

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de Recherche : Laboratoire des Matériaux, Nanotechnologie et Environnement
Discipline : Chimie
Spécialité : Physico-chimie des Matériaux et Catalyse

Présentée et soutenue le : **01/02/2018** par :

Fatiha OUANJI

**Production du biodiesel à partir des huiles végétales usagées Marocaines par
voies catalytiques homogène et hétérogène**

JURY

Mohammed HALIM	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc	Président
Mahfoud ZIYAD	PES, Académie Hassan II des Sciences et Techniques, Rabat, Maroc	Examineur
Mohammed EL MAHI	PES, Université Mohammed V, ENSET Rabat, Maroc	Examineur
Mohammed KACIMI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc	Directeur de Thèse
Said ARSALANE	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc	Rapporteur
Abdellah AADDANE	PES, Université Hassan II, Faculté des Sciences et Techniques, Mohammedia, Maroc	Rapporteur
Leonarda .F. LIOTTA	Directeur de Recherche, Institut des matériaux Nanostructures (ISMN) CNR, Palermo, Italie	Rapporteur

Remerciements

Ce travail de recherche a été mené au Centre des Matériaux, Laboratoire des Matériaux, Nanotechnologie et Environnement, Equipe de Physico-chimie des Matériaux, Catalyse et Environnement (LPCMCE), Unité Associée au CNRST (URAC26), sous la direction de professeur ***Mohammed KACIMI***.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur ***Mohammed KACIMI***, Directeur de thèse et Professeur d'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat pour m'avoir initiée à la recherche et m'avoir gracieusement fait bénéficier, tout le long de ce travail, de ses précieuses compétences et connaissances, de sa longue expérience dans le domaine des Matériaux et Catalyse. Je le remercie pour son soutien et pour ses encouragements et surtout pour la disponibilité dont il a fait preuve à mon égard. Ses qualités humaines et scientifiques m'ont été d'une aide précieuse et pour m'avoir accueillie dans son laboratoire (LPCMCE).

J'exprime toute ma reconnaissance envers Monsieur ***Mohammed HALIM***, Professeur d'enseignement supérieur, Directeur de Centre des Matériaux à la Faculté des Sciences de Rabat, pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je voudrais remercier chaleureusement Monsieur ***Mahfoud ZIYAD***, Professeur d'enseignement supérieur, membre permanent de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mon travail, son soutien constant et ses conseils scientifiques qui m'ont permis de réaliser ce travail. Je tiens à lui exprimer mes vifs remerciements d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de faire partie de ce jury.

Je suis très honorée de la présence de Monsieur ***Said ARSALANE***, Professeur d'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, Responsable de la Plateforme d'Analyse de la Faculté des Sciences de Rabat, qui a accepté de siéger dans ce jury et en être le rapporteur auprès de la Faculté.

Je tiens également à remercier vivement, Monsieur ***Abdellah AADDANE***, Professeur d'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia pour avoir accepté de participer à mon jury en qualité de rapporteur.

Je remercie également Monsieur **Mohammed EL MAHI**, Professeur d'enseignement supérieur à l'Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technique d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse un remerciement particulier à Madame **Leonarda F. LIOTTA**, Directeur de Recherche à l'Institut des Matériaux Nanostructurés (ISMN)-CNR en Italie, d'avoir bien voulu rapporter ce travail et de prendre part au jury.

Ce travail fait partie d'un projet intitulé « biodiesel » financé par l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques. Les auteurs tiennent à exprimer leurs remerciements à l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques.

Je remercie également les responsables de la plateforme d'analyse de la Faculté des Sciences de Rabat pour la réalisation des analyses par spectroscopie IR-TF, l'analyse thermique et GC-Masse.

Nous tenons à remercier l'UTARS du CNRST pour la réalisation des analyses par DRX et RMN.

Mes remerciements et ma gratitude vont également aux responsables de la Société Kilimanjaro Environnement qui nous ont gracieusement fourni les matières premières et qui ont mis à notre disposition leur matériel pour la production du biodiesel.

Nous tenons à remercier aussi la Société Samir pour l'accès aux méthodes d'analyses appliquées aux carburants.

Je remercie l'ensemble des membres de l'équipe Physico-chimie des Matériaux, Catalyse et Environnement (LPCMCE), qui permettent que l'ambiance soit si agréable, ce qui rend le travail au quotidien beaucoup plus facile.

Enfin, j'exprime ma plus grande sympathie envers ma famille et mes amis. Leurs encouragements, leurs confiances et leurs gentillesse m'ont touché et donné le soutien moral qui m'a permis de réaliser ce travail.

Résumé

Le biodiesel a été synthétisé par transestérification en présence des catalyseurs homogènes ou hétérogènes. Ce travail a été développé dans le but d'optimiser la production de biodiesel à partir des huiles végétales Marocaines usagées. Le processus a été mis en œuvre pour une production de 40 à 400 L/batch en vue de fournir du carburant pour la production d'électricité. Dans chaque cas, le produit obtenu a été caractérisé par les méthodes usuelles comme GC-MS, RMN¹H, RMN¹³C, IR-TF et ATG/DTG. En effet, les caractéristiques du biodiesel produit ont été jugées aussi bonnes que celles du biodiesel répondant aux normes européennes.

Le biodiesel produit a été testé comme lubrifiant et employé dans la production d'électricité. Les émissions des gaz résultant de la combustion montrent qu'elles dépendent des caractéristiques de l'engin utilisé et non pas de la qualité du biocarburant produit.

Enfin, un procédé de production de biodiesel à partir des matières premières disponibles et moins coûteuses a été développé. Il se compose de trois étapes : l'estérification, la neutralisation et la transestérification. La première étape est réalisée en phase homogène et les deux dernières en phase hétérogène. Les catalyseurs utilisés ont été préalablement optimisés. Le biodiesel produit a des caractéristiques similaires à celles du biodiesel produit à partir d'huile pure.

Les résultats obtenus permettent d'envisager la construction des bioraffineries fonctionnant à petite échelle pour la production de biodiesel pour utiliser dans les travaux agricoles, la production d'électricité, le chauffage ...

Mots-clé : Biomasse, Biodiesel, Transestérification, Catalyse homogène, Catalyse hétérogène, Huile usagée.

Abstract

Biodiesel was synthesized by transesterification in the presence of homogeneous or heterogeneous catalysts. The present study was developed with the goal to optimize the biodiesel production starting from locally used frying oil. The process was implemented for a 40 to 400 L/batch production of biodiesel in rural areas, which can be used on farms, provide fuel for machinery, and generate electricity. Usual methods like GC-MS, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR, and TG/DTG were used to characterize the obtained products, whose characteristics were found to be as good as those of the biodiesel obeying the European standards.

The produced biodiesel has been tested as a lubricant in vehicles and used for electricity production. Gas emissions resulting from combustion show that they depend on the characteristics of the vehicle used and not on the quality of produced biofuel.

Finally, a new process for producing biodiesel from available and less expensive raw material has been developed. It includes three steps: esterification, neutralization, and transesterification. The first step is performed in homogeneous phase and the last two ones in heterogeneous phase. Biodiesel produced has similar characteristics to the one obtained from pure oil.

The obtained results allow taking into consideration the construction of a small scale biorefinery for the production of biodiesel that may be used in farm work, electricity generation, ... etc.

Keywords: Biomass, Biodiesel, Transesterification, catalyst, used frying oil, Electricity Production.

Sommaire

INRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : INTRODUCTION AU POTENTIEL ENERGETIQUE AU MAROC

I. Introduction.....	7
II. Situation du marché énergétique national au Maroc	7
III. Potentiel énergétique du Maroc.....	9
III.1. Pétrole et gaz naturel	9
III.2. Le charbon.....	10
IV. Les énergies renouvelables	11
IV.1. Cadre juridique et institutionnel.....	12
IV.2. Potentiel éolien et solaire du Maroc : projets et objectif.....	13
IV.3. Source d'énergie pour les moteurs à allumage automatique (secteur des transports)	15
IV.4. Inconvénients environnementaux des carburants pétroliers	16
V. Potentiel des biocarburants au Maroc	16
V.1. Définition des biocarburants	16
V.1.1. Les biocarburants de première génération.....	17
V.1.2. Les biocarburants de deuxième génération	17
V.1.3. Les biocarburants de troisième génération	17
V.2. Filières et techniques de production des biocarburants.....	18
V.3. Potentiel des Biocarburants au Maroc.....	20
V.4. Faisabilité du biodiesel au Maroc.....	21
VI. Conclusion	23

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LE BIODIESL

I. Introduction.....	27
II. Généralités sur les huiles	27
II.1. Huiles végétales brutes ou en mélange.....	27
II.2. Propriétés des huiles végétales et du diesel	28

II.3. Techniques d'amélioration des propriétés des huiles végétales	30
II.3.1. Le préchauffage	30
II.3.2. Les émulsions	30
II.3.3. Les mélanges d'huiles végétales et de gasoil	30
II.3.4. Les esters d'huiles végétales et de graisses	31
III. Production du Biodiesel	32
III.1. Matières premières	33
III. 2. Procédés de production du biodiesel	38
III.2.1. Procédés homogènes pour la production de biodiesel	41
III.2.2. Procédés hétérogènes pour la production de biodiesel.....	44
III.2.3. Production de biodiesel catalysée par des enzymes	47
III.2.4. Production de biodiesel dans des conditions supercritiques	47
IV. Etude de l'effet des paramètres réactionnels sur la réaction de transestérification	48
IV.1. Effet du type du catalyseur et de sa concentration.....	49
IV.2. Effet du rapport molaire alcool/huile	52
IV.3. L'agitation.....	54
IV.4. Effet de la température de réaction	54
IV.5. La teneur en eau et en acides gras libres	55
IV.6. Nature de l'huile végétale utilisée et sa composition en acide gras	56
V. Conclusion.....	57

CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET CARACTERISATION DES HUILES USAGEES MAROCAINES

I. Introduction.....	61
II. Prétraitement de la matière première	62
II.1. Filtration	62
II.2. Séchage.....	62
II.3. Estérification.....	62

III. Caractérisation de la matière première	63
III.1. Détermination de l'acidité.....	63
III.2. Détermination de l'indice de peroxyde IP.....	63
III.3. Densité.....	64
III.4. Viscosité.....	65
III.5. Analyse par chromatographie en phase gazeuse	65
III.6. Analyse par spectroscopie résonance magnétique nucléaire (RMN).....	67
III.7. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier.....	68
III.8. Analyse thermique ATG/ATD	69
IV. Méthode d'analyse physico-chimique du biodiesel en tant que carburant.	70
IV.1. Distillation.....	70
IV.2. Indice de cétane.....	71
IV.3. Point d'écoulement	71
IV.4. Détermination du point éclair	72
IV.5. Température limite de filtrabilité (TLF).	72
IV.6. Teneur en eau	73
IV.7. Détermination du soufre.....	74
IV.8. Pouvoir calorifique.....	75
IV.9. Lame du cuivre.....	75
IV.10. Lubrification (HFRR)	76
V. Caractérisation de la matière première utilisée	77
V.1. Aspect de la matière première utilisée	77
V.2. Paramètres physico-chimiques de la matière première étudiée.....	78
V.2.1. Mesures d'Indice d'acide (IA) et d'indice de peroxyde (IP).....	79
V.2.2. Mesure de viscosité et de densité	80
V.3. Analyse par spectroscopie IR	80

V.4. Analyse par spectroscopie RMN.....	80
V.5. Analyse thermique.....	84
VI. Conclusion	85

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE VEGETALE USAGEE PAR CATALYSE HOMOGENE BASIQUE A L'ECHELLE DU LABORATOIRE

I. Introduction.....	89
II. Optimisation de la production du biodiesel à l'échelle du laboratoire	89
II.1. Protocole de synthèse du biodiesel à l'échelle du laboratoire	90
II.2. Influence de différents paramètres sur le rendement du biodiesel	91
II.2.1. Effet de la quantité du catalyseur sur le rendement en biodiesel.....	91
II.2.2. Effet du rapport molaire méthanol/huile sur la production du biodiesel.	92
II.2.3. Effet du temps de réaction	94
II.2.4. Conditions optimales	94
III. Caractérisation du biodiésel synthétisé	94
III.1. Analyse par chromatographie.....	94
III.2. Analyse par spectroscopie infrarouge	95
III.3. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	96
III.4. Analyse thermique (ATG /DTG).....	98
III.5. Analyse des propriétés physiques des biodiesels synthétisés.....	99
III.5.1. Mesure de distillation	99
III.5.2. Mesure de la densité et la viscosité	100
III.5.3. Acidité	100
III.5.4. Teneur en eau par la méthode KARL FISCHER	100
III.5.5. Détermination du degré de coloration	101
III.5.6. Mesure du point éclair.....	101
III.5.7. Détermination de l'indice de cétane	102
III.5.8. Détermination de la résistance au froid.....	102

III.5.9. Point trouble	103
III.5.10. Lame de cuivre	103
III.5.11. Pouvoir calorifique	104
III.5.12. Teneur en soufre	104
III.5.13. Pouvoir lubrifiant	105
IV. Conclusion	107

CHAPITRE V : PRODUCTION DU BIODIESEL A PETITE ECHELLE (40L) ET A MOINDR E COUT

I. Introduction.....	111
II. Production du biodiesel à petite échelle	111
II.1. Matières premières	111
II.2. Protocole de synthèse	112
II.3. Conception expérimentale	112
II.4. Etude de l'influence des paramètres réactionnels.....	112
II.4.1. Influence du temps de réaction	113
II.4.2. Influence de la concentration du catalyseur	114
II.4.3. Influence du rapport méthanol/huile.....	114
III. Caractérisation et propriétés physico-chimiques du biodiesel synthétisé à partir de différents mélanges.....	115
III.1. Caractérisation du biodiesel.	115
III.2. Propriétés physico-chimiques du biodiesel synthétisé à partir de différents mélanges	117
III.3. Production et caractérisation du biodiesel à petite échelle (40L) et à moindre coût.....	118
IV. Conclusion	121

CHAPITRE VI : PRODUCTION DU BIODIESEL A L'ECHELLE PILOTE (400L)

I. Introduction.....	125
II. Production du biodiesel à l'échelle pilot (400L).	125
II.1. Description du procédé.....	126
II.2. Processus de fabrication du biodiesel à l'échelle pilot (400L)	126

II.3. Matière première.....	127
II.4. Conception expérimentale	127
III. Analyse des échantillons du biodiesel produit à l'échelle pilote (400L)	127
III.1. Analyse par chromatographie.....	127
III.2. Analyse par RMN.....	129
III.3. Caractéristique physico-chimiques du biodiesel obtenu avec différents mélanges décrits dans le tableau VI-1.....	130
IV. Coût du biodiesel produit.....	131
V. Application du biodiesel synthétisé.....	132
VI. Conclusion	135

CHAPITRE VII : ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE VEGETALE PAR CATALYSE HETEROGENES BASIQUE

I. Introduction.....	139
II. Matériel et méthodes	140
II.1. Matériel.....	140
II.2. Protocole de Synthèse du biodiesel par voie hétérogène.....	140
II.3. Préparation et caractérisation des catalyseurs choisis	140
II.3.1 Préparation du zincate de calcium di-hydraté ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6, 2\text{H}_2\text{O}$) (CZO)	140
II.3.2 Préparation du titanate de calcium.....	140
II.3.3. Préparation du catalyseur dérivé de tartrate de potassium et d'antimoine : $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6, 1/2 \text{H}_2\text{O}$	141
II.4. Caractérisation des catalyseurs	141
II.4.1. Caractérisation du zincate de calcium di-hydraté ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6, 2\text{H}_2\text{O}$)	141
II.4.2 Caractérisation du titanate de calcium.....	143
II.4.3. Caractérisation du catalyseur dérivé de tartrate de potassium et d'antimoine : $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6, 1/2 \text{H}_2\text{O}$	146
III. Activité catalytique	148
III.1. Activité de zincate de Ca.....	149

III.2. Activité catalytique de CaTiO_3	150
III.3. Activité catalytique du catalyseur dérivé du tartrate d'antimoine et de potassium	152
IV. Analyse des échantillons du biodiésel produit.....	153
IV.2. Analyse par RMN	154
IV. 3. Analyse des propriétés physico-chimiques des biodiesels synthétisés	155
V. Conclusion.....	155

CHAPITRE VIII : SYNTHÈSE DU BIODIESEL EN TROIS ÉTAPES PAR CATALYSE HÉTÉROGÈNE À PARTIR D'UNE HUILE ACIDE

I. Introduction.....	159
II. Matériels et méthodes	159
II.1. Matériel.....	159
II.2. Description du procédé de synthèse du biodiesel en trois étapes par catalyse hétérogène à partir d'une huile acide (HUK4)	160
III. Activité catalytique	161
III.1. Estérification	161
III.1.1. Effet de la température de la réaction.....	161
III.1.2. Effet de la quantité du catalyseur	162
III.1.3 Effet de rapport molaire méthanol/huile sur la réaction d'estérification	163
III.2. Neutralisation	163
III.3. Transestérification.....	165
IV. Caractérisations du biodiesel synthétisé en présence de différents catalyseurs :.....	166
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (a), CaTiO_3 (b) et CaO/ZnO (c).....	166
IV.1. Analyse par RMN	166
IV.2. Analyse par GC-MS.....	167
V. Conclusion.....	168
CONCLUSION GENERALE	169
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	175

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : INTRODUCTION AU POTENTIEL ENERGETIQUE AU MAROC

Figure I- 1 : Taux d'électrification, 1990 – 2015.	7
Figure I- 2 : Mix de la production d'électricité au Maroc (en %), 2012.	8
Figure I- 3 : Approvisionnement total en énergie primaire au Maroc, 1973-2012 [4].	9
Figure I- 4 : Approvisionnement de gaz naturel par secteur 1973-2012.	10
Figure I- 5 : Potentiel éolien et solaire du Maroc.	12
Figure I- 6 : Besoins énergétiques au Maroc.	15
Figure I- 7 : Biocarburant de première génération (IFP).	18
Figure I- 8 : Biocarburant de deuxième génération (source IFP).	19
Figure I- 9 : Illustration de la transformation de la biomasse en électricité [21].	20

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LE BIODIESEL

Figure II- 1 : Réaction de transestérification.	32
Figure II- 2 : Illustration du cycle biodiesel [59].	33
Figure II- 3 : Types de matières premières pour la production du biodiesel.	35
Figure II- 4 : Les principales matières premières utilisées en Inde pour la production du biodiesel [81].	38
Figure II- 5 : Mécanisme réactionnel de production du biodiesel [90].	40
Figure II- 6 : les différents procédés utilisés pour produire du biodiesel.	40
Figure II- 7 : Mécanisme d'un procédé homogène de transestérification catalysée par un acide pour la production du biodiesel à l'aide de méthanol.	42
Figure II- 8 : Réaction de saponification.	43
Figure II- 9 : Hydrolyse des triglycérides en présence d'eau.	43
Figure II- 10 : Mécanisme de transestérification en présence d'un catalyseur basique.	44
Figure II- 11 : Mécanisme de transestérification catalysée par un acide hétérogène [104]. ..	45
Figure II- 12 : Mécanisme de transestérification sur des catalyseurs à base de CaO [59].	46
Figure II- 13 : Les étapes du processus de transestérification enzymatique.	47

Figure II- 14 : Mécanisme de production du biodiesel dans des conditions supercritique..... 48

CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET CARACTERISATION DES HUILES USAGEES MAROCAINES

Figure III- 1 : Dispositif de densimétrie. 64

Figure III- 2 : Dispositif de viscosimètre. 65

Figure III- 3 : Chromatographie en phase gazeuse (Perichrom PR2100). 66

Figure III- 4 : Appareil GC /MS Clarus 680. 67

Figure III- 5 : Schéma du principe d'un spectromètre RMN. 68

Figure III- 6 : Appareil de spectroscopie (FT/IR JASCO 4600). 69

Figure III- 7 : Appareil thermique LABSYS EVO (SETARAM). 70

Figure III- 8 : Appareil de distillation ISL AD 865G2. 70

Figure III- 9: Mesure du point d'écoulement. 71

Figure III- 10 : Appareil pour la détermination du point éclair. 72

Figure III- 11 : Appareil de la température limite de filtrabilité. 73

Figure III- 12 : Appareil KARL FISCHER. 74

Figure III- 13 : Appareil Jena pour la détermination du soufre dans le biodiesel. 74

Figure III- 14 : Appareil pour la détermination de Pouvoir Calorifique. 75

Figure III- 15 : Carte de lame de cuivre. 76

Figure III- 16 : Exemple de banc alternatif haute fréquence (HFRR). 76

Figure III- 17 : Huile usagée HUK. 78

Figure III-18 A : Spectres IR-TF des échantillons étudiés : HVR, HUK1, HUK2, HUK3, HUK4. 81

Figure III-18 B : Spectres IR-TF des échantillons étudiés dans l'intervalle 2000-1500 : HVR, HUK 1, HUK 2, HUK 3, HUK 4. 82

Figure III- 19 : Spectres RMN ^1H des échantillons étudiés : HVR, HUK 1, HUK 2, HUK 3, HUK 4.	82
Figure III- 20 : Spectres RMN ^{13}C de l'huile usagée HUK1 (A) et huile acidifiée HUK4 (B).	83
Figure III-21A : ATG des échantillons étudiés : HVR, HUK 1, HUK 2, HUK 3, HUK 4.....	84
Figure III-21B : DTG des échantillons étudiés : HVR, HUK 1, HUK 2, HUK 3, HUK 4.....	84

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE VEGETALE USAGEE PAR CATALYSE HOMOGENE BASIQUE A L'ECHELLE DU LABORATOIRE

Figure IV- 1 : Montage expérimentale de la réaction de transestérification.....	90
Figure IV- 2 : Décantation et lavage du biodiesel après transestérification.	91
Figure IV- 3 : Biodiesels synthétisés à partir des huiles HVR(A) et HUK1(B).	91
Figure IV- 4 : Effet de la quantité du catalyseur KOH sur la conversion du biodiesel en fonction du temps (conditions de réaction : température de réaction 60°C, rapport molaire méthanol/huile 6 :1).	92
Figure IV- 5 : Effet du rapport molaire sur la conversion du biodiesel en fonction de temps (conditions de réaction : KOH 1,25% en poids et une température de réaction 60°C.	93
Figure IV- 6 : Chromatogrammes des biodiesels EMHVR (a) et EMHUK1(b).	95
Figure IV- 7 : Spectres IR de l'EMHVR (a) et EMHUK1 (b).....	96
Figure IV-8 A : Spectres RMN ^1H de l'EMHVR (a) et EMHUK1 (b).....	97
Figure IV-8 B : Spectres RMN ^{13}C de l'EMHV(a) et EMHUK1 (b).	98
Figure IV-9 : Spectres ATG /DTG des biodiesels (EMHVR et EMHUK1).....	98
Figure IV-10 A : Test de lubricité de l'EMHUK1.....	105
Figure IV-10 B : Test de lubricité du gasoil sans additif.....	106
Figure IV-11 : Test de lubricité du gasoil plus 1% du biodiesel EMHUK1.....	106

CHAPITRE V : PRODUCTION DU BIODIESEL A PETITE ECHELLE (40L) ET A MOINDRE COUT

Figure V-1 : Effet du temps de réaction sur le rendement en biodiesel : HVR/MA (a), HVR/MT(b); HUK2/MA (c); HUK2/MT (d) (conditions de réaction: KOH 1,2% en poids, température de réaction 60°C, et rapport molaire méthanol/huile 6 :1).....	113
---	-----

Figure V- 2 : Effet de la concentration du catalyseur sur le rendement du biodiesel HVR/MA (a), HVR/MT(b); HUK2/MA (c); HUK2/MT (d) (conditions de réaction: Température de réaction 60 ° C, temps de réaction de 2 heure et rapport molaire méthanol/huile 6:1. 114

Figure V- 3 : Effet du rapport molaire méthanol/huile sur le rendement du biodiesel HVR/MA (a), HVR/MT(b); HUK2/MA (c); HUK2/MT (d) (conditions de réaction: Température de réaction 60°C, temps de réaction de 2 h, KOH 1,2% en poids). 115

Figure V-4 : Spectres IR-TF des échantillons après lavage; HVR/ MA(a); HVR/MT (b); HUK2/MA(c); HUK2/MT (d) (conditions de réaction: KOH 1,2% en poids, température de réaction 60 ° C, temps de réaction 2 h et rapport molaire méthanol /huile 6:1). 116

Figure V- 5: Spectres RMN ¹H des échantillons après lavage ; HVR/MA(a); HVR/MT (b); HUK2/MA(c); HUK2/MT (d) (conditions de réaction: KOH 1,2% en poids, température de réaction 60 ° C, temps de réaction 2 h et rapport molaire méthanol/huile 6:1). 116

Figure V- 6: Spectres IR-TF du biodiesel HUK2/MT (conditions de réaction: KOH 1,2% en poids, température de réaction 60 ° C, temps de réaction 2 h et le rapport molaire méthanol huile 6:1). 118

Figure V- 7 : Spectres RMN¹H du biodiesel à faible échelle (40 L) en fonction du temps : HUK2/MT : 20 (a), 30 (b), 45 (c), 60 (d) et 90 min (e). 119

Figure V- 8 : IR-TF du biodiesel à faible échelle (40 L) en fonction du temps : HUK2/MT: 20 (a), 30 (b), 45 (c), 60 (d) et 90 min (e). 119

Figure V- 9 : Analyses thermique ATG /DTG du biodiesel à faible échelle (40 L): (conditions de réaction: KOH 1,2% en poids, température de réaction 60 ° C et le rapport méthanol/huile = 20%v/v). 120

CHAPITRE VI : PRODUCTION DU BIODIESEL A L'ECHELLE PILOTE (400L)

Figure VI- 1 : Dispositif expérimental pour la production du biodiesel à une échelle de 400 L. 126

Figure VI- 2 : Chromatogrammes de l'huile usagée HUK3 transestérifiée en présence de différentes quantités du NaOH. 128

Figure VI-3 A : Spectres RMN ¹H du biodiesel obtenu à partir de différents lots décrits dans le tableau VI-1. 129

Figure VI-3 B : Spectres RMN ¹³C du biodiesel obtenu à partir de différents lots décrits dans le tableau VI-1. 129

Figure VI-4 : Générateur d'électricité diesel, (Kipor KDE 6500T, modèle KM186). 133

Figure VI-5 : Analyseur (Testo 350XL) de CO_x, NO_x et SO₂. 133

Figure VI-6 A : Variation de la concentration de NO (ppm) en fonction du temps : carburant diesel (a), 20% (b) et 40% (c) de biodiesel dans le carburant diesel. 134

Figure VI-6 B : Variation de la concentration de NO₂ (ppm) en fonction du temps : carburant diesel (a), 20% (b) et 40% (c) de biodiesel dans le carburant diesel..... 134

Figure VI-7 : Variation de la concentration de CO concentration (ppm) en fonction du temps : (a) carburant diesel, (b) 20% ; (c) 40% de biodiesel dans le carburant diesel..... 135

CHAPITRE VII : ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE VEGETALE PAR CATALYSE HETEROGENES BASIQUE

Figure VII- 1 : Diagramme de DRX de Ca Zn₂(OH)₆. 2H₂O, calciné à : 60 (a), 200(b), 400(c), 600°C (d)..... 141

Figure VII- 2: Spectres IR-TF de CZO, calciné à : 60 (a), 200(b), 400(c), 600°C (d)..... 142

Figure VII- 3 : Thermogrammes ATG /ATD /DTG de zincate de calcium sèche à 60°C. ... 143

Figure VII- 4 : Diagramme de DRX de CaTiO₃, calciné à : 60(a) ; 200(b) ; 400(c) ; 600(d) 800(e). ((*) CaTiO₃)...... 144

Figure VII- 5 : Spectres IR-TF de CaTiO₃ calciné à : 60 (a), 200(b), 400(c), 600°C (d) 800°C. 145

Figure VII- 6 : Thermogrammes (ATG /DTG/ ATD) de calcium titanate préparé à 60°C.. 145

Figure VII- 7 : Diagramme de DRX de K(SbO)C₄H₄O₆, 1/2H₂O, calciné à : 60(a) ; 300 (b) ; 400 (c) ; 500 (d). 600(e) ; 700(f) ; 800 (g). KSbO₃(*), KSb₃O₅ (°)..... 146

Figure VII- 8 : Spectres IR de K(SbO) C₄H₄O₆, 1/2 H₂O, calciné à : 60(a) ; 300 (b) ; 400 (c) ; 500 (d). 600(e) ; 700(f) ; 800 (g)..... 147

Figure VII- 9 : Thermogrammes (ATG/DTG/ ATD) de tartrate d'antimoine et de potassium Séché à 60°C. 148

Figure VII- 10 : Influence de la température de calcination des zincates de Ca sur la conversion en biodiesel (conditions de réaction : Quantité du catalyseur 3% en poids, température de réaction 60 °C, temps de réaction 3 h et le rapport méthanol huile 6:1). 150

