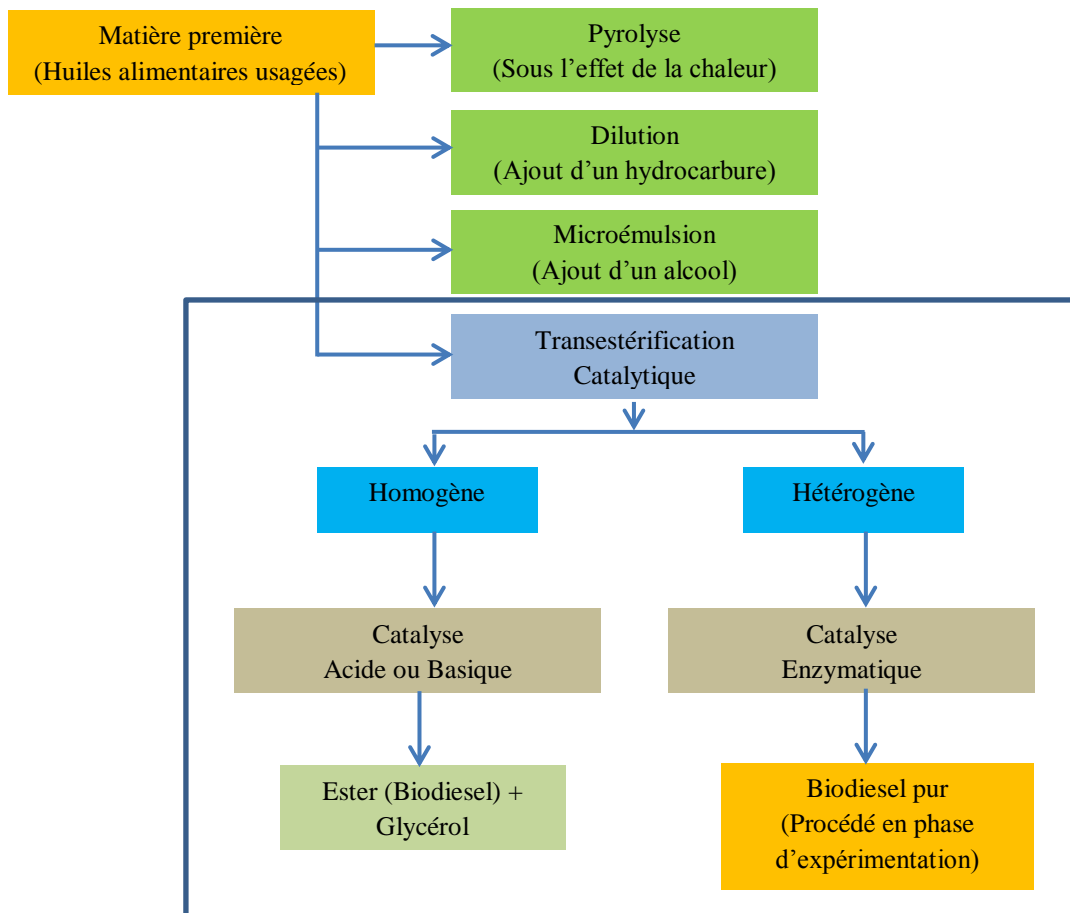


Figure I.2 : Techniques de production du biodiesel.

I.7.1. Réactions de transformation

La production de biodiesel nécessite un réactif de type alcool (méthanol ou éthanol) ainsi qu'un catalyseur (hydroxyde de potassium ou hydroxyde de sodium) pour accélérer la réaction. Le catalyseur est dissous dans l'alcool. Le mélange alcool/catalyseur est ensuite placé dans un réacteur fermé dans lequel on ajoute l'huile. La réaction s'effectue à une température légèrement supérieure au point d'ébullition de l'alcool (environ 70 °C) afin d'en accélérer la vitesse. Le temps de réaction varie entre 1 et 8 heures.

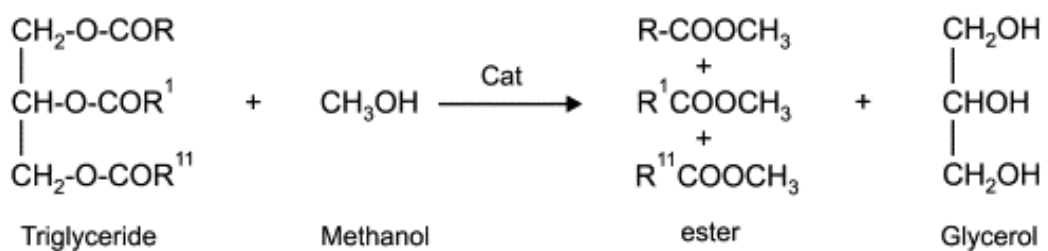


Figure I.3 : Schéma général d'une réaction de transestérification.

I.7.2. Séparation

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

I.7.3. Récupération de l'alcool

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

I.7.4. Neutralisation du glycérol

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

I.7.5. Lavage du biodiesel

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

I.8. Principaux facteurs affectant le rendement du biodiesel

I.8.1. Quantité d'alcool

De nombreux chercheurs ont reconnu que l'un des principaux facteurs affectant le rendement du biodiesel est le rapport molaire de l'alcool au triglycéride. Théoriquement le rapport pour la réaction de transestérification nécessite 3 moles d'alcool pour 1 mole de triglycéride pour produire 3 moles d'ester d'acide gras et 1 mole de glycérol. Un excès d'alcool est utilisé dans la production de biodiesel pour garantir que les huiles ou les graisses seront complètement converties en esters et un ratio plus élevé de triglycérides d'alcool peut entraîner

une plus grande conversion d'ester en moins de temps.

Le rendement en biodiesel augmente lorsque le taux de triglycérides d'alcool est élevé au-delà de 3 et atteint un maximum. Augmenter davantage la quantité d'alcool au-delà du rapport optimal n'augmentera pas le rendement mais augmentera le coût de récupération de l'alcool. De plus, le rapport molaire est associé au type de catalyseur utilisé et le rapport molaire de l'alcool aux triglycérides dans la plupart des investigations est de 6 sur 1, avec l'utilisation d'un catalyseur alcalin. Lorsque le pourcentage d'acides gras libres dans les huiles ou les graisses est élevé, comme dans le cas des huiles de cuisson usagées, un rapport molaire aussi élevé que 15: 1 est nécessaire lors de l'utilisation de la transestérification catalysée par l'acide. [9]

I.8.2. Temps de réaction

Freedman et al. ont constaté que le taux de conversion des esters d'acide gras augmente avec le temps de réaction. Au début, la réaction est lente en raison du mélange et de la dispersion d'alcool dans l'huile. Après un certain temps, la réaction se déroule très rapidement. Normalement, le rendement atteint un maximum à un temps de réaction <90 min, puis reste relativement constant avec une nouvelle augmentation du temps de réaction. De plus, un temps de réaction excessif entraînera une réduction du rendement en produit en raison de la réaction en arrière de la transestérification, entraînant une perte d'esters et provoquant la formation de savons par plus d'acides gras. [9]

I.8.3. Température de réaction

La température influence clairement la réaction et le rendement du produit biodiesel. Une température de réaction plus élevée peut diminuer les viscosités des huiles et entraîner une augmentation de la vitesse de réaction et un temps de réaction raccourci. Cependant, Leung et Guo et Eevera et al. ont constaté que lorsque la température de réaction augmente au-delà du niveau optimal, le rendement en biodiesel diminue car une température de réaction plus élevée accélère la réaction de saponification des triglycérides. La température de réaction doit être inférieure au point d'ébullition de l'alcool afin de garantir que l'alcool ne s'échappera pas par vaporisation. Selon l'huile utilisée, la température optimale varie de 50°C à 60°C. [9]

I.8.4. Concentration du catalyseur

La concentration du catalyseur peut affecter le rendement du produit biodiesel. Comme mentionné précédemment, le catalyseur le plus couramment utilisé pour la réaction est

l'hydroxyde de sodium. Cependant, Freedman et al. ont constaté que le méthylate de sodium était plus efficace que l'hydroxyde de sodium car lors du mélange de l'hydroxyde de sodium avec du méthanol, une petite quantité d'eau sera produite, ce qui affectera le rendement du produit en raison de la réaction d'hydrolyse. C'est la raison pour laquelle le catalyseur doit d'abord être ajouté au méthanol puis mélangé à l'huile. À mesure que la concentration du catalyseur augmente, la conversion des triglycérides et le rendement du biodiesel augmentent. En effet, une quantité insuffisante de catalyseurs entraîne une conversion incomplète des triglycérides en esters d'acide gras. Habituellement, le rendement atteint une valeur optimale lorsque la concentration de catalyseur (NaOH) atteint 1,5% en poids, puis diminue un peu avec une nouvelle augmentation de la concentration de catalyseur. La réduction du rendement du biodiesel est due à l'ajout d'un catalyseur alcalin excessif qui fait réagir plus de triglycérides avec le catalyseur alcalin et forme plus de savon. [9]

I.9. Les alcools

L'alcool est l'un de deux réactifs mis en jeu lors de la réaction de transestérification. Dans notre présente étude, nous utiliserons le méthanol et l'éthanol. [10]

I.9.1. Le Méthanol

Le méthanol de formule CH_3OH est un produit chimique très toxique résultant de la synthèse du dihydrogène avec le monoxyde de carbone. Il fond vers -95°C , bout à $64,7^\circ\text{C}$ et à une densité de 0,79 à la température de 20°C . Peu soluble mais très réactif, le méthanol est utilisé dans beaucoup de synthèses dont celle des EMHV. A cet effet, il doit respecter les recommandations ci-dessous :

- Teneur en méthanol (% poids) 99,85.
- Teneur en eau (% poids) 0,1.

I.9.2. L'Éthanol

De la classe des alcools primaires, l'éthanol de formule $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ à usage des boissons et usage industriel, est obtenu par fermentation de solutions sucrées, naturelles (jus de raisin, canne à sucre, etc.) ou artificielles (hydrolyse de l'amidon). La majeure partie de l'éthanol à usage industriel est synthétisé à partir de l'éthanal ou de l'éthylène issu du pétrole. L'éthanol a une température de fusion de $-114,1^\circ\text{C}$, une température d'ébullition de $78,3^\circ\text{C}$ et une densité de 0,789 à 20°C . L'éthanol est plus soluble mais moins réactif que le méthanol ce qui a un

impact positif sur le rendement mais négatif sur la vitesse lors des réactions de transestérification.

I.10. Les Propriétés et qualités du biodiesel

Les progrès de la qualité du biodiesel sont en cours de développement dans le monde pour maintenir la qualité du produit final et garantir de meilleurs critères de stockage du biodiesel et de matières premières pour les consommateurs. Confiance et commercialisation réussie du biodiesel. Depuis le biodiesel est produit à partir de plantes à différentes échelles d'origines et de qualités variables, il est nécessaire d'installer une standardisation de la qualité du carburant pour garantir une performance du moteur sans difficultés. L'Autriche a été le premier pays au monde à définir et approuver les normes pour les esters méthyliques de l'huile de colza Gas-oil. Les directives pour les normes et la qualité du biodiesel ont également été définies dans d'autres pays comme en Allemagne, Italie, France, République tchèque et États-Unis. Actuellement, les propriétés et les qualités du biodiesel doivent les spécifications de la norme internationale sur le biodiesel. Ces spécifications incluent les normes américaines pour les matériaux d'essai (ASTM 6751-3) ou les normes de l'Union européenne (EN 14214) pour le biodiesel carburant. Cependant, il existe d'autres normes disponibles dans le monde, comme en Allemagne (DIN 51606), en Autriche (ON) et en République tchèque. République (CSN). Les propriétés du biodiesel sont caractérisées par les propriétés physico-chimiques. Certaines de ces propriétés incluent; pouvoir calorifique (MJ/kg), indice de cétane, densité (kg/m^3), viscosité (mm^2/s), points de trouble et d'écoulement ($^{\circ}\text{C}$), point d'éclair ($^{\circ}\text{C}$), indice d'acide ($\text{mg KOH} / \text{g-huile}$), teneur en cendres (%), corrosion du cuivre, résidus de carbone, teneur en eau et sédiments, plage de distillation, teneur en soufre, glycérine (% m/m), phosphore (mg/kg) et stabilité à l'oxydation. Les propriétés physiques et chimiques du biodiesel comme combustible dépendent du type de matière première et de leur composition en acides gras. [11]

I.10.1. Viscosité cinématique

La viscosité est la propriété la plus importante de tout carburant car elle indique la capacité d'un matériau à s'écouler. Elle affecte donc le fonctionnement de l'équipement d'injection de carburant et atomisation par pulvérisation, en particulier à basses températures lorsque l'augmentation de la viscosité affecte la fluidité du carburant. La viscosité cinématique du biodiesel est 10 à 15 fois supérieures à celui des carburants fossiles diesel. Ceci est dû au fait de sa grande masse moléculaire et de sa grande structure chimique. Dans certaines les cas à basse température, le biodiesel peut devenir très visqueux ou même solidifié. Certaines littératures

pensaient qu'une viscosité plus élevée du biodiesel pouvait affecter le débit volumique et l'injection caractéristiques du moteur. À basse température, il peut même compromettre l'intégrité mécanique de l'entraînement de la pompe d'injection systèmes. La limite maximale autorisée selon ASTM D445 les plages sont (1,9–6,0 mm² / s) et (3,5–5,0 mm² / s) selon EN ISO 3104.

I.10.2. Densité et densité relative

La densité est le poids par unité de volume. Des huiles plus denses contiennent plus d'énergie. La densité est mesurée selon ENISO 3675/12185 et ASTM D1298. Suivant cette norme, la densité doit être testée à la température de référence de 15 ou 20 °C .La densité relative est la densité du composant par rapport à la densité de l'eau. La densité relative du biodiesel est nécessaire pour effectuer des conversions de masse en volume, calculer le débit et la viscosité propriétés, et est utilisé pour juger de l'homogénéité des réservoirs de biodiesel.

I.10.3. Point éclair (FP)

Le point d'éclair d'un carburant est la température à laquelle il s'enflamme lorsqu'il est exposé à une flamme ou une étincelle. Le point d'éclair varie inversement avec la volatilité du carburant. Le point d'éclair du biodiesel est supérieur à la limite prescrite de carburant fossile diesel, qui est sans danger pour le transport, fins de manipulation et de stockage. Généralement biodiesel a un point d'éclair supérieur à 150 °C, tandis que le carburant diesel conventionnel a un point d'éclair de 55–66 °C. Demirbas a déclaré que les valeurs du point d'éclair des esters méthyliques d'acides gras sont nettement inférieures que celles des huiles végétales. La limite des plages de points d'éclair en ASTM D93 est 93 °C et dans EN ISO 3679 est 120 °C .