Figure VII- 11 : L'effet de la température de calcination de titanate de calcium sur la conversion en biodiesel (conditions de réaction : Quantité du catalyseur 3% en poids, température de réaction 60 °C, temps de réaction 3 h et le rapport méthanol huile 6:1) 151

Figure VII- 12 : Effet de la température de calcination tartrate de potassium et d'antimoine sur la conversion en biodiesel (conditions de réaction : Quantité du catalyseur 3% en poids, température de réaction 60 °C, temps de réaction 3 h et le rapport méthanol huile 6:1) 153

Figure VII- 13 : Spectres IR des échantillons (a), (b), (c) du biodiesel synthétisé par les conditions optimums. 154

Figure VII- 14 : Spectres RMN¹H des échantillons (a), (b), (c) du biodiesel synthétisé par les conditions optimums 155

CHAPITRE VIII : SYNTHÈSE DU BIODIESEL EN TROIS ÉTAPES PAR CATALYSE HÉTÉROGÈNE À PARTIR D'UNE HUILE ACIDE

Figure VIII- 1 : Evolution de la conversion des AGL en fonction du temps pour différentes températures de réaction..... 162

Figure VIII- 2 : Evolution de la conversion des AGL en fonction du temps pour différents pourcentages en catalyseur H₂SO₄. 162

Figure VIII- 3 : Conversion d'AGL en fonction du temps pour différents rapports molaires. 163

Figure VIII- 4 : Variation de l'indice d'acide en fonction du temps à différentes quantités de Ca(OH)₂..... 164

Figure VIII- 5 : Les diagrammes de DRX de Ca(OH)₂ (a), double quantité stœchiométrique de Ca (OH)₂ (b) et la quantité stœchiométrique de Ca(OH)₂(c). 165

Figure VIII- 6 : Variation du rendement du biodiesel en fonction du temps en présence de : Ca (OH) 2 calciné à 200 °C (a), CaTiO₃ Calciné à 800 °C (b) et CaO/ZnO Calciné à 600 °C, température de réaction 65 ° C, rapport molaire méthanol / huile = 12/1 quantité du catalyseur = 3% poids). 166

Figure VIII- 7 : Spectres RMN ¹H du biodiesel synthétisé en présence de différents catalyseurs : Ca(OH)₂(a), CaTiO₃ (b) et CaO/ZnO(c)..... 167

Figure VIII- 8 : GC-MS des échantillons du biodiesel synthétisé en présence de Ca(OH)₂(a), CaTiO₃ (b) et CaO/ZnO(c) dans les conditions optimales. 168

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : INTRODUCTION AU POTENTIEL ENERGETIQUE AU MAROC

Tableau I- 1 : Evolution prévue du Mix-énergétique du Maroc à l’horizon de 2020.....	8
Tableau I- 2 : Occupation des sols (répartition des superficies selon le mode d’occupation des terres.....	23

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LE BIODIESEL

Tableau II- 1: Propriétés physiques comparées des huiles et le diesel classique [41].	29
Tableau II- 2 : Comparaison des propriétés physiques de certains mélanges gasoil-huiles végétales [45].	31
Tableau II- 3 : Matières premières.	34
Tableau II- 4 : Les principaux acides gras contenus dans les diverses huiles végétales.	36
Tableau II- 5 : Composition des acides gras de quelques huiles végétales.	37
Tableau II- 6 : Comparaison de l’effet de la concentration de quelques catalyseurs hétérogènes sur le temps et le rendement de la réaction.	52

CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET CARACTERISATION DES HUILES USAGEES MAROCAINES

Tableau III- 1 : Paramètres d’analyse chromatographique.	66
Tableau III- 2 : Description des huiles usagées collectées par la société Kilimanjaro Environnement.	79
Tableau III- 3 : Valeurs des indices d’acide et de peroxyde des échantillons étudiés.	79
Tableau III- 4 : Valeurs de densité et de viscosité des échantillons étudiés.	80

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L’HUILE VEGETALE USAGEE PAR CATALYSE HOMOGENE BASIQUE A L’ECHELLE DU LABORATOIRE

Tableau IV- 1 : La composition en acides gras des huiles HVR et HUK1.	95
Tableau IV- 2 : Distillation des différents échantillons du biodiesel.	99

Tableau IV- 3 : Densité et viscosité des différents échantillons du biodiesel	100
Tableau IV- 4 : Acidité des différents échantillons du biodiesel en mg KOH/g.	100
Tableau IV- 5 : Teneur en eau de différents échantillons du biodiesel.	101
Tableau IV- 6 : Degré de coloration des différents échantillons du biodiesel.....	101
Tableau IV- 7 : Point éclair des différents échantillons du biodiesel.	102
Tableau IV- 8 : Indice de cétane des différents échantillons du biodiesel.	102
Tableau IV- 9 : Température limite de filtrabilité et point d'écoulement des différents échantillons du biodiesel.	103
Tableau IV- 10 : Point trouble des différents échantillons du biodiesel en °C.	103
Tableau IV- 11 : Lame de cuivre des différents échantillons du biodiesel.	104
Tableau IV- 12 : Pouvoir calorifique des différents échantillons du biodiesel en cal/g.....	104
Tableau IV- 13 : Teneur en soufre des différents échantillons du biodiesel.	104
Tableau IV- 14 : Lubricité des différents échantillons du biodiesel.....	107

CHAPITRE V : PRODUCTION DU BIODIESEL A PETITE ECHELLE (40L) ET A MOINDRE COUT

Tableau V- 1 : Description des expériences.	112
Tableau V- 2 : Propriétés physico-chimiques du biodiesel obtenu à partir des différents mélanges.....	117
Tableau V- 3 : Propriétés physico-chimie du biodiesel à petite échelle (40L).	120

CHAPITRE VI : PRODUCTION DU BIODIESEL A L'ECHELLE PILOTE (400L)

Tableau VI- 1 : Quantités de réactifs qui agissent dans la préparation du biodiesel à échelle pilot 400L.	127
Tableau VI- 2 : Composition en acides gras de l'huile usagée des différents échantillons..	128
Tableau VI- 3 : Conversion en esters méthylique des échantillons déterminée par RMN... 	130
Tableau VI- 4 : Caractéristique physico-chimiques du biodiesel obtenu avec différents échantillons décrits dans le tableau VI-1.....	131
Tableau VI- 5 : Estimation du coût de la production de biodiesel.	132

CHAPITRE VII : ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE VEGETALE PAR CATALYSE HETEROGENE BASIQUE

Tableau VII- 1 : Activité catalytique de zincate de Ca	149
Tableau VII- 2 : Activité catalytique de CaTiO_3	151
Tableau VII- 3 : Activité catalytique du catalyseur dérivé du tartrate d'antimoine et de potassium.....	152
Tableau VII- 4 : Echantillons de biodiesel préparés par les conditions optimales.....	153
Tableau VII- 5 : Les caractéristiques physico-chimiques du biodiesel obtenu avec différents mélanges décrits.	155

LES ABREVIATIONS

GNL	Gaz Naturel Liquide.
Mtep	Million Tonne équivalent pétrole.
GN	Gaz Naturel.
PIB	Produit Intérieur Brut.
TEP	Tonne Equivalent Pétrole.
CNESTEN	Centre National des Etudes, des Sciences et des Techniques Nucléaires.
CNEN	Commission de réglementation nucléaire, instituée auprès du Conseil National de l'Energie Nucléaire.
COP	Conférence des parties de la convention-cadre des Nations unies sur les changements climatique (Conference Of the Parties).
AIE	l'Agence internationale de l'Energie.
GES	Emissions de gaz à effet de serre.
SNEP	Société Marocaine de l'Electrolyse et Pétrochimie.
IRHO	Institut de Recherche pour les Huiles et Oléagineux en France.
IFP	Institut Français du Pétrole.
HCl	Acide chlorhydrique.
H₂SO₄	Acide sulfurique.
AGL	Acide gras libre.
NaOH	Hydroxyde de sodium.
KOH	Hydroxyde de potassium.
NaOCH₃	Méthylates de sodium.
KOCH₃	Méthylates de potassium.
CaO	Oxyde de calcium
SO₄/ZrO₂	Zircone sulfatée
MgO	Oxyde de magnésium
GC	Chromatographie en phase gazeuse
GC /MS	Chromatographie phase gazeuse / spectrométrie de masse
RMN	Analyse par spectroscopie résonance magnétique nucléaire
IRTF	Infrarouge de transformée de fourrier
ATG/ATD:	Analyse thermique
TLF	Température limite de filtrabilité.
KF	Karl Fischer.
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur
PCI	Pouvoir Calorifique inférieur
D	Densité
HFRR	High Frequency Reciprocating Rig
HVR	Huile végétale raffinée

HUK	Huile usagée collecté par la société kilimanjaro et environnement
EMHVR	Esters méthyliques d'huile végétale raffinée
EMHUK	Esters méthyliques d'huile végétale usagée collecté par la société Kilimnjaro et environnement.
IA	Indice d'acide
IP	Indice de peroxyde
SAMIR	Société Anonyme Marocaine de l'industrie du Raffinage.
PI	Point initial.
PF	Point final.
TLF	Température limite de filtrabilité.
SO₂	Dioxyde de soufre.
SO₃	Trioxyde de soufre.
PA	Pureté d'analyse.
MT	Méthanol Technique
Ca(OH)₂	Hydroxyde de calcium.
TiO₂	Dioxyde de titane.
ZnO	Oxyde de Zinc.
CaZn₂(OH)₆, 2H₂O	Zincate de Calcium di-hydraté
CZO	Zincate de Calcium di-hydraté
CaTiO₃	Titanate de calcium.
K(SbO)C₄H₄O₆, 1/2H₂O	Tartrate de potassium et d'antimoine.
ONEP	Office National de l'Eau Potable.
CO₃²⁻	Carbonate.
CO₂	Dioxyde de carbone.
Cata	Catalyseur.

INTRODUCTION GENERALE

Depuis la prise de conscience mondiale des effets néfastes du réchauffement climatique sur l'évolution de la planète-terre, le Maroc s'est engagé dans une démarche volontaire et sérieuse de lutte pour diminuer les causes de l'augmentation de la température de la terre en définissant une vision, Vision Maroc 2020, englobant le développement de tous les secteurs économiques dans un contexte intégrant entre autres le respect de l'environnement.

La vision Maroc 2020 a démarré en 2010. Elle devait tenir compte des cycles de sécheresses répétés qui ont augmenté la pression sur les ressources naturelles affectant les écosystèmes forestiers et le secteur agricole, notamment en raison de la diminution des ressources en eau, dont la disponibilité par habitant était plus de trois fois plus importante en 1960 (environ 2600 m³/an/habitant) qu'aujourd'hui (environ 700 m³/an/habitant). Dans cette perspective, la modernisation de l'agriculture marocaine s'imposait. Dans cette nouvelle vision, le plan Maroc Vert a été conçu pour développer une agriculture et une agro-industrie moins consommatrices d'eau et d'énergie.

En étant un opérateur clé à la conférence COP21 et pays organisateur de la COP22, le Maroc s'est engagé dans sa vision propre, volontaire et sérieuse, en bon accord avec les solutions préconisées collectivement à l'échelle internationale pour apporter sa contribution dans la lutte contre le réchauffement climatique.

La vision du Maroc a fixé plusieurs objectifs pour la réduction des émissions des gaz à effet de serre (GES). Tout d'abord, une réduction de 17 % des émissions de GES en 2030. Une réduction additionnelle de 25 % réalisable à certaines conditions, ce qui porterait à 42 % la réduction totale des émissions de GES en 2030. L'atteinte de l'objectif global de 42 % nécessite le développement des énergies renouvelables pour la production d'électricité. Ainsi, de grands projets de production d'électricité à partir de ressources renouvelables, solaires et éoliens, sont en plein développement et certains sont d'ores et déjà en fonction et bien d'autres en cours d'achèvement comme nous le présenterons en chapitre I de ce travail.

Il convient de préciser que si la production de l'électricité à partir des ressources énergétiques renouvelables fait du Maroc, un des pays les plus avancés dans ce domaine, ce n'est pas le cas en ce qui concerne les transports, un des secteurs les plus consommateurs d'énergie fossile et par suite les plus polluants.

Depuis leur invention et à ce jour, les moteurs fonctionnent majoritairement aux carburants d'origine fossile. Ils ont un grand impact sur les émissions des gaz à effet de serre. Dans un rapport publié en 2012 par le Fond Mondial pour la Nature, les véhicules et les camions légers à essence, les camions lourds au diesel sont responsables de 32,31 et 29% respectivement des

émissions de GES. La solution est de substituer les carburants par de nouveaux produits d'origine renouvelable ayant un cycle de vie à émissions nulles. Il s'agit des biocarburants. Ce terme indique des produits d'origine naturelle, disponibles et renouvelables. Il comprend le bioéthanol, le biogaz et le biodiesel (mélange d'esters méthyliques d'acides gras) ainsi que de nouveaux biocarburants d'origine cellulosique. Le chapitre II donne une large description de la nature de ces biocarburants et de leurs modes de production.

Le Maroc, comme nous l'avons évoqué, s'est engagé dans le développement des énergies renouvelables mais sans pour autant donner -à notre connaissance- un intérêt quelconque à la production des biocarburants. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la production du biodiesel à partir des huiles végétales usagées d'origine Marocaine. L'étude est en bonne symbiose avec la vision Maroc 2020. Nous avons commencé par des recherches concernant la nature et la qualité des matières grasses disponibles au Maroc (Chapitre III).

Après avoir défini les conditions de production du biodiesel à partir des huiles végétales usagées Marocaines et vérifié que le produit obtenu obéit à la majorité des normes internationales, nous avons étudié la production du biodiesel à différentes échelles répondant à un emploi local respectant la disponibilité et les réseaux de distribution de la matière première (Chapitre IV, V, VI).

En termes d'innovation, nous avons testé plusieurs catalyseurs solides en vue de mettre au point un procédé plus propre pour une synthèse du biodiesel en continu (Chapitre VII, VIII). Il convient de préciser que ce travail a bénéficié d'un soutien financier de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques.

CHAPITRE I : INTRODUCTION AU POTENTIEL ENERGETIQUE AU MAROC

I. Introduction

Le Maroc est un pays presque dépourvu de ressources énergétiques fossiles. Ses besoins énergétiques sont satisfaits par l'importation. Le coût de la facture pétrolière constitue un handicap l'essor économique du Maroc. Pour pallier à cette situation, il est primordial pour développer les énergies renouvelables en tenant compte du potentiel énergétique disponible au Royaume. Dans ce chapitre, nous donnons un aperçu de ce potentiel et les efforts entrepris pour son développement.

II. Situation du marché énergétique national au Maroc

L'économie du Maroc est en profonde changement depuis plus d'une dizaine d'années aussi bien dans les domaines agricoles et industriels que dans les services notamment le tourisme. Elle a subi pendant ces dernières années les remous de la crise mondiale sans qu'elle soit affectée d'une manière profonde. A titre d'exemple, le Maroc a beaucoup investi dans l'électrification rurale. En 2013, on a atteint un taux d'électrification rurale de 98,5% (Figure I.1) [1] ; en 2015, l'intégralité du territoire a pu bénéficier de l'électricité. Dans le domaine des transports, la mobilité des populations et des marchandises s'est accrue par la construction de centaines de kilomètres d'autoroutes et de routes surtout dans le monde rural. Malgré que les objectifs ne soient pas totalement atteints, la diminution de l'enclavement des populations a permis d'augmenter l'impact des services de santé et d'enseignement sur le développement humain. En chemin de fer, le Maroc a opté pour les trains à grandes vitesses afin de faciliter la mobilité entre le nord du Royaume ; très proche de l'Europe et le sud ; porte de l'Afrique Subsaharienne.

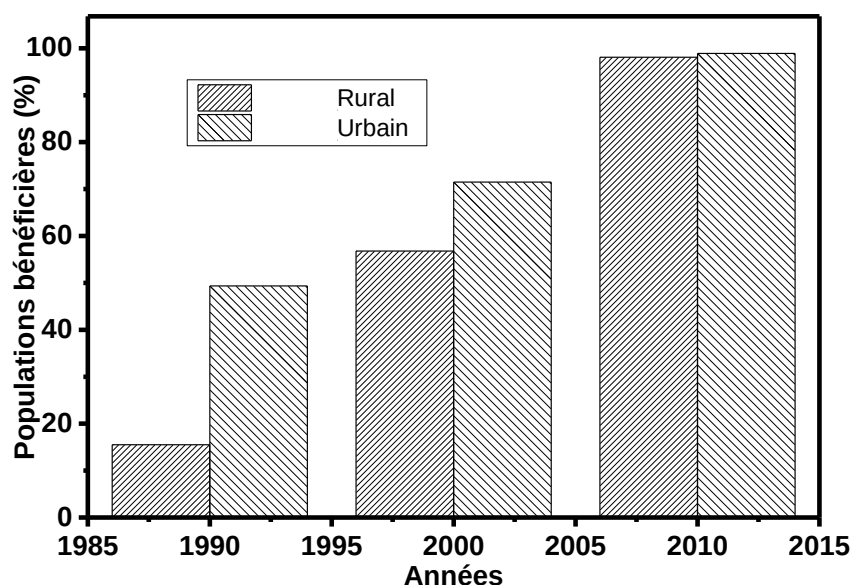


Figure I- 1 : Taux d'électrification, 1990 – 2015.

La première conséquence de cet effort de développement est l'augmentation de la demande d'énergie par un total de 6,9 Mtep (environ 58%) depuis 2002 [2]. Pour produire plus d'électricité, le Royaume a fait appel aux combustibles fossiles notamment le charbon qui vient en tête avec plus de 40% de la production totale, suivi par le pétrole et le gaz naturel (Fig. I.2) [3].

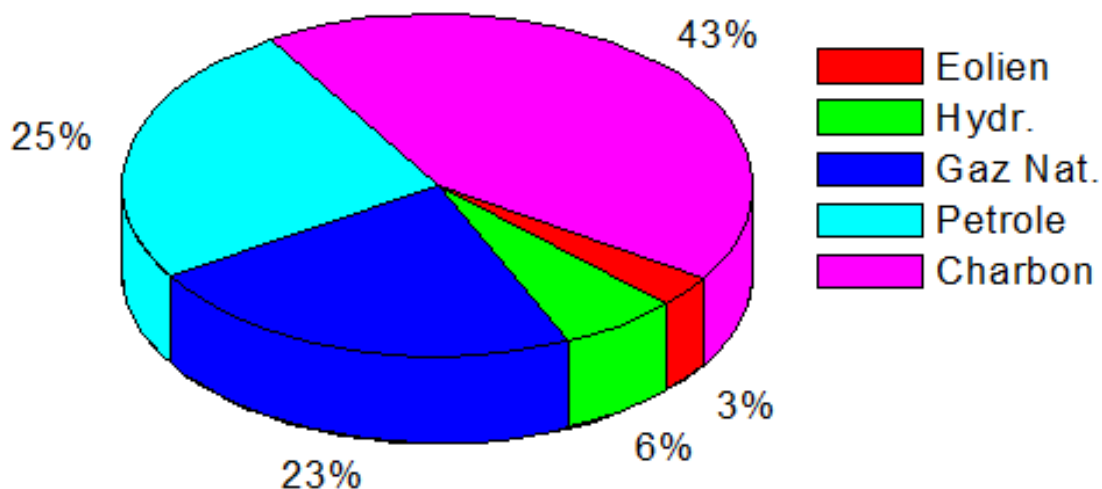


Figure I- 2 : Mix de la production d'électricité au Maroc (en %), 2012.

Le recours aux ressources fossiles se trouve confronté d'une part au coût de la facture énergétique trop élevée et aux restrictions environnementales concernant les émissions de CO₂. Cependant, la stratégie nationale de l'énergie décidée en 2009 a promis la diversification des ressources énergétiques en privilégiant les ressources renouvelables, disponibles, respectant les critères de développement durable [3]. Par ailleurs, l'utilisation des ressources renouvelables dans la production de l'électricité est apparue avec le développement de la politique de construction des barrages conduisant à une production de 6% de l'électricité hydraulique (Fig I-2). Le mix énergétique envisagé à la veille de 2020 comportera 42% comme part de ressources renouvelables (Tableau I-1) [3].

Tableau I- 1 : Evolution prévue du Mix-énergétique du Maroc à l'horizon de 2020.

En %	2009	2015	2020
Hydraulique	29%	20%	14%
Charbon	29%	34%	25%
Fuel	27%	19%	10%
Gaz	11%	8%	17%
Solaire	0%	5%	14%
Eolien	4%	14%	14%

III. Potentiel énergétique du Maroc

III.1. Pétrole et gaz naturel

Le pétrole est la principale source d'énergie dans tous les secteurs au Maroc. Plus de 99% de tous les modes de transport sont alimentés par des produits pétroliers, tandis que 68,2% de l'énergie consommée par le secteur industriel provient des produits pétroliers qui représentent 55,5% des besoins énergétiques des secteurs commerciaux, agricole et résidentiel (Fig. I-3) [4].

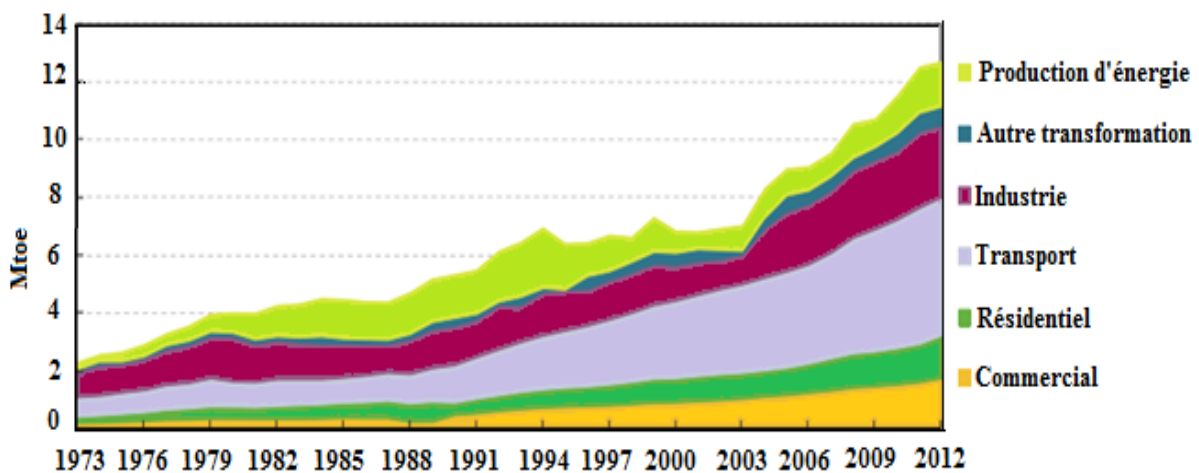


Figure I- 3 : Approvisionnement total en énergie primaire au Maroc, 1973-2012 [4].

L'analyse des données de la figure I-3 montre que dans la production d'énergie (électricité), le taux d'utilisation du pétrole est inférieur à celui des autres secteurs. En revanche, le secteur des transports demeure le secteur le plus consommateur des produits pétroliers (37,5%) notamment le diesel (6%) [4].

Depuis 1980, le Maroc n'a cessé de rechercher de nouveaux champs de pétrole mais sans résultats à ce jour ! Par ailleurs, le marché global du Gaz Naturel Liquide (GNL) au Maroc pèserait, selon la Direction des Combustibles et Carburants, 1,5 milliard de m³ en 2015 (uniquement pour le secteur électrique) et passerait à 3 milliards en 2017 ; 6 milliards en 2019, 7 milliards en 2021 et 8 milliards de m³ en 2023 [5].

Le Gaz naturel permettrait la production d'électricité qui serait utile au développement de l'industrie. La figure (I-4) illustre l'évolution de la consommation du gaz naturel de 1973 à 2012.

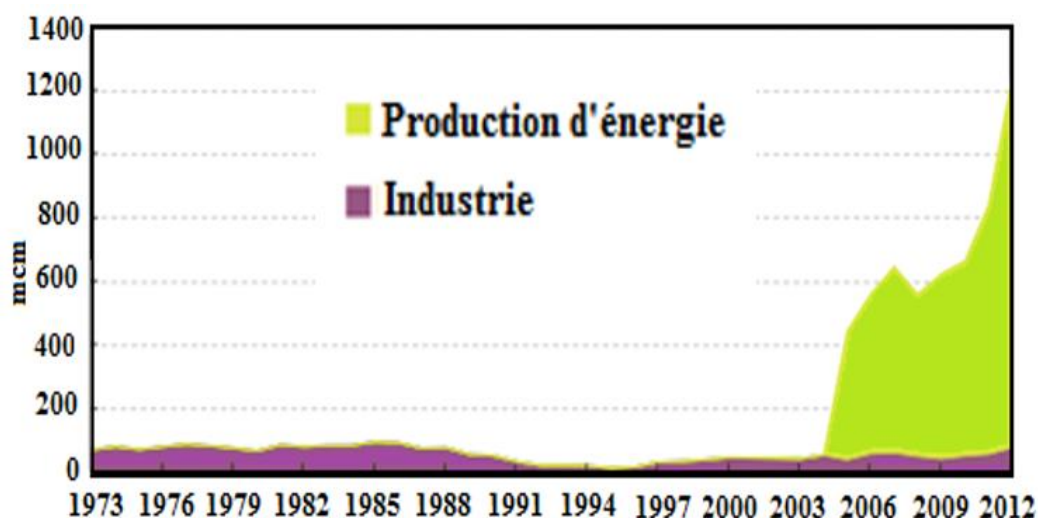


Figure I- 4 : Approvisionnement de gaz naturel par secteur 1973-2012 [6].

La part du GN (gaz naturel) dans la consommation a progressé rapidement : 3,9% en 2010, 4,6% en 2011 et environ 5% en 2012. Si la consommation a augmenté de 8% entre 2009 et 2010, de 25,6% entre 2010 et 2011, c'est surtout à cause de la production d'électricité. Le développement de la demande de gaz naturel a poussé le Maroc à s'assurer un approvisionnement durable. Pour cette raison, le Royaume a opté pour la réalisation du projet de gazoduc Nigéria-Maroc qui permettrait au Maroc de diversifier ses fournisseurs. Ce projet audacieux est en parfait accord avec l'augmentation de la part du gaz naturel dans le mix qui sera de 17% à l'orée de 2020 (Tableau I-1). L'utilisation du Gaz Naturel au Maroc serait donc une bonne option au même titre que le développement actuel des énergies propres : éolienne et solaire.

Par ailleurs, le Maroc importe la totalité de ses besoins en produits pétroliers qui sont principalement constitués de pétrole brut, de produits raffinés et gaz butane. Parallèlement, la consommation nationale en produits pétroliers s'est élevée, en 2012, à 10.784.933 tonnes [7]. La part de la facture énergétique brute dans le PIB (Produit Intérieur Brut) national a doublé en 8 ans. Elle est passée de 5,9 % du PIB en 2004 (26,2 milliards de DH) à 12,86 % du PIB en 2012 (97 milliards de DH) en raison des augmentations des cours du pétrole [8].

III.2. Le charbon

Le charbon représente 29 % des besoins en énergie primaire. Les quantités consommées se situent à plus de 5,3 millions de tonnes dont plus de 81 % sont employées par les centrales électriques. Le reste, soit plus de 16 % est consommé principalement par les cimenteries. Le charbon représente 10 % de la facture énergétique du Maroc. L'année 2001 a connu l'arrêt de

l'exploitation du gisement de Jerrada. En 2003, le pays devenait exclusivement dépendant de l'extérieur et importait la totalité de sa consommation. Néanmoins, la contribution du charbon a baissé en passant de 65% en 2005 contre 47% en 2011, suite à la quasi-stabilisation de la quantité d'électricité produite à partir de cette source.

Il est à noter que la demande croissante d'énergie serait marquée par l'augmentation des émissions de CO₂. En effet, la consommation d'énergie au Maroc qui serait de 45 millions de Tep (tonne équivalent pétrole) en 2030 porterait les émissions de CO₂ à un niveau de 130 millions de tonnes. La contribution du charbon avoisine les 31% des émissions totales de CO₂, suivi du gasoil qui contribue avec une valeur proche de 11%. En outre, le système productif dont les inputs énergétiques reste basé sur les énergies primaires, aurait aussi une contribution significative avec plus de 13% des émissions totales [9].

IV. Les énergies renouvelables

Conscient de la limitation des ressources énergétiques fossiles, le Maroc a opté pour l'exploitation des ressources disponibles au pays. Le Royaume est doté d'un énorme potentiel de ressources renouvelables : solaire, éolienne, biomasse et hydraulique. Ces ressources constituent évidemment un potentiel prometteur pour la génération d'électricité. Cependant, elles ne peuvent être considérées que comme des ressources supplémentaires et non alternatives et certaines ne sont qu'au stade de recherche.