I.10.4. Point d'écoulement (CP) du nage (PP)et point de colmatage du filtre froid (CFPP)

Le comportement du biodiesel à basse température est un élément important critère de qualité. en effet , la solidification partielle ou totale du la carburant peut bloquer les conduites de carburant et les filtres entraînant famine, problèmes de démarrage , de conduite et dommages au moteur dus à une lubrification insuffisante .le point de trouble est la température à quels cristaux de cire deviennent d'abord visibles lorsque e carburant est refroidi .le point d'écoulement est la température à laquelle la quantité de cire est suffisante pour faire fondre le carburant , c'est donc la température la plus basse à laquelle le carburant peut s'écoule .Les points de trouble et d'écoulement sont mesurés en utilisant les procédures ASTM D2500 EN ISO 23015et D97. Généralement, le biodiesel a un CP et PP plus élevé que le diesel conventionnel .Le point de

colmatage du filtre froid (CFPP) fait référence à la température à que le filtre de test commence à bouche en raison de composant de carburant qui ont commencé à gélifier ou à cristalliser. Il est couramment utilisé comme indicateur de fonctionnement à basse température des carburants peut épaissir et pourrait ne pas s'écouler correctement affectant les performances des conduites de carburant, du carburant pompes et injecteurs. CFPP définit la limite de filtrabilité des carburants, ayant une meilleure corrélation que le point de trouble pour le biodiesel ainsi que diesel. Le CFPP est mesuré en utilisant ASTM D6371.

I.10.5. Titre

Le titre est la température à laquelle l'huile passe du solide au liquide. Le titre est important car le processus de transestérification est fondamentalement un processus liquide, et les huiles à titre élevé peuvent nécessiter le chauffage, qui augmente les besoins énergétiques et la production coûts d'une usine de biodiesel.

I.10.6. Indice de cétane (CN)

L'indice de cétane (CN) est l'indication des caractéristiques d'allumage ou de la capacité du carburant à s'enflammer rapidement après l'injection. Une meilleure qualité d'allumage du carburant est toujours associée à une Valeur CN. C'est l'un des paramètres les plus importants, qui est pris en compte lors de la procédure de sélection des esters méthyliques pour l'utilisation sous forme de biodiesel. L'indice de cétane augmente avec augmentation de la longueur de chaîne des acides gras et augmentation de la saturation. Un CN plus élevé indique un temps plus court entre l'allumage et la amorçage de l'injection de carburant dans la chambre de combustion. Le biodiesel a un indice de cétane plus élevé que le carburant diesel conventionnel, ce qui se traduit par une efficacité de combustion plus élevée. Le CN de diesel, spécifié par ASTM D613 est de 47 min et EN ISO 5165 est 51,0 min.

I.10.7. Stabilité à l'oxydation (OS)

L'oxydation du carburant biodiesel est l'un des principaux facteurs aide à évaluer la qualité du biodiesel. La stabilité à l'oxydation est une indication du degré d'oxydation, de la réactivité potentielle avec l'air et peut déterminer le besoin d'antioxydants. L'oxydation se produit en raison de la présence de chaînes d'acides gras insaturés et la double liaison dans la molécule mère, qui réagit immédiatement avec l'oxygène dès qu'il est exposé à l'air. La composition chimique des carburants biodiesel le rend plus sensible aux oxydantes dégradations que le diesel fossile. La méthode Rancimat (ENISO 14112) est répertoriée comme spécification de stabilité à

l'oxydation dans ASTM D6751 et EN 14214. Un IP minimum (110 °C) de 3 h est requis pour ASTM D6751, alors qu'une limite plus stricte de 6 h ou plus est spécifié dans EN 14214.

I.10.8. Propriétés de lubrification

Atadashi et al. a déclaré que les propriétés de lubrification desle biodiesel est meilleur que le diesel, ce qui peut aider à augmenter la durée de vie du moteur. Lapuerta et al. ont rapporté que l'alkyl d'acide gras les esters (biodiesel) ont des caractéristiques de lubrification améliorées, mais ils peuvent contribuer à la formation de dépôts, au colmatage filtres, dépendant principalement de la dégradabilité, du glycérol (et autres impuretés), propriétés d'écoulement à froid, etc. Demirbas a déclaré que le biodiesel améliore considérablement le pouvoir lubrifiant sur le carburant diesel. Xue et al. montre que le pouvoir lubrifiant élevé des le biodiesel pourrait entraîner une perte de friction réduite et améliorer ainsi la puissance effective de freinage.

I.10.9. Indice d'acide

L'indice d'acide ou l'indice de neutralisation est une mesure de libreaacides gras contenus dans un échantillon de carburant frais. Acides gras libres (FFA) sont les acides monocarboxyliques saturés ou insaturés qui se produisent naturellement dans les graisses, les huiles ou les graisses mais ne sont pas liées au glycérol épines dorsales. Les acides gras varient en longueur de chaîne carbonée et ennombre de liaisons insaturées (doubles liaisons). Une quantité plus élevée des acides gras conduisent à un indice d'acide plus élevé. La valeur acide est exprimée en mg de KOH requis pour neutraliser 1 g de FAME. Teneur en acide plus élevéepeut causer une corrosion grave dans le système d'alimentation en carburant d'un moteur. Le l'indice d'acide est déterminé en utilisant la norme ASTM D664 et EN 14104. Les deuxles normes ont approuvé un indice d'acide maximal pour le biodiesel de 0,50 mg KOH/g.

I.10.10. Pouvoir calorifique, chaleur de combustion

Valeur calorifique, la chaleur de combustion est la quantité de chaleur énergie dégagée par la combustion d'une valeur unitaire de combustibles. Une l'un des principaux déterminants de la valeur calorifique est la teneur en humidité de l'huile de base. La valeur calorifique n'est pas spécifié dans les normes de biodiesel ASTM D6751 et EN 14214 mais est prescrit dans la norme EN 14213 (biodiesel à des fins de chauffage) avec minimum de 35 MJ / kg.

I.10.11. Glycérine libre

Le glycérol libre fait référence à la quantité de glycérol qui reste dans le biodiesel fini. La teneur en glycérol libre du biodiesel est dépend du processus de production. Le haut rendement en glycérol dans le biodiesel peut résulter d'une séparation insuffisante lavage du produit ester. Le glycérol est essentiellement insoluble dans le biodiesel donc presque tout le glycérol est facilement éliminé par décantation ou centrifugation. Le glycérol libre peut rester soit en suspension gouttelettes ou comme la très petite quantité qui est dissoute dans le biodiesel. Un taux élevé de glycérol libre peut provoquer une cokéfaction de l'injecteur et endommager l'injection de carburant. La spécification ASTM exige que le glycérol total doit être inférieur à 0,24% du produit final de biodiesel mesuré en utilisant une méthode de chromatographie en phase gazeuse décrite dans ASTM D6584 et EN 14105/14106 a une limite max. 0,02%.

CHAPITRE II

Réaction de transestérification

II.1. Réaction de transestérification

La transestérification des huiles végétales avec de l'alcool est actuellement la meilleure méthode de production de biodiesel. Il existe deux méthodes de transestérification avec catalyseur ou sans catalyseur. L'utilisation de différents types de catalyseurs améliore la vitesse et le rendement du biodiesel. La réaction de transestérification est réversible et un excès d'alcool déplace l'équilibre vers le côté produit. La figure II.1 montre l'équation générale de la réaction de transestérification. [12]

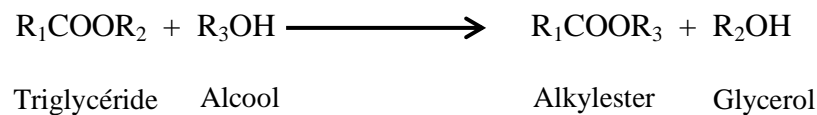


Figure II.1 : L'équation générale de la réaction de transestérification.

De nombreux alcools différents peuvent être utilisés dans cette réaction, y compris le méthanol, l'éthanol, le propanol ou le butanol. L'application de méthanol est plus réalisable en raison de ses avantages économiques et physiques et chimiques, tels que la polarité et la chaîne alcoolique la plus courte. Selon la figure II.2, R^1 , R^2 et R^3 sont des chaînes d'hydrocarbures longues appelées chaînes d'acides gras.

La réaction est basée sur une mole de triglycéride réagissant avec trois moles de méthanol pour produire trois moles d'ester méthylique (biodiesel) et une mole de glycérol. Généralement, la réaction de transestérification implique certains paramètres critiques qui influencent de manière significative la conversion finale et le rendement. Les variables les plus importantes sont: la température de réaction, la teneur en acides gras libres dans l'huile, la teneur en eau dans l'huile, le type de catalyseur, la quantité de catalyseur, le temps de réaction, le rapport molaire de l'alcool à l'huile, le type ou le flux chimique d'alcool, utilisation de co-solvant et intensité de mélange.

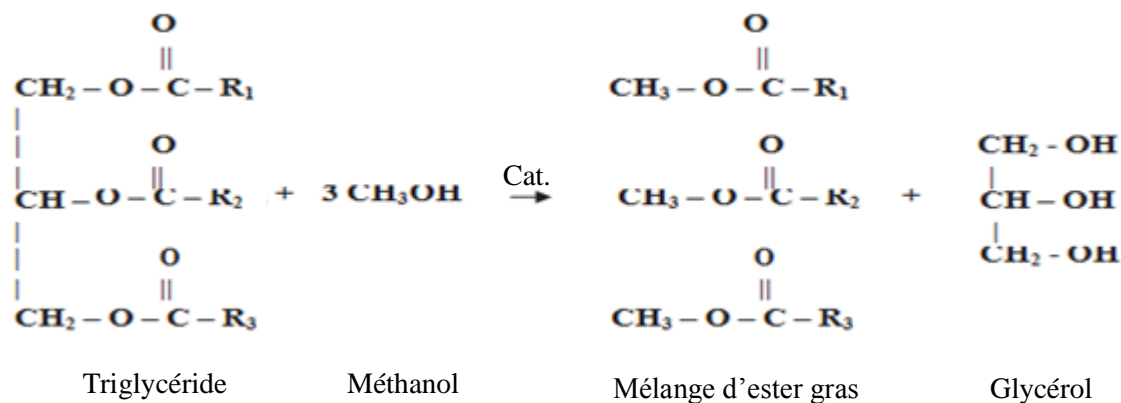


Figure II.2 : Méthanolyse des triglycérides.

II.2. Le mécanisme et la cinétique

La transestérification consiste en un certain nombre de réactions réversibles consécutives. Le triglycéride est converti par étapes en diglycéride, monoglycéride et enfin glycérol (figure II.3). 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.

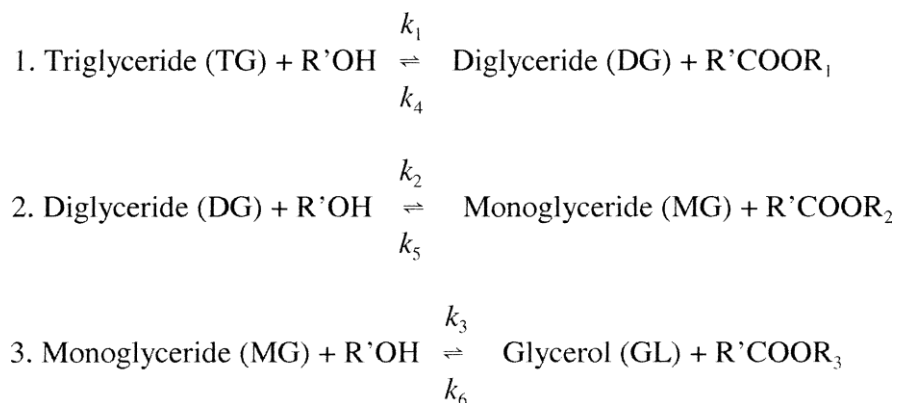
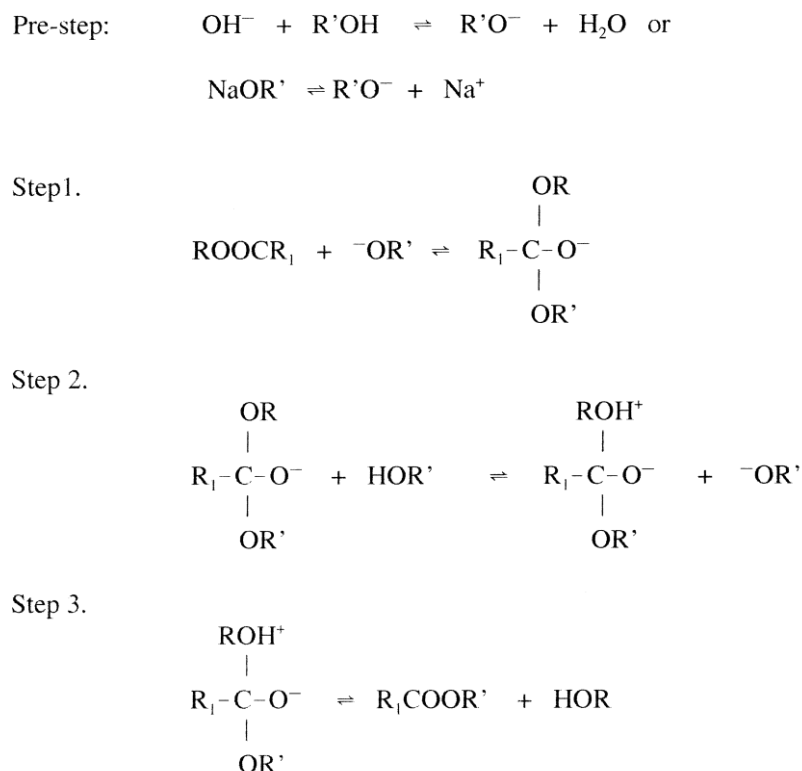


Figure II.3 : Les réactions de transestérification de l'huile végétale avec de l'alcool en esters et glycérol selon Freedman et al., 1986.

Le mécanisme de réaction pour la transestérification catalysée par des alcalis a été formulé en trois étapes. La première étape est une attaque de l'atome de carbone carbonyle de la molécule de triglycéride par l'anion de l'alcool (ion méthoxyde) pour former un intermédiaire tétraédrique. Dans la deuxième étape, l'intermédiaire tétraédrique réagit avec un alcool (méthanol) pour régénérer l'anion de l'alcool (ion méthoxyde). Dans la dernière étape, le réarrangement de l'intermédiaire tétraédrique entraîne la formation d'un ester d'acide gras et d'un diglycéride. Lorsque NaOH, KOH, K₂CO₃ ou d'autres catalyseurs similaires ont été mélangés

avec de l'alcool, le catalyseur proprement dit, un groupe alcoxyde est formé. Une petite quantité d'eau, générée dans la réaction, peut provoquer la formation de savon pendant la transestérification Figure II.4. Résume le mécanisme de la transestérification catalysée par des alcalis. [13]



Where R-OH diglyceride, R₁ long chain alkyl group, and R' short alkyl group

Figure II.4 : Le mécanisme de la transestérification catalysée par des alcalis des triglycérides avec de l'alcool selon Sridharan et Mathai, 1974; Eckey, 1956.

Freedman et al. (1986) ont étudié la cinétique de transestérification de l'huile de soja. Les courbes en forme de S des effets du temps et de la température sur la formation d'ester pour un rapport de 30: 1 de butanol et d'huile de soja (SBO), 1% H₂SO₄ et 77 ± 117 ° C à des intervalles de 10 ° C indiquent que la réaction a commencé à un rythme lent, a progressé à un rythme plus rapide, puis a ralenti à nouveau à mesure que la réaction approchait de son terme. Avec la catalyse acide ou alcaline, la réaction directe a suivi une cinétique de pseudo-premier ordre pour le butanol: SBO 30:1. Cependant, avec la catalyse alcaline, la réaction avant a suivi une cinétique consécutive de second ordre pour le butanol: SBO⁶: 1. La réaction du méthanol avec du SBO à un rapport molaire de 6: 1 avec du méthylate de sodium à 0,5% à 20 ± 60°C était une combinaison de réactions de dérivation consécutives de deuxième ordre et de quatrième ordre.

Les constantes de vitesse de réaction pour la réaction catalysée par un alcali étaient beaucoup plus élevées que celles des réactions catalysées par un acide. Les constantes de vitesse ont augmenté avec une augmentation de la quantité de catalyseur utilisée. Les énergies d'activation variaient de 8 à 20 kcal / mol. E_a pour la réaction de shunt triglycéride glycérol était de 20 kcal / mol. [13]

II.3. Les aspects thermodynamique et cinétique de la réaction de transestérification

II.3.1. Les études thermodynamiques

La transestérification des huiles végétales est une réaction qui se déroule en milieu biphasique : les triglycérides et l'alcool ne sont pas totalement miscibles. Suivant la température à laquelle est conduite la réaction de transestérification, l'apparition dès les premiers instants d'ester alkylique peut conduire à une homogénéisation du milieu réactionnel (flèche rouge sur Figure II.5-a). Celui-ci est alors constitué d'une seule phase jusqu'à ce que l'avancement de la réaction soit suffisant pour entraîner la formation de deux nouvelles phases (flèche verte sur Figure II.5-b.) : l'une contenant majoritairement de l'ester d'acide gras et l'autre du glycérol. Plusieurs auteurs ont travaillé sur les diagrammes d'équilibre de phase. Par exemple, l'huile de soja, l'éthanol et les EEHV peuvent former un diagramme ternaire, tout comme le mélange réactionnel final composé d'EEHV, de glycérol et d'éthanol (n'ayant pas réagi). Cette organisation du milieu peut ainsi complexifier les méthodes d'analyse, notamment lorsque des prélèvements d'échantillons sont nécessaires. [14]

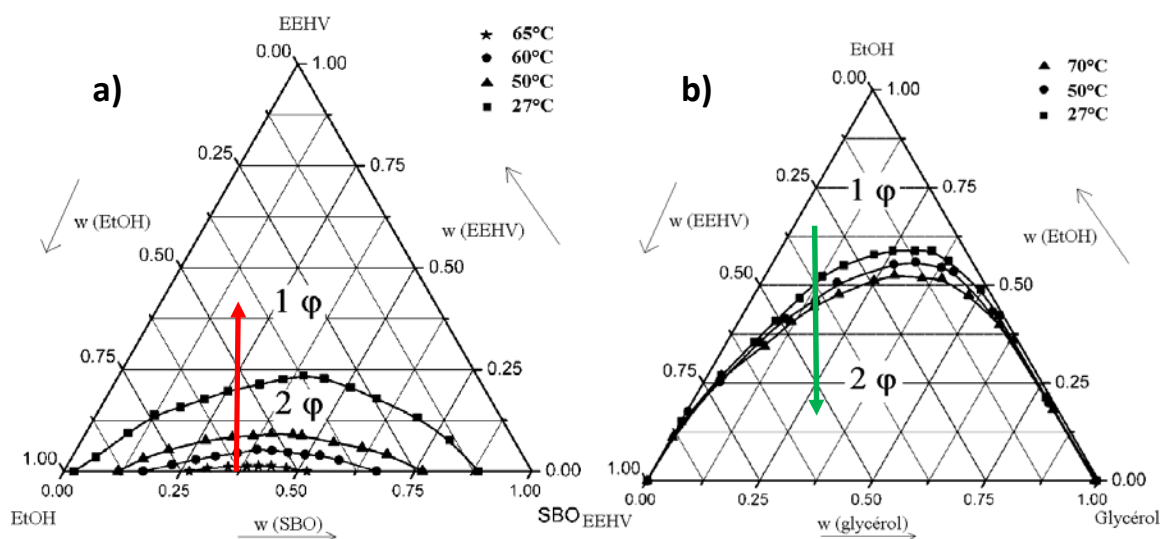


Figure II.5: Diagrammes ternaires a) du mélange EEHV + Ethanol + SBO (Huile de Soja) pour différentes températures (27°C, 50°C, 60°C et 65°C) et b) du mélange EEHV + Ethanol+ Glycérol pour différentes températures (27°C, 50°C et 70°C).

II.3.2. Les études cinétiques

La cinétique de la réaction de transestérification est complexe car elle est composée de trois réactions successives qui sont chacune équilibrées. La détermination des constantes de vitesse paraît complexe car il est généralement admis que les difficultés mathématiques posées par la résolution du système d'équations relatives à des réactions consécutives sont souvent insurmontables : ceci explique la faible production de travaux concernant les études cinétiques entreprises sur la transestérification d'huile végétale ou d'esters d'acides gras. Un programme informatique spécialement conçu pour la résolution de systèmes pour des milieux complexes a été établi dès 1969 : celui-ci est capable de résoudre jusqu'à 10 constantes de vitesse et peut faire intervenir jusqu'à 10 composés. Cette méthode informatisée a permis d'étudier plusieurs cinétiques de diverses réactions de transestérification telles que la transestérification des esters de l'acide 9-carboxystéarique, la glycérolyse de l'oléate de méthyle et la conversion de l'huile de ricin en ricinoléate de méthyle. En outre, les premiers travaux de transestérification d'huile végétale avec un alcool ont été menés avec de l'huile de soja et du butanol à 117°C en utilisant un rapport molaire alcool/huile de 30. Les constantes cinétiques ont été déterminées dans le cas d'une catalyse acide (avec 1% de H_2SO_4) et d'une catalyse basique (avec 0,5% et 1% de NaOBu). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : Influence de la nature du catalyseur sur les constantes de vitesse [14].

Réactions étudiées	Constantes de vitesse*103 ^a			Energie d'activation (cal.mol ⁻¹)		
	1% H ₂ SO ₄ 77°C	1% NaOBu 60°C	0.5% NaOBu 60°C	1% H ₂ SO ₄ 77-117°C	1% NaOBu 20-60°C	0.5% NaOBu 20-60°C
TG→DG	3	3.822	26.626	14.922	15.360	15.662
DG→MG	8	1.215	3.584	16.435	11.199	13.053
MG→GL	7	792	237	15.067	11.621	13.395
DG→TG	0,02	121	439	19.895	17.195	15.587
MG→DG	0,05	7	8	16.885	/	13.336
GL→MG	0,03	11	7	12.196	/	13.110

^a pour les réactions directes, les constantes de vitesse sont en min⁻¹ alors que pour les réactions inverses, elles sont en ml/ mol. / min. en catalyse acide et en ml/ μmol /min en catalyse basique.

Dans ces conditions, les réactions directes sont du pseudo-premier ordre et les réactions inverses du second ordre pour les deux types de catalyse. En revanche, en diminuant le rapport molaire butanol/huile à 6, les réactions consécutives sont plutôt du second ordre avec NaOBu comme catalyseur. De même, d'autres travaux de la littérature ont étudié les ordres et les constantes cinétiques de différentes réactions de transestérification d'huiles végétales avec le méthanol : pour l'huile de soja, l'huile de palme ou encore l'huile d'olive, les cinétiques sont du second ordre. Pour la réaction de méthanolyse de l'huile d'olive, Dorado et al. Montrent l'influence de l'alcool et du catalyseur utilisés sur la cinétique de réaction. En effet, la mise en jeu d'éthanol et de NaOH engendre des cinétiques plus lentes que celles obtenues en présence de méthanol et de KOH. Enfin, la transestérification de l'huile de tournesol avec de l'éthanol en milieu basique (NaOH comme catalyseur) a été étudiée. La cinétique est du pseudo-second ordre et l'énergie d'activation de la réaction est comprise entre 3,4 kJ.mol⁻¹ et 43,9 kJ.mol⁻¹ suivant les conditions opératoires. [14]

II.4. Les paramètres influents la cinétique de cette réaction

II.4.1. Le rapport alcool/huile

La réaction étant dans les deux sens (transestérification et condensation) ; donc pour déplacer l'équilibre dans le sens de la formation des esters il faut un excès de l'un des deux réactifs. La stœchiométrie de la réaction de transestérification montre que le nombre de moles d'alcool soit le triple de celui des triglycérides. Donc au minimum il faut doubler le nombre de

moles de l'un des réactifs. Pour différentes raisons l'alcool est pris en excès ; le rapport molaire alcool/huile est de 6 au minimum. La littérature montre que ce rapport est très variable selon la nature de l'huile et du catalyseur utilisé. [15]

II.4.2. La nature et la qualité de l'huile

Des réactions secondaires (parasites) peuvent avoir lieu si l'huile contient de l'eau et d'acides gras libres. Et par suite la cinétique de transestérification est affectée.

II.4.3. La nature, la quantité et le type de catalyseur

La transestérification est souvent réalisée avec un catalyseur. Le catalyseur peut être une substance chimique (catalyses homogène et hétérogène) ou une enzyme (catalyse enzymatique) ; néanmoins quelques études de transestérification sans catalyseur ont été signalées dans la littérature.

II.4.4. La température et la pression

La littérature montre que pratiquement toutes les études des transestérifications catalysées des huiles végétales sont réalisées sous pression atmosphérique. Quant à la température elle varie de 40 à 300 °C environ ; selon la nature de l'huile, du type catalyse de la réaction et du catalyseur.

II.5. Les catalyseurs

II.5.1. Catalyse homogène

a) Catalyse basique :

C'est la méthode la plus utilisée dans l'industrie due à sa rapidité, simplicité et son coût de production. Les catalyseurs utilisés sont les hydroxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux, mais les catalyseurs les plus communs sont les hydroxydes de Sodium (NaOH) et de potassium (KOH). Le mode opératoire est le suivant : le catalyseur sera dissout dans l'alcool puis versé sur l'huile, la réaction commence sous une agitation et un préchauffage jusqu'à une température précise qui doit être maintenue durant toute la réaction (la meilleure température est celle la plus proche du point d'ébullition de l'alcool utilisé. A la fin de la réaction, les produits seront séparés par décantation. La glycérine se dépose avec le catalyseur et une quantité de méthanol au fond et les esters avec l'excès d'alcool forment la phase supérieure. Après récupération les esters (biodiesel) seront lavés avec de l'eau afin de les débarrasser de l'alcool et

des traces de catalyseurs qui sont restées. Après le lavage l'eau sera neutralisée et l'alcool sera récupéré par distillation. Le biodiesel va subir un séchage par des absorbants ou une centrifugation afin d'assurer l'élimination de l'humidité. La pureté des produits de la réaction dépend de plusieurs paramètres : [5]

-La température de la réaction, toutes les références confirment l'important effet de la température sur le déroulement de la réaction. En effet, avec l'augmentation de la température, la viscosité du mélange diminue permettant aux réactifs de mieux se brasser conduisant à l'accélération de la réaction. En revanche au-delà d'une certaine température, l'alcool commence à s'évaporer et ralentit la réaction et dans ce but là la plupart des études recommandent de travailler à la température d'ébullition de l'alcool. D'autre part lors de l'utilisation d'un catalyseur basique, la réaction de saponification qui est une réaction concurrente à la transestérification sera favorisée au-delà de certains seuils de température, d'humidité et d'acidité.

-La quantité du catalyseur le catalyseur est nécessaire pour le déroulement de la réaction à pression atmosphérique et basses températures. Son effet sur la réaction est primordial ; en effet avec des faibles quantités de catalyseur, des mauvais rendements de réaction seront obtenus, en augmentant cette quantité la réaction s'accélère jusqu'à un seuil où la saponification sera favorisée. Les quantités de catalyseur requises augmentent avec l'acidité initiale de l'huile utilisée. L'excès de catalyseur aura pour rôle de neutraliser les acides gras libres.

-L'excès d'alcool, la réaction de transestérification étant une réaction réversible entre 3 moles d'alcool et une mole de graisse, l'excès d'alcool tend à déplacer l'équilibre dans le sens de la transestérification et de l'accélérer. L'excès d'alcool peut jouer un rôle négatif pendant la phase de lavage ; en effet l'alcool tend à former des émulsions avec l'eau et les esters qui seront entraînés vers la phase aqueuse provoquant des pertes dans le carburant récupéré . Pour les huiles végétales pures, le rapport molaire requis pour les transformer en biodiesel est de 6 :1 lors de l'utilisation du méthanol et entre 9 :1 et 12 :1 en utilisant l'éthanol.

-Durée de la réaction, la réaction nécessite un certain temps pour transformer toute la graisse en biodiesel, ce temps dépend des matières premières utilisées. Dans un premier temps la réaction se déroule lentement à cause de la haute viscosité du mélange et de la faible solubilité des réactifs, mais une fois que la réaction est déclenchée, les produits sont plus miscibles avec l'alcool et moins visqueux ce qui favorise largement la réaction. Après un certain temps toute l'huile sera transformée en esters, à ce moment-là si on prolonge davantage la durée, la réaction

inverse aura lieu. Donc il faut bien préciser cette durée pour optimiser la réaction.