Il est bien connu que le Maroc a mené une grande politique de construction des barrages lancée dans les années 1960. Il en a résulté un développement de l'hydroélectricité. La capacité installée à ce jour est de 1770 MW. Malgré que cette ressource soit l'une des moins chères pour produire l'électricité, elle exige d'énormes investissements pour la construction des barrages [1]. Par ailleurs, la production peut être perturbée par des sécheresses périodiques. C'est pour cela qu'un plan de soutien est nécessaire pour la production d'électricité pour surmonter l'état de la sécheresse. En revanche, le Maroc possède un potentiel considérable en énergies renouvelables solaire et éoliennes.

Le potentiel éolien est estimé à près de 25000 MW caractérisés par des vitesses du vent qui varient de 9,5 à 11 m/s à 40 m de hauteur. Le potentiel solaire est estimé à plus de 3000 h/ans d'ensoleillement, soit une irradiation de ~6,5 kWh/m²/jour. Ce potentiel de ressources renouvelables est bien réparti sur le sol national (Fig I-5).



Figure I- 5 : Potentiel éolien et solaire du Maroc.

Fort de son potentiel en énergies renouvelables disponibles et durables, le Maroc a opté pour le développement de ce type d'énergie en pariant sur une part de 42% en 2020. Il a commencé tout d'abord par se donner les atouts pour réussir son projet. Nous exposons dans la suite de ce travail la démarche entreprise.

IV.1. Cadre juridique et institutionnel

Le choix de développement des ressources énergétiques alternatives est inscrit dans l'orientation du Royaume vers un modèle de développement global qui tient compte des divers problèmes engendrés par la mondialisation. L'objectif principal est d'assurer l'indépendance énergétique qui est un facteur clé du développement durable dans un monde en continuel changement. Ainsi, on a commencé d'abord par établir une stratégie nationale axée sur [10] :

- Un mix diversifié et optimisé autour de choix technologiques fiables et compétitifs.
- Mobilisation des ressources nationales par la montée en puissance des énergies renouvelables.
- L'efficacité énergétique érigée en priorité nationale.
- Renforcement de l'intégration régionale (Développement humain).

Cette stratégie de développement des énergies renouvelables a pour objectifs :

- Généralisation de l'accès à l'énergie à des prix compétitifs.
- Sécurité d'approvisionnement et disponibilité de l'énergie.
- Maîtrise de la demande.
- Préservation de l'environnement.

Pour pouvoir réaliser ces objectifs, il a fallu définir le cadre juridique et institutionnel pour rassurer les investisseurs intéressés par le développement des énergies renouvelables. Ainsi

il a encouragé :

- La promotion des projets d'énergies renouvelables.
- Les renforcements de l'efficacité énergétique.
- Les établissements d'Atlas éolien et solaire.
- Les performances énergétiques des équipements et bâtiments.
- L'audit énergétique obligatoire à un seuil définit par décret.
- L'étude d'impact énergétique ; instauration des entreprises de services énergétiques.
- Une charte des investissements qui fixe un cadre juridique le plus attractif possible pour les investissements étrangers au Maroc (notamment en matière d'octroi d'avantages fiscaux et douaniers).

Cet arsenal juridique a été accompagné par la création de l'Agence Nationale pour le Développement des Energies Renouvelables [10].

IV.2. Potentiel éolien et solaire du Maroc : projets et objectif

L'objectif du gouvernement marocain est l'installation de 2000 MW de parcs éoliens à l'horizon de 2020. Déjà, en 2011, les parcs éoliens installés produisent 289 MW, d'autres sont en développement, soit 720 MW, d'autres sites à développer d'une capacité de 1000 MW.

Le Maroc s'était déjà lancé en 2009, avec le plan solaire, dans une politique de développement de centrales solaires parmi les plus importantes au monde. La centrale solaire Noor de Ouarzazate, devrait nécessiter un investissement de 90 milliards de dirhams à terme. La première phase du projet a été inaugurée en février 2016. Situé à 12 km au nord-ouest d'Ouarzazate, aux portes du désert du sud marocain, un site de 450 hectares de capteurs cylindro-paraboliques ou miroirs géants qui concentrent les rayons du soleil pour chauffer un fluide et produire de l'électricité. Ils constituent une puissance installée de 160MW. Notons que cette inauguration a eu lieu entre deux grands événements COP 21, Décembre 2015 à Paris et COP22, Novembre 2016 à Marrakech. Avec l'achèvement de la construction des phases suivantes Noor II et Noor III en 2020, la centrale solaire d'Ouarzazate peut se hisser au premier rang mondial avec une production annuelle de 580 MW capable de fournir de l'électricité à 1,1 million de Marocains. En effet, la centrale Noor II a une puissance de 200 MW avec une technologie cylindro-parabolique. La date de mise en service est prévue en 2017. La centrale Noor III est le dernier maillon de ce projet et devrait produire une puissance : de 150 MW avec stockage utilisant la technologie de la tour.

Une manifestation d'intérêt pour la production de 170 MW a été lancée en Mars 2015. Il s'agit de Noor Ouarzazate IV, 70 MW qui complètera les autres réalisations à Ouarzazate. Deux centrales Noor-Laâyoune et Noor-Boujdour, d'une capacité totale de 100 MW empoileront la technologie photovoltaïque. D'autres projets sont en requalification : Centrale Noor-Midelt; Centrale Noor-Tafilalet (Centrale PV en bout de ligne Arfoud, Zagora et Missour): 75/100 MW.

Au terme de la réalisation de ses projets, le Maroc espère devenir exportateur d'énergie. Ce point de vue est appuyé par le fait que les infrastructures électriques de transit sont très développées entre le Maroc et l'Espagne et par conséquent avec l'Europe. L'Afrique subsaharienne pourra également profiter de l'expertise marocaine. En plus de ces grands projets, le développement de nouveaux programmes à base de solaire photovoltaïque ont été étudiés et répertoriés comme suit :

- Programmes de grandes et moyennes centrales solaires photovoltaïques :
- Programme PV ONEE: 400MW.
- Programme PV MASEN: 400MW.
- Programme PV producteurs privés THT-HT.
- Développement de projets de centrales solaires photovoltaïque dont la production est destiné aux consommateurs raccordés en moyenne tension.
- Développement de l'utilisation à grande échelle du PV dans le résidentiel et le tertiaire raccordé en basse tension. Le potentiel est évalué à 4,5 GW.
- Mise en place de programmes d'accompagnement en matière d'intégration industrielle et de R&D dédié au photovoltaïque.

Comme le Maroc vise un développement global de son économie, un grand programme de développement de l'agriculture a été initié en 2010. Parallèlement, un programme national de promotion du pompage solaire dans les projets d'eau en irrigation a été envisagé comme complément de l'effort énergétique nécessaire pour cette activité. Le projet comprend :

- Promotion de l'utilisation des systèmes de pompage solaire dans les projets d'économies d'eau en irrigation.
- Réduction de la facture énergétique des exploitations agricoles, ainsi que de la consommation en eau pour les irrigations. Les exploitations ciblées sont de tailles inférieures à 5 ha. Ce programme vise l'installation de 1700000 m² en 2020 de surface solaire et de 3000000 m² en 2030.
- Economie annuelle de 102,6 kTEP (400MW) en 2020 et 181 kTEP (700MW) en 2030.

- Eviter l'émission de 682 kT de CO₂ par an en 2020 et 1024 kT de CO₂ en 2030.

En optant pour les énergies renouvelables, le Maroc s'inscrit dans la dynamique de préservation de l'environnement, la lutte contre le réchauffement climatique et se donne l'outil principal du développement durable à savoir l'énergie moins chère et produite localement. Il est à noter qu'une étude de l'Agence Internationale d'Energie sur l'évolution de la production d'électricité renouvelable à moyen terme (2012-2018) montrait que le Maroc est le pays qui a eu la plus forte croissance au monde avec 25% de la production d'énergie renouvelable.

IV.3. Source d'énergie pour les moteurs à allumage automatique (secteur des transports)

Si l'énergie électrique a de multiples usages dont l'homme moderne ne peut se passer. Cependant, elle ne peut pas à ce jour, assurer la mobilité et alimenter le transport routier. Actuellement, malgré les efforts destinés au développement des véhicules électriques, les moyens de transport actuels (autobus, voitures, etc.) fonctionneront longtemps à l'aide des dérivés du pétrole. Il en résulte une croissance de la demande et la diminution de l'offre conduisant ainsi à l'augmentation du prix et à la perturbation de l'approvisionnement en fonction du temps. Le Maroc devra faire face à une très forte demande énergétique pour les prochaines années (Figure I-6).

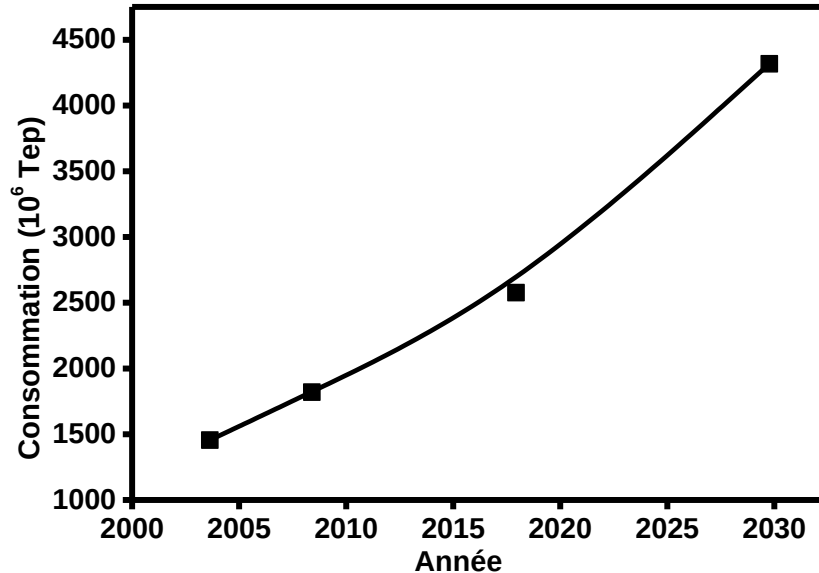


Figure I- 6 : Besoins énergétiques au Maroc.

Dans cette demande énergétique, le pétrole reste un des facteurs clé pour les transports au Maroc. Il est à préciser que parallèlement aux grands projets cités plus haut, le Royaume construit plusieurs nouvelles villes et par suite, il faudrait assurer la mobilité dans ces villes et les autres villes du Royaume. Malgré le développement des réseaux de tramways et des trains électriques, l'utilisation des autocars, camions et autres véhicules reste primordiale. A titre

d'exemple, la part du secteur des transports dans la consommation finale a varié à plus de 45% [11]. Cette rapide progression des consommations s'explique par la rapide croissance du nombre de véhicules routiers qui est estimée à plus de 5% par an en moyenne depuis l'an 2000 notamment les voitures particulières. Elle est encouragée par la production de voitures locales, la construction d'un réseau routier, la croissance économique, la faible disponibilité des transports publics et le quasi-monopole du transport routier pour les marchandises. On constate que la croissance des consommations du secteur des transports est surtout imputable au transport routier, qui représente plus de 80%.

IV.4. Inconvénients environnementaux des carburants pétroliers

Après des expériences réussies dans différents projets de production d'électricité renouvelable, le Maroc doit se lancer dans un nouveau défi de production des biocarburants. Ce choix est dicté par la situation des transports routiers. Comme nous l'avons montré plus haut, les véhicules, utilisateurs de diesel et d'essence, sont les principaux pollueurs en termes d'émission du CO₂. Malgré que le Maroc a été classé 9^{ème} mondial au classement CCPI 2015 pour ses efforts de réduction des émissions de gaz à effet de serre et sa politique du climat, il s'est engagé à réduire d'au moins 13% de ses émissions de gaz à effet de serre prévues à l'horizon 2030. Par ailleurs, il doit améliorer son classement en encourageant les transports en commun électriques, en renouvelant le parc automobile et surtout à développer une industrie des biocarburants. Il convient de préciser que la lutte contre la pollution a poussé un pays comme la France à envisager de remplacer complètement la motorisation classique (Diesel et essence) par les véhicules électriques à l'horizon de 2040. Cette opération devrait débuter en 2020. Il n'y a pas contradiction à penser que les biocarburants apparaissent à l'heure actuelle comme une alternative sérieuse aux carburants traditionnels. Parmi les prévisions, l'Agence Internationale de l'Energie (l'AIE) estime que les biocarburants pourraient fournir jusqu'à 27% du carburant utilisé dans les transports dans le monde en 2050.

V. Potentiel des biocarburants au Maroc

V.1. Définition des biocarburants

Les biocarburants sont des carburants liquides ou gazeux obtenus par la transformation des matériaux organiques non fossiles issus de la biomasse végétale (bois, sous-produits des bois, betterave, blé, maïs, colza, tournesol, pomme de terre, etc.) ou animales (fumier, graisses). De par leur origine, les biocarburants sont assimilés à une source d'énergie renouvelable.

A ce jour, on distingue trois générations de biocarburants :

V.1.1. Les biocarburants de première génération

Ils sont principalement de deux types :

- Le bioéthanol : il est produit à partir de canne à sucre, de céréales et de betterave sucrière. Il est utilisé dans les moteurs à essence modifiés.
- Le biodiesel : C'est un mélange d'esters d'acides gras. Il est obtenu à partir des huiles de soja, de colza, de palme et d'autres huiles végétales ou de graisses animales. Il est utilisé dans les moteurs diesel.

V.1.2. Les biocarburants de deuxième génération

L'interaction directe des ressources alimentaires et énergétiques dans la production des biocarburants de première génération a conduit très tôt à la recherche de nouveaux types de biocarburants. Ainsi, des technologies sont actuellement mises au point pour exploiter la biomasse riche en matières cellulosiques telles que le bois, les feuilles et les tiges des plantes ou celles issues de déchets verts. On qualifie ces matières de biomasse lignocellulosique car elles proviennent de composants ligneux ou à base de carbone qui ne sont pas directement utilisés dans la production alimentaire [12-15]. Il est à préciser que ses caractéristiques présentent un avantage de disponibilité et de non concurrence alimentaire par rapport à la première génération de biocarburants. Le déploiement de cette technologie au stade industriel permet de produire du bioéthanol dit de deuxième génération, du biodiesel, du bio hydrogène ou biogaz [16].

V.1.3. Les biocarburants de troisième génération

La recherche de ressources alternatives non concurrentes à l'alimentation a permis des découvertes importantes. Ainsi, l'utilisation de microorganismes aquatiques tels que les microalgues qui peuvent accumuler des acides gras permettent d'envisager des rendements à l'hectare supérieurs d'un facteur 30 aux espèces oléagineuses terrestres [17]. A partir de ces acides gras, il est possible de produire des esters [18]. Certaines espèces de microalgues peuvent contenir des sucres et ainsi être utilisées pour produire du bioéthanol. Enfin, les microalgues comme par ailleurs la biomasse marine peuvent être méthanisées pour produire du biogaz. Certaines d'entre elles peuvent également produire du biohydrogène [11]. Les macroalgues ont leur place dans la chaîne de production des biocarburants en tant que matière première dans le procédé de production des biocarburants de troisième génération [19]. Elles peuvent être cultivées dans des bioréacteurs à n'importe quel endroit disponible. Elles n'entrent pas en concurrence avec les espèces qui poussent sur les terres arables.

V.2. Filières et techniques de production des biocarburants

Les filières de production des biocarburants de première génération sont représentées sur la figure I-7. Leurs principales techniques de production sont les suivantes :

- Le biodiesel : c'est un mélange d'esters d'acides gras. Il est fabriqué à partir de la réaction entre une huile végétale (colza, tournesol) avec un alcool. Le processus est appelé « Transestérification ». Le produit obtenu est utilisé pur ou mélangé dans différentes proportions au carburant Diesel issu du pétrole. Il sera détaillé dans le second chapitre de ce travail.
- Le bioéthanol : le processus de fabrication est basé sur la transformation du sucre contenu dans la matière végétale en alcool (éthanol) par fermentation. Il est mélangé à l'essence soit directement, soit sous une forme chimique différente.

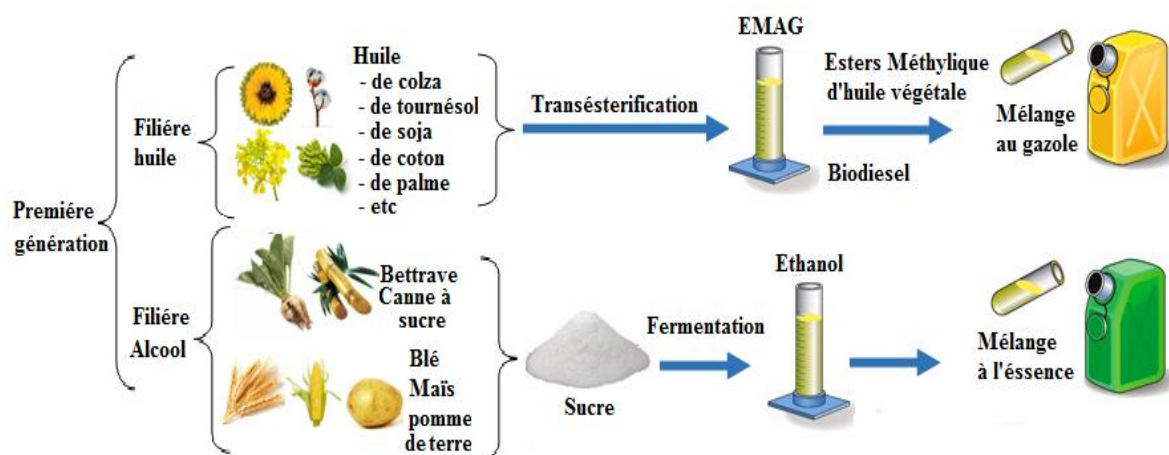


Figure I- 7 : Biocarburant de première génération (Institut Français du Pétrole).

Les filières de production des biocarburants de seconde génération sont représentées sur la figure I-8.

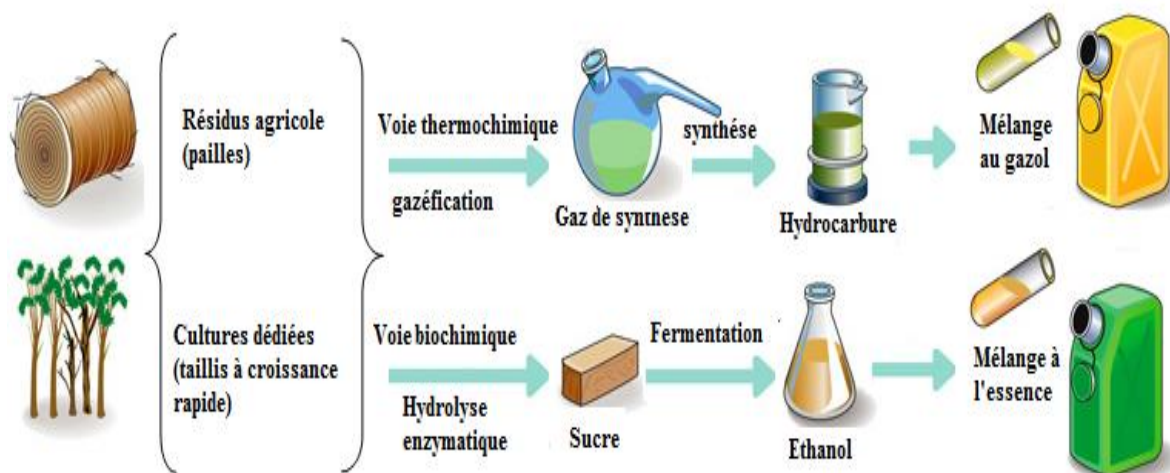


Figure I- 8 : Biocarburant de deuxième génération (Institut Français du Pétrole).

Comme il est indiqué sur la figure I-8, il existe deux principales techniques pour produire des biocarburants de seconde génération :

- La voie thermochimique ou gazéification : la biomasse est transformée en gaz de synthèse (mélange de CO et H₂). Les conditions de pression et de température sont de l'ordre de 1000 °C et 4 bars. Le mélange obtenu est transformé en carburant par « Procédé Fischer-Tropsch »
- La voie biochimique : ce procédé permet de transformer la biomasse cellulosique en sucre par des enzymes. Le sucre produit est ensuite transformé en éthanol par fermentation.

Les biocarburants de troisième génération ne sont encore qu'au stade de la recherche et des projets pilotes. Cependant, un potentiel réel existe et peut être à la portée des pays dépourvus de ressources énergétiques. Il convient de préciser l'existence de la possibilité de commander et orienter certains micro-organismes pour fournir de l'hydrogène ou des lipides (acides gras) sous l'effet de la lumière et d'autres substances chimiques. Ce challenge permet de monter des usines intelligentes d'énergie.

Nous avons évoqué les biocarburants en tant que des alternatives aux carburants d'origine fossile dans les transports. Il est cependant important de souligner leur exploitation dans la production d'électricité. La figure I-9 illustre le potentiel de la transformation de la biomasse en électricité [20].

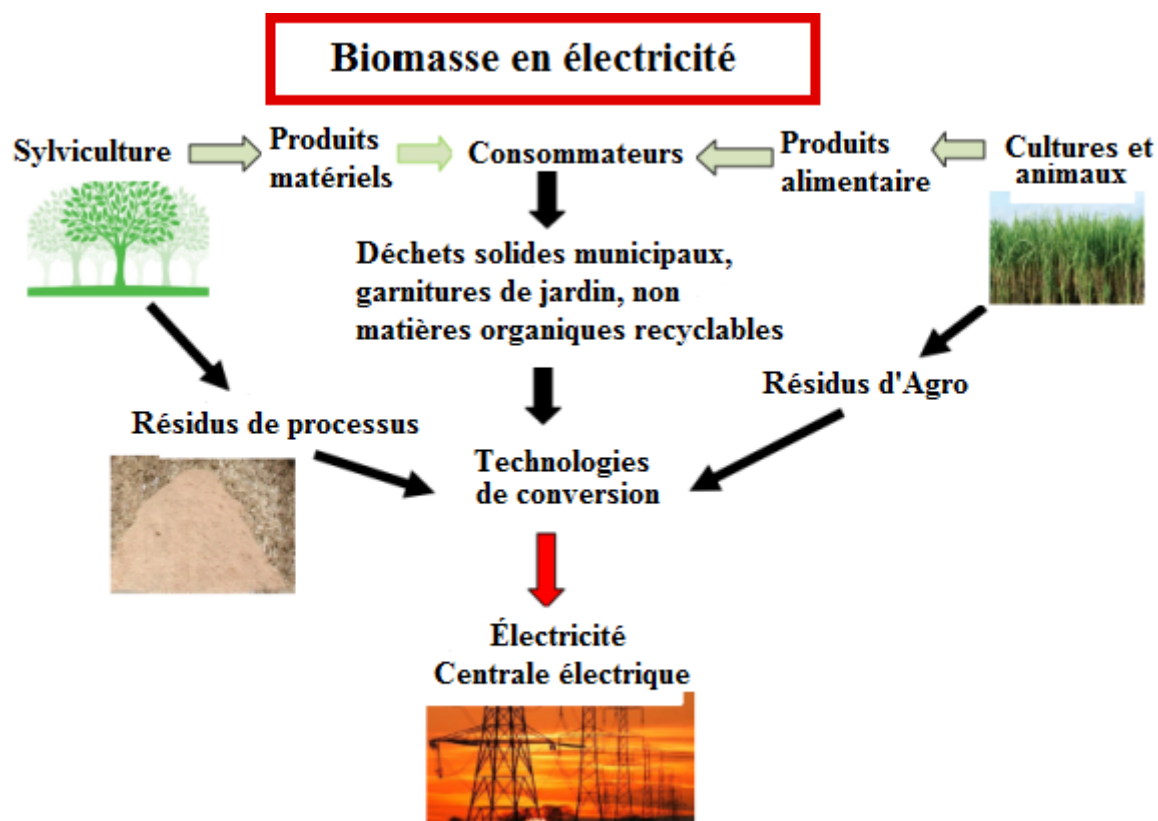


Figure I- 9 : Illustration de la transformation de la biomasse en électricité [20].

Il est à remarquer aussi que l'utilisation de la biomasse n'interfère pas avec l'alimentation.

Le Maroc dispose de plus de 3500 km de côtes. La production de la biomasse ne constituera pas un handicap majeur pour le développement de la filière des biocarburants de seconde génération. En plus le Maroc est un grand producteur d'engrais ; il en résulte que le développement de procédés énergétiques basés sur l'exploitation de la biomasse contribuera à trouver des marchés pour les engrais marocains. Par ailleurs, l'initiation de grands projets en Afrique est en accord avec un développement des filières écologiques pour la production des biocarburants pour la génération d'électricité [20]. Nous exposons dans ce qui suit le potentiel du Maroc en biocarburants.

V.3. Potentiel des Biocarburants au Maroc

De nombreuses questions se sont donc posées concernant le développement des biocarburants au Maroc. Tout d'abord, quel type de biocarburants dont la production sera en adéquation avec les disponibilités durables en matières premières : biomasse ou/et ses dérivés ? Comment prendre en compte les conflits qui peuvent être générés par l'évolution des usages existants et futurs, qui sont en concurrence ou en interactions avec la même ressource ? D'autre

part, la production bioénergétique répond-elle aux attentes, en termes culturel, environnemental et sociétal ? Les produits choisis seront-ils subventionnés [21] ?

Le Maroc possède un réel potentiel en biocarburants boosté par la multiplication de grands projets de développement agricole qui généreront d'énormes quantités de déchets dont le recyclage en biocarburants de première et deuxième génération est tout à fait possible. En plus, le Maroc dispose de terres arides et semi arides qui peuvent être destinées à la culture des oléagineux non alimentaires. Son climat si diversifié peut constituer un champ d'investigation pour la production de biomasse sans pour autant nuire aux besoins alimentaires des populations. Il est à noter que le Maroc possède plus de 3500 km de côte qui peuvent constituer un réservoir de biomasse pour la production de biocarburants de seconde génération et de fermes de microalgues pour la production des lipides pour remplacer les huiles végétales comme matière première de production du biodiesel de première génération (biocarburants de 3^{ème} génération). Sa position géographique entre l'Europe et l'Afrique peut faciliter le transfert de technologie de construction de bioraffineries pour exploiter la biomasse africaine. La croissance de biomasse peut contribuer à la production des fertilisants à base de phosphate marocain. Il convient de préciser que l'engagement économique du Maroc en Afrique est un atout supplémentaire pour que le Maroc cherche le leadership dans ce domaine.

V.4. Faisabilité du biodiesel au Maroc

Le procédé le plus adapté actuellement à une production industrielle du biodiesel est la transestérification par catalyse homogène basique. L'huile végétale réagit avec un alcool, du méthanol ou de l'éthanol, pour produire un mélange d'esters méthyliques ou éthyliques appelé biodiesel. Le méthanol est l'alcool le plus utilisé car il est relativement moins cher que l'éthanol. Le méthanol est produit à partir de matière première d'origine fossile. Son coût à l'importation est élevé et il constitue un handicap assez sérieux pour le développement du biodiesel (biocarburant de première génération). Ce problème trouve sa solution dans le choix d'un modèle de développement des biocarburants toute origine confondue. En effet, la biomasse permet de produire plusieurs vecteurs énergétiques : combustibles solides pour la production de chaleur et d'électricité, biocarburants liquides pour des usages en transport, et le biogaz pour une valorisation en chaleur, électricité, dans les transports [17]. La production du gaz de synthèse permet de fabriquer du méthanol (Figure I-8).

La production de la soude caustique utilisé comme catalyseur peut être assurée à l'aide des mines de sel gemme (Matières premières pour la soude caustique). Elle est produite par électrolyse par la Société Marocaine de l'Electrolyse et Pétrochimie (SNEP). La production

dépasse les 50.000 tonnes par an. La soude est conditionnée sous forme liquide ou sous forme solide. En plus du méthanol et de la soude, les triglycérides constituent la troisième matière première pour la production du biodiesel.

Il est à noter que malgré la vocation agricole du Maroc, la production des huiles végétales n'a pas été très développée et l'importation reste la seule voie pour satisfaire la demande alimentaire. En effet, le Maroc produisait plus de 100.000 tonnes dans les années 90. Aujourd'hui, la production des huiles correspond à moins de 2% de la consommation marocaine en huile. Les 98% autres, sont importés [22].

Les principales espèces oléagineuses annuelles cultivées au Maroc sont le tournesol, le colza, l'arachide, le soja et le carthame. Le tournesol constitue la principale culture oléagineuse avec toutefois des fluctuations importantes de superficies du fait que la culture est considérée par les agriculteurs comme une spéculation de substitution aux cultures d'hiver, en cas d'inondations ou de sécheresse automnale. L'importance relative de l'arachide est diminuée par le fait que la production de cette espèce est plutôt destinée à la consommation de bouche qu'à la production d'huile. Le colza, introduit en 1982, est limité à certaines grandes exploitations publiques ou privées. Le soja, introduit en 1981, est exclusivement cultivé en irrigué et sa superficie n'a jamais dépassé 12.000 ha, et stagne actuellement à moins de 1.000 ha. Le carthame, qui s'est toujours limité à moins de 1.000 ha, est complètement abandonné par les agriculteurs à cause des problèmes d'écoulement de la production [24].

Le marché marocain d'huiles de table est de l'ordre de 400 à 430.000 tonnes. Le programme Maroc-Vert a comme ambition de porter la surface cultivée en tournesol et colza de 44 000 à 127 000 hectares d'ici à 2020 (85 000 ha de tournesol et 42 000 ha de colza) et de couvrir les besoins en huile à hauteur de 20% à l'horizon 2020. Dans ces conditions, le Maroc devrait couvrir entre 1,5 et 2 milliards de MAD sur les 8 milliards de MAD. C'est autant de devises qui ne seront pas dépensées, soulageant ainsi la balance commerciale marocaine [23,24].

La classification des terres marocaines montre que 78 % de la superficie (56 millions d'hectares) se trouvent dans des zones sèches et désertiques (précipitations annuelles moyennes <250 mm), 15 % (10 millions d'hectares) dans la zone semi-aride (entre 250 et 500 mm par an) et 7% dans les zones subhumides et humides (> 500 mm par an). Les terres cultivées annuellement et les cultures permanentes représentent 12 % (9,2 millions d'hectares) de la superficie, dont 1,2 million d'hectares irrigués. A cela s'ajoutent 12,5 % de la superficie pour les forêts (5,8 millions d'hectares) et 52,9 millions d'hectares pour les parcours et les terres improductives (tableau I- 2) [25].

Tableau I- 2 : Occupation des sols (répartition des superficies selon le mode d'occupation des terres

Occupation des terres	Surface des terres (ha)	Forêt (%)	Territoire nationale (%)
Forêt et terres boisées productive	3 103 160	34,6	
Boisement naturels	2 583 160	28 ,8	
Boisement artificiels	520 000	5,8	
Forêt et terres boisées improductive	2 154 400		
Jachères forestières	56 340		
Formation végétale arbustives	3 155 700		
Total domaine forestier (Forêt, alfa, reboisement)	8 969 600	100,0 %	12,6
Terres cultivables	8 456 000		11,8
Autre terre : parcours et terres improductives	54 074 400		75,6
Total territoire national	71 500 000		100 %

Si on se réfère à l'évolution des oléagineux au Maroc, il semble que la production du biodiesel conduit à un conflit avec le besoin alimentaire. En admettant que la production des biocarburants en général et le biodiesel en particulier soit un challenge pour le Royaume, il est nécessaire à notre avis d'établir un modèle de développement des ressources pour la production de la matière première nécessaire d'une manière durable.

En effet, les terres arides ou semi-arides à grand potentiel pour des cultures oléagineuses destinées à la production du biodiesel pourront atteindre plusieurs millions d'hectares. L'adoption de nouvelles espèces provenant d'autres pays pourrait, en plus de la production d'huile, contribuer à enrichir le sol et lutter contre la désertification.

A titre d'exemple, l'Inde a très bien réussi la production de biodiesel à partir de graines de plantes comme le Jatropha, on peut donc s'inspirer de cette expérience sachant que le Jatropha peut être cultivée sur un sol salin et un climat relativement sec [26]. Il convient de préciser que le Jatropha peut produire jusqu'à deux tonnes de biodiesel par an et par hectare. Si, on arrive à valoriser les terres non cultivées pour la production de biodiesel, cela signifie que nous pouvons produire plusieurs millions de tonnes de biodiesel par an, alors que les besoins présents en carburant diesel sont d'environ 8,5 millions de tonnes.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, Nous avons montré que le Maroc s'est intéressé beaucoup plus au développement de l'éolien et le solaire. Nous avons attiré l'attention sur la production des

biocarburants en tant que ressources énergétiques alternatives en soulignant l'absence de manifestation d'intérêt par l'état marocain.

Nous avons montré que les besoins en énergie au Maroc sont en croissance de 10%. Par conséquent, la production du biodiesel est faisable et peut connaître un plein essor dans l'avenir si on procède en deux étapes, i) La production à faibles échelles, entre 40 et 400 litres par batch, en utilisant des matières premières de recyclages disponibles. ii) Production industrielle à envisager à long terme en réalisant un projet englobant la production des huiles végétales et les biocarburants de différentes générations.

Par ailleurs, la production du biodiesel dans un avenir proche est basée sur la disponibilité de la matière première sans interactions avec la production agricole destinée à l'alimentation.

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LE BIODIESEL

I. Introduction

Depuis les années 1970 du siècle précédent, le monde est confronté aux problèmes énergétiques suite aux difficultés d'approvisionnement en pétrole. L'évolution technologique a augmenté la demande sur l'électricité souvent produite à l'aide des produits pétroliers. En effet, la consommation actuelle est d'environ 92 millions de barils et plus 3 milliards de m³ de gaz naturel par jour. A ce rythme, les réserves actuelles ne peuvent couvrir que 40 ans pour le pétrole et 64 ans pour le gaz naturel [27]. Le charbon représente la source d'énergie qui connaît la plus forte croissance. Depuis 30 ans, la consommation du charbon a augmenté de deux fois plus rapidement que celle du pétrole. Comme les réserves mondiales de charbon restent massives, son utilisation dans la production d'électricité s'est bien développée. Malheureusement, cela représentait, en 2015, des émissions de 32,1 milliards de tonnes de dioxyde de carbone (CO₂) dans l'atmosphère. Par ailleurs, les restrictions environnementales et l'appauvrissement des réserves de combustibles fossiles avec la demande croissante conduiront à l'incertitude dans l'approvisionnement et l'instabilité des prix. La recherche et l'exploration de nouvelles alternatives en vue de réduire notre dépendance des ressources énergétique fossiles et par conséquent, contribuer à protéger l'environnement est stratégique. Si des ressources alternatives au pétrole pour produire de l'électricité sont en phase d'exploitation, les transports sur routes constituent à ce jour les grands consommateurs de produits pétroliers. Par conséquent, les besoins accrus en énergie et la conscience environnementale ont ainsi stimulé la recherche de moyens efficaces pour réduire la consommation d'énergie et par suite réduire les émissions de polluants [28-30]. Parmi les solutions proposées, la production de carburants alternatifs. Ces carburants doivent obéir à des critères stricts. Ils doivent être renouvelables, préservant l'environnement et contribuant au développement durable. Dans ce chapitre, nous présentons différents travaux de recherches sur le biodiesel comme carburant alternatif au diesel d'origine pétrolière.

II. Généralités sur les huiles

II.1. Huiles végétales brutes ou en mélange

Il est bien connu que les premiers biocarburants utilisés étaient les huiles végétales raffinées. En effet, Rudolf Diesel a conçu un moteur fonctionnant à l'huile de colza. Les huiles végétales peuvent donc être utilisées pures ou en mélange au gasoil en tant que carburants d'engins à motorisation diesel [298,31-33]. Elles peuvent servir aussi dans d'autres applications courantes tels que les engins employés pour le pompage, l'irrigation, la production d'électricité, le chauffage, les installations de cogénération. Cependant, leurs emplois purs dans les moteurs

Diesel ou dans les brûleurs sont étroitement liés à leurs propriétés physico-chimiques et dépendent de la technologie du moteur. En effet, les huiles végétales diffèrent fondamentalement du gazole par leur nature chimique. Ainsi pour de faibles températures dans la chambre de combustion ($<500^{\circ}\text{C}$), les délais d'inflammation et les temps d'évaporation des gouttes d'huiles sont plus longs que dans le cas du gazole. On assiste à la formation de dépôts sur certains organes du moteur (piston, injecteur, culasse etc.) suite à une polymérisation de l'huile. Au-delà de cette température (500°C), les temps d'évaporation et les délais d'inflammation sont quasi-identiques et on n'observe pas plus de dépôts que dans le cas du gazole [34,35]. Les huiles végétales sont aussi caractérisées par leur viscosité qui est 10 à 15 fois plus grande que celle du gazole. Elle provoque des problèmes de pompage (rupture possible de la pompe d'injection), d'atomisation et de pulvérisation. Cela nécessite un préchauffage à des températures atteignant 120°C si le carburant est l'huile pure. Par ailleurs, la température de préchauffage varie suivant la proportion d'huile dans le cas des mélanges huile/gazole [36-38]. En outre, la viscosité pourrait être abaissée par plusieurs méthodes (dilution, pyrolyse, craquage, microémulsion, transestérification, etc...) pour arriver à un carburant compatible avec les moteurs à allumage par compression [39-42].

Les huiles végétales proviennent soit de cultures saisonnières, soit d'origine forestière pérenne. Leur utilisation en tant que biocarburants est confrontée avec leur emploi direct en tant qu'aliment ou à travers l'occupation de terres arables destinées à des cultures de blé, maïs, etc... Cependant, il est à noter que d'autres huiles non alimentaires sont disponibles. Elles peuvent après avoir été formulées, utilisées dans des moteurs diesel [34,43]. Ainsi, beaucoup de graines oléagineuses comme le pongamia glabra, le jatropha, le philippines mallous, garcinia indica, thumba, karanja et madhuca indica etc., peuvent être exploitées pour la production de biocarburants. En plus, de nombreuses huiles végétales, graisses animales et graisses de cuisson recyclées peuvent également être transformées en biocarburant [31-33, 36,44].

II.2. Propriétés des huiles végétales et du diesel

Les molécules diesel idéales sont des molécules d'hydrocarbures saturés non ramifiés avec une longueur de chaîne carbonée allant de 12 à 18 atomes de carbone, alors que les molécules d'huile végétale sont des triglycérides généralement avec des chaînes non ramifiées de différentes longueurs et différents degrés de saturation. Les huiles végétales contiennent principalement des triglycérides (90 à 98%) et de petites quantités de mono et de diglycérides. Les triglycérides sont des esters de trois acides gras et d'une molécule de glycérol.

Les huiles végétales peuvent être considérées comme des biocarburants parce qu'elles sont biodégradables, non toxiques et propres. Leurs utilisations ainsi que celles de leurs dérivés comme carburants dans les moteurs Diesel entraînent des réductions substantielles des émissions d'oxyde de soufre, du monoxyde de carbone, des hydrocarbures aromatiques polycycliques, de fumée et des particules [36-39,41]. Cependant, pour que les huiles végétales pures puissent être utilisées dans un moteur Diesel conventionnel non modifié, elles doivent obéir à certains critères rhéologiques (viscosité, points d'écoulement, masse volumique, etc) ainsi que ceux relatifs à leur inflammation (indice de cétane, point éclair, etc...). Le tableau II-1 résumé les valeurs de certains paramètres physiques de quelques huiles comparées aux valeurs obtenues pour le diesel classique.

Tableau II- 1 : Propriétés physiques comparées des huiles et le diesel classique [41].

	Viscosité (cSt _{40° C})	Densité (kg/m ³)	Pouvoir calorifique (MJ/kg)	Point trouble (°C)	Point d'écoulement (°C)	Point d'éclair (°C)	L'indice de cétane	Résidu de carbone (w/w)
Diesel	2,75	835	42,25	-15	-20	66	47	0,001
Huiles								
Jatropha	49,9	921	39,7	16	8	240	40-45	0,64
Karanja	46,5	929	38,8	13,2	6	248	40	0,64
Colza	37	911	39,7	-3,9	-31,7	246	37,5	0,30
Margousier	57	938	39,4	8	2	295	47	0,96
Tournesol	33,9	916	39,6	7,2	-15	274	37,1	0,23
Soja	32,6	914	39,6	-3,9	-12	254	38	0,27
Noix de coco	27,7	915	37,1	-	-	281	52	0,13
Son de riz	28,7	937	38,9	13	1	200	30	0,24
Arachide	39,6	902	39,7	12,8	-6,7	271	42	-
Graine de lin	27,2	923	39,3	-1,1	-40	277	37,6	0,24
Palme	39,6	918	36,5	27	-15	271	42	0,043
Germe de blé	34,9	909	39,5	-1,1	-40	277	37,6	0,24
Thumba	31,52	905	39,78	-	-	201	45	-
Babassu	30,3	946	-	20	-	150	38	-
Suif	-	-	40	-	-	201	-	6,1

La viscosité et le point d'éclair des huiles végétales sont très élevés ; en revanche, les valeurs du pouvoir calorifique sont comprises entre 36 et 40 MJ/kg, comparables à celui du carburant diesel, qui est d'environ 42-45 MJ/kg. Par ailleurs, la présence d'oxygène chimiquement lié dans les huiles végétales abaisse leur pouvoir calorifique d'environ 10%. Les indices de cétane se situent entre 30 et 52. Les huiles végétales ont une densité d'énergie, un indice de cétane, une chaleur de vaporisation et un rapport stœchiométrique air / carburant comparables à ceux du diesel [41]. Il est donc nécessaire d'améliorer les caractéristiques rhéologiques des huiles pour les utiliser comme carburant.

II.3. Techniques d'amélioration des propriétés des huiles végétales

II.3.1. Le préchauffage

Le préchauffage d'une huile permet de réduire sa viscosité. Parmi les systèmes de chauffage de l'huile, la méthode la plus intéressante est de récupérer, en utilisant un échangeur de chaleur, l'énergie interne du moteur provenant de la chaleur des gaz d'échappement [46-49]. Mais ce procédé à lui seul, s'est avéré insuffisant. Des études devraient être menées dans le sens de la fluidification de l'huile pour vaincre sa forte viscosité sans devoir la chauffer, au risque de voir surgir des phénomènes d'oxydation et de polymérisation de l'huile.

II.3.2. Les émulsions

Les émulsions peuvent se définir comme le mélange de deux substances non-miscibles, formant une microstructure. Des agents émulsifiants sont ajoutés afin de rendre le mélange plus stable [45]. Les microémulsions se distinguent des émulsions classiques par la taille caractéristique des particules dispersées (10 à 50 nm) dans le cas d'une microémulsion, contre 2 à 50 µm dans le cas d'une émulsion classique). Les émulsions ont pour rôle de réduire la viscosité des biocarburants tels que les graisses animales [45-49]. Enfin, pour améliorer la rentabilité de ce procédé (l'émulsion), un réglage très fin du procédé est nécessaire pour bien contrôler la taille des microgouttelettes. Des études supplémentaires sont nécessaires pour mettre au point une technologie fiable.

II.3.3. Les mélanges d'huiles végétales et de gasoil

Les propriétés physiques des huiles végétales peuvent être améliorées quand elles sont mélangées avec certains composés chimiques. La dissolution se fait de sorte qu'il y a une bonne miscibilité entre les constituants du mélange. Par exemple, des mélanges d'huile et du gasoil ont été étudiés et on a montré que pour certains moteurs qui n'acceptent pas les huiles végétales brutes, certains mélanges riches en gasoil peuvent être utilisés, malgré que les propriétés des

mélanges soient généralement intermédiaires entre celles du carburant additif et des huiles végétales (tableau II-2).

Tableau II- 2 : Comparaison des propriétés physiques de certains mélanges gasoil-huiles végétales [45].

Carburant	Viscosité à 37°C (cSt)	Densité à 15°C (kg/m ³)	Densité d'éclair (°C)	Point de pulvérisation (°C)	Indice de cétane
Gasoil	3,46	865	71	-50	44,3
Arachide					
25%	6,60	879	-	-15	41,8
50%	12,60	892	84	-9	40,5
100%	39,51	918	328	-2	39,0
Mais					
25%	6,85	883	-	-21	42,0
50%	11,37	896	83	-21	40,0
100%	33,46	923	320	-19	34,4
Tournesol					
25%	6,40	878	-	-20	42,1
50%	10,75	894	81	-19	40,8
100%	33,46	922	320	-9	33,4
Soja					
25%	6,25	880	-	-25	43,6
50%	11,28	894	82	-19	41,9
100%	32,31	922	314	-9	41,9

Il est bien évident que d'autres types de carburants pourraient être mélangés aux huiles végétales pour améliorer leurs performances. Par exemple, le kérosène additionné à l'huile végétale usagée pourrait améliorer ses propriétés et conduirait à une forte diminution de l'indice de cétane.

II.3.4. Les esters d'huiles végétales et de graisses

Un autre moyen d'améliorer les propriétés physiques d'une huile végétale pour qu'elle puisse être comparable à un combustible diesel est de changer sa composition chimique et de la transformer en ester. Dans les années 40, plus d'une douzaine de brevets ont été délivrés à Dupont, Colgate et autres pour la conversion des huiles végétales en esters. Après la deuxième guerre mondiale et sur recommandation de l'Institut de Recherche pour les Huiles et

Oléagineux en France (IRHO), des tests sur les esters ont été entrepris à la station Bellevue de l'Institut Français du Pétrole (IFP). Mais c'est à partir des années 80 des chercheurs ont introduit les esters dans de nouveaux moteurs à injection directe et l'appellation biodiesel est devenue significative d'un carburant d'origine biologique très proche du diesel fossile [50]. Les crises pétrolières répétées ont fait attirer l'attention des chercheurs et des décideurs sur le biodiesel en tant que carburant alternatif du diesel fossile. Cependant, ni les procédés de production, ni la disponibilité de la matière première n'ont permis à ce jour une production industrielle à l'échelle des hydrocarbures fossiles.

III. Production du Biodiesel

Le biodiesel est obtenu par transestérification des triglycérides qui constituent les huiles végétales en présence d'un alcool. Il est considéré comme l'une des énergies renouvelables les plus prometteuses pour remplacer le diesel classique [51-53]. La figure II-1 représente la réaction chimique globale pour produire du biodiesel [54].

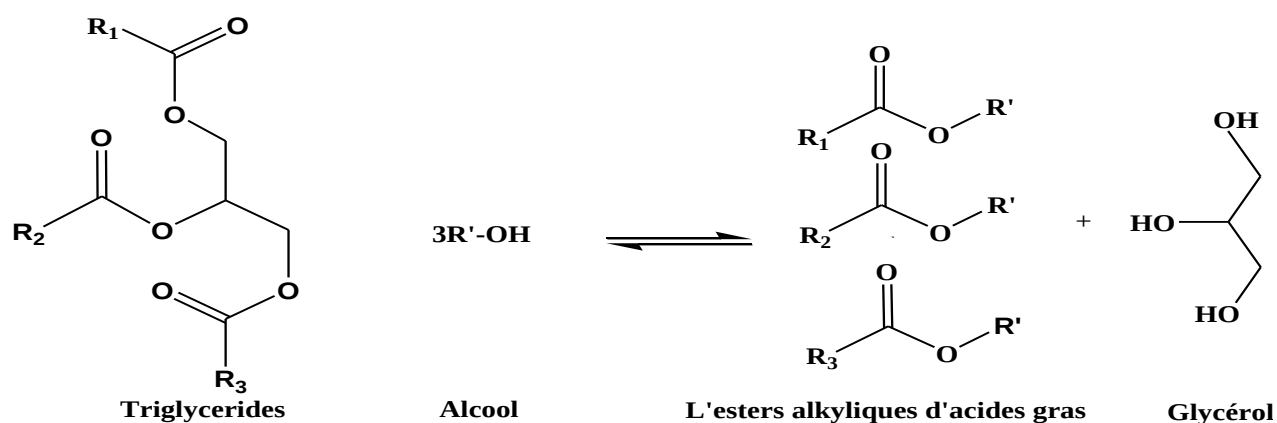


Figure II- 1 : Réaction de transestérification.

Le biodiesel possède de nombreuses applications (fuels domestiques, solvants écologiques d'amides, de dimères d'esters, etc.) grâce à ses propriétés chimiques et physiques particulières [55].

En tant que carburant, le biodiesel peut être utilisé pur, ou mélangé à différentes proportions du pétrodiesel [56]. A priori, son emploi n'exige pas de modifications d'infrastructures (livraison, distribution du carburant) ni de moteur diesel lorsqu'il est utilisé dans une concentration de 2 à 20 % [57].

Du point de vue environnemental, le biodiesel ne contribue pas à l'émission de CO₂ supplémentaire comme le carburant fossile car le dioxyde de carbone résultant de la combustion est utilisé par le procédé de photosynthèse (Fig. II-2).

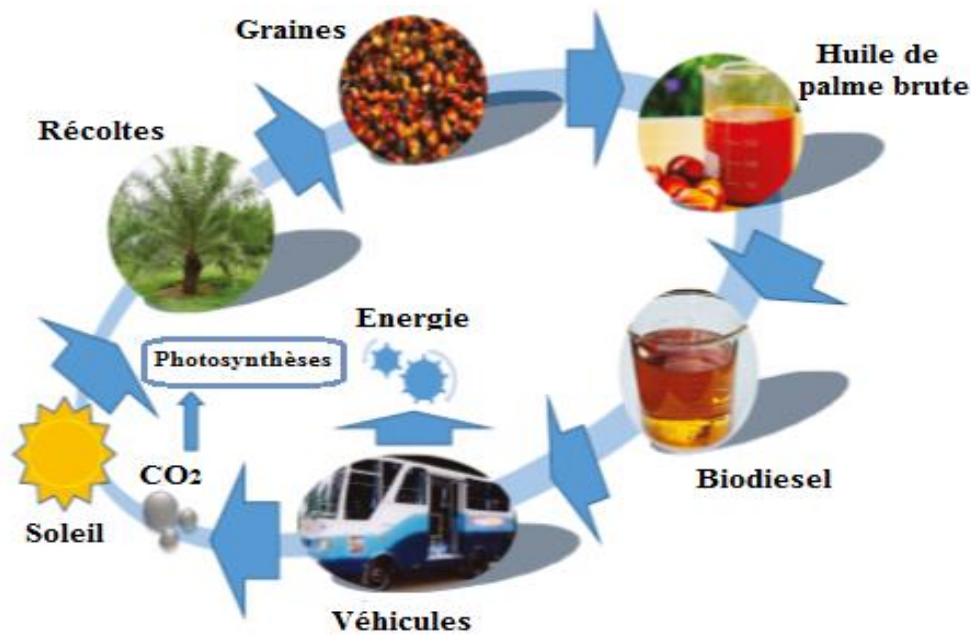


Figure II- 2: Illustration du cycle biodiesel [58].

III.1. Matières premières

Comme il a été signalé plus haut, le biodiesel est obtenu par la réaction de transestérification des triglycérides en présence d'un alcool et de catalyseur. Cette réaction conduit à un mélange d'esters et de la glycérine (glycérol non purifié) qui peut aussi être valorisée dans plusieurs industries. La production du biodiesel peut contribuer à la réduction de la dépendance énergétique, création de richesse et d'emplois, et l'amélioration de la qualité de l'environnement [58-63].

Le coût de la matière première, huile végétale et graisse animale, entre en compte dans la production du biodiesel à raison de 75 à 80 % du coût du produit final [64]. Par conséquent, la sélection de la matière première adéquate est une étape importante pour produire un biocarburant répondant aux normes et à faible coût.

Le tableau II-3 donne un aperçu des matières premières les plus utilisées avec les pays producteurs et/ou utilisateurs.

Tableau II- 3 : Matières premières.

Pays	Matière première	Référence
Argentine	Soja	[65,66]
Belgique	Colza, graisse animale	[65,67]
Brasil	Soja, palmier, tournesol, ricin, coton	[65,66,68]
Canada	Colza, graisse animale, soja, Graisse jaune, suif	[68]
Chine	Jatropha, colza	[68]
Union Européenne	Colza, tournesol	[69]
France	Colza, tournesol	[68]
Allemagne	Colza, graisse animale	[65,67,68]
Grèce	Colza, tournesol, coton	[68,70]
Hongrie	Colza, tournesol	[69]
Inde	Jatropha, karanja, soja, colza, arachide	[65,68]
Indonésie	Huile de palme, jatropha, noix de coco	[65, 66,68]
Irlande	huile de friture, graisse animale	[68]
Italie	Colza, tournesol	[68]
Lettonie	Colza, tournesol	[69]
Lituanie	Colza, tournesol	[69]
Malaisie	Huile de palme, jatropha, noix de coco	[65,66]
Mexique	Graisse animale	[68]
Netherlands	Soja	[65,66]
Nouvelle-Zélande	Suif	[68]
Philippines	Noix de coco, jatropha	[68]
Pologne	Colza, tournesol	[48]
Singapour	Huile de palme	[47]
Espagne	Colza	[65]
Suède	Colza	[68]
Thaïwan	Tournesol, soja	[71]
Royaume-Uni	Colza	[67,68]
États-Unis	Soja ; arachide	[65,66, 68]

Globalement, la matière première de synthèse du biodiesel peut être divisée en quatre types dominés par les huiles alimentaires, quelques huiles non-alimentaires, huiles usagées et des essais aux des microalgues (Fig. II-3). Beaucoup de recherches ont été consacrées aux huiles alimentaires et une multitude de travaux ont été consacrées aussi aux huiles non alimentaires et usagées pour des raisons d'éthiques et de coût [72-74]. En effet, le conflit alimentation-énergie peut être induit par le détournement des huiles vers la filière énergétique au détriment de la

filière alimentaire ou par la mobilisation des terres au profit des cultures oléagineuses au lieu des cultures céréalières ou autres.

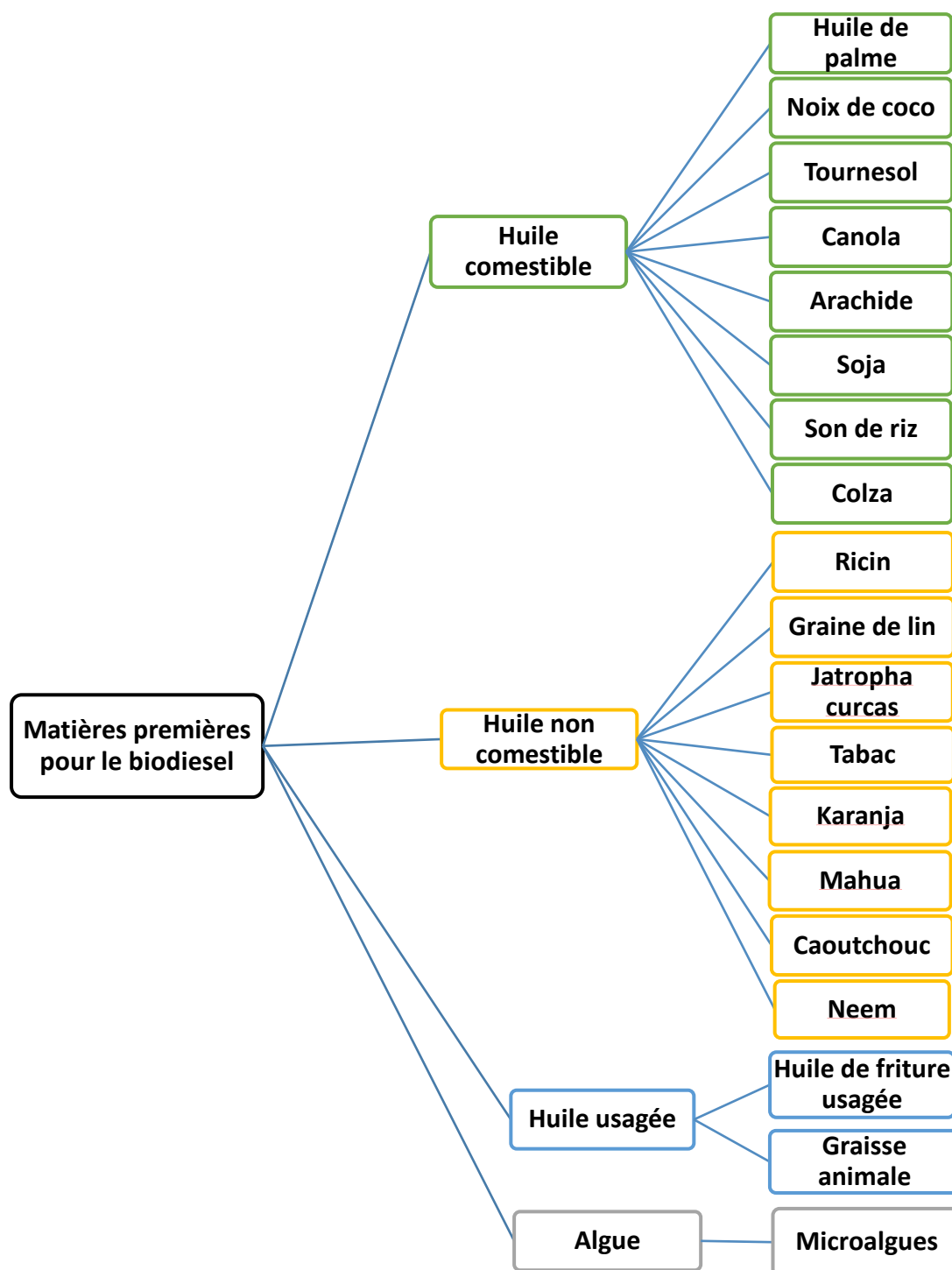


Figure II- 3 : Types de matières premières pour la production du biodiesel [72-74].

Par ailleurs, le choix de la matière première pour produire du biodiesel est déterminé par les caractéristiques de la matière grasse qui la constitue. Il faut considérer que les différents

types d'huiles ou graisses ont des propriétés chimiques différentes qui sont principalement caractérisées par la teneur en acides gras et le degré d'insaturation.