Les teneurs en acides gras libérés et en eau, comme on a déjà noté, la saponification est une réaction concurrente à la transestérification. Elle est favorisée par la présence de l'eau et des acides gras libres. Avec l'augmentation de l'un des deux paramètres le rendement de la réaction diminue. Une fois que l'un de ces deux paramètres augmente on aura recours à la pré-estérification ou la transestérification à catalyse acide

Des recherches ont été menées sur l'exposition des réactifs à des champs de micro-ondes ou des ondes ultrasonores afin d'accélérer la réaction. Les points faibles de la transestérification à catalyse basique sont sa sensibilité à l'humidité et à l'acidité d'une part et l'impureté de la glycérine produite par la réaction d'autre part.

b) Catalyse acide :

La méthode appliquée à la catalyse acide est la même que celle utilisée pour la catalyse basique mais en remplaçant les bases fortes par des acides forts. Les acides les plus utilisés sont l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique . Mais la réaction à catalyse acide est très lente 4000 fois plus lente que la réaction à catalyse basique et elle nécessite des grands excès d'alcool et des températures plus élevées pour des durées de temps plus longues. Mais cette méthode n'est pas affectée par l'acidité de l'huile et elle est relativement moins sensible à l'humidité que la réaction à catalyse basique. Un autre avantage de cette réaction est que l'estérification des acides gras libres et la transestérification de la graisse se passent en même temps. La plupart des études conseillent l'utilisation de la réaction à catalyse acide comme un prétraitement de l'huile à haute teneur en acides gras libres. En effet le prétraitement consiste à estérifier les acides gras libres en présence de l'alcool et d'un acide fort, cette réaction est relativement rapide et efficace, elle tend à réduire l'acidité jusqu'aux seuils tolérables par les réactions à catalyse basique après ce prétraitement, une catalyse basique sera appliquée à l'huile prétraitée. Mais économiquement parlant, Zhang et al. (2003), ont montré qu'une réaction à catalyse acide en une seule étape est moins coûteuse que la réaction en 2 étapes. [5]

II.5.2. Catalyse hétérogène

Cette technique offre l'avantage d'une séparation facile de la glycérine du biodiesel sans avoir recours au lavage avec l'eau, ce qui réduit le rejet des polluants et donne une glycérine à haute pureté. D'autre part la possibilité de régénération du catalyseur offre un avantage économique important. [5]

a) Les catalyseurs hétérogènes basiques :

Sont des composés chimiques basiques qui sont insolubles dans l'alcool, comme les zéolites basiques, les oxydes métaux alcalinoterreux et les hydrotalcites. Les oxydes des métaux alcalinoterreux sont les plus intéressants, par exemple le CaO a une basicité forte et il peut être fabriqué à partir de matières premières moins chères comme le calcaire ou l'hydroxyde de calcium. Les huiles à hautes teneurs en acides gras libres tendent à former du savon avec les sites actifs du catalyseur et le neutralisent. Des études ont montré qu'il y a une partie soluble de CaO dans le biodiesel ce qui nécessite une nouvelle étape de purification. Le MgO peut être préparé du magnésium, il est très efficace à une température de 180°C, mais aux plus faibles températures il perd son efficacité. D'autres types de catalyseurs basiques hétérogènes sont en cours de développement mais ils ont besoin d'avantage d'étude afin de comprendre l'effet des hautes teneurs en acides gras libres sur leur fonctionnement.

b) Les catalyseurs hétérogènes acides

Ils offrent l'avantage d'être inaffectés par l'acidité de l'huile utilisée, facile à régénérer et ont moins de risques de corrosion que les acides minéraux.

Par contre la recherche sur l'utilisation directe de ce type de catalyseurs dans la production du biodiesel n'est pas assez étudiée parce que lors de son utilisation la transestérification des triglycérides est très lente et il y a possibilité d'avoir des réactions indésirables. D'autre part les catalyseurs hétérogènes acides requièrent des procédures de préparations compliquées et leur réaction requiert des hautes températures et des quantités d'alcool très élevées.

II.5.3. Catalyse enzymatique

Cette réaction consiste à utiliser des lits d'enzymes. La lipase extracellulaire est la plus utilisée. Cette méthode respecte bien les principes de la chimie verte, et elle a le profil écologique le plus intéressant : Produits purs, sans déchets, s'effectue à des basses températures et pressions (on ne dépense pas d'énergie). Mais, jusqu'à présent, il n'y a pas d'installations prêtes à l'échelle de production industrielle.

On a peu d'informations sur les processus d'optimisation et ses conditions. Les principaux facteurs limitant sont l'enzyme elle-même. Le choix de la lipase extracellulaire, les coûts de production et d'immobilisation de l'enzyme. Sa dénaturation à cause des alcools à

courtes chaînes et les autres solvants organiques, limitent les rendements et nécessitent soit le remplacement du lit enzymatique cher soit le contrôle de la teneur en alcool, ce qui va ralentir la réaction. Ainsi que la suppression de la glycérine (pour éviter les réactions d'inhibition du substrat), les effets de l'addition d'eau et des températures optimales. [5]

II.6. Production de biodiesel à partir d'huile de cuisson usagée

Les gens du monde entier utilisent des huiles comestibles pour la cuisine, après quoi l'huile est jetée. La quantité de chaleur et d'eau augmente l'hydrolyse des triglycérides et le pourcentage d'acide gras libre (FFA) dans l'huile. Le prix de l'WCO est de deux à trois fois moins cher que les huiles végétales et les coûts de l'enlèvement et du traitement des déchets. Pendant ce temps, il peut considérablement réduire la superficie des terres agricoles, ce qui est nécessaire pour les corps producteurs de biodiesel. L'WCO a été classée selon la teneur en FFA en deux groupes: (a) graisse jaune (<15%) et (b) graisse brune (> 15%). Les prix de ces types d'WCO se situent entre (0,04 \$ à 0,09 \$) et (0,004 \$ à 0,014 \$) pour la graisse jaune et la graisse brune, respectivement.

Certains effets négatifs de l'utilisation de l'WCO pour la production de biodiesel comprennent la séparation des esters d'acides gras et du glycérol et la formation d'acides et de glycérides dimères et polymères. Par conséquent, la viscosité de l'huile de cuisson augmente, tandis que le processus de saponification diminue la masse moléculaire et les valeurs d'iode. Pendant ce temps, la formation de savon consomme partiellement le catalyseur et réduit le rendement final. Il n'existe pas encore de méthode systématique de collecte des huiles de cuisson usagées auprès des ménages. La quantité d'WCO déversée dans les égouts entraîne une pollution de l'eau. Plus de 80% de l'WCO est produite dans les ménages et le contrôle de son élimination implique d'énormes investissements tels que l'élimination des huiles usées et le coût élevé du traitement de l'eau. Il existe différentes méthodes de production de biodiesel à partir d'huiles de cuisson usagées qui peuvent être divisées en trois groupes principaux: (a) homogène, (b) hétérogène et (c) transestérification non catalytique. [12]

II.7. Aspects économiques du biodiesel issu des déchets d'huile de cuisson

L'économie de la production de biodiesel a pris un nouveau tournant avec la flambée actuelle du prix du pétrole brut sur le marché mondial. La BBC a récemment rapporté que le prix du pétrole brut avait établi un nouveau niveau record à 109 \$ le baril. Aux États-Unis, le prix du diesel est proche de 4 \$ le gallon. Alors que les prix du pétrole augmentent sur le marché

international, le biodiesel pourrait devenir une source d'énergie alternative plus viable. Kemp a indiqué la répartition des coûts de production de biodiesel comme le montre la figure 4. Le coût des matières premières pétrolières est le principal coût de production de biodiesel représentant plus de 70% des coûts totaux. Par conséquent, si l'huile végétale usagée est utilisée comme matière première de biodiesel, l'économie du biodiesel peut être considérablement améliorée. De plus, l'utilisation d'huiles de cuisson usagées réduit également les coûts de traitement des déchets. Dans de nombreuses régions du monde, aucune législation n'interdit l'élimination des déchets d'huile de cuisson dans le système de drainage. L'élimination des déchets d'huile de cuisson dans les drains crée plusieurs problèmes de fonctionnement et d'entretien. L'huile éliminée peut se solidifier bloquant ainsi les systèmes de drainage et pollue également eaux usées et voies navigables. Le coût du traitement des eaux usées à haute teneur en lipides pourrait être élevé. Les restaurants, en même temps, n'ont pas besoin de dépenser de l'argent pour transporter les déchets d'huile de cuisson à décharger dans des endroits spécifiques. Les municipalités impliquées dans le traitement des eaux usées pourraient dépenser moins d'argent pour le traitement des eaux usées si la teneur en lipides dans les eaux usées est faible. Par conséquent, le recyclage des huiles de cuisson usagées pour produire du biodiesel augmentera le coût du traitement des déchets. [16]

II.8. Avantages et les Inconvénients de biodiesel

II.8.1. Avantages

Certains avantages de l'utilisation du biodiesel en remplacement du diesel sont résumés comme suit [17] :

- 1) Combustible renouvelable, obtenu à partir d'huiles végétales ou de graisses animales.
- 2) Faible toxicité, par rapport au carburant diesel.
- 3) Se dégrade plus rapidement que le carburant diesel, minimisant les conséquences environnementales de déversements de biocarburants.
- 4) Réduction des émissions de contaminants: monoxyde de carbone, particules, aromatique polycyclique hydrocarbures, aldéhydes.
- 5) Risque moindre pour la santé, en raison de la réduction des émissions de substances cancérigènes.
- 6) Aucune émission de dioxyde de soufre (SO).
- 7) Point d'éclair supérieur (100 ° C minimum).
- 8) Peut-être mélangé avec du carburant diesel à n'importe quelle proportion, les deux

carburants peuvent être mélangés pendant le carburant l'approvisionnement des véhicules.

- 9) Excellentes propriétés en tant que lubrifiant.
- 10) C'est le seul carburant alternatif pouvant être utilisé dans un moteur diesel conventionnel, sans médicaments.
- 11) Les huiles de cuisson utilisées et les résidus de graisse provenant de la transformation de la viande peuvent être utilisés comme matières premières.

II.8.2. Inconvénients

L'utilisation du biodiesel en remplacement du diesel présente aussi des inconvénients qui doivent être pris en considération [17]:

- 1) Consommation de carburant légèrement plus élevée en raison de la plus faible valeur calorifique du biodiesel.
- 2) Émissions d'oxyde nitreux (NO) légèrement plus élevées que le carburant diesel.
- 3) Point de congélation plus élevé que le carburant diesel. Cela peut être gênant dans les climats froids.
- 4) Il est moins stable que le diesel, et donc le stockage à long terme (plus de six mois) de le biodiesel n'est pas recommandé.
- 5) Peut dégrader les joints et les tuyaux en plastique et en caoutchouc naturel lorsqu'ils sont utilisés à l'état pur, dans lesquels le remplacement du boîtier par des composants Teflon est recommandé.
- 6) Il dissout les dépôts de sédiments et autres contaminants du carburant diesel dans les réservoirs de stockage et les conduites de carburant, qui sont ensuite évacués par le biocarburant dans le moteur, où ils peuvent provoquer problèmes dans les vannes et les systèmes d'injection. Par conséquent, le nettoyage des réservoirs avant le remplissage avec du biodiesel est recommandé. Il faut noter que ces inconvénients sont considérablement réduits lorsque le biodiesel est utilisé dans des mélanges avec du carburant diesel.

II.9. Qualité du biodiesel

Généralement, la qualité du biodiesel peut être influencée par plusieurs facteurs [15]:

- La qualité de la matière première.
- La composition en acides gras de l'huile végétale ou de la graisse animale

d'origine.

- Le processus de production et les autres matériaux utilisés dans ce processus.
- Paramètres de post-production.

Toutes les installations de production de biodiesel devraient être équipées d'un laboratoire afin de pouvoir contrôler la qualité du produit final de biodiesel. Il est également important de surveiller la qualité des matières premières. Une stratégie utilisée par de nombreux producteurs consiste à prélever un échantillon d'huile (ou d'alcool) à chaque livraison et à utiliser cet échantillon pour produire du biodiesel en laboratoire. Ce test peut être assez rapide (1 ou 2 heures) et peut indiquer si des problèmes graves sont probables dans l'usine. La mesure de la qualité de la matière première peut généralement être limitée à l'indice d'acide et à la teneur en eau. Ils ne sont pas trop chers et peuvent être utilisés par des techniciens moins expérimentés. Pour contrôler l'exhaustivité de la réaction en fonction du taux de glycérol total spécifié dans la norme ASTM D 6751, il faut utiliser un chromatographe en phase gazeuse et un opérateur qualifié. Les grands producteurs trouveront que la présence de cet équipement sur place est nécessaire. Des laboratoires commerciaux sont disponibles pour analyser les échantillons, mais il y a des coûts et le temps requis peut être de plusieurs jours. Les petits producteurs devront utiliser un processus de production plus robuste impliquant du méthanol ou de l'éthanol supplémentaire et probablement plusieurs étapes de réaction. Ensuite, la qualité du produit peut être contrôlée par des tests périodiques par un laboratoire extérieur. D'autres possibilités pour surveiller la réaction de transestérification et évaluer la qualité du carburant sont des méthodes basées sur la spectroscopie (comme la spectroscopie proche infrarouge) ou des propriétés physiques (comme la viscosimétrie). Ces méthodes sont généralement plus rapides et plus faciles à utiliser que la chromatographie en phase gazeuse. Cependant, certains d'entre eux nécessitent un étalonnage approfondi. Ils ne peuvent pas non plus quantifier avec précision le glycérol aux faibles niveaux requis dans la norme ASTM. Pour contourner cela, une comparaison avec une réaction et un produit connus pour répondre aux normes ASTM est nécessaire

CHAPITRE III

**Transestérification catalytique
hétérogène Synthèse bibliographique**

Introduction

Beaucoup de recherches ont étudié la transestérification en milieu hétérogène. Le nombre de publications en catalyse hétérogène a augmenté d'une manière exponentielle ces dernières années. On a commencé même à voir des revues sur les catalyseurs hétérogènes utilisés dans la transestérification des huiles végétales [18]. Certains ont utilisé des catalyseurs déjà connus comme CaO, l'alumine dopée par des cations, la zircone greffée, les hydrotalcites, les zéolithes... d'autres ont développé de nouveaux solides pour cette réaction ou même des catalyseurs d'origine naturelle. Dans cette partie, on fera le tour de la bibliographie pour regarder les catalyseurs les plus utilisés et les plus originaux.