La nature et les compositions d'acides gras de certaines huiles végétales sont résumées dans les tableaux II-4 et II-5 respectivement [75].

Tableau II- 4: Les principaux acides gras contenus dans les diverses huiles végétales.

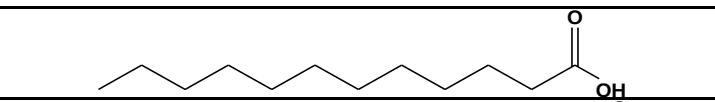
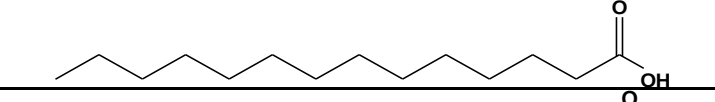
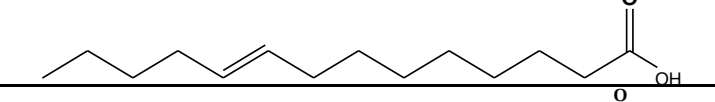
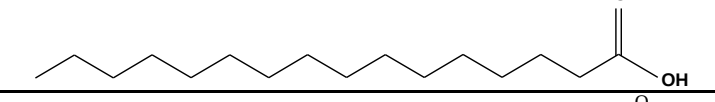
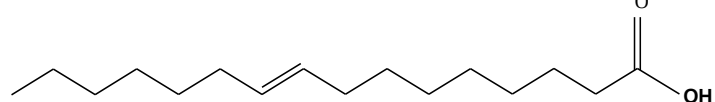
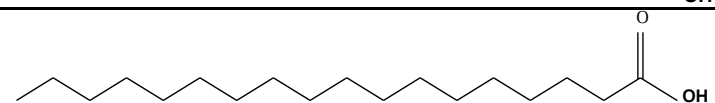
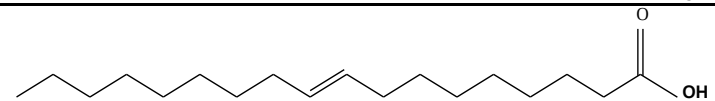
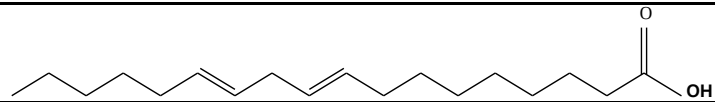
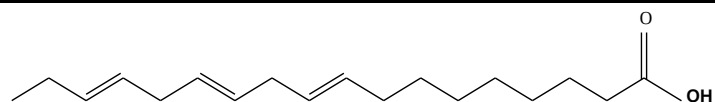
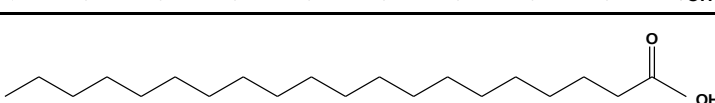
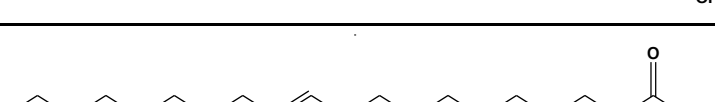
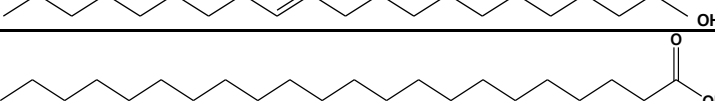
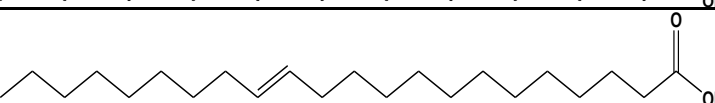
Désignation de l'acide gras	Nom	N°C	Formule	Structure de la molécule
Acide Laurique	Acide Dodécanoïque	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$	
Acide Myristique	Acide tétradécanoïque	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$	
Acide myristoléique	Acide cis-9 tétradécanoïque	14:1	$C_{14}H_{26}O_2$	
Acide Palmitique	Acide hexadécanoïque	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$	
L'acide palmitoléique	Acide cis-9-hexadécénoïque	16:1	$C_{16}H_{30}O_2$	
Acide Stéarique	Acide octadécanoïque	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$	
Acide Oléique	Acide cis-9octa-décamonoénoïque	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$	
Acide Linoléique	Acide Cis(9,12)-octadécadiénoïque	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$	
L'acide α-linolénique	Acide cis-(9,12,15) octa-décatriénoïque	18:3	$C_{18}H_{32}O_2$	
Acide arachidique	Acide icosanoïque	20 :0	$C_{20}H_{40}O_2$	
Acide gondoïque	Acide cis -11-eiconénoïque	20 :1	$C_{20}H_{38}O_2$	
Acide béhénique	Acide Docosanoïque	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$	
Acide érucique	Acide cis 13-dococénoïque	22 :1	$C_{22}H_{42}O_2$	

Tableau II- 5: Composition des acides gras de quelques huiles végétales.

Huile Végétale	Canola	Germe de blé	Grain de coton	Huile de palme	Jatropha Curcas	Arachide	Colza	Soja	Tournesol
Compositions %									
C14 :0	0,10	0,00	0,00	1,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C16 :0	3,50	11,67	28,33	43,70	14,20	11,38	3,49	11,75	6,08
C18 :0	1,50	1,85	0,89	4,50	6,90	2,39	0,85	3,15	3,26
C20 :0	0,60	0,24	0,00	0,00	0,00	1,32	0,00	0,00	0,00
C22 :0	0,30	0,30	0,00	0,00	0,00	2,52	0,00	0,00	0,00
C24 :0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,23	0,00	0,00	0,00
C16 :1	0,20	0,00	0,00	0,00	0,20	1,40	0,00	0,00	0,00
C18 :1	60,10	25,16	13,27	40,20	43,10	48,28	64,40	23,26	16,93
C20 :1	1,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C22 :1	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C18 :2	20,10	60,60	57,51	9,80	34,40	31,95	22,30	55,53	73,73
C18 :3	9,60	0,48	0,00	0,50	0,00	0,93	8,23	6,31	0,00

Le biodiesel dérivé d'huiles très saturées comme l'huile de palme et l'huile de coco a un indice de cétane élevé et une bonne stabilité à l'oxydation. Toutefois, il n'est pas utilisable dans les pays froids. En plus, la sélection de la matière première dépend aussi de sa disponibilité (production et productivité régionales) et du coût. Par exemple, les États-Unis et les pays européens possèdent une quantité excédentaire en huiles comestibles comme le soja et le colza, de sorte que ces matières premières pourront être utilisées pour produire du biodiesel [65]. Parallèlement, certains pays d'Asie comme la Malaisie, l'Indonésie et la Thaïlande utilisent des huiles comestibles comme l'huile de palme et l'huile de coco pour la production du biodiesel [76-78]. En revanche, l'Inde est connue pour sa grande diversification des matières premières potentielles pour développer la production industrielle du biodiesel [79]. A titre d'exemple, La figure II-4 illustre les principales matières premières utilisées en Inde.



Figure II- 4 : Les principales matières premières utilisées en Inde pour la production du biodiesel [80].

Ces huiles sont bien appropriées pour le développement de la production du biocarburant sans impacter la production d’huiles alimentaires. En Afrique, plusieurs pays se sont intéressés à la production du biodiesel [81-83].

III. 2. Procédés de production du biodiesel

Nous avons signalé précédemment que les matières premières grasses peuvent être transformées en biodiesel par divers procédés comme les mélanges avec d’autres carburants (dilution), les microémulsions, le craquage catalytique et la transestérification.

La dilution n’est pas une technique de production ou de transformation des huiles végétales mais c’est une technique pour modeler les propriétés physico-chimiques des huiles et les introduire dans les valeurs des propriétés physico-chimiques des carburants fossiles [84].

Les microémulsions impliquent le mélange d’huiles avec des agents émulsifiants appropriés tels que l’alcool principalement le méthanol, l’éthanol, le propanol ou le butanol pour former des émulsions. Le principal inconvénient associé à l’utilisation de carburants moteurs à microémulsion est la formation de dépôts de carbone dans le moteur et en combustion complète [85].

Le craquage catalytique implique une transformation catalytique des huiles végétales ou graisses animales en l'absence d'air ou d'oxygène pour obtenir des produits liquides ayant des propriétés de carburant similaires au diesel. L'inconvénient majeur est la formation de résidu carboné [86].

Malgré l'intérêt de ces méthodes, le biodiesel qui désigne un mélange d'esters aliphatiques d'acides gras, produit à partir d'huiles végétales par transestérification (Fig. II-1). Il est considéré comme étant la véritable alternative au gasoil d'origine fossile.

La transestérification d'une huile végétale a été réalisée dès 1853 par les scientifiques E. Duffy et J. Patrick, plusieurs années avant que le premier moteur diesel devienne fonctionnel. Le 31 août 1937, G. Chavanne de l'Université de Bruxelles (Belgique) a obtenu un brevet pour une procédure de transformation des huiles végétales pour leurs utilisations comme combustibles. Cependant, l'utilisation du biodiesel n'a été reconnue que bien plus tard et n'est devenue techniquement pertinente qu'après la crise énergétique de 1973. Plus récemment, en 1977, le scientifique brésilien Expedito Parente a inventé et soumis le premier procédé industriel pour la production commerciale du biodiesel [87].

La transestérification est le déplacement d'un alcool (glycérol) à partir d'un ester (triglycérides) par un autre alcool (méthanol) dans un procédé similaire à l'hydrolyse, à l'exception que l'alcool est utilisé à la place de l'eau [88]. Le mécanisme de la réaction de transestérification des triglycérides est représenté sur la figure II-5.

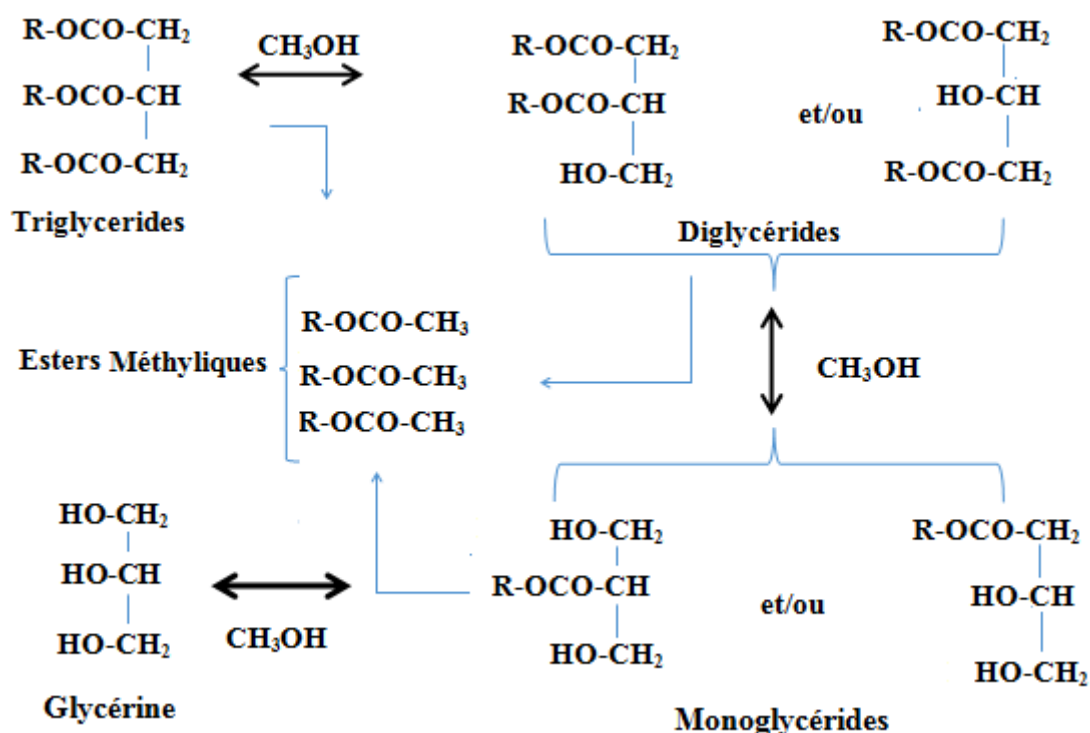


Figure II- 5 : Mécanisme réactionnel de production du biodiesel [89].

Si la réaction de transestérification est thermodynamiquement favorable, la pratique industrielle rentable a conduit à une multitude de procédés résumés sur la figure II-6.

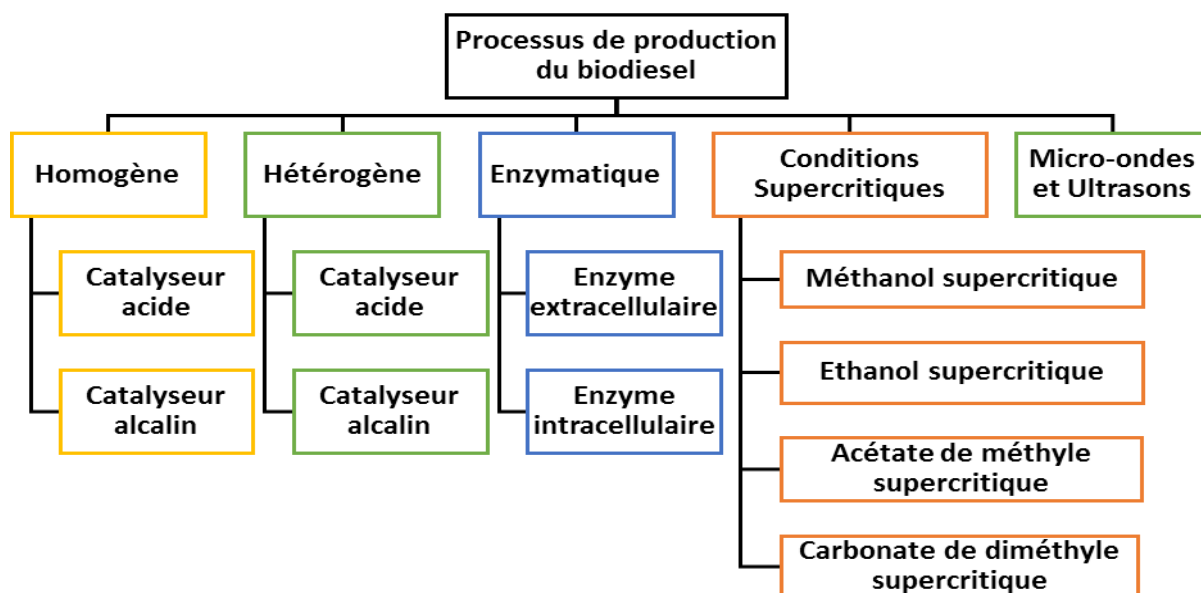


Figure II- 6: les différents procédés utilisés pour produire du biodiesel.

Il convient de préciser que chacun de ces procédés présente des avantages et des inconvénients dont nous en exposerons un aperçu dans la suite de ce travail.

III.2.1. Procédés homogènes pour la production de biodiesel

Il existe principalement deux types de catalyseurs homogènes pour produire du biodiesel, à savoir les catalyseurs acides et basiques. Les caractéristiques et le mode d'action des deux types de catalyseurs sont différents.

Jusqu'à présent, l'acide sulfurique (H_2SO_4) est le catalyseur le plus couramment utilisé pour le procédé de transestérification catalysée par un acide. Les catalyseurs acides présentent plusieurs avantages car ils peuvent catalyser à la fois l'estérification et la transestérification simultanément [90].

Le mécanisme du procédé acide homogène comprend la protonation du groupe carbonyle par le catalyseur acide, l'attaque nucléophile du méthanol pour produire un composé intermédiaire tétraédrique ; la migration du proton et la décomposition de l'intermédiaire figure II-7.

Même si les catalyseurs acides sont insensibles à la présence d'acides gras libres (AGL), le procédé nécessite des conditions réactionnelles assez sévères : des températures, des rapports molaires huile/alcool élevés et des temps de réaction trop longs. En plus, le catalyseur acide peut provoquer un problème environnemental dû à la corrosion de l'appareillage réactionnel [91,92]. De même, le coût de production du biodiesel se trouve trop élevé pour concurrencer le diesel d'origine fossile. Par exemple, la réaction de transestérification réalisée en présence de 4% en poids de H_2SO_4 comme catalyseur conduit à 90% de conversion au bout de 10 h de temps de réaction [91]. En utilisant 1% en poids de H_2SO_4 et un rapport molaire huile-méthanol de 1/30, on a observé une conversion de 99% d'huile au bout de 69 h de temps de réaction [93]. Ces études antérieures ont prouvé que la transestérification catalysée par un acide nécessite des conditions réactionnelles sévères.

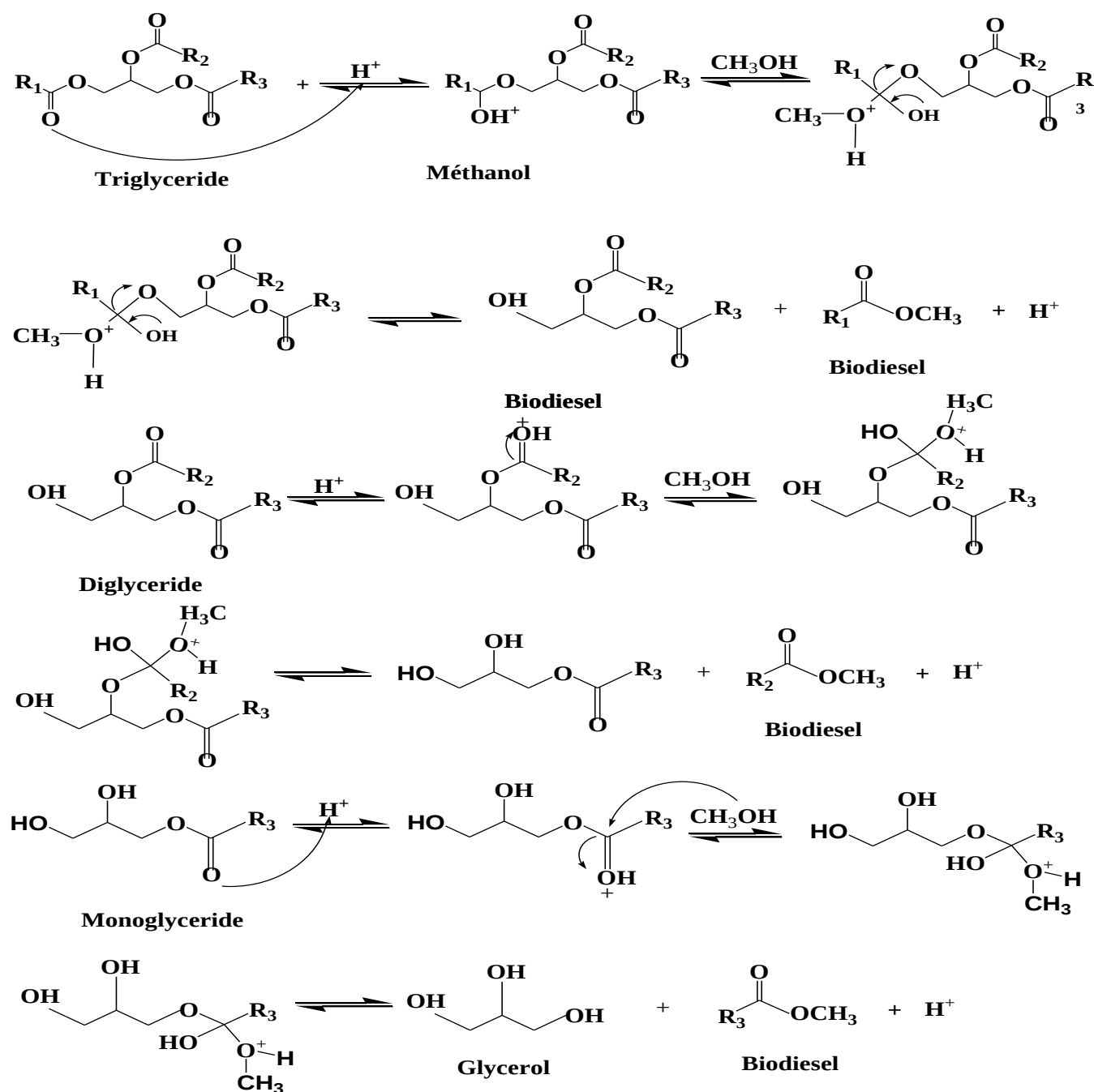


Figure II- 7 : Mécanisme d'un procédé homogène de transestérification catalysée par un acide pour la production du biodiesel à l'aide de méthanol.

De nos jours, le biodiesel est également produit en procédant par transestérification catalysée par des catalyseurs basiques homogènes. Ce procédé a plusieurs avantages tels que la grande disponibilité des catalyseurs basiques et leurs coûts, des conditions de réaction plus douces : basse température de réaction, pression atmosphérique et courte durée de réaction [94,95]. Par ailleurs, il a été montré que la vitesse de réaction de transestérification catalysée

par un catalyseur basique homogène est 5000 fois plus rapide que dans le cas du procédé de transestérification catalysé par un acide [96]. Néanmoins, ce procédé, contrairement au procédé acide, est sensible à la présence d'acide gras libre (AGL) dans la matière première. La teneur maximale autorisée en AGL dans l'huile végétale ou les graisses animales devrait être inférieure à 1% en poids [97]. Lorsque la charge contient une quantité plus importante d'AGL, la saponification se produira par suite d'une réaction entre les AGL et le catalyseur alcalin, comme le montre la figure II-8.

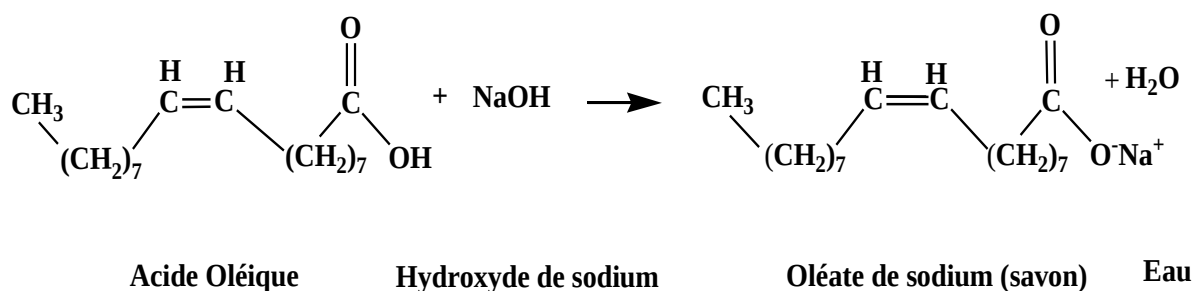


Figure II- 8 : Réaction de saponification.

Cette réaction de saponification est certainement indésirable car elle consomme le catalyseur pour former du savon ; ce qui peut compliquer la purification des produits obtenus et réduire le rendement en biodiesel [98].

La présence d'eau constitue aussi un handicap sérieux au procédé basique. L'eau peut hydrolyser les triglycérides pour former des diglycérides et des acides gras libres comme il est montré sur la figure II-9.

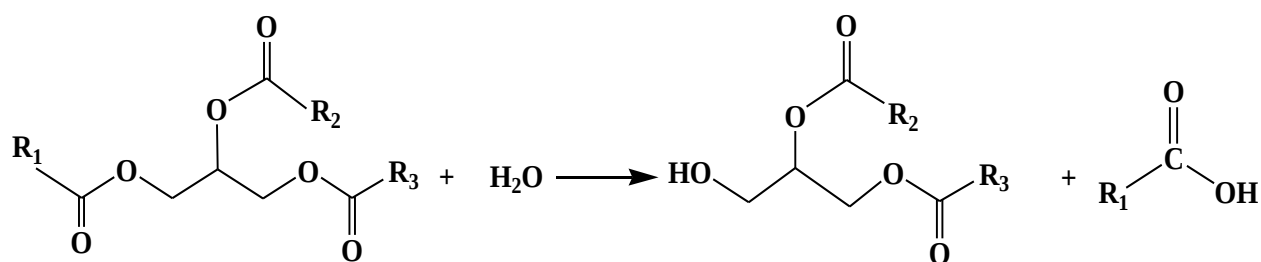


Figure II- 9 : Hydrolyse des triglycérides en présence d'eau.

Ainsi, dans l'application industrielle, les teneurs en acides gras libres et en eau doivent être strictement contrôlées afin d'obtenir un biodiesel de haute qualité. La figure II-10 montre le mécanisme de la transestérification des triglycérides en présence d'un catalyseur homogène basique et en présence de méthanol. Ce mécanisme comprend la production d'un ion méthylate. L'attaque nucléophile de ce méthylate en carbonyle du triglycéride forme un composé

intermédiaire tétraédrique et la régénère le catalyseur. Ce processus de séquençage est répété deux fois pour obtenir trois molécules d'esters et une molécule de glycérol.

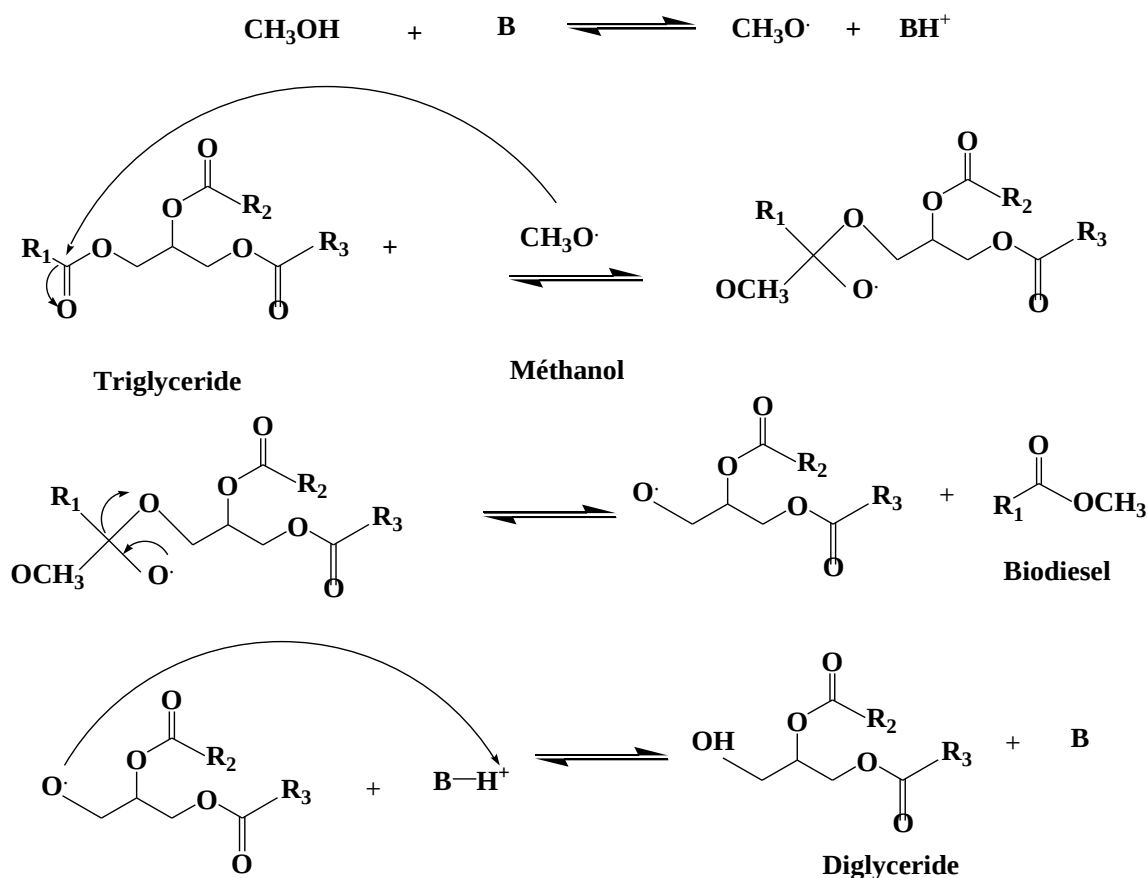


Figure II- 10 : Mécanisme de transestérification en présence d'un catalyseur basique.

Les catalyseurs basiques homogènes couramment utilisés sont l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'hydroxyde de potassium (KOH), les méthylates de sodium (NaOCH_3), et de potassium (KOCH_3). Cependant, la soude (NaOH) reste le catalyseur le plus utilisée dans la production industrielle de biodiesel vu son efficacité et son raisonnable coût [99,100].

III.2.2. Procédés hétérogènes pour la production de biodiesel

En général, la catalyse hétérogène est plus respectueuse de l'environnement et théoriquement plus économique. Dans les processus de transestérification, la catalyse par un acide ou une base hétérogène sont attractives pour plusieurs raisons telles que l'élimination de l'étape de lavage du biodiesel, la séparation plus facile du catalyseur du milieu réactionnel.

Les catalyseurs hétérogènes acides sont moins corrosifs et donnent moins de rejets par rapport à leurs homologues homogènes [101,102]. Cependant, la transestérification catalysée par un acide hétérogène a également des inconvénients, à savoir une vitesse de réaction lente et des réactions secondaires indésirables.

La Figure II-11 montre le mécanisme de réaction de la transestérification catalysée par un acide solide pour la production de biodiesel en présence du méthanol.

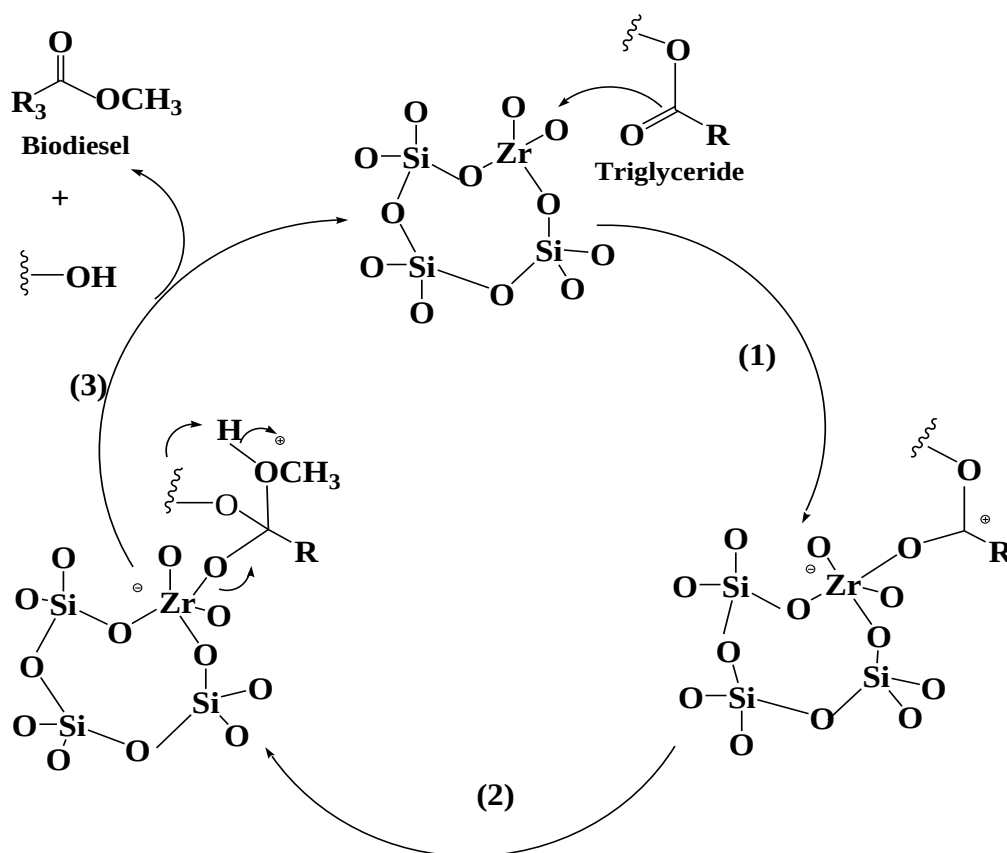


Figure II- 11 : Mécanisme de transestérification catalysée par un acide solide [103].

Initialement, l'oxygène du groupement carbonyle provenant du triglycéride attaque le zirconium pour produire un composé intermédiaire. Le composé intermédiaire est ensuite attaqué par du méthanol, formant une nouvelle liaison C-O. Enfin, le réarrangement du composé intermédiaire conduit au biodiesel et à la régénération du catalyseur.

D'une manière générale les catalyseurs acides solide souffrent de :

- Faibles performances dans la transestérification
- Les catalyseurs exigent un rapport alcool/huile élevé et des températures élevées.
- Faible stabilité thermique pour des températures supérieures à 140°C.

La production du biodiesel par transestérification catalysée par des solides basiques présente plusieurs avantages par rapport à la catalyse homogène. Par exemple, le catalyseur solide est réutilisable, facile à récupérer donc non nocif à l'environnement ; il peut être synthétisé à partir de sources disponibles et moins coûteuses telles que le calcaire ou l'hydroxyde

de calcium. De même, l'activité du catalyseur hétérogène est presque la même que celle obtenu avec un catalyseur homogène opérant dans les mêmes conditions de travail [104]. Cependant, ce procédé fait encore face à certaines difficultés telles que l'activation par calcination à température élevée, la vitesse de réaction est plus lente que dans le cas du procédé homogène, et la possibilité de l'existence de réaction secondaire.

La figure II-12 montre le mécanisme de transestérification catalysée par l'oxyde de calcium en utilisant du méthanol comme alcool réactif.

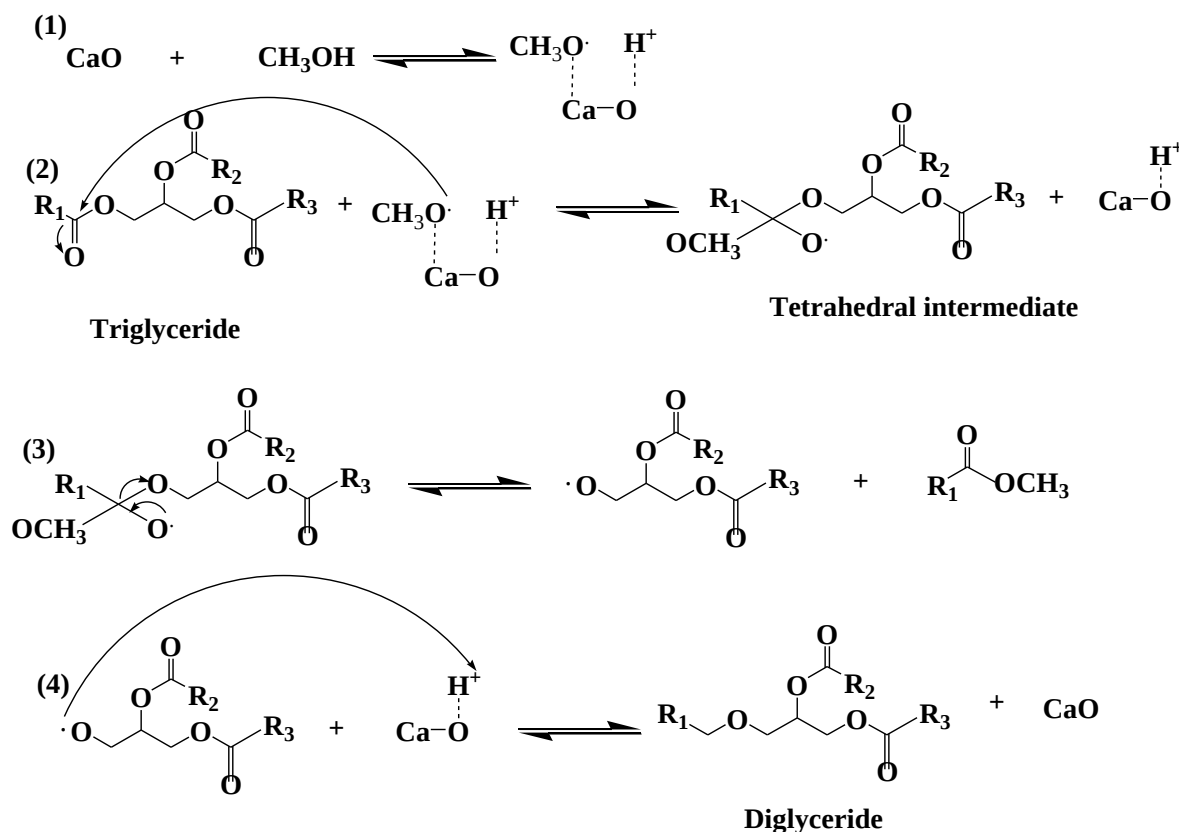


Figure II- 12 : Mécanisme de transestérification sur des catalyseurs à base de CaO [58].

Le mécanisme réactionnel suit plusieurs étapes: (1) la formation d'un ion méthoxyde résultant de l'extraction du proton à partir du méthanol par le site basique du catalyseur, (2) l'anion méthylate attaque ensuite l'atome de carbone de la fonction carbonyle du triglycéride pour produire un composé intermédiaire alcoxycarbonyle, (3) un réarrangement de l'intermédiaire alcoxycarbonyle conduit à des composés plus stables constitués d'anion biodiesel et diglycéride et (4) le cation hydroxyde du métal est ensuite attaqué par un anion diglycéride formant un diglycéride et CaO. Comme le montré la figure II-12, le catalyseur est régénéré à fin de la réaction. En outre, ce mécanisme réactionnel est se répété deux fois jusqu'à ce que les esters constituant le biodiesel et le glycérol soient obtenus.

III.2.3. Production de biodiesel catalysée par des enzymes

Les différents procédés catalytiques décrits précédemment possèdent des avantages et des inconvénients qui ralentissent à ce jour l'émergence d'une industrie « biopéetrochimique ». La recherche de nouveaux procédés a permis de mettre en évidence la production du biodiesel en utilisant de la lipase comme catalyseur ouvrant une autre fenêtre sur la biocatalyse industrielle. La Figure II-13 illustre les étapes du processus de transestérification enzymatique.

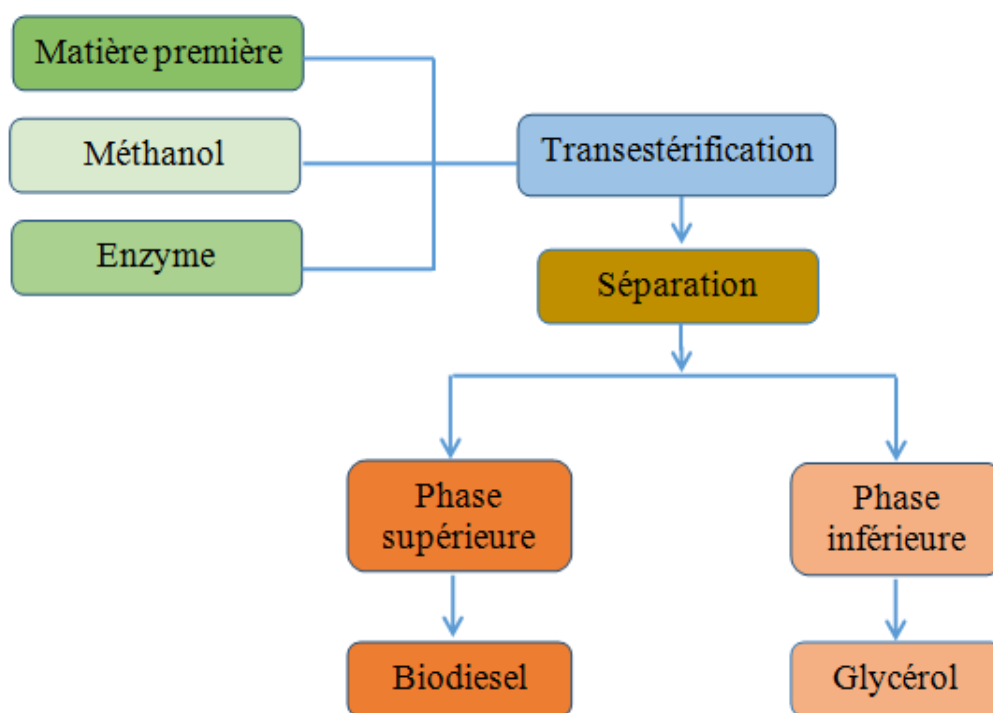


Figure II- 13 : Les étapes du processus de transestérification enzymatique.

La catalyse enzymatique est caractérisée par l'absence de produits secondaires, des températures de réaction modérée (35-45°C), séparation et récupération aisées des produits, bonne sélectivité, aucune influence de la présence des acides gras libres ou de l'eau, prévention des réactions secondaires comme la saponification ou l'hydrolyse et faible rapport méthanol/huile [105]. En dépit de l'attractivité de ce processus de transestérification catalysée par des enzymes, il est confronté à des contraintes qui empêchent son application industrielle [106,107].

III.2.4. Production de biodiesel dans des conditions supercritiques

Les procédés de transestérification décrits précédemment souffrent de plusieurs inconvénients dont certains sont vraiment majeurs et peuvent nuire à la qualité et au coût du produit final. Pour contourner les problèmes rencontrés, un nouveau procédé sans ajout de catalyseurs dans des conditions supercritiques a été proposé [108]. Cette nouvelle approche

offre certains avantages tels que l'absence de catalyseur, la grande vitesse de réaction, la simultanéité de l'estérification et transestérification sans influence d'eau ou d'acides gras libres. Le procédé est très efficace quel que soit la nature des matières premières utilisées. Il y a deux raisons pour lesquelles le triglycéride et le méthanol peuvent réagir dans des conditions supercritiques. Tout d'abord, à haute température et à haute pression, la polarité du méthanol diminue [108]. Ainsi, le triglycéride qui est un composé non polaire peut être dissous dans le méthanol pour former une phase homogène. La deuxième raison est que la solubilité des triglycérides augmente avec l'augmentation de la température et de la pression, comme l'ont observé Glisic et Skala [109].

La figure II-14 rend compte du mécanisme d'obtention du biodiesel par transestérification des triglycérides par le méthanol dans des conditions supercritiques.

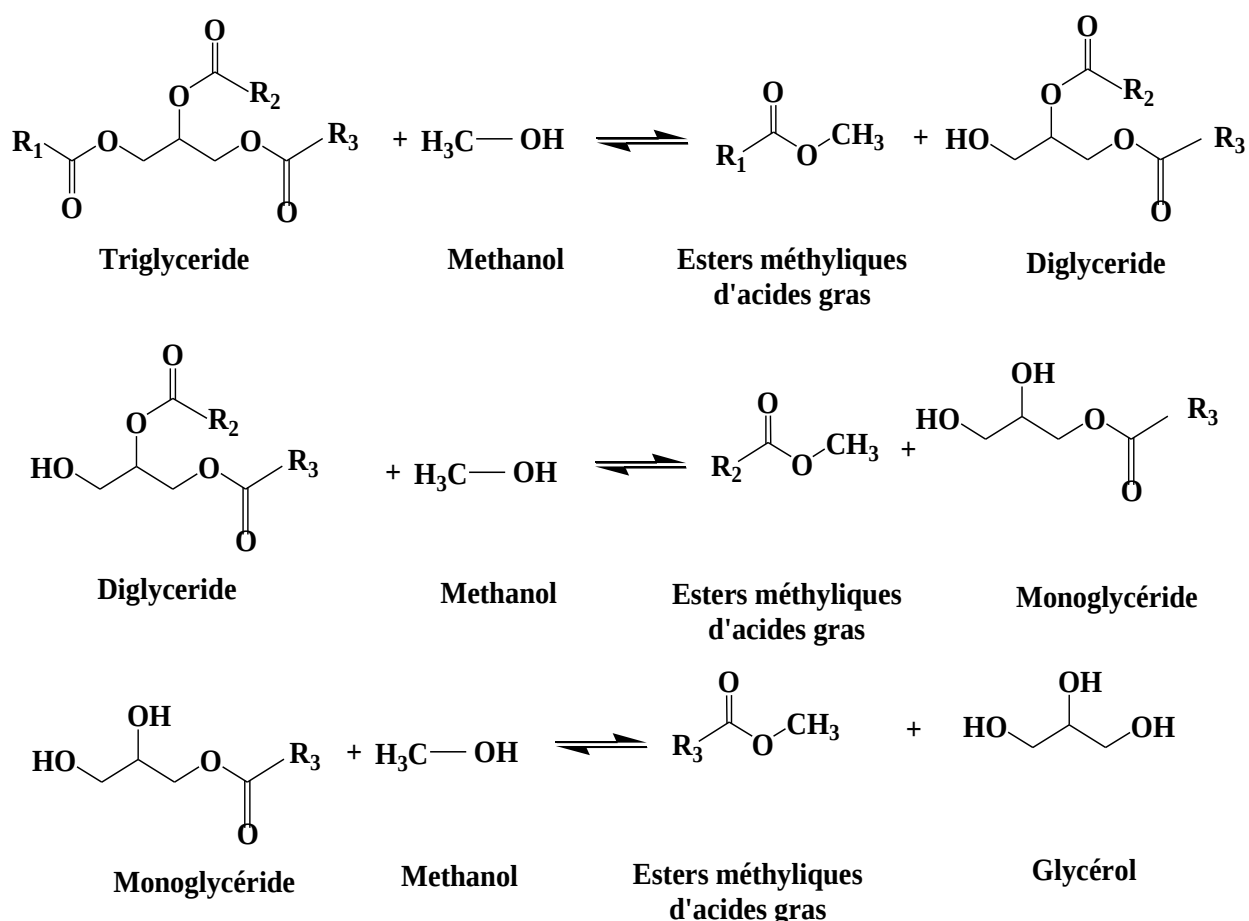


Figure II- 14 : Mécanisme de production du biodiesel dans des conditions supercritique.

IV. Etude de l'effet des paramètres réactionnels sur la réaction de transestérification

Dans les paragraphes précédents, nous avons montré que la production du biodiesel via la réaction de transestérification des triglycérides avec le méthanol est une opération facilement

mise en œuvre. Nous avons décrit les techniques utilisées avec leurs avantages et inconvénients. Il convient de rappeler que l'optimisation de la production du biodiesel dépend de la qualité de la matière première utilisée qui impose les valeurs de paramètres réactionnels tels que, le choix du rapport molaire huile/méthanol, la nature et la quantité de catalyseur, la température et la pression, l'agitation du milieu réactionnel qui joue un rôle primordial sur la qualité du biodiesel produit. Dans la suite de ce travail, nous décrirons l'influence des différents paramètres sur la production du biodiesel. Nous montrerons que malgré le nombre de travaux publiés à ces jours, les résultats de la littérature sont controversés.

IV.1. Effet du type du catalyseur et de sa concentration

La présence du catalyseur est nécessaire pour améliorer le rendement dans des conditions douces de température et de pression. La réaction peut être réalisée en phase homogène en présence de catalyseurs solubles dans le milieu réactionnel ou en phase hétérogène. Nous donnons dans la suite de cet exposé un aperçu de chacun des procédés utilisés. Il convient de préciser que la qualité de la matière première définit la quantité de catalyseur à utiliser. Pour ce cas aussi, des résultats souvent contradictoires sont obtenus [55]. C'est pour cette raison qu'une étude préliminaire doit être obligatoirement réalisée pour chaque arrivage de matière première. La littérature est riche de ce type d'investigations. Ainsi, Meka et al. [111] ont étudié l'effet de la concentration du catalyseur (NaOH) sur la durée de réaction à deux températures 50 et 60 °C avec un rapport Méthanol/huile de 6 :1. Ils ont constaté dans les deux cas que le temps de réaction a diminué proportionnellement avec l'augmentation de la concentration du catalyseur de 1 à 2%. Au-delà de 2%, du savon se forme.

Ataya et al. [112] ont réalisé des expériences de transestérification de l'huile de Colza. Ils ont trouvé que la conversion des triglycérides a augmenté lorsque la concentration du catalyseur (NaOH) est passée de 1 à 3%.

Rashid et al. [113] ont évalué l'effet du type de catalyseur et sa concentration sur le rendement en ester d'huile de carthame. Ils ont observé que les hydroxydes (NaOH et KOH) ont donné des rendements plus élevés que les méthoxydes correspondants. Ces résultats ont été confirmés par d'autres auteurs [114]. Le meilleur rendement de l'ester a été obtenu à une concentration de 1% de NaOH, ce qui a été également recommandé par Freedman et al. [115].

En revanche, Vicente et al. [116] ont conclu après une étude similaire sur la transestérification de l'huile de tournesol que les rendements de production de biodiesel après les étapes de séparation et de purification étaient plus élevés pour les catalyseurs à base de

méthylate (NaOCH_3 , KOCH_3) que pour les catalyseurs hydroxydes (NaOH , KOH). Ce phénomène a été attribué au fait que les catalyseurs hydroxydes pourraient favoriser la saponification des triglycérides et la dissolution de l'ester méthylique dans le glycérol formé. En plus, l'attaque préliminaire de l'alcool par les ions hydroxydes (première étape de la réaction) conduit à la formation d'eau qui contribuerait à diminuer le rendement.

Bien que les catalyseurs alcalins présentent de nombreux avantages comme mentionné plus haut, ils sont les plus sensibles aux acides gras libres et à l'eau. Leur utilisation dans la transestérification des huiles végétales acides (forte teneur en acides gras libres) peut provoquer la formation de sels sodique d'acides gras (savon). Il en résulte une consommation du catalyseur et de perte de rendement en biodiesel. Il est recommandé dans ce cas de limiter les teneurs d'acides gras libres et d'eau à 0,5 et 0,1- 0,3% respectivement [117]. Ce constat limite amplement l'usage industriel des huiles végétales usagées dans la filière de production du biodiesel. En effet, les huiles végétales vierges subissent lors de leurs chauffages des transformations qui conduisent à l'altération de leurs propriétés : acidité, viscosité, indice de peroxyde... C'est pour cette raison que les catalyseurs acides sont préférés pour la production de biodiesel. Ainsi, à titre d'exemple, Goff et al. [118] ont comparé l'effet de différents acides minéraux sur l'éthanolisation d'huile de soja réalisée en une seule étape avec des quantités de catalyseurs variant entre 0,1 et 1% en poids et à des températures allant de 100 et 120 °C. Ils ont montré que seul l'acide sulfurique est efficace. Des études cinétiques ont montré qu'à la température de 100°C, 0,5% en poids de catalyseur H_2SO_4 , et un rapport méthanol/huile égal à 9, la conversion obtenue est de l'ordre de 99 % au bout de 8 h. La même conversion peut être obtenue en moins de 4 h si la concentration en acides gras libres est inférieure à 0,8 %. Zullaikah et al. ont entrepris un processus en deux étapes catalysé par un acide pour la production de biodiesel à partir de l'huile de son de riz. La première étape a été effectuée à 60°C et la deuxième étape à 100°C. Dans leur travail, la phase organique de la première étape de la réaction produite a été utilisée comme substrat pour une deuxième étape. Le rendement peut atteindre des valeurs de l'ordre de 98% en moins de 8 h [119]. La catalyse acide peut être préconisée pour transformer les huiles acides qui résultent du raffinage d'huiles brutes. Ainsi, du biodiesel de bonne qualité a été préparé avec succès à partir de déchets d'huiles végétales (huile acides). La réaction a été effectuée en présence de 1% d'acide sulfurique à 117 °C [117].

Al-Widyan et al. [120] ont évalué l'effet de différentes concentrations de HCl , H_2SO_4 et de l'excès d'éthanol sur la transestérification d'huile de palme usagée. Les auteurs ont rapporté que des concentrations de catalyseurs comprises dans le domaine 1,5-2,25 M ont

permis de produire du biodiesel de bonne qualité dans un temps de réaction plus court qu' a des concentrations plus faibles. Dans ce cas aussi, on a remarqué que l'acide sulfurique est plus performant que les autres acides étudiés.

L'effet de la quantité du catalyseur en phase hétérogène a été aussi examiné, de la même manière qu'en phase homogène et les résultats obtenus sont différents. Ainsi, Kiss et al. [121] ont rapporté des résultats relatifs à des catalyseurs acides tels que les zéolithes, les résines échangeuses d'ions, et des oxydes métalliques mixtes modifiés par des sulfates. La zircone sulfatée (SO_4/ZrO_2) a conduit à de meilleures activités, sélectivités et stabilités que les autres catalyseurs testés pour des concentrations de catalyseurs de 1% et 3%. Pour leur part, Furuta et al. ont étudié différents oxydes de métaux tétravalents modifiés par les sulfates ou l'oxyde de tungstène [122]. Ces catalyseurs super acides ont été évalués dans la transestérification d'huile de soja avec le méthanol et une conversion de plus de 90% a été obtenue mais à des températures comprises entre 200 et 300°C et des concentrations en catalyseur assez grandes par rapport aux concentrations habituellement utilisées. Serio et al. [123] ont étudié des sels d'acides carboxyliques de Cd, Mn, Pb, Zn comme catalyseurs potentiels de conversion des huiles à forte acidité (7%) en biodiesel. Ils ont montré que ces catalyseurs sont actifs même en présence de fortes teneurs en acides gras libres. Des conversions voisines de 100% sont atteintes avec 4% de catalyseur et au bout de 300 minutes de temps de réaction.

Des catalyseurs basiques solides comprennent des oxydes métalliques simples, tels que MgO et CaO sous forme supporté ou non, les oxydes mixtes Zn-Al, zéolithe échangée au césium, les métaux ou oxydes alcalins supportés sur différents supports ont été étudiés par rapport à la concentration des catalyseurs [124]. Il a été montré que la concentration des catalyseurs joue un rôle primordial dans toute application industrielle. La quantité du catalyseur peut générer des déchets indésirables.

Kim et al. ont développé un catalyseur basique hétérogène $\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, qui offre à peu près la même activité dans les conditions de réaction optimales comparativement avec NaOH qui est un catalyseur homogène classique. Un rendement d'environ 100% est atteint pour 3% en poids du catalyseur [104]. Li et al. ont étudié Zn/I_2 en tant que catalyseur pour la production de biodiesel à partir d'huile de soja. Une conversion de 96% a été obtenue dans les conditions suivantes : rapport molaire Méthanol : l'huile = 42:1; quantité de catalyseur de 5% en poids de Zn de I_2 , la température de la réaction est de 65°C [125]. Xie et al. ont utilisé $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en tant que catalyseur pour la transestérification de l'huile de soja. La composition optimale du catalyseur correspond bien à la composition du précurseur 35% $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. La conversion la

plus élevée atteint 87% avec un rapport molaire (Méthanol : huile) 15:1, un temps de réaction de 7 h et une quantité de catalyseur de 6,5% [126]. Les mêmes auteurs ont également étudié Ba-ZnO comme catalyseur solide pour la transestérification de l'huile de soja. Une conversion de 95,8% a été obtenue avec un rapport molaire du méthanol : huile de 12 :1 et une concentration en catalyseur de 6 % [127]. Le tableau II-6 permet de comparer l'effet de concentration de quelques catalyseurs hétérogènes sur le temps de réaction et le rendement.

Tableau II- 6 : Comparaison de l'effet de la concentration de quelques catalyseurs hétérogènes sur le temps et le rendement de la réaction.

Matière première	Catalyseur	Conc (%)	Température (°C)	Temps (h)	Rapport Molaire (méthanol / huile)	Rendement (%)
Huile de soja	CaO	2,5	-	1	-	93
Huile végétale	M(3-hydroxy 2methyl-4pyrone)2(H ₂ O) ₂	-	60	3	-	93
Huile de tournesol	CaO/SBA-14	-	160	5	12	95
Huile de tournesol	Zéolite X	4,2	60	-	-	95,1
Huile de tournesol	ETS-10 Zéolite	0,003	125	24	-	90
Huile de palme	CaO/Al ₂ O ₃	3,5	65	5	12:1	98,6
Huile de soja	Na/NaOH / γ -Al ₂ O ₃	1	60	2	9:1	96
Huile de palme brute	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	1	200	1	6:1	90,3
Huile usagée	ZS/Si	3	200	10	1:18	98
Huile de soja	Lipase	0,9	36,5	6,3	3,4:1	92,2
Huile de palm	CaO	3,5	65	5	12:1	95%
Huile de canola	M(3-hydroxy 2methyl-4pyrone)2(H ₂ O) ₂		65	8	15:1	97,7
Mélange d'huiles de soja et de colza	CaO/SBA-14	4	30	24	1:3	93
Huile de jatropha	Chromo bacterium viscosum lipase	5	40	8	1:4	92
Huile de tournesol	WO ₃ /ZrO ₂	3	200	5	20:1	97

IV.2. Effet du rapport molaire alcool/huile

Le mécanisme préconisé de la transestérification nécessite trois moles d'alcool et une mole de triglycéride pour donner trois moles d'esters aliphatiques d'acides gras et une mole de glycérol. La pratique a montré qu'il faudrait au moins 6 moles d'alcool pour une mole de triglycéride pour obtenir des rendements importants en esters. Cependant, les résultats obtenus

sont trop divergents ; ce qui nous a poussés à revenir sur ce point pour exposer en détail l'influence du rapport alcool/huile sur la production du biodiesel. L'excès d'alcool est très important pour déplacer l'équilibre dans le sens de formation des esters. L'intérêt de ce point particulier a enrichi la littérature scientifique dont un grand nombre de publications lui ont été consacré [128]. L'augmentation de ce rapport à plus de 100% d'excès est parfois imposée par la qualité de l'huile utilisée. Il est à noter aussi que l'excès d'alcool qui est nécessaire pour obtenir un bon rendement contribue à augmenter le coût de production. Cependant, plusieurs études ont montré que la qualité de la matière première peut imposer des rapports Méthanol/Huile supérieurs à 6/1 pour atteindre des rendements importants [115]. Ainsi, Meher et al. [129] ont examiné l'influence du rapport molaire méthanol/huile (6:1, 9:1, 12:1 et 24:1) pour optimiser la production du biodiesel. Ils ont conclu que la réaction est plus rapide en utilisant un rapport molaire supérieur à 6.