III.1.Enjeux de la catalyse hétérogène

Le procédé industriel de transestérification utilise généralement des catalyseurs homogènes basiques à cause de leur faible coût, de la vitesse élevée de la réaction dans des conditions douces de température et de pression. Mais ces procédés sont surtout adéquats avec les sources d'huiles contenant de très faibles concentrations en eau et en acides libres comme les huiles végétales et les graisses animales raffinées. Cependant ces huiles raffinées sont comme on l'a vu précédemment, très demandées en alimentaire ce qui limite leur utilisation pour la production du biodiesel [19]. On a intérêt donc à recycler des huiles déjà utilisées ou même des huiles non alimentaires [20]. Ces dernières sont souvent riches en acide libres et en eau. Cela représente un inconvénient pour le procédé homogène à cause de la formation du savon et des étapes de lavage qui en résulte. D'autre part la valorisation du glycérol obtenu (sous-produit de la réaction) est déterminante pour l'équilibre de la filière biodiesel. Les applications de valorisation sont fonction de son degré de pureté. Cela n'est pas simple car l'obtention d'une glycérine très pure nécessite plusieurs étapes de purification et des surcoûts élevés. Si l'on prend l'exemple des catalyseurs alcalins les plus utilisés, il faut éliminer les savons et les alcoolates présents, filtrer les sels formés, évaporer la glycérine après avoir éliminé l'eau, à moins que l'on passe la glycérine diluée sur des résines échangeuses d'ions, avant de concentrer la glycérine exempte de sels. Enfin, il faut toujours évaporer l'alcool en excès et souvent le distiller, en évitant que cette évaporation, surtout lorsqu'elle est réalisée dans la phase ester, ne conduise à faire réagir l'ester présent avec la glycérine dissoute partiellement, ce qui conduirait à la formation de monoglycérides. Toutes ces étapes grèvent finalement le prix de la transformation. [18]

C'est pourquoi beaucoup de recherches, à l'heure actuelle, s'orientent vers la catalyse hétérogène. Cette dernière est dotée de plusieurs avantages : en effet, c'est un procédé plus propre que le procédé homogène car on évite la formation de savon et d'émulsion. Cela facilite la séparation et la purification des produits de la réaction. Le recyclage du catalyseur est aussi possible et par la suite un procédé continu est toujours envisageable. En outre, les catalyseurs hétérogènes présentent un caractère moins corrosif et peuvent être utilisés dans un réacteur à lit fixe, conduisant à des opérations plus sûres, moins chères et plus respectueuses de l'environnement et le nombre d'étapes de séparation est moindre que lors de l'utilisation de catalyseurs homogènes. Les catalyseurs hétérogènes ne laissent pas de sels de neutralisation dans le glycérol, et sont susceptibles d'être retenus dans le réacteur par filtration.

III.2.Catalyseurs hétérogène

Les catalyseurs acides et basiques hétérogènes pourraient être classés comme catalyseurs de Brønsted ou de Lewis. Ce caractère de catalyseur détermine la vitesse de réaction de transestérification. Il a été conclu qu'une basicité plus forte et donc une présence de sites plus actifs améliore les performances des catalyseurs dans la réaction de transestérification. Par conséquent, le biodiesel est généralement produit en présence d'un catalyseur alcalin. Cependant, différentes études ont été menées avec des catalyseurs acides (Di Serio et al, 2005; Lotero et al., 2005; MacLeod et al., 2008; Marchetti et al., 2007; Zhu et al., 2006).[21]

Il faut garder à l'esprit que l'avantage de l'utilisation des catalyseurs solides, acides ou basiques, se réside dans leur moindre consommation dans la réaction. Par exemple, pour produire 8 000 tonnes de biodiesel, 88 tonnes d'hydroxyde de sodium peuvent être nécessaires, alors que seulement 5,6 tonnes de MgO pris en charge sont suffisantes pour la production de 100 000 tonnes de biodiesel.

III.2.1.Catalyseurs hétérogènes acides

La recherche sur les biodiesels est concentrée actuellement sur l'exploration de nouveaux catalyseurs, soutenables, acides et solides pour la réaction de transestérification. De plus, les catalyseurs acides solides peuvent aisément et potentiellement remplacer les catalyseurs acides liquides. Les avantages dans l'emploi des catalyseurs acides solides sont divers : [22]

- Il s'agira de transestérifier les triglycérides et d'estérifier les acides libres afin d'augmenter le rendement ;
- Eliminer l'étape de lavage du biodiesel ;
- Séparer facilement le catalyseur du milieu réactionnel ;
- Assurer un minimum de contamination du produit et enfin, régénérer et réutiliser le catalyseur tout en réduisant le problème de corrosion, même en présence de l'espèce acide.

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

Les catalyseurs acides les plus utilisés dans la production des biodiesels sont : ZrO_2 , SnO_2 , zéolithes, résines échangeuses d'ions et hétéropoly acides. Plusieurs solides acides ont été utilisés dans la réaction de transestérification des huiles végétales, On cite ci-dessous quelques travaux concernant les catalyseurs hétérogènes acides:

a) **Zéolithes acides**

Les zéolithes sont des solides cristallins microporeux ayant une structure bien définie. Elles ont une large application en catalyse hétérogène. Elles ont été étudiées pour la production du biodiesel. Les zéolithes peuvent être préparées avec une variation étendue des Propriétés acides et texturales. Elles peuvent être préparées pour surmonter les limitations diffusionnelles afin de produire le biodiesel d'une façon optimale. Chung et al, en 2008, ont étudié, l'estérification des acides libres contenus dans l'huile de friture par le méthanol en présence de différentes zéolithes. Ainsi ils ont testé la mordenite, la faujasite, la zéolithe β et des silicates avec différents ratio Si/Al. Ils ont remarqué que les propriétés acides ne sont pas les seules à influencer sur la conversion des acides libres, mais que la structure des pores de la zéolithe est en relation directe avec cette conversion. Des pores étroits pourront faciliter l'estérification des acides. [18]

b) Les hétéropolyacides

Les hétéropolyacides (HPA) sont intéressants car ils ont des sites d'acides de Bronsted forts. Ces acides sont des catalyseurs homogènes dans le milieu réactionnel. Cependant ils se comportent comme des solides une fois qu'ils sont transformés en sels ou supportés. Leur acidité dépend largement de la nature du métal et du nombre de protons qu'ils comprennent.

Récemment beaucoup d'études ont utilisé les hétéropolyacides dans la production du biodiesel car ils sont souvent décrits comme des catalyseurs tolérants à l'eau et aux acides libres, donc il n'y aurait pas de limitation sur la qualité de l'huile utilisée. [18]

Ainsi, Giri et al (2005) ont utilisé le sel d'ammonium de l'acide phosphotungstique dans l'estérification de l'acide palmitique par le méthanol. Ils ont montré qu'un échange partiel des protons par l'ammonium offre une force acide plus importante que lorsque cet échange est total. [18]

De même, Narasimharao et al (2007) ont étudié la préparation et la caractérisation du sel de césium de l'acide phosphotungstique $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$. Ils ont remarqué que la densité des sites acides diminue avec l'échange d'ion césium mais qu'un $x = 2-2.3$ est nécessaire pour avoir un grand nombre de sites acides accessibles.

Chai et al (2007) ont trouvé que le $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ est un catalyseur très efficace pour la transestérification des huiles végétales (*Erucasativa Gars*) par le méthanol et en présence du THF comme co-solvant. Le rendement en biodiesel est de 99 % dans des conditions relativement douces (60°C, rapport alcool/huile = 5.3/1 et rapport cata/huile = $1.85 \cdot 10^{-3}$ pendant 45 min). Selon les auteurs, ce catalyseur est plus tolérant à l'eau que l'acide sulfurique et la zircone sulfatée.

D'autres recherches se sont intéressées aux HPA supportés, Ainsi, Bokade et al (2007) ont étudié la transestérification des huiles végétales à 170°C en présence des HPA supportés par imprégnation à humidité naissante. Différents supports et alcools ont été utilisés. L'argile qui possède la surface spécifique la plus faible semble le support le plus efficace. Selon les auteurs, les supports possédant une grande surface et taille de pores augmentent la vitesse d'adsorption des réactifs sur le catalyseur mais diminuent la surface de réaction et réduisent le transfert de masse entre les deux réactifs ce qui finit par diminuer la conversion. Par contre

ils ont trouvé que la longueur de la chaîne de l'alcool n'influe pas vraiment sur la conversion de la réaction. Utilisé pour la transestérification de différentes huiles, le catalyseur semble tolérant aux acides libres jusqu'à 5-6%.

En (2009), Bokade et al ont étudié l'influence de plusieurs paramètres de la réaction. Ils ont reporté que l'hétéropolyacide à base de tungstène est plus actif que celui à base de molybdène et qu'une teneur de 20% en HPA sur l'argile est nécessaire. L'activité du catalyseur est autour de 90-95% même avec une teneur élevée d'acides libres (32%) et d'eau (5%) ou même avec un alcool de longue chaîne (84% de conversion avec l'octanol). La cinétique de cette réaction montre qu'il s'agit d'un mécanisme de second ordre.

c) Oxyde de zirconium et d'étain modifiés

Parmi les catalyseurs solides acides, la zircone sulfatée a retenu beaucoup d'attention lors ces dernières années à cause de ses propriétés acides élevées. L'idée de son utilisation provient de la difficulté de la récupération de l'acide sulfurique en catalyse homogène.

Cependant, malgré ses propriétés catalytiques performantes dans beaucoup de réactions, cette zircone semble inactive en conditions douces. Ainsi, Vicente et al (1998) ont étudié la zircone sulfatée et la zircone dopée au silicium pour la transestérification de l'huile de tournesol avec le méthanol dans des conditions douces (60°C et 1 atm) mais aucun esterméthylque n'a été formé. D'autres parts, à plus haute température, la zircone sulfatée souffre d'un problème de lixiviation très fort. Les groupements sulfates s'hydrolyse sous forme de H₂SO₄ ou H₂SO₃.

Comme alternatifs à la zircone sulfatée, Furuta et al (2004) ont utilisé l'oxyde d'étain sulfaté, la zircone-alumine sulfatée, et la zircone-alumine tungstée dans la méthanolyse de l'huile de soja et l'estérification de l'acide octanoïque par le méthanol dans un réacteur à lit fixe [23]. La zircone-alumine tungstée semble un catalyseur prometteur car elle maintient son activité (>90%) jusqu'à 100 h et elle est capable de réaliser les deux réactions mais à température élevée (> 200°C pour la transestérification et > 175°C pour l'estérification).

Deux années plus tard, pour les mêmes réactions, Furuta et al ont remarqué qu'une isomérisation du méthyl linoléate, l'ester majeur attendu, à lieu en présence de la zircone alumine tungstée. Cela n'était pas le cas en utilisant une zircone amorphe dopée aux métaux tels que l'alumine ou le titane et qui semblent plus performants. [24]

Li et al (2009) ont optimisé la préparation d'un nouveau catalyseur $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ dopé avec du Lanthane. Le catalyseur utilisé dans la réaction d'estérification des acides gras par le méthanol est stable jusqu'à 5 cycles de réaction avec une conversion importante (>90%) à 60°C pendant 5h. [18]

La zircone tungstée a été aussi très étudiée en transestérification. Il a été montré que la phase monoclinique de la zircone était inactive mais que la phase tétragonale à elle seule n'est pas suffisante pour une bonne activité de la zircone tungstée. En effet, c'est la coexistence de la phase tétragonale de la zircone avec les groupements WO_3 en phase amorphes qui génèrent à ce catalyseur son activité en transestérification. [18]

d) Résines acides et basiques

En 2007, les résines échangeuses d'ions ont été étudiées par Shibasaki-Kitakawa et al. Ils ont montré que les résines anioniques sont plus actives en transestérification des trioléines que celles échangeuses de cations. Ils ont démontré qu'une densité de réticulation faible et une petite taille des particules sont recommandées pour une vitesse de réaction et une conversion plus élevées. Après une régénération, il est possible d'utiliser cette résine plusieurs fois dans la réaction de transestérification sans aucune perte de son activité catalytique. [18]

III.2.2. Catalyse hétérogène basique

Les processus hétérogènes en catalyse basique sont connus bien après la catalyse hétérogène acide, tant les catalyseurs basiques n'ont été utilisés que récemment; les sites basiques sont facilement couverts de composants atmosphériques tels CO_2 , H_2O et O_2 qui produisent respectivement des carbonates, des hydroxydes et des peroxydes, tout en désactivant les sites basiques. C'est à partir des années 70 que ces derniers ont commencé à subir des prétraitements thermiques à plus de 500°C, afin de s'affranchir des matières toxiques en surface, des catalyseurs solides basiques ont été développés dans la production des biodiesels, tels les zéolithes basiques, les oxydes alcalins, les alcalino-terreux et les hydrotalcites. Parmi ces catalyseurs, les oxydes ont suscité un intérêt à cause de leur basicité relativement élevée, leur faible solubilité dans les alcools et leur production éventuelle à partir de matières premières moins onéreuse.

Les principaux catalyseurs hétérogènes basiques utilisés par l'industrie des biodiesels, sont classés par leur importance, à l'instar des oxydes alcalino-terreux, des oxydes

métalliques mixtes, des sels des métaux alcalins sur supports poreux, des zéolithes, ou encore, des bases organiques solides. [24]

a) Hydrotalcites

Il n'y a pas beaucoup d'études dans la littérature sur l'emploi des hydrotalcites comme catalyseurs pour la production du biodiesel. Cantrell et al ont essayé de relier la structure des hydrotalcites à leur réactivité dans la réaction de transestérification. Ainsi, ils ont développé des aluminates de magnésium dans divers rapport molaire Mg/Al, (0,81-1,38-1,82-2,93). Puis ils ont étudié ces matériaux dans la réaction de transestérification du tributyrate de glycérol avec le méthanol à 60°C. Ils ont comparé l'activité de ces matériaux avec celle de l'alumine et de l'oxyde de magnésium. Ils ont montré que cette réaction passe par le même mécanisme qu'un triglycéride de longue chaîne grasse (du tri vers le di : réaction du premier ordre par rapport à la concentration des triglycérides) et que l'activité augmente avec la teneur en magnésium. Mais l'oxyde de magnésium montre une activité plus faible probablement due à sa faible surface (comparée à celle des hydrotalcites) [18].

b) Oxyde des métaux : alcalino-terreux et métaux de transition

En catalyse hétérogène, les oxydes métalliques testés dans la réaction de transestérification des huiles sont les oxydes de calcium, magnésium, strontium, oxydes mixtes et les hydrotalcites. L'inconvénient majeur pour l'obtention de ces oxydes métalliques est le traitement thermique à hautes températures de leur précurseur (carbonates, silicates, hydrotalcites..), température nécessaire pour éliminer le CO₂.