Zhou et al. [130] ont étudié l'effet du rapport molaire éthanol/huile sur la transestérification de l'huile de tournesol catalysée par une base. Dans cette étude, quatre rapports molaires éthanol/huile de tournesol (6:1, 20:1, 25:1, 30:1) ont été examinés. Les auteurs ont constaté que pour les rapports molaires éthanol/huile de 20, 25 et 30:1, l'équilibre a été atteint entre 6 à 10 minutes à 23°C avec 1,4% d'hydroxyde de potassium, tandis que le rapport molaire de 6:1, l'équilibre a été atteint après 30 min. L'augmentation du rapport molaire favorise la formation d'esters.

L'influence du type d'alcool a été aussi examinée. Ainsi, Canakci et al. [131] ont étudié l'effet de différents types d'alcool sur la réaction de transestérification. Le méthanol, l'éthanol, le propanol-2 et le butanol-1 ont été testés pour une période de réaction de 48 h, avec une concentration de l'acide sulfurique constante et égale à 3%. Le rapport molaire de l'alcool/l'huile a été fixé à 6 :1 pour tous les alcools testés. La conversion était respectivement de 87,8 ; 95,8 ; 92,9 et 92,1% pour les esters méthylique, éthylique, isopropylique et butylique. Il convient de préciser que la quantité d'alcool ajoutée, pour optimiser la réaction de transestérification joue un rôle crucial dans l'augmentation du coût du biodiesel. Tout d'abord, le méthanol, de pureté 99,6% au moins, coûte excessivement cher au Maroc. En travaillant à fort rapport Méthanol/huile, il est nécessaire de prévoir un moyen de récupération et recyclage de l'alcool [93, 102, 132,133].

IV.3. L'agitation

L'agitation est un paramètre réactionnel important pour la réaction de transestérification en raison de non miscibilité du méthanol et de l'huile. Il en résulte une hétérogénéité du milieu réactionnel (milieu biphasique). La vitesse de réaction risque d'être limitée par le transfert de matière [135]. L'utilisation de co-solvant est l'un des solutions proposées, mais, l'ajout de co-solvant tout en améliorant la production, rend plus difficile la séparation des produits [135]. L'utilisation de méthodes non conventionnelles comme les ultrasons et les microondes ont donné des résultats promoteurs, mais, leur application industrielle n'est pas réalisable à ce jour. L'augmentation de la solubilité des huiles dans le méthanol est possible dans les conditions supercritiques. Mais, l'application à grande échelle est onéreuse.

Dans les procédés classiques, l'agitation devrait être suffisamment vigoureuse pour que la surface d'échange entre les deux phases soit la plus grande possible. En comparant les rendements en ester obtenus avec des agitations mécaniques ou magnétiques, il a été montré que, pour des conditions données, l'agitation mécanique est plus efficace que l'agitation magnétique ; le rendement en ester augmente alors de 85 à 89,5% [136]. De plus, la vitesse d'agitation joue non seulement un rôle important dans la phase de démarrage mais aussi tout au long de la réaction de transestérification [137].

IV.4. Effet de la température de réaction

La plupart des réactions de transestérification sont conduites au voisinage de la température d'ébullition de l'alcool utilisé. Les températures d'ébullition du méthanol et de l'éthanol étant respectivement de 65°C et 78°C, les réactions sont réalisées généralement à 60°C avec du méthanol et à 70-75°C avec de l'éthanol [137].

Les différentes études de l'influence de la réaction de transestérification d'huiles végétales à des températures plus faibles montrent que la cinétique est ralentie au début de la réaction [137,138]. Toutefois, elle n'agit pas sur l'équilibre thermodynamique de la réaction car quelle que soit la température, après un temps suffisamment long, le milieu réactionnel possède la même composition. A titre d'exemple, après 1h de réaction de transestérification de l'huile de soja avec le méthanol, les rendements en esters méthyliques sont identiques pour des températures de 60 et 45°C et très légèrement inférieurs pour une température de 32°C [93,139]. D'autres auteurs ont publié des travaux relatant une bonne production du biodiesel à basse température. Les conversions obtenues sont importantes [131,140]. Cependant, des

doutes sur la pureté des produits pourraient être formulés. Par ailleurs, des travaux menés à température ambiante ont été publiés. Ainsi, pour augmenter l'efficacité de la réaction, la miscibilité des réactifs a été augmentée en utilisant de l'acétone comme co-solvant et par conséquent, la réaction s'est produite à température ambiante (27-29°C). Les meilleures conditions requises pour effectuer la réaction sont : rapport éthanol : huile (9: 1), rapport co-solvant : huile (5: 1), catalyseur NaOH 0,5% (en poids) et un temps de réaction de 2 h [141]. Y.C. Sharma et al. ont synthétisé du biodiesel à partir d'huile végétale usagée à la température ambiante (35°C) en utilisant NaOH et CH₃ONa comme catalyseurs homogènes en présence du méthanol. Les résultats obtenus sont satisfaisants et le processus peut être envisagé pour diminuer le coût énergétique de la production [136]. D'autres auteurs ont eu l'idée d'étudier la transestérification de l'huile usagée à température ambiante (35°C) en vue d'améliorer le coût du biodiesel. Malgré les contraintes imposées par la purification des produits de réaction, des rendements importants ont été obtenus [136,139].

IV.5. La teneur en eau et en acides gras libres

Pour favoriser la réaction de transestérification en catalyse basique, les triglycérides et l'alcool ne doivent pas contenir d'eau, et l'huile doit avoir une teneur en acides gras libres inférieure à 1% [131,142]. En effet, l'eau et les acides gras libres conduisent à des réactions compétitives : la réaction de saponification des triglycérides ou esters produisant du savon et la réaction de neutralisation des acides gras libres, consommant du catalyseur dans les deux cas [143]. Cette baisse d'alcalinité engendre une diminution significative du rendement en esters. A titre d'exemple, une augmentation de la quantité d'eau dans le mélange réactionnel d'une éthanololyse de l'huile de coton de 0,11 à 0,57% implique une chute du taux de conversion des triglycérides de 89,4 à 61,8%. La formation de savons peut également causer la gélification du milieu réactionnel, empêchant la décantation du glycérol [144]. Cependant d'autres études ont montré qu'il est possible de produire du biodiesel à partir de matière premières à fortes teneurs en acides gras libres. Pour se faire, il faut procéder par une première étape catalysée par un acide qui conduit à l'estérification des acides gras libres suivie d'une deuxième étape, la transestérification, catalysé par une base [145,146]. Il convient de préciser que malgré les bons rendements obtenus par ce processus en deux étapes, il n'est pas considéré comme économiquement fiable. Pour améliorer ce processus, on a procédé en utilisant une catalyse basique en deux étapes pour diminuer le coût de la production. Cette technique a permis la valorisation des matières premières avec une teneur en acides gras libres de 3% [147]. Par ailleurs, la présence des acides gras libres peut ne pas être un souci majeur pour les chercheurs.

Ainsi, on a montré qu'une production pilote d'une tonne par batch peut être compétitive même avec une huile de palme titrant plus 3% en poids d'acides gras libres [148]. Il est à noter que les matières premières disponibles, durables et en bonne adéquation avec les besoins alimentaires sont souvent caractérisées par une acidité élevée. L'amélioration du coût de production du biodiesel passe en partie par l'utilisation de cette matière première acide [149]. Des recherches sur de nouveaux procédés sont nécessaires pour l'obtention d'un biocarburant moins chers et de bonne qualité.

IV.6. Nature de l'huile végétale utilisée et sa composition en acide gras

L'intérêt de connaître la composition d'une huile est évident puisque celle-ci va avoir une influence sur les caractéristiques physiques essentielles du biodiesel qui en résulte comme la viscosité, le point de fusion et la stabilité thermique [150].

Les variations de la densité énergétique du biodiesel dépendent aussi bien de la nature des matières premières grasses utilisées que du processus de production [151]. C'est pour ces raisons qu'il est important à notre avis de mieux caractériser la matière première utilisée avant de l'employer.

Les produits secondaires, dont la teneur maximale est de l'ordre de 1 à 5 %, dans une huile brute normale sont essentiellement les phospholipides (lécitine, céphaline) source de gomme, les carotènes et les xanthophylles (polyinsaturés) très polymérisables, les tocophérols (antioxydants naturels), les stérols libres ou estérifiés. Dans certains cas, une mauvaise fabrication artisanale de l'huile ou un stockage inadéquat peut entraîner une présence importante de ces produits secondaires [152].

La teneur des acides gras libres varie d'une huile à une autre ; elle dépend de la nature et la manière de stockage de l'huile. Leur pourcentage peut varier en allant de moins de 0,5 % pour les huiles comestibles jusqu'à 60 % ou même plus pour les huiles très acides [153].

Les acides gras sont répartis en trois catégories : majeurs, mineurs et inhabituels. Les acides gras majeurs sont les plus répandus et en grande quantité dans les plantes : l'acide laurique (C12), myristique (C14), palmitique (C16), stéarique (C18), oléique (C18 :1), linoléique (C18 :2) et linolénique (C18 :3). Les acides gras mineurs, sont des constituants secondaires des corps gras [154]. Les acides gras inhabituels sont des acides gras polyinsaturés à doubles liaisons, des acides gras acétyléniques (à triple liaison) ou encore des acides gras à fonction secondaire. Les acides gras des triglycérides diffèrent par la longueur de la chaîne, le degré d'insaturations et la

présence d'autres fonctions chimiques. Les acides gras sont constitués d'une chaîne linéaire d'un nombre pair d'atomes de carbone allant de 8 à 22 atomes [155].

Les chaînes carbonées des acides gras les plus longues (C16 à C18) favorisent la conversion des triglycérides en esters. La réaction requiert la moitié du temps nécessaire à la réaction de transestérification avec une huile contenant des chaînes d'acides gras plus courtes (C12) pour atteindre les mêmes rendements [156]. Ceci est discutable car les viscosités des composés doivent être prises en compte : plus l'huile est visqueuse, moins la diffusion des réactifs dans chacune des phases est aisée, et par conséquent, moins la réaction est favorisée.

Les huiles ayant des chaînes longues contiennent majoritairement des acides gras insaturés, abaissant la viscosité de la phase lipidique, ce qui est sûrement la cause des rendements maximaux atteints plus rapidement.

Enfin, le choix de la température de réaction dépend de la composition en acides gras. La température optimale de réaction augmente quand la longueur moyenne des chaînes d'acides gras augmente et le nombre d'insaturations diminue [157]. Ceci est logique car elle permet d'abaisser la viscosité des huiles, sachant que cette dernière est plus élevée pour des huiles saturées et à longues chaînes carbonées.

V. Conclusion

En conclusion de ce rapport bibliographique, on peut conclure que :

- Malgré le nombre de travaux réalisés à ce jour, l'utilisation industrielle butte sur des problèmes liés à l'environnement et au coût du produit final.
- Le procédé homogène qui donne les meilleurs résultats souffre de la grande quantité de rejets. La formulation du produit final augmente le coût du biodiesel et empêche sa percée sur le marché en tant que produit alternatif du carburant d'origine fossile.
- La qualité de la matière première est la clé de toute production industrielle en adéquation avec le développement durable. En effet, pour produire un biodiesel de haute qualité, il faut utiliser des huiles végétales pures. Il en résulte un coût élevé sachant bien que le coût de la matière première participe à raison de 75 à 80% dans le coût du biodiesel.
- L'utilisation des matières premières de moindre qualité constituée par exemple d'huiles non comestibles ou d'huiles usagées nécessite un prétraitement assez coûteux. Un grand effort a été déployé pour mettre au point de nouveaux procédés capables d'outrepasser les difficultés rencontrées.

- L'influence des paramètres réactionnels comme la nature et concentration du catalyseur, température et durée de la réaction, rapport méthanol/huile a été largement étudiée et les résultats obtenus sont dans la plupart en controverse.
- Les propriétés du biodiesel dépendent des propriétés de la matière première et essentiellement de la composition.
- Malgré la mise au point relativement aisée de la réaction de transestérification, les résultats obtenus sont souvent disparates et contradictoires. Ceci est dû à l'origine et la nature de la matière première utilisée. Un test standard est donc nécessaire pour une sélection préliminaire des conditions opératoires.

CHAPITRE III :
TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET
CARACTERISATION DES HUILES
USAGEES MAROCAINES

I. Introduction

Le biodiesel est un combustible dérivé de sources renouvelables principalement des huiles végétales, des graisses animales, des huiles de cuisson usagées, et des huiles extraites des algues etc... [158-160]. Or, la source de biodiesel doit répondre le plus possible à deux critères très importants. Elle doit être caractérisée par sa durabilité, disponibilité et un prix de revient acceptable. Il est important de noter que l'un des facteurs qui entrave le développement du biodiesel est son prix de revient qui dépend à raison de 70 à 80 % du coût de la matière première utilisée à savoir les huiles de colza (Europe), de soja (USA) et de palme (Asie). Comme ces matières premières sont hors de portée de la plupart des pays, il faut :

- Exploiter des huiles végétales non alimentaires connues : huile de Jatropha ou alimentaire mais produite à grande quantité : Palme. Les pays ayant choisi cette voie sont le Brésil (Jatropha), l'Inde (Jatropha, Palme, ...), Malaisie (Palme). De même, certains pays africains comme le Mali, le Sénégal, le Burkina-Fasso, etc..., se sont intéressés à l'implantation du Jatropha.

- Recycler et utiliser les huiles végétales et graisses usagées : il s'agit d'huiles utilisées dans la cuisson d'aliments accompagnée ou non des déchets de restauration. La disponibilité en quantité importantes est liée au développement socioéconomique des pays. Ainsi, les pays industrialisés ont interdit le déversement de cette matière dans les égouts et ont obligé les restaurateurs à s'équiper de bacs à graisse pour récupérer la matière grasse.

Les huiles non alimentaires ou recyclées contiennent des impuretés indésirables pour l'obtention d'un biocarburant de bonne qualité. Il faudrait une caractérisation rigoureuse pour choisir les conditions réactionnelles. De même que le produit obtenu doit être caractérisé pour vérifier s'il obéit ou non aux normes fixées pour la qualité des biocarburants. Il est important de noter que la caractérisation des biocarburants fait appel à une grande panoplie de techniques physico-chimiques qui ne peuvent être disponibles que dans les raffineries du pétrole.

Ce chapitre sera focalisé sur :

- Les méthodes de traitement et d'analyse que nous proposons d'utiliser pour traiter et caractériser les huiles végétales usagées.
- La caractérisation de la matière première utilisée au cours de ce travail.

II. Prétraitement de la matière première

II.1. Filtration

La filtration est un procédé de séparation permettant de séparer les constituants d'un mélange qui possède une phase liquide et une phase solide à travers un milieu poreux.

La filtration des huiles a été effectuée sur des filtres de cellulose, de papier recyclé et de tissus. Le but est d'éliminer les particules solides et une partie d'eau qui se trouvent dans l'huile. La filtration ne constitue pas une méthode onéreuse par rapport aux méthodes qui seront décrites dans la suite de ce travail.

II.2. Séchage

Les huiles ont été sécher par simple chauffage à 105°C pendant une durée de 15 minutes. Cette durée a été déterminée par le suivi de la perte de poids lors du chauffage. Il faut éviter des expositions plus longues pour prévenir l'hydrolyse des triglycérides et l'augmentation du taux d'acides gras.

II.3. Estérification

Les réactions d'estérification ont été réalisées dans un réacteur à l'échelle du laboratoire sous la forme d'un ballon de verre à trois cols de volume 250 ml, équipé d'un reflux, un condenseur pour éviter la vaporisation de l'alcool. Un agitateur magnétique est utilisé pour commander la vitesse d'agitation du mélange réactionnel. Les réactions d'estérifications ont été réalisées de la gamme de températures de 45 à 65°C. La vitesse d'agitation a été fixée à 700 tours par minute. Pour tous les tests, un mélange du méthanol et du catalyseur est ajouté à une quantité d'huile préalablement préchauffée à la température de réaction choisie. La quantité du méthanol doit correspondre à une valeur définie par un rapport molaire méthanol/huile adéquat. L'échantillonnage est effectué manuellement toutes les 10 min. La progression de la réaction est régulièrement suivie par mesure de l'indice d'acide. La conversion est donnée par la relation suivante :

$$\text{Conversion(\%)} = \frac{A_i - A_f}{A_f} * 100$$

Avec :

A_i : l'acidité initiale de l'huile.

A_f : l'acidité finale de la même huile mesurée après l'estérification.

III. Caractérisation de la matière première

III.1. Détermination de l'acidité

L'Acidité est définie par l'indice d'acide qui correspond au nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaire à la neutralisation des acides gras libres présents dans 1 g de corps gras.

L'acidité a été déterminé selon la méthode ASTM D 974, AFNOR T 60 – 112. Une prise d'essai d'huile « peser exactement » est dissoute dans un mélange de diméthyle éther/éthanol absolu (2V/V). Un simple dosage acido-basique, utilisant la phénolphthaléine comme indicateur coloré, est ensuite réalisé par ajout d'un volume V_{KOH} d'une solution de KOH titrée à 0,1N. Lorsque tous les acides gras libres sont neutralisés, la solution vire au rose. L'Indice d'acidité de l'huile est déterminé par la relation suivante :

$$\text{IA} = \frac{M_{\text{KOH}} V_{\text{KOH}} N_{\text{KOH}}}{m_{\text{Huile}}}$$

Avec

M_{KOH} : La masse molaire de KOH.

V_{KOH} : Le volume à l'équivalence.

N_{KOH} : La normalité de la solution de KOH.

m_{huile} : la masse de l'échantillon d'huile.

L'indice d'acide est exprimé en (mg KOH/g d'huile).

III.2. Détermination de l'indice de peroxyde IP

L'indice de peroxyde est l'un des paramètres qui sert à caractériser une huile végétale. Il permet d'évaluer le degré d'oxydation des esters d'acides gras insaturés de la matière grasse, car plus l'IP est élevé, plus la matière grasse est oxydée. Il correspond au nombre d'oxygène actif contenue dans un gramme de corps gras. Il peut être sous forme d'époxyde ou d'hydroperoxyde. L'indice de peroxyde a été déterminé selon la méthode EN NF ISO 3960. Pour chaque essai, 5 g d'huile sont dissous dans 30 ml d'un mélange d'acide acétique et de chloroforme en proportion 3/2. On y ajoute ensuite 0,5 ml d'une solution saturée d'iodure de potassium puis 30 ml d'eau distillée après exactement une minute d'agitation. La solution ainsi obtenue est titrée avec du thiosulfate de sodium à 0,01 N en présence d'empois d'amidon comme indicateur coloré.

L'indice peroxyde est exprimée en milliéquivalents peroxyde par 1000 g d'huile selon la formule :

$$IP = \frac{(V_1 - V_0) * 0,01 * 1000}{m_{Huile}}$$

Avec :

V_0 : Le volume de thiosulfate de sodium (ml) nécessaire pour l'essai à blanc.

V_1 : Le volume de thiosulfate de sodium (ml) nécessaire pour l'essai avec le corps gras.

m_{huile} : La masse de l'échantillon d'huile.

III.3. Densité

La densité relative d'un corps est le rapport de la masse volumique de ce corps à la même masse volumique d'un corps pris comme référence. Pour les liquides, pour une mesure précise de la densité on utilise un densimètre.

L'échantillon est chauffé à une température prescrite. On met la prise d'essai dans une éprouvette puis on introduit un densimètre et on les laisse, jusqu'à ce qu'ils atteignent un équilibre de température. On relève la valeur sur l'échelle du densimètre ainsi que la température de la prise d'essai. Finalement, on convertie la densité à 15°C. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure III-1.

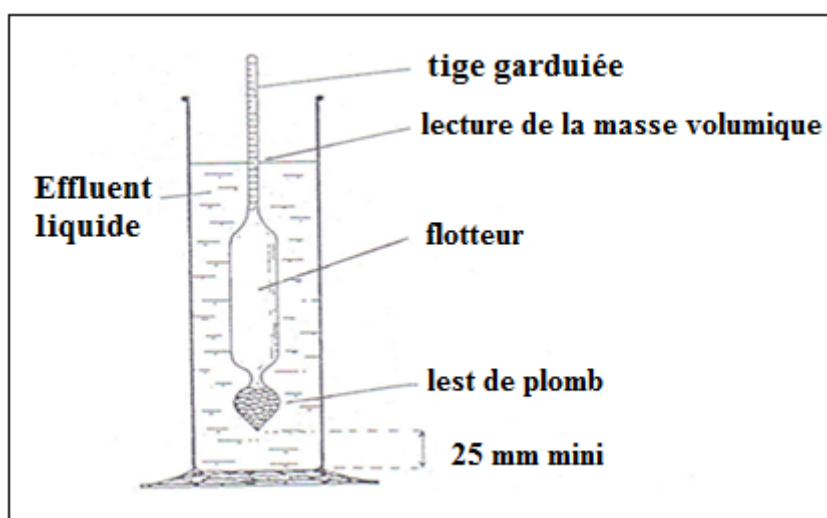


Figure III- 1 : Dispositif de densimétrie.

III.4. Viscosité

La viscosité est une propriété de résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière. Elle est exprimée par un coefficient représentant la contrainte de cisaillement nécessaire pour produire un gradient de vitesse d'écoulement d'une unité dans la matière. La viscosité est déterminée en utilisant le viscosimètre décrit sur la figure III-2.

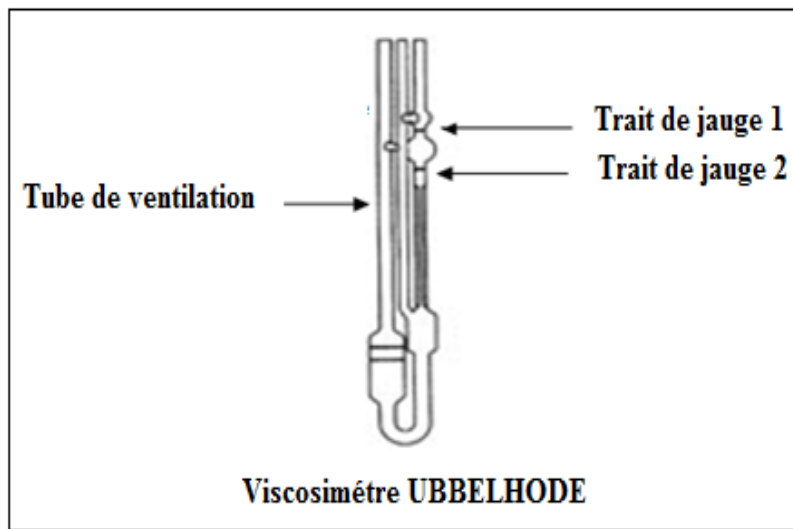


Figure III- 2 : Dispositif de viscosimètre.

Viscosimètre UBBELHODE : C'est un viscosimètre utilisé pour les liquides transparents et possède deux traits de jauge.

La viscosité cinématique est calculée à partir du temps d'écoulement d'un volume déterminé du substrat dans un capillaire calibré, dans des conditions déterminées.

Après avoir relevé le temps d'écoulement du produit, on calcule la viscosité à l'aide de l'expression suivante : la viscosité = $C.t$, C : étant la constante de viscosité ; t : étant la durée d'écoulement ; l'unité de mesure de la viscosité est le centistoke "Cst".

III.5. Analyse par chromatographie en phase gazeuse

La composition des huiles utilisées a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse. L'appareil utilisé est un Perichrom PR 2100 piloté par un logiciel Winilab (figure III-3). Il est équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne capillaire DB-WAX (30 m x 0,32 mm x 0,23 μ m). L'analyse est réalisée selon la norme européenne EN- 14103. Les détails des conditions opératoires sont consignés dans le tableau III-1.

Tableau III- 1 : Paramètres d'analyse chromatographique.

Paramètres	Conditions
Colonne	Colonne capillaire DB-WAX (30m x 0,32mm. Épaisseur du film 0,23µm, polyéthylène glycol
Température du four	210°C
Port d'injection	Mode split
Température de l'injecteur	250°C
Température du détecteur	250°C
Volume d'injection	0,5-1µL
Gaz vecteur	He (50KPa)
Gaz d'appoint	AIR (100KPa)
Gaz combustible	H ₂ (50KPa)
Air	Air (50KPa)
Helium	0,5mL/min

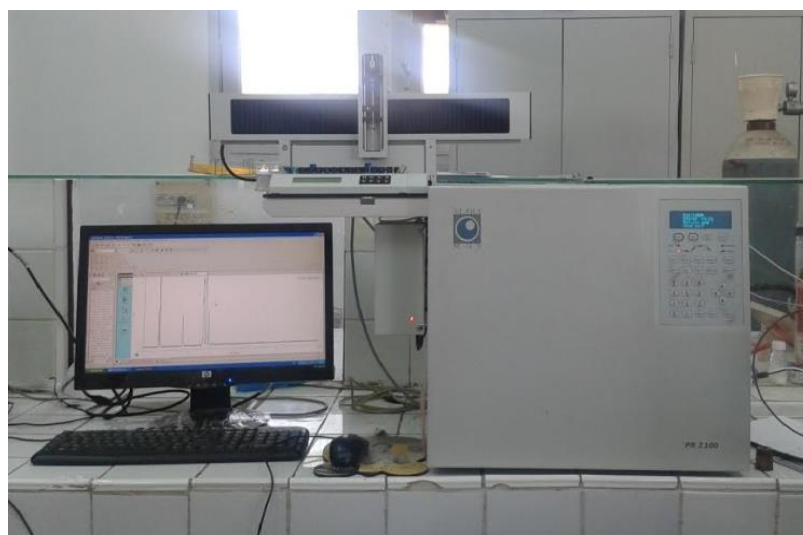


Figure III- 3 : Chromatographie en phase gazeuse (Perichrom PR2100).

La chromatographie en phase gazeuse nous a permet aussi de déterminer la teneur en ester méthylique selon la relation suivante :

$$\text{Teneur en Ester (\%)} = \frac{A - A_{ei}}{A_{ei}} \times \frac{C_{ei} - V_{ei}}{m} \times 100$$

Où: **A**: Somme de toutes les aires sous la courbe de CPG

A_{ei}: Aire de l'ester méthylique de l'acide heptadécanoïque (C17: 0) utilisé comme étalon interne.

C_{ei}: Concentration de C17: 0 (mg / ml)

V_{ei}: Quantité de C17: 0 utilisée (µl)

m: Poids du produit (mg)

L'appareil utilisé est une chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC/MS). Il s'agit d'un Perkin Elmer Clarus 680 équipée d'une colonne de silice RTX-5 Restek (5% diphenyl / 95% dimethyl polysiloxane) (30 m × 0,25 mm) et d'un détecteur à impact électronique d'ionisation. Le gaz vecteur est l'hélium avec un débit constant de 0,2 ml min⁻¹. Les températures de l'injecteur, de la ligne de transfert et de la source d'ions ont été fixées respectivement à 220, 200 et 200°C. L'énergie ionisante a été fixée à 70 eV. La tension du multiplicateur d'électrons (EM) a été obtenue à partir du réglage automatique. Toutes les données ont été enregistrées en collectant les spectres de masse à balayage complet dans un intervalle 20-600 m/z. Le volume d'échantillon injecté était 0,1 ml avec un rapport de fractionnement de 50: 1. Le programme de température du four était : 140°C maintenu pendant 5 min, 4°C/min (taux de chauffage), 250°C maintenu pendant 5 min.



Figure III- 4 : Appareil GC /MS Clarus 680.

III.6. Analyse par spectroscopie résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie RMN joue un rôle important dans la caractérisation des huiles végétales et des esters méthyliques [161]. Elle a été souvent utilisée pour suivre la synthèse du biodiesel par transestérification [162]. Gelbard et al. [163] sont les premiers à avoir signalé que la conversion de la réaction de transestérification peut être déterminée à l'aide de la spectroscopie RMN. Il se distingue comme un outil performant tout à fait adapté au sujet de notre étude.

Les spectres RMN ¹H et ¹³C ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Bruker Avance 300 (300,13 MHz pour ¹H, 75,47 MHz pour ¹³C). Dans notre cas, nous avons utilisé CDCl₃

comme solvant et le spectre a été enregistré à 298 K. Les spectres sont traités par le logiciel MestReC. La figure III-5 illustre le schéma du principe d'un spectromètre RMN.