Parmi les oxydes métalliques des alcalino-terreux, l'oxyde de calcium a attiré beaucoup d'attention pour la réaction de transestérification vue sa force basique élevée, son faible impact sur l'environnement grâce à sa faible solubilité dans le méthanol ainsi que la possibilité de le préparer à partir de matières premières à bon marché comme le calcaire et l'hydroxyde de calcium

Granados et al (2007) ont étudié l'oxyde de calcium activé comme base solide dans la méthanolyse de l'huile de tournesol afin d'étudier le rôle de l'eau et du dioxyde de carbone sur la détérioration de ses performances en contact avec l'air pour différents intervalles de temps [18]. Ils ont démontré que les sites actifs sont empoisonnés par le CO₂ et sont couverts de H₂O. D'où la nécessité d'une activation du catalyseur par traitement à haute température

juste avant la réaction. Le catalyseur ainsi activé souffre d'un lessivage de ses espèces actives dans le milieu réactionnel. Liu et al (2008) ont trouvé qu'une faible quantité d'eau pourrait augmenter l'activité catalytique du CaO. En effet, en présence d'eau, les espèces O_2^- de surface génèrent des OH^- qui à leur tour vont arracher le H^+ du méthanol pour générer l'anion méthoxyde.

Contrairement à Granados et al. et Liu et al, Demirbas estime que la performance catalytique de l'oxyde de calcium est très faible à basse température. Ainsi seulement 5% de rendements en ester méthylique sont obtenus à 60 °C après 3 h.

Kawashima a étudié une méthode pour accélérer l'activité de l'oxyde de calcium. Il s'agit d'un prétraitement du catalyseur dans l'alcool utilisé en réaction (méthanol) pendant une heure et demi à température ambiante. Il a démontré la formation d'une espèce $Ca(OCH_3)_2$ qui réagit comme espèces actives dans la réaction.

Kawashima et al ont développé des oxydes métalliques avec des alcalino-terreux (Ca, Ba, Mg, La). Ils ont remarqué que les catalyseurs à base de calcium étaient les plus basiques et par la suite, les plus actifs. Les rendements en ester méthylique sont de 79-92% à 60°C pendant 10 h. Une durée de vie remarquable a été notée dans le cas de $CaZrO_3$ et $Ca-OCeO_2$ ayant la structure d'une perovskite (5 et 7 cycles respectivement) avec un rendement en ester méthylique supérieur à 80%. Le $CaZrO_3$ possède l'activité la plus élevée. Cela peut être expliqué par le fait que le Ca possède un grand rayon, ce qui se traduit par une distorsion de la structure de ce catalyseur. Le CaO dispersé sur le CeO_2 stabilise et facilite l'accessibilité des produits aux sites du catalyseur. La probabilité de contact est alors plus grande [18].

c) Zirconie dopée aux alcalins

Récemment des recherches ont été menées sur la préparation et l'utilisation de la zirconie dopée aux alcalins dans la réaction de transestérification. Ainsi, Rekha Sree et al ont préparé un catalyseur à base de zirconie dopée au Magnésium par coprécipitation à pH constant égal à 10. Le solide montre une efficacité, sélectivité et stabilité importante dans la transestérification des huiles alimentaire et non alimentaire à température ambiante en un temps très court. Les caractérisations montrent la présence de sites basiques forts générés par la forte interaction entre le ZrO_2 en phase tétragonale et le MgO. Cette interaction est fortement influencée par le ratio Mg/Zr .

Aussi, en 2009, Georgogianni et al ont utilisé la zircone dopée au potassium par imprégnation dans la transestérification de l'huile de friture de soja. La DRX montre que c'est un solide amorphe. Les auteurs ont trouvé que l'activité augmente avec le taux l'incorporation de potassium jusqu'à 5 %, au-delà de ce point, l'augmentation est moins forte [18].

d) Sels des métaux alcalins sur des supports poreux

Beaucoup d'études ont concerné le dopage d'oxyde par des alcalins. Xie et al ont étudié l'alumine dopée au potassium. Ils ont montré qu'une teneur de 35% en poids de KNO_3 et une calcination de 773 K sont les conditions optimum de synthèse pouvant donner la basicité la plus élevée et la meilleure activité catalytique (87%) pour la réaction de transestérification. Cette dernière s'est déroulée dans des conditions relativement douces (Température de reflux du méthanol, 7h de réaction, un rapport huile/méthanol = 15 :1, et 6.5% de catalyseur de en poids par rapport à l'huile). Ils ont remarqué une relation étroite entre l'activité catalytique et les propriétés basiques. La décomposition de KNO_3 était à la base de la production de K_2O et de Al-O-K dans le composite, ce qui est probablement les sites basiques actifs.

Bo et al ont étudié l'alumine dopée avec du fluorure de potassium. Avec un rapport $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.331$, ils obtiennent un rendement d'esters méthyliques de l'huile de palme de 90% en 3h de réaction à une température de 65°C, 4% en poids en catalyseur et un rapport molaire méthanol/huile = 12 :1. Par diffraction des rayons X, ils ont détecté une nouvelle phase de K_3AlF_6 après calcination du catalyseur à haute température. Il semblerait que cette phase soit responsable de la basicité du catalyseur. Il faut dire que la comparaison des diffractogrammes des catalyseurs neufs et usagés montre une diminution de cette phase, ce qui montre un lessivage de la phase active par la suite.

Vyas et al (2009) ont étudié l'alumine dopée au potassium dans la transestérification des huiles végétales par le méthanol. Avec 35 wt% KNO_3 sur Al_2O_3 et une température de calcination de 500°C pendant 4h, le catalyseur obtenu est actif (84% de conversion pendant 6h). Vyas et al ont aussi étudié le recyclage de ce catalyseur. Ainsi, il apparaît que son activité chute au cours des recyclages.

Ainsi, Liang et al ont développé un catalyseur hétérogène intéressant à base de magnésium. Il s'agit de fluorure de potassium supporté sur de l'oxyde de magnésium. Ce

catalyseur est testé pour un rapport méthanol/huile végétale de 18, 1% de catalyseur en poids par rapport à l'huile et une température de 70°C. Le catalyseur a une activité élevée, 99%, au bout de deux heures, sans problème de saponification et il est réutilisable jusqu'à 6 fois apparemment sans changement significatif du rendement [18].

III.3. Matériaux naturels et bon marché en tant que catalyseurs hétérogènes

Il y a un intérêt croissant pour la recherche de minéraux naturels et de déchets domestiques comme catalyseurs hétérogènes en raison de leur faible coût et de leur disponibilité en abondance. La plupart de ces matériaux se sont avérés être des options prometteuses dans la synthèse du biodiesel par transestérification hétérogène. Comme ces matériaux fournissent un biodiesel propre, presque sans glycérol et réduisent également le coût de production du biodiesel. Les déchets alimentaires ont été largement analysés comme des sources potentielles de catalyseur à l'oxyde de calcium et sont principalement constitués de composé de calcium, qui se décompose en oxyde de calcium (CaO) lorsqu'il est soumis à un processus de calcination. L'oxyde de calcium (CaO) est la phase active qui se comporte comme un catalyseur hétérogène. Les déchets tels que les crevettes, les huîtres, les crabes, les escargots, les coques, les coquilles d'œufs de poule, ainsi que les os de poisson, les os d'animaux et les os de seiche avaient été identifiés comme des sources de déchets naturels pour la synthèse de l'oxyde de calcium, comme illustré dans le tableau III.1.

Sulaiman et coll. ont étudié l'utilisation de l'arête de poisson comme catalyseur pour la production de biodiesel. Cependant, les analyses par diffraction des rayons X et au microscope électronique à balayage effectuées sur l'os de poisson calciné ont montré qu'il contient de l'oxyde de calcium, du phosphate de calcium et de l'hydroxyapatite. Shah et coll. avaient réussi à utiliser la coquille de crabe, la coquille d'œuf et les arêtes de poisson comme catalyseur hétérogène pour produire du biodiesel. Ces déchets alimentaires ont été calcinés individuellement pour obtenir de l'oxyde de calcium (CaO). La transestérification a été réalisée avec du CaO calciné obtenu à partir de chacun de ces matériaux à 65 ° C pendant 4 h avec un rapport méthanol / huile varié. Il a été constaté que chaque catalyseur produisait des rendements de biodiesel différents en fonction de leur période de calcination, les arêtes de poisson, la coquille d'œuf et le crabe fournissaient un rendement de 77,2%, 65% et 62% respectivement. L'os de poisson a fourni des résultats exceptionnels parmi les trois catalyseurs, suivi de la coquille d'œuf. [25]

Plus encore, des écailles de poisson résiduelles ont été utilisées comme catalyseur hétérogène pour transestérifier l'huile de soja avec du méthanol à une concentration de catalyseur variable de 1 à 5% en poids pendant 5 h. La réaction a été effectuée à une température de 70 C a donné 97,73% de biodiesel. En outre, des déchets de coquille d'œuf de poule, des coquilles de mollusque, de coquille de yster et des déchets de poisson et d'autres os d'animaux avaient été utilisés pour la production de biodiesel et un rendement supérieur à 80% en biodiesel a été enregistré.

Tableau III.1: Résumé des conditions de fonctionnement pour différents matériaux naturels et déchets utilisés comme catalyseurs hétérogènes. [25]

Catalyseur/source	Matière première	Préparation/Temps de la réaction	Rendement Biodiesel (%)	Référence
Coquille d'œuf de poulet	Huile de soja	Calcination à 1000°C, t=2 h	95%	Wei, Z. Xu, C. and Li, B. (2009).
Déchets d'os d'animaux	Huile de palme	Calcination à 900 °C t=2h	96,78 %	Obadiah, A. Swaroopa et al. (2012)
Coquille d'escargot	Huile de friture usagée	Calcination à 900 °C, t=3,5 h	87,28 %	Birla, A. Singh et al (2012).
Coquille de crevette	Huile Colza	Calcination à 900 oC t=2 h	95%	Yang, Z. et Xie, W. (2007).
Coquille d'œuf d'autruche	Huile cuisson usagée	Calcination à 1000 °C, t= 4 h	96%	Tan, Y.H. Abdullah et al. (2015).
Coquille d'œuf de caille	Huile de palme	Calcination at 800 °C	98%	Cho, Y.B. et Seo, G. (2010)

III.4.Préparation des catalyseurs hétérogènes

Différentes méthodes de préparation des catalyseurs hétérogènes sont rapportées dans la littérature comprenant la précipitation, l'imprégnation, les méthodes sol-gel et hydrothermales. [25].

III.4.1.Méthode de précipitation

Cette méthode implique l'addition d'un agent précipitant à la solution du précurseur du catalyseur, suivie d'un lavage, d'un séchage et d'une calcination ou d'une activation. Ngamcharussrivichai et al. , ont préparé par coprecipitation des composés de Ca et de Zn, Na₂CO₃ a et utilisé comme agent précipitant. Sirichai et coll. ont également synthétisé un catalyseur CaO-ZnO via un procédé de coprecipitation afin d' accélérer la vitesse de la

réaction de transestérification à partir d'une huile de palme en utilisant le méthanol. Un procédé de précipitation a été utilisé pour préparer un catalyseur CaO-ZrO₂ avec une solution d'ammoniaque comme agent de précipitation. Plus encore, Macedo et al. avaient utilisé la technique de coprecipitation pour préparer des oxydes mixtes d'aluminium, d'étain et de zinc en utilisant une solution de carbonate de sodium (IV) comme précipité. Furuta et al. avaient préparé un catalyseur Al₂O₃ / ZrO₂ / WO₃ par précipitation, pour la transestérification de l'huile de soja. [25]

III.4.2.Méthode d'imprégnation

Cette méthode se fait en mettant la solution contenant les précurseurs du catalyseur en contact avec des particules de support poreux. L'excès de solution est éliminé par égouttage puis chauffé à une température élevée pour décomposer le composé catalytique en oxyde métallique. La réduction de l'oxyde métallique en métal est effectuée en faisant passer de l'hydrogène gazeux à travers le réacteur qui contient des particules d'oxyde métallique. Le métal formé est activé pour empêcher la contamination par l'air qui pourrait empoisonner le métal réactif.

Rutto a étudié l'utilisation d'huile de cuisson usagée pour la production de biodiesel sur du kaolin thermiquement modifié imprégné d'hydroxyde de potassium. Le catalyseur a été préparé à un rapport massique différent compris entre 1: 2-1: 6 et également calciné à une température de 400 ° C pendant 5 h. Le rendement optimal de biodiesel s'est avéré être de 95,06% [25].

III.4.3.Méthode sol-gel

La méthode sol-gel est un cas particulier de méthode de précipitation, qui est utilisé lorsque les matériaux catalytiques sont de nature colloïdale. Les catalyseurs contenant du SiO₂ et de l'alumine sont généralement préparés par formation de gel. Heydarzadeh et al. avaient utilisé une méthode sol-gel pour revêtir des plaques d'argile contre des catalyseurs γ - Al₂O₃ / ZrO₂ pour estérifier l'acide gras libre avec de l'éthanol dans une réaction catalytique hétérogène. Dans cette réaction catalytique, les effets de certaines variables de réaction ont été étudiés. Les données obtenues ont prouvé que dans des conditions optimales, la conversion de l'acide gras en ester éthylique était de 90% [25].

III.4.4.Méthode hydrothermale

La synthèse hydrothermale comporte les différentes techniques de cristallisation de substances à haute température à partir de solutions aqueuses à haute pression de vapeur.

Les performances d'un catalyseur Zn/ MgO mésoporeux préparé par une méthode hydrothermale alcaline simple traité thermiquement à 600° C a donné un rendement en biodiesel de 88,7% dans les conditions de réaction optimales. En outre, le catalyseur s'est avéré stable car il a pu conserver son activité pendant cinq essais consécutifs. La bonne activité présentée par le catalyseur a été attribuée à sa grande surface et ses mésopores [25]

Le tableau III.2, présente les rendements du biodiesel obtenus pour différents méthodes de synthèse de catalyseurs

Tableau III.2: Rendements du biodiesel pour différents méthodes de synthèse de catalyseurs.

Type d'huile	Méthode de synthèse	Catalyseur	alcool	Condition opératoire	Rendement de biodiesel	référence
Huile de cuisson usagée	Méthode d'imprégnation	nanoparticules de tungstate / molybdène dopé au ferrique-manganèse	méthanol	Température 200°C Rapport molaire Alcool/huile : 25/1 Durée de la réaction 8h Agitation 600 tr / min. constante Concentration de catalyseur 3%	92,3% ± 1,12 %	Alhassan, Fatah Hamid, Rachid, Umer et al. (2015)
Huile de palme	imprégnation par humidité naissante (IWI) et de coprécipitation (CP)	CaO-ZnO (Base)	méthanol	Température 60°C Rapport molaire Alcool/huile : 15/1 Durée de la réaction 8h Agitation 300 tr / min. Concentration de catalyseur 6%	78,88% et 79,62% pour les techniques CP et IWI respective	Chantara-Arporonchal Sirichai et al. (2012)
Huile de cuisson usagée	imprégnation humide de sels de nitrate alcalin	Sr / ZrO ₂	méthanol	Température 115.5°C Rapport molaire Alcool/huile : 29/1 Durée de la réaction	79.7%	Omar, Wan Nor Nadyaini Wan et al. (2011)

	supportés sur zirconie			169min Concentration de catalyseur 2.7%		
huile de jatropha	méthode sol gel	hydrotalcite	méthanol	Température 180°C Rapport molaire Alcool/huile : 9/1 Durée de la réaction 8 h Concentration de catalyseur 3%	94.1%	Helwani, Z., Asmura, J., Aziz, N., & Othman, M. R.
huile de sorgho	/	ZnO	éthanol	Température 67°C Rapport molaire Alcool/huile : 18/1 Durée de la réaction 80min Concentration de catalyseur 1%	96%	Kumar, Ved et Kant, Padam. (2014)
Huile de cuisson usagée	Méthode d'imprégnation	SO ₄ ²⁻ /SnO ₂	méthanol	Température 150°C Rapport molaire Alcool/huile : 15/1 Durée de la réaction 3h Agitation 350.tr/min Concentration de catalyseur 3%	92.3%	Lam, Man Kee, Lee, Keat Teong et al. (2009)
Huile de cuisson usagée		base de zéolite	méthanol	Température 70°C Rapport molaire Alcool/huile : 5.1/1 Durée de la réaction 6 h Agitation 600 tr / min Concentration de catalyseur 2.6%	46%	Hassani, Maryam, Najafpour et al. (2014)
huile de palme de cuisson	imprégnation humide de sels de nitrate alcalin supportés sur zirconie	Sr / ZrO ₂	Méthanol	Température 115.5°C Rapport molaire Alcool/huile : 29/1 Durée de la réaction 87min Concentration de catalyseur 2.7%	79.7%	Omar, Wan Nor Nadyaini Wan et Amin. (2014)
huile de soja frite	mélange du catalyseur de coquille de crabe et d'os de poisson	CaO	Méthanol	Température 65°C Rapport molaire Alcool/huile : 12/1 Durée de la réaction 2h Agitation 750 tr / min Concentration de catalyseur 4%		Raut, S. N., Jadhav, A. P., et Nimbalkar, R. P. (2016).

Huile de cuisson usagée	Déchet coquille d'escargot de rebut	CaO	Méthanol	Température 60°C Rapport molaire Alcool/huile : 9/1 Durée de la réaction 3h Concentration de catalyseur 9%	84.14%	Sani, J., SAMIR, Saini, Rikoto et al. (2017)
huile de jatropha curcas	Méthode d'imprégnation	Bi ₂ O ₃ /La ₂ O ₃	Méthanol	Température 150°C Rapport molaire Alcool/huile : 15/1 Durée de la réaction 4h Agitation 400 tr / min Concentration de catalyseur 2%	93%	Nizah, M. R., Taufiq-Yap, Y. H., Rashid et al. (2014)
Huile de soja	Méthode d'imprégnation	WO ₃ / AlPO ₄	Méthanol	Température 180°C Rapport molaire Alcool/huile : 30/1 Durée de la réaction 5h Concentration de catalyseur 5%	72.5%	Xie, Wenlei et Yang, Dong. (2012).

III.5. Réutilisabilité et lixiviation des catalyseurs

Le choix du matériau comme catalyseur hétérogène pour la transestérification de l'huile végétale est généralement sur la base de son activité catalytique et de sa capacité à être réutilisé pour des essais expérimentaux ultérieurs et possède également la capacité potentielle de répondre à des matières premières de faible qualité [25]. La lixiviation des ingrédients actifs du catalyseur pendant la transestérification est toujours la plus grande préoccupation. Cependant, la réutilisabilité du catalyseur doit être testée afin de vérifier sa stabilité et son comportement à la lixiviation. L'oxyde de calcium (CaO) a été reconnu comme l'un des catalyseurs qui ne sont pas facilement éliminés par le milieu réactionnel. Tan et al. ont étudié la stabilité du catalyseur à base de CaO dérivé de coquilles d'œufs de poulet et d'autruche en réutilisant les catalyseurs régénérés. Les catalyseurs régénérés ont pu être réutilisés pour cinq cycles de réaction ultérieurs avant la désactivation. Bien que le lavage du catalyseur à base solide ne soit pas évitable, même le contenu soluble dans le catalyseur solide pourrait être

complètement lessivé dans les milieux réactionnels pendant la réaction. Cette affirmation a été corroborée par Kouzo et al. qui ont découvert que certains ingrédients solubles étaient lessivés du catalyseur à base de CaO pendant la méthanolyse. Cependant, au cours de ce processus, le catalyseur à base de CaO réagit avec le glycérol dans les mêmes conditions de réaction pour produire du diglycéroxyde de calcium qui est hautement réactif en présence d'eau. En outre, la nature de l'huile utilisée détermine également l'activité de lixiviation du catalyseur de base hétérogène, par exemple, le catalyseur à base de CaO subit une réaction de saponification avec une huile contenant un acide gras libre élevé, ce qui désactiverait le catalyseur, réduirait le rendement du biodiesel et rendrait difficile la séparation. biodiesel à partir d'un mélange de produits. Cela pourrait être évité en appliquant un processus de transestérification en deux étapes. De plus, la désactivation du catalyseur pourrait se produire en raison de son exposition au dioxyde de carbone et à l'humidité. Lorsque cela se produit, du carbonate et de l'hydroxyde se forment. Cependant, comme suggéré par Endalew et al, l'adsorption de CO₂ sur la surface du catalyseur peut être évitée en polissant la surface du catalyseur de base hétérogène avec du glycérol juste après le retrait du mélange réactionnel. Quant à l'adsorption d'humidité à la surface du catalyseur, Nijiu et al. ont constaté que la calcination-hydratation-déshydratation est la méthode de traitement appropriée pour empêcher le catalyseur à base de CaO d'être converti en Ca(OH)₂.

III.6.Valorisation du co-produit de synthèse : le glycérol

La synthèse du biodiesel par transestérification a pour avantage de produire du glycérol en plus des esters. Ce glycérol est valorisable dans de nombreux domaines et peut, après traitement, être revendu à diverses entreprises. Il peut ainsi être utilisé dans l'industrie cosmétique, la médecine, l'industrie papetière ou encore agroalimentaire. Il est utilisable dans les crèmes hydratantes, les savons, les superabsorbants ou encore comme dégraissant dans les produits d'entretien. La figure III.1. Présente les domaines d'applications du glycérol et leur distribution. [3]

Johnson and Taconi publient ainsi une liste de 21 produits facilement obtenus à partir du glycérol, par réduction ou oxydation. On retrouve des produits courants comme l'acétone, le propylène glycol, l'acide acrylique, le propanol ou l'acroléine, mais aussi des produits utilisés en médecine comme l'acide glycérique ou l'acide mesoxalique. Il faut cependant noter que le glycérol connaît une baisse de prix importante due au développement de ces méthodes

de synthèse par transestérification. Là où en 2006, 113 000 tonnes de glycérol étaient produites aux USA, il est estimé que si la production de biodiesel par transestérification atteignait les 2 % de la demande en Diesel du pays, le glycérol serait produit à plus de 470 000 tonnes par an. La consommation en glycérol aux USA en 2006 était estimée à 270 000 tonnes. La demande est donc inférieure à l'offre. Les produits évoqués par Johnson and Taconi ne sont pas actuellement tous synthétisés à partir du glycérol, mais le développement de méthode de synthèse pourrait rendre le glycérol plus attractif d'un point de vue financier comme précurseur. Le glycérol peut également être placé en fermentation afin d'obtenir de l'éthanol et ainsi, pourquoi pas, servir à nouveau à la transestérification.

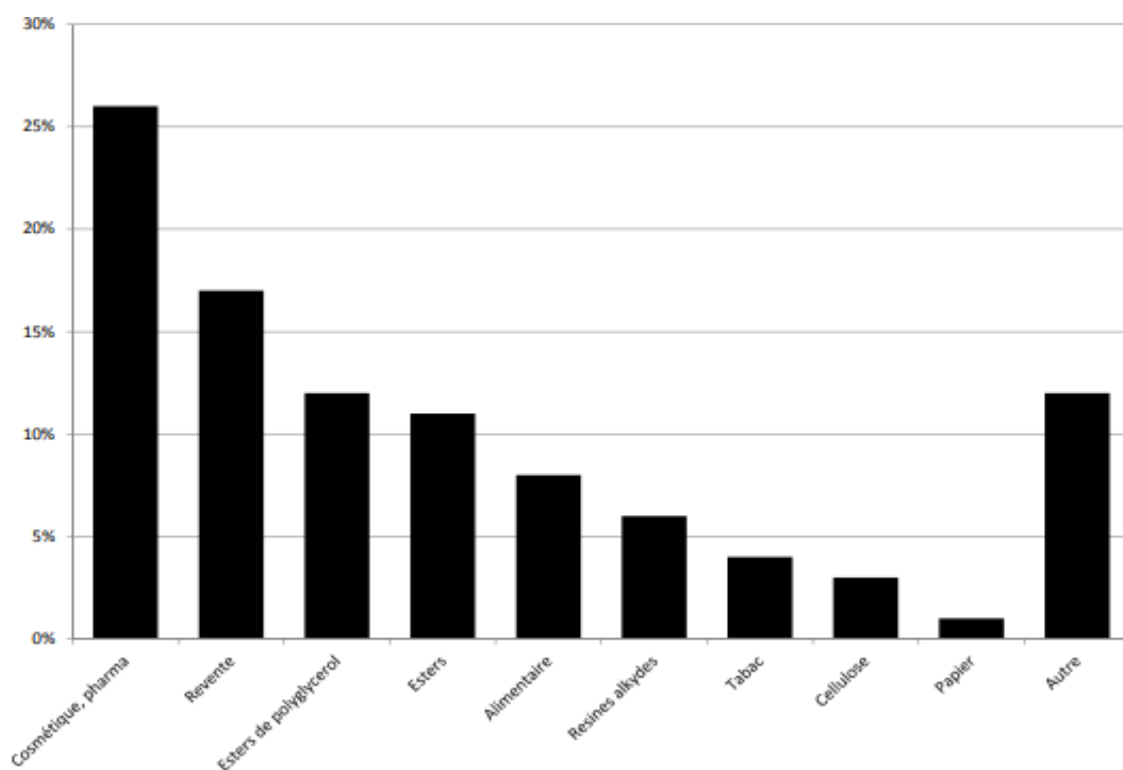


Figure III.1 : Distribution de l'utilisation du glycérol dans les différentes industries. [3]

Conclusion

L'efficacité du procédé hétérogène dépend cependant de plusieurs variables telles que le type d'huile, le rapport molaire alcool / huile, la température, le type de catalyseur, Selon les travaux précités, les avantages de travailler avec des catalyseurs alcalins hétérogènes sont évidents et incitent à entamer des recherches approfondie, principalement dans le domaine de l'ingénierie réactionnelle (cinétique et conception des réacteurs).



Conclusion générale

Conclusion générale

La consommation mondiale d'énergie augmente en raison de la croissance démographique rapide et du développement industriel qui fait grimper le prix du pétrole brut. Les énergies conventionnelles telles que les carburants dérivés du pétrole, le charbon et le gaz naturel seront épuisées dans un proche avenir et les émissions de gaz à effet de serre dues à l'utilisation de combustibles fossiles deviennent également une plus grande préoccupation. Un moyen efficace de réduire le coût de la production de biodiesel consiste à utiliser de l'huile non comestible, des graisses animales, de l'huile de poisson et de l'huile de friture usagée comme matière première. Le biodiesel a été choisi comme l'un des carburants alternatifs intéressants car il s'agit d'un carburant renouvelable, biodégradable, non toxique et respectueux de l'environnement.

Une quantité considérable de papiers ont été consacrés aux investigations sur la recherche de biocarburants en l'occurrence le biodiesel. Son utilisation est conditionnée par sa compétitivité vis-à-vis des matières premières fossiles (pétrole principalement). Il est impératif que les biodiesel soit de bonne qualité et bon marché. La transestérification des huiles et graisses naturelles est actuellement la méthode de choix de synthèse du biodiesel.

Les études menées sur la transestérification catalytique ont montré que les recherches effectuées sur la réaction de transestérification des huiles végétales ont évolué d'une manière significative, ces dernières années, La transestérification est essentiellement une réaction séquentielle; les triglycérides sont d'abord réduits en diglycérides. Ces derniers sont ensuite réduits en monoglycérides. Les monoglycérides sont enfin réduits aux esters d'acides gras. L'ordre de la réaction change avec les conditions de réaction, les principaux facteurs affectant la transestérification sont: la température, le temps de la réaction, le contenu d'acides gras libres et d'eau dans les huiles et les graisses, les catalyseurs (type, méthode de synthèse), le rapport molaire des glycérides à l'alcool, le type d'alcool dont plusieurs études ont montré que le méthanol est l'agent transestérifiant le plus couramment utilisé, principalement en raison de sa polarité élevée et de sa courte chaîne, ce qui facilite le processus de rupture des doubles liaisons des molécules de triglycérides, l'avantage d'utiliser la voie méthylique est la quantité d'alcool minimale requise pour la réaction, le temps de réaction réduit et des températures plus basses. Cependant, l'utilisation de l'éthanol comme agent transestérifiant rend le procédé

indépendant des matières premières non renouvelables, puisqu'il s'agit d'un alcool produit à partir de sucres végétaux.

La réaction de transestérification se déroule surtout en catalyse homogène basique (soude, potasse, alcoolates); elle est très rapide mais possède des inconvénients majeurs au niveau de la séparation des produits de la réaction et la récupération de la glycérine avec une pureté élevée. Cette réaction se déroule aussi en catalyse hétérogène basique ou acide. Actuellement, la recherche se focalise plus sur l'application des catalyseurs hétérogènes afin d'améliorer davantage la productivité en biodiesel, on obtient ainsi un rendement élevé, une glycérine très pure et la possibilité du recyclage du catalyseur. Mais les conditions (température et pression) utilisées en catalyse hétérogène sont très sévères.

Il y a un intérêt croissant pour la recherche de minéraux naturels et de déchets domestiques comme catalyseurs hétérogènes en raison de leur faible coût et de leur disponibilité en abondance. La plupart de ces matériaux se sont avérés être des options prometteuses dans la synthèse du biodiesel par transestérification hétérogène.

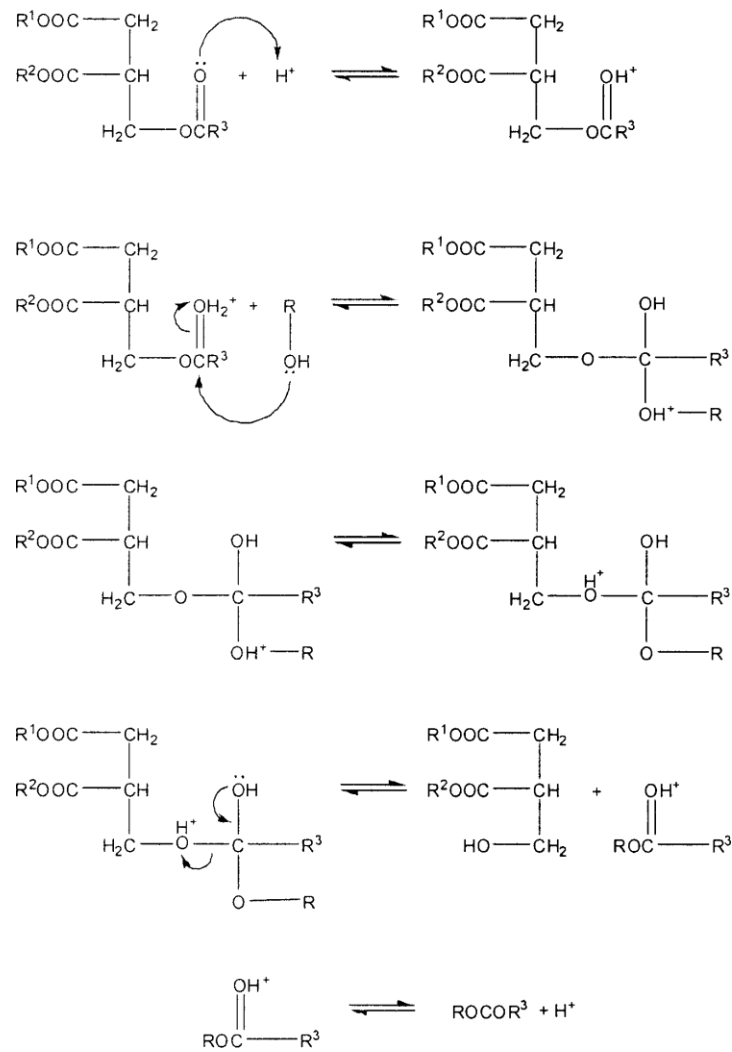


ANNEXES

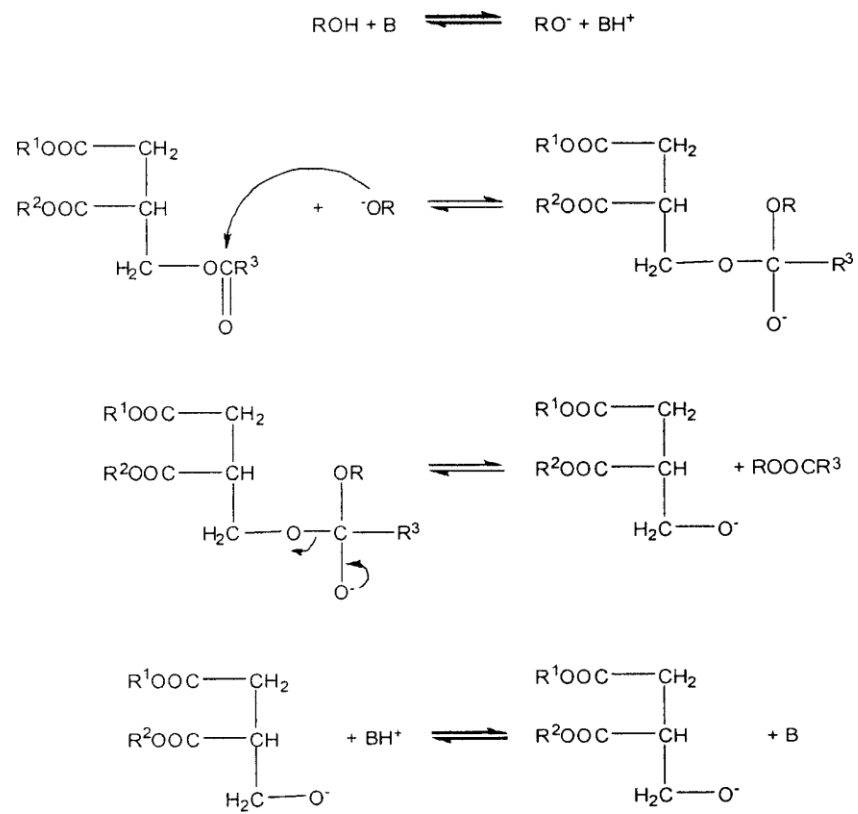
Annexe A: Comparaison des normes pour le diesel et le biodiesel basées sur les normes ASTM.

Propriétés	Diesel	Biodiesel
Numéro standard	ASTM D975	ASTM D6751
Composition	Hydrocarbon (C ₁₀ -C ₂₁)	ester méthylique d'acide gras (C ₁₂ -C ₂₂)
Densité spécifique (g / ml)	0,85	0,88
Point éclair (K)	333-353	373-443
Point de nuage (K)	258-278	270-285
Point d'écoulement (K)	243-258	258-289
Carbone (% en poids)	87	77
Eau (% vol.)	0,05	0,05
Indice de cétane	40-55	48-60
Soufre (% en poids)	0,05	0,05
Hydrogène (% en poids)	13	12
Oxygène (% en poids)	0	11

Annexe B: Mécanisme général de la réaction de transestérification des triglycérides avec des catalyseurs acides.



Annexe C: Mécanisme général de la réaction de transestérification des triglycérides avec des catalyseurs basiques.



Annexe D: Avantages et inconvénients relatifs des différents catalyseurs impliqués dans la technologie de production de biodiesel.

1- Catalyseur Homogène

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">➤ Efficace sur les atomes métalliques.➤ Vitesse de réaction très rapide.➤ La réaction peut se produire dans des conditions douces, donc relativement moins d'énergie requise pour l'estérification et la trans-estérification.➤ Relativement bon marché et disponible (NaOH et KOH).➤ Méthode préférée pour les matières premières de faible qualité.➤ Parfois estérification et trans-estérification se produisent instantanément.	<ul style="list-style-type: none">➤ Dangereux pour l'environnement par rapport à hétérogène.➤ Nature hydroscopique (NaOH, KOH).➤ La production de glycérol de faible qualité nécessite donc un long processus de distillation pour la purification.➤ Catalyseur de base homogène sensible à la teneur en FFA présente dans l'huile.➤ Du savon se forme en cas de teneur en FFA plus élevée (2% en poids) dans l'huile, réduisant ainsi le taux de conversion du biodiesel.➤ La purification du biodiesel du produit est relativement difficile et nécessite une énorme quantité d'eau.➤ L'empoisonnement se produit lorsque le catalyseur est exposé à l'air ambiant.➤ Les catalyseurs acides homogènes sont très nocifs, très corrosifs pour le réacteur, la canalisation et nécessitent une manipulation soignée.

Annexe D: Avantages et inconvénients relatifs des différents catalyseurs impliqués dans la technologie de production de biodiesel.

2- Catalyseur Hétérogène

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ➤ La séparation du glycérol et du catalyseur du biodiesel est beaucoup plus facile. ➤ Pas mélangé avec de l'éthanol ou du méthanol ainsi. ➤ En raison de la grande taille de coulée, minimise le problème de diffusion ➤ Haute stabilité catalytique contre la lixiviation et l'empoisonnement. ➤ Séparation facile du catalyseur du produit. ➤ Économique en raison de sa réutilisabilité la nature. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Convertit les triglycérides relative Convertit les triglycérides à un rythme relativement plus lent. ➤ Les procédures de synthèse de catalyseur compliquées entraînent un coût plus élevé. ➤ Actif uniquement des atomes de surface actifs.
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Tolère la teneur en acides gras libres et en eau ➤ Purification facile du biodiesel et du glycol. ➤ Respectueux de l'environnement et ne produit pas de composé organique volatil. ➤ Grande possibilité de réutilisation et de régénération du catalyseur. ➤ Seule une étape de purification simple est requise. ➤ La trans-estérification peut être effectuée à basse température de réaction, même inférieure à celle d'un catalyseur de base homogène. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Ne pouvait pas être commercialisé pour la production de biodiesel en raison du long temps de séjour et du coût élevé. ➤ Coût élevé. ➤ Temps de traitement long en raison de la vitesse de réaction très lente. ➤ Sensible à l'alcool, normalement au méthanol qui peut désactiver l'enzyme.



Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] A. Boulal, M. Khelafi, H. Gaffour et Y. Bakache. «Synthèse de biodiesel en utilisant des huiles végétales usagées», *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 19 N°3, 2016, 409 – 413.
- [2] P.D. Patil, D. Prafulla, D. Deng, S. Shuguang, «Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils». *Fuel*, 88, 2009, 1302-1306.
- [3] A. Florent, «Étude expérimentale et théorique de la transestérification des huiles végétales par catalyse hétérogène: approche multi-étagée du procédé de synthèse du biodiesel», Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [4] J. Van Gerpen, J. Shanks, B., Pruszek, D. Rudy, et al. «Biodiesel production technology», *National renewable energy laboratory*, vol. 1617, 2004, 80401-3393.
- [5] S. Awad, «Contribution à l'étude de la valorisation énergétique des résidus graisseux et de leur combustion dans les moteurs à combustion interne», Thèse de doctorat, Nantes, 2011.
- [6] A.C. Ahmia, F. Danane, R. Bessah, I. Boumesbah, « Raw material for biodiesel production. Valorization of used edible oil », *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 17 n°2, 2014, 335 – 343.
- [7] Site du Ministère du commerce, Algérie, Juin 2020.
- [8] C. Brodeur, J. Cloutier, D. Crowley, , X. Desmeules, S. Pigeon, & R.M. Saint-Arnaud, «La production de biodiesel à partir de cultures oléagineuses». *Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec*, 2008.
- [9] Y.C. Dennis, X.W. Leung, M.K.H, Leung . «A review on biodiesel production using catalyzed transesterification», *Applied energy*, vol. 87, n°4, 2010, 1083-1095.
- [10] A. G. Tchakblo, «Production de biodiesel par trans-estérification alcoolique : étude sur réacteur pilote ». *Mémoire de master génie énergétique*.
- [11] A Abdelaziz, A.S. Silitonga, I.A. Badruddin, T.M.I. Mahlia, H.H. Masjuki, S. Mekhilef. «A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics », *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 16, n°4, 2012 2070-2093.

- [12] A. Talebian-Kiakalaieh , N. Aishah Saidina Amine, et H. Mazaheri , «A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil», *Applied Energy*, vol. 104, 2013, 683-710.
- [13] M. Fangrui, A. Milford Hanna, « Biodiesel production: a review», *Bioresource technology*, vol. 70, n°1, 1999, 1-15.
- [14] R. Romain., «Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs: transposition du batch au continu», Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse). Université Toulouse, 2011.
- [15] R. A. Ferrari, A.L.M. Turtelli Pighinelli et K.J. Park. «Biodiesel production and quality». *Biofuel's Engineering Process Technology*, vol. 1, 2011, 221-240.
- [16] B. Arjun, K. Chhetri, C. Watts et M. Rafiqul Islam, «Waste cooking oil as an alternate feedstock for biodiesel production», *Energies*, vol. 1, n°1, 2008, 3-18.
- [17] D. Patil Kiran et N. Topare, «Synthesis of Biodiesel from different feed Stocks using Ultrasonic Process».
- [18] H. Berna, «Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique», Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1, 2009.
- [19] D.E. López, J.G. Goodwin, D.A. Bruce, S. Furuta, «Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts». *Applied Catalysis A: General*, 339 (1), 2008, 76–83.
- [20] S. Zheng, M. Kates, M.A. Dube, D.D. McLean, «Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil», *Biomass and Bioenergy*, 30, 2006, 267-272.
- [21] R. Romero, S. L. Martínez, R. Natividad, «Biodiesel Production by Using Heterogeneous Catalysts», *Alternative Fuel*, Dr. Maximino Manzanera (Ed.), ISBN: 978-953-307-372-9, InTech, 2011.
- [22] K. Khiari, «Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques de biocarburants de deuxième génération et leur influence sur le comportement des moteurs», Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Nantes, Université Bretagne la Loire, 2016.

[23] F. Satoshi, H. Matsubishi et A. Kazushi, « Biodiesel fuel production with solid super acid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure», *Catalysis communications*, vol. 5, n°12, 2004, 721-723.

[24] F. Satoshi, H. Matsubishi et A. Kazushi, « Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor», *Biomass and Bioenergy*, vol. 30, n°10, 2006, 870-873.

[25] A.S. Yusuff, O.D. Adeniyi, M.A. Mautoye, et al. «A review on application of heterogeneous catalyst in the production of biodiesel from vegetable oils», *Journal of Applied Science & Process Engineering*, vol. 4, n°2, 2017, 142-157.