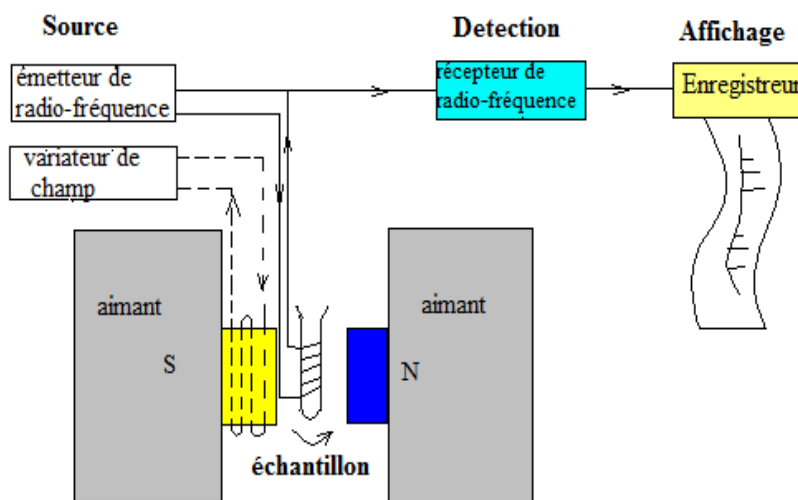


Figure III- 5 : Schéma du principe d'un spectromètre RMN.

La conversion des triglycérides en esters méthyliques a été calculée par la relation suivante :

$$\text{Conversion(\%)} = \frac{2A(M_e)}{3A(CH_2)} \times 100$$

Où :

A(Me) = Valeur de l'intégration des protons de l'ester méthylique (3,66 ppm).

A(CH₂) = Valeur de l'intégration des protons α-méthylène (2,26 ppm).

III.7. Analyse par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le composé. L'échantillon à analyser se présente sous la forme liquide ou poudre. En mode ATR, l'échantillon est placé en contact avec un cristal absorbant IR dont l'indice de réfraction est supérieur à 2,5 (germanium, diamant). L'onde d'incident, quand elle atteint l'échantillon, se réfléchit totalement). Toutefois, cette bande étant légèrement absorbée à l'interface, on lui donne le nom de réflexion totale atténuée. Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un appareil FT/IR JASCO 4600 (Figure III-6). Le cristal ATR est en diamant, matériau extrêmement rugueux qui a une gamme spectrale de 4000 à 400 cm⁻¹. Un balayage de 30 scans et une résolution de 4 cm⁻¹ sont choisis.



Figure III- 6 : Appareil de spectroscopie (FT/IR JASCO 4600).

III.8. Analyse thermique ATG/ATD

L'analyse thermique en simultanée ATG/ATD est une technique physique qui permet de mesurer la variation de la masse (ATG) et la variation de la température ou l'enthalpie (ATD) d'un matériau en fonction du temps et de la température. Les mesures thermiques sont effectuées en continu, en soumettant l'échantillon à analyser à un cycle de température préalablement programmé. La technique d'analyse thermique est adaptée à une large variété de matériaux de différentes natures. Elle permet d'étudier les systèmes donnant lieu à des réactions de transformation avec ou sans dégagement de produits gazeux. Parmi les réactions concernées, on retrouve les réactions d'oxydation, combustion, pyrolyse, carbonatation, hydratation...etc. L'application de ce type d'analyse aux huiles et au biodiesel a connu un essor très rapide justifié par la différence des processus de combustion des deux composés.

L'analyse ATG/ATD de nos produits ont été effectués à l'aide d'un appareil LABSYSTM Evo (1F) de marque SETRAM est essentiellement équipée de (Figure III-7) :

- Une balance TG associé à un capteur ATD (module de pesée).
- Un four à résistance métallique pouvant montée jusqu'à 1600°C.
- Un logiciel "Calisto" multitâche pilotant les différents modules (ordinateur).

Une circulation d'eau d'un débit de deux litres/min est maintenue en permanence dans le four de l'appareil pendant l'essai et le refroidissement. De même, un circuit du gaz de balayage (He) est nécessaire pour conduire la plupart des réactions. Ce circuit a quatre objectifs principaux :

- Protéger le creuset et l'échantillon de l'oxydation.
- Protéger les capteurs de l'oxydation lorsque la température excède 500°C.

- Evacuer l'air résiduel du four. Choisir et imposer une atmosphère particulière pour faire réagir l'échantillon



Figure III- 7 : Appareil thermique LABSYS EVO (SETARAM).

IV. Méthode d'analyse physico-chimique du biodiesel en tant que carburant.

IV.1. Distillation

La distillation est un procédé de séparation de substances, mélangées sous forme liquide. Elle consiste à porter le mélange à ébullition et à recueillir une fraction légère appelée distillat, et une fraction lourde appelée résidu. L'appareil utilisé est un appareil ISL AD 86 5G2 (Figure III-8).



Figure III- 8 : Appareil de distillation ISL AD 865G2.

Le principe est le suivant : une prise d'essai de 100 ml est distillée dans les conditions prescrites appropriées à sa nature. Le volume de résidu restant dans le ballon est mesuré et les pertes de distillation sont notées. Les indications thermométriques sont corrigées de la pression atmosphérique. La température à la tombée de la première goutte de distillat (PI) de l'extrémité du condenseur et la température correspondante à l'augmentation du distillat par rapport au volume initiale (PF), sont mesurés. Le résultat de la distillation donne des indications clés relatives à la composition du produit.

IV.2. Indice de cétane

L'indice de cétane est un critère important de qualité pour les carburants des moteurs Diesels. Il mesure leur aptitude à s'auto-enflammer dans la chambre à combustion des moteurs Diesels. En appliquant ASTM D976 basé sur l'équation suivante :

$$IC = -420,34 + 0,016 G^2 + 0,192 G \log M + 65,01 (\log M) - 0,0001809 M^2$$

M : la température de la distillation à 50%.

G : la densité à 15°C en g /ml.

Pour le biodiesel, elle existe aussi une relation linéaire entre l'indice de cétane et la composition chimique. Ce qui confirme l'importance de la qualité des huiles végétales dans la production du biodiesel.

IV.3. Point d'écoulement

C'est l'indicateur de la capacité d'une huile ou d'un carburant à s'écouler à une température de fonctionnement froide. Le point d'écoulement désigne la température la plus basse à laquelle le fluide s'écoule lorsqu'il est refroidi dans les conditions requises. L'appareil utilisé est représenté sur la figure III-9.



Figure III- 9 : Mesure du point d'écoulement.

IV.4. Détermination du point éclair

Le Point d'éclair est la température minimale à laquelle un fluide présente une combustion instantanée (un éclair), mais inférieure à la température à laquelle il brûle de façon continue (point de feu). Le point d'éclair est un indicateur important des risques d'incendie et d'explosion inhérents à un produit pétrolier. L'appareil utilisé est un appareil Pensky Martens HFP 339 (Figure III-10).



Figure III- 10 : Appareil pour la détermination du point éclair.

L'échantillon est introduit dans le vase jusqu'à un niveau spécifié. Il est chauffé rapidement puis à une allure régulière et lente au voisinage de la température du point d'éclair. A des intervalles spécifiés de température, une petite flamme est passée au-dessus du vase. La température la plus basse à laquelle l'application de la flamme provoque l'inflammation des vapeurs émises à la surface du liquide est considérée comme le point d'éclair.

IV.5. Température limite de filtrabilité (TLF)

La température limite de filtrabilité est la température la plus élevée à laquelle un volume déterminé de combustible cesse de traverser en un temps limité un appareil de filtration normalisé quand il est soumis à un refroidissement dans des conditions normalisées. L'appareil utilisé est représenté sur la figure III-11.



Figure III- 11 : Appareil de la température limite de filtrabilité.

Une prise d'essai de combustible, refroidie selon des conditions normalisées, est aspirée à des intervalles de 1°C, sous une dépression contrôlée, à travers un filtre métallique normalisé et recueillie dans une pipette. L'essai se poursuit jusqu'à ce que la quantité de paraffine solidifiée soit suffisante pour arrêter ou ralentir l'écoulement à un point tel que le temps nécessaire pour le remplissage de la pipette excède 60 s ou que le combustible ne soit pas revenu complètement dans l'éprouvette au moment où la température du combustible est descendue d'un pas supplémentaire de 1°C. La température limite de filtrabilité est la température relevée au moment où a commencé la dernière filtration.

IV.6. Teneur en eau

Les biocarburants sont plus sensibles à la contamination par l'eau que les autres combustibles fossiles. L'eau hydrolyse les liaisons des esters méthyliques d'acide gras (EMAG : biodiesel) et conduit à la formation d'acides gras. Consommant une quantité de catalyseur supplémentaire, ces acides forment alors des savons, ce qui rend l'élimination ultérieure de glycérol plus difficile. Le biodiesel avec une forte teneur en eau a une stabilité à l'oxydation nettement inférieure. Plus elle est faible, plus la probabilité que les produits d'oxydation se forment pendant le stockage est grande. Ceux-ci peuvent endommager le moteur, en particulier le système d'injection de carburant. Le teneur en eau est mesuré par la méthode KARL FISCHER potentiométrique (figure III-12).



Figure III- 12 : Appareil KARL FISCHER.

IV.7. Détermination du soufre

La teneur en soufre est déterminée par fluorescence X dispersive en énergie. Le principe consiste à oxyder, en présence d'oxygène et à 1050°C, les composés liquides contenant des traces de soufre. Il en résulte du SO₂ dont la teneur connue permet de déterminer la concentration de soufre. La détermination du taux de soufre a été effectuée à l'aide d'un appareil Jena représenté sur la figure III-13.



Figure III- 13 : Appareil Jena pour la détermination du soufre dans le biodiesel.

Après avoir homogénéisé le biodiesel, on injecte une prise d'essai, préalablement pesée, dans la cuve de titrage de l'appareil Karl Fischer contenant un solvant en agitation. L'eau

présente est titrée à l'aide du réactif KF jusqu'à ce que le point final potentiométrique soit atteint (250 mV).

IV.8. Pouvoir calorifique

Une prise d'essai est mesurée, ensuite elle est brûlée en présence d'oxygène dans une bombe calorimétrique. La chaleur dégagée de cette combustion chauffe un volume déterminée d'eau de $2000 \pm 0,5$ ml, contenue dans un vase calorimétrique entourant la bombe.

Le Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS) à volume constant est déterminé à partir de l'élévation de température de ce volume d'eau, tenant compte des réactions chimiques secondaires et des pertes de chaleur.

$$PCI = PCS - [(26 - (D \text{ à } 15^{\circ}\text{C} \times 15)) \times 53]$$

D : densité à 15°C



Figure III- 14 : Appareil pour la détermination de Pouvoir Calorifique.

IV.9. Lame du cuivre

La méthode de la lame du cuivre est utilisée pour déterminer les propriétés corrosives du biodiesel. Une lame de cuivre fraîchement polie est maintenue immergée dans 30 ml d'huile ou carburant à une température T°C pour une durée déterminée. La lame de cuivre est retirée puis comparée aux types de lames corrodées de référence et son aspect noté.



Figure III- 15 : Carte de lame de cuivre.

IV.10. Lubrification (HFRR)

Le pouvoir lubrifiant est la capacité de réduire le frottement entre deux surfaces en mouvement relatif. Il mesure l'efficacité du carburant à titre de lubrifiant.

La lubrification est mesurée à l'aide d'un appareil HFRR à mouvement alternatif haute fréquence (High Frequency Reciprocating Rig). Le HFRR est un système contrôlé par microprocesseur produisant un frottement alternatif et un test d'usure. Le HFRR évalue de façon rapide et répétable les performances des carburants et lubrifiants.

Cette machine est particulièrement appropriée pour les tests d'usure des "mauvais" lubrifiants tels les gasoils. Elle est aussi recommandée pour les mesures de frottement en lubrification limite pour les huiles minérales, graisses, etc.... La figure III-16 représente le dispositif expérimental de l'appareil utilisé :

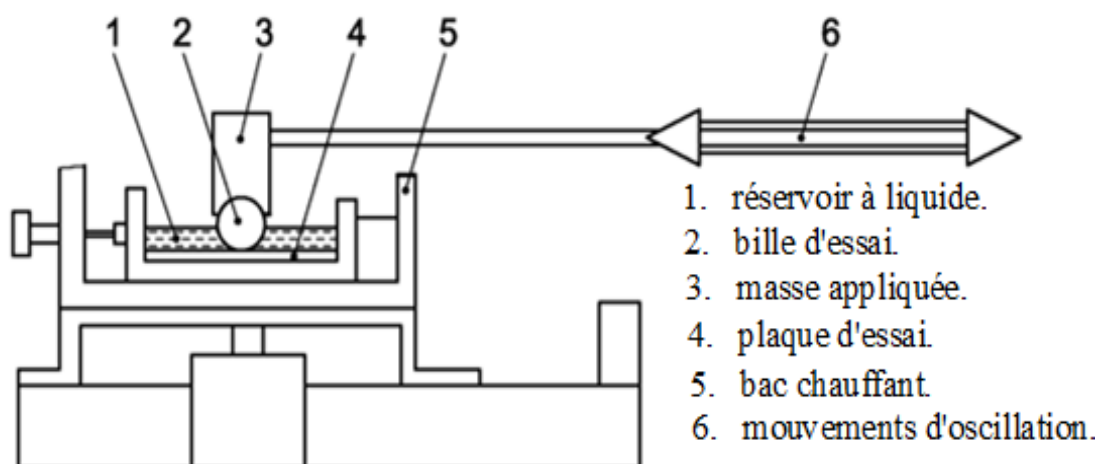


Figure III- 16 : Exemple de banc alternatif haute fréquence (HFRR).

Un échantillon de liquide à soumettre à l'essai est placé dans un réservoir maintenu à la température spécifiée. Une bille d'acier fixée dans un mandrin vertical est frottée sous charge constante contre une plaque en acier maintenue fixe et horizontale. La bille d'essai oscille à fréquence constante sur une course fixe. Le contact s'opère en complète immersion dans le liquide d'essai. Les nuances des aciers de la bille et de la plaque, la température, la charge, la fréquence et la course sont spécifiées. Une correction tenant compte des conditions ambiantes de température et d'humidité est appliquée aux dimensions de la marque d'usure générée sur la bille d'essai pour rapporter les résultats à des conditions d'essai normalisées. Le diamètre corrigé de la marque d'usure est la mesure du pouvoir lubrifiant du liquide.

V. Caractérisation de la matière première utilisée

Les huiles alimentaires usagées sont des composés relativement homogènes. Elles présentent une acidité élevée, et proviennent principalement des métiers de bouche. Il existe d'autres ressources comme les rejets des huileries industrielles et les industries du poisson. Généralement, ces dernières ressources sont très acides.

Au cours du processus de friture, l'huile est soumise en continu ou de façon répétée à des températures élevées en présence d'air et d'humidité. Trois réactions de dégradation se produisent dans ces conditions :

- L'hydrolyse causée par la teneur en humidité des aliments frits. Cette réaction produit des acides gras libres, des mono et diglycérides [164].
- L'oxydation provoquée par le contact avec l'oxygène. Les produits de réaction sont des triglycérides oxydés monomériques, dimériques, des oligomères et des matériaux volatils, tels que les aldéhydes et les cétones [165].
- Polymérisation provoquée par ces deux réactions, et des températures élevées. Cette réaction produit des triglycérides dimères et polymères avec structure en anneau [166].

V.1. Aspect de la matière première utilisée

La matière première utilisée au cours de ce travail est une huile végétale usagée collectée par la société Kilimanjaro Environnement. La Figure III-17 montre l'aspect de l'huile usagée utilisée dans ce travail. Cette matière première a été traitée et caractérisée par différentes techniques et elle sera notée dans la suite de ce travail par HUK.



Figure III- 17 : Huile usagée HUK.

On remarque que l'huile étudiée a un aspect très foncé, ce qui rend bien compte de son état. Cette couleur est due essentiellement à une longue utilisation de l'huile ou tout simplement aux épices et aux herbes habituellement utilisées dans la cuisine marocaine. Son odeur est celui de la friture, mais sans rancissement, ce qui prouve que l'huile est bien conservée, et que le stockage ne semble pas modifier l'aspect initial de l'huile collectée. Cependant, une caractérisation est nécessaire pour déterminer la qualité de l'huile.

V.2. Paramètres physico-chimiques de la matière première étudiée

Les propriétés physico-chimiques des huiles varient selon les conditions du processus de friture comme la température, la durée, le type et la forme de la friteuse, l'humidité des aliments et le taux d'oxygène [166-168]. Cependant, la matière première collectée par la société kiliminjrao n'est pas bien homogène car elle provient de différentes sources : restaurants, échoppes, beigneriers etc... En tenant compte de ce constat, nous avons quatre échantillons représentatifs de l'huile usagée préparés à partir de différents arrivages. Le tableau III-2 montre la description des quatre échantillons utilisés au cours de ce travail. Les caractéristiques des huiles choisies sont comparées à une huile raffinée disponible sur le marché.

Tableau III- 2 : Description des huiles usagées collectées par la société Kilimanjaro Environnement.

Echantillons	Description
HVR	Huile Végétale raffinée
HUK1	Huile végétale usagée collectée par la société Kilimanjaro Environnement Arrivage 1.
HUK2	Huile végétale usagée collectée par la société Kilimanjaro Environnement Arrivage 2.
HUK3	Huile végétale usagée collectée par la société Kilimanjaro Environnement Arrivage 3.
HUK4	Huile végétale usagée acidifiée par l'acide oléique.

V.2.1. Mesures d'Indice d'acide (IA) et d'indice de peroxyde (IP)

Le tableau III-3 permet de comparer les indices d'acide (IA) et de peroxyde (IP) obtenus de différents échantillons des huiles collectés par la société Kilimanjaro Environnement à différents arrivages.

Tableau III- 3 : Valeurs des indices d'acide et de peroxyde des échantillons étudiés.

Echantillons	IA (mgKOH/g huile)	IP (méq d'O ₂ /kg)
HVR	0,27	1,4
HUK1	2,5	4,2
HUK2	4,5	6,6
HUK3	6,2	7,2
HUK4	10	18

Du point de vue de l'acidité, les valeurs des indices d'acide obtenues varient de 2,5 à 6,2 mg KOH/g huile pour les huiles collectées. Ceci montre que la présence prolongée des huiles en contact avec l'eau conduit à l'hydrolyse [167]. Les indices d'acides observés montrent aussi que l'huile ne peut pas être valorisée dans l'industrie des biocarburants sans un traitement préalable pour réduire le taux des acides gras libres. Pour l'oxydation, les valeurs correspondant aux huiles usagées sont élevées par rapport à la valeur de l'huile végétale pure. Cependant, les valeurs restent dans les normes commerciales (inférieurs à 20 meqd'O₂/Kg d'huile) ce qui indique que l'huile a été stockée dans de bonnes conditions [168].

V.2.2. Mesure de viscosité et de densité

La détermination de la viscosité et la densité d'une huile dépendent fortement de la composition chimique de l'huile étudiée [169]. Le tableau III-4 regroupe les résultats de mesures de densité et de viscosité des échantillons HUK filtrés et déshydratés. Les valeurs obtenues sont comparées à une huile végétale raffinée (HVR).

Tableau III- 4 : Valeurs de densité et de viscosité des échantillons étudiés.

Echantillons	Densité (20°C) g/cm ³	Viscosité (40°C) (Cst)
HVR	0,925	30,2
HUK1	0,942	35,3
HUK2	0,946	36,3
HUK3	0,960	36,6
HUK4	0,978	37,2

Nous remarquons que les huiles usagées possèdent des valeurs élevées par rapport à l'huile végétale raffinée. Comme ces huiles ont été chauffées pendant longtemps, elles subissent des réactions d'oxydation, de polymérisation et d'hydrolyse qui entraîne une augmentation des valeurs de densité et de viscosité.

V.3. Analyse par spectroscopie IR

Les méthodes classiques d'analyses des matières grasses sont souvent complexes, longues et grandes consommatrices de produits chimiques. Les industriels ont besoin d'analyses plus rapides, plus simples et automatisables pour accroître le nombre de vérifications de la qualité des produits [170]. Les figures III-18(A) et III-18 (B) représentent les spectres IR-TF des échantillons étudiés dans la région 4000-400 et 2000-1500 cm⁻¹ respectivement.

Les spectres portés sur la figure III-18A présentent, dans la région 3040-3000 cm⁻¹, une bande située à 3013 cm⁻¹ qui caractérise les vibrations d'élongation des groupements =C-H. L'intensité de cette bande est liée au nombre de doubles liaisons. Dans la région 3000 -2800 cm⁻¹, apparaissent les vibrations de groupements C-H. En effet, deux bandes sont visibles respectivement à 2925,78 ; 2856,69 cm⁻¹. La première est attribuable à l'élongation asymétrique du groupement CH₃. La seconde d'intensité plus faible, est attribuée à l'élongation symétrique des groupements CH₂.

La position de la bande relative au mouvement d'élongation des groupements carbonyle (C=O) apparaît vers $1754,23\text{ cm}^{-1}$. Les déformations symétriques et asymétriques de ces groupements apparaissent vers 1100 et 1120 cm^{-1} . D'après la littérature, la bande à 1159 cm^{-1} est attribuée à la vibration C-O associée à une fraction d'ester [11]. La forte bande située à environ 1710 cm^{-1} correspond à la vibration des groupements d'acide carboxylique libre.

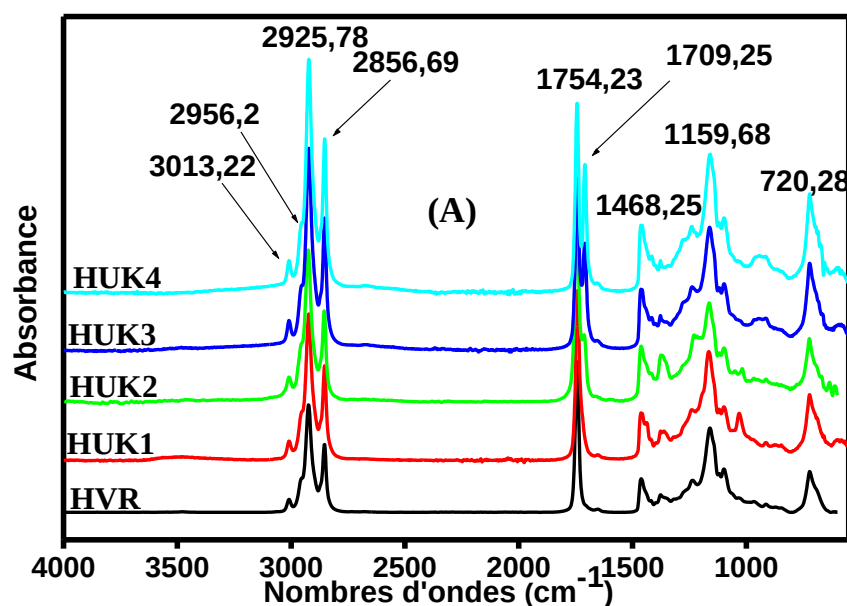


Figure III-18 A : Spectres IR-TF des échantillons étudiés : HVR, HUK1, HUK2, HUK3, HUK4.

Si on considère maintenant la région $2000-1500\text{ cm}^{-1}$ (figure III-18B), on remarque que les spectres IR des échantillons HVR et HUK1 sont superposables. En effet, le rapport des intensités des bandes situées à 1744 et 1710 cm^{-1} sont presque identiques. Ceci indique que HUK1 présente des propriétés proches de celles de l'huile végétale raffinée. Ce même rapport ($1745-1710\text{ cm}^{-1}$) est largement supérieur dans le cas des échantillons HUK2, HUK3 et HUK4. Il semble aussi que la bande correspondant à la vibration des groupements acide carboxylique libres devient plus intense quand la quantité d'acides gras libres dans l'échantillon augmente (tableau III-3).

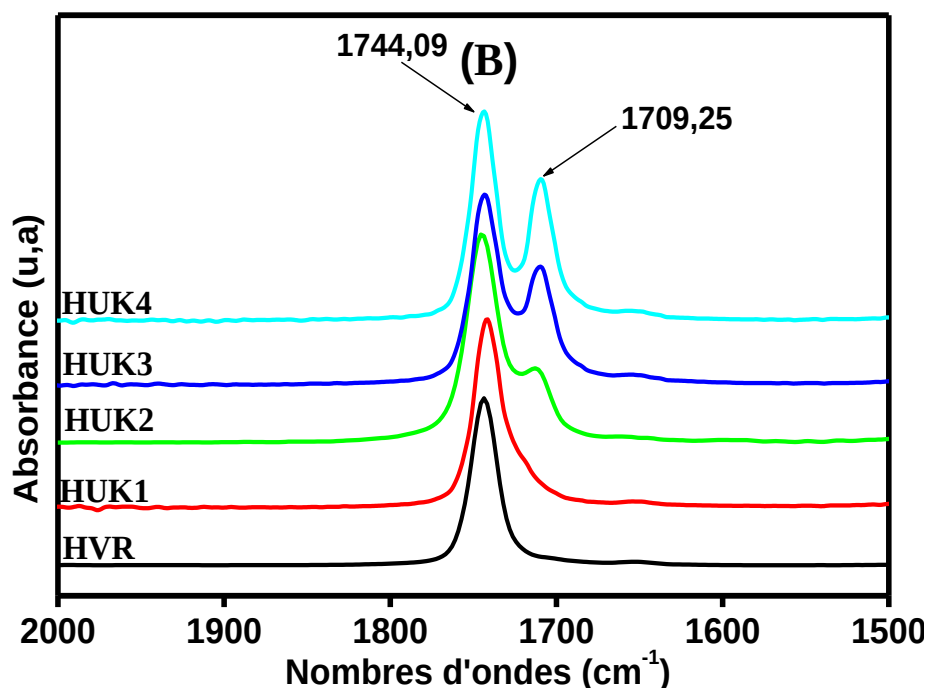


Figure III-18 B : Spectres IR-TF des échantillons étudiés dans l'intervalle 2000-1500 : HVR, HUK 1, HUK 2, HUK 3, HUK 4.

V.4. Analyse par spectroscopie RMN

Les huiles présentées plus haut ont été analysées par la spectroscopie RMN du proton ^1H et du carbone ^{13}C , la figure III-19 illustre les spectres RMN ^1H des huiles végétales étudiées.

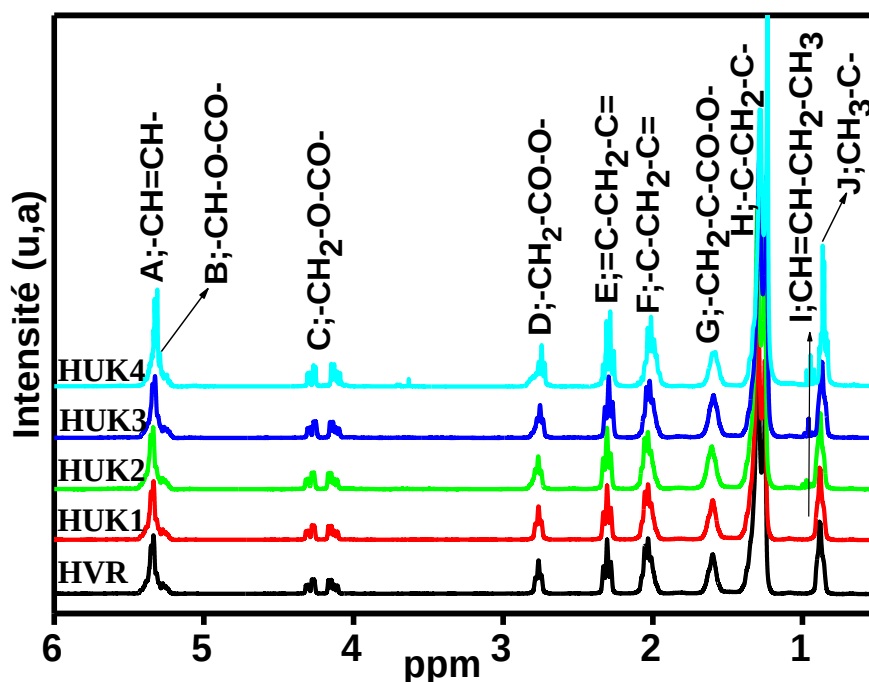


Figure III- 19 : Spectres RMN ^1H des échantillons étudiés : HVR, HUK 1, HUK 2, HUK 3, HUK 4.

Nous remarquons la présence du triplet des acides gras entre 2,2 et 2,4 ppm. En effet, quel que soit le type d'acide gras libre, le triplet de α -CH₂ du spectre RMN ¹H apparaît à 2,30, 2,34, et 2,38 ppm. L'examen des spectres montre aussi la présence des pics sous forme de deux quadruplets situés entre 4 et 4,5 ppm et un singlet à 5,23 ppm. Ils sont dus aux protons liés au glycérol.

Il est à rappeler que la quantification des acides gras libres dans les huiles végétales par la RMN du proton est liée au pic des α -CH₂. Ils apparaissent à des valeurs de δ plus grandes que ceux correspondant aux esters méthyliques ou glycérides [171]. Par ailleurs, l'évolution de l'intensité des pics situés entre 4 et 4,5 ppm et à 5,23 ppm permet de suivre la réaction de transestérification [172].

L'examen des spectres ¹³C sont représentés sur la figure III-20, ils sont caractéristiques d'une huile végétale. Cependant, il faut noter la présence d'un pic vers 177 ppm sur le spectre (B) qui correspond à l'huile usagée acidifiée. Le pic observé est lié au carbone -COOH. La présence des acides gras libres peut être vérifiée à l'aide de la spectroscopie RMN.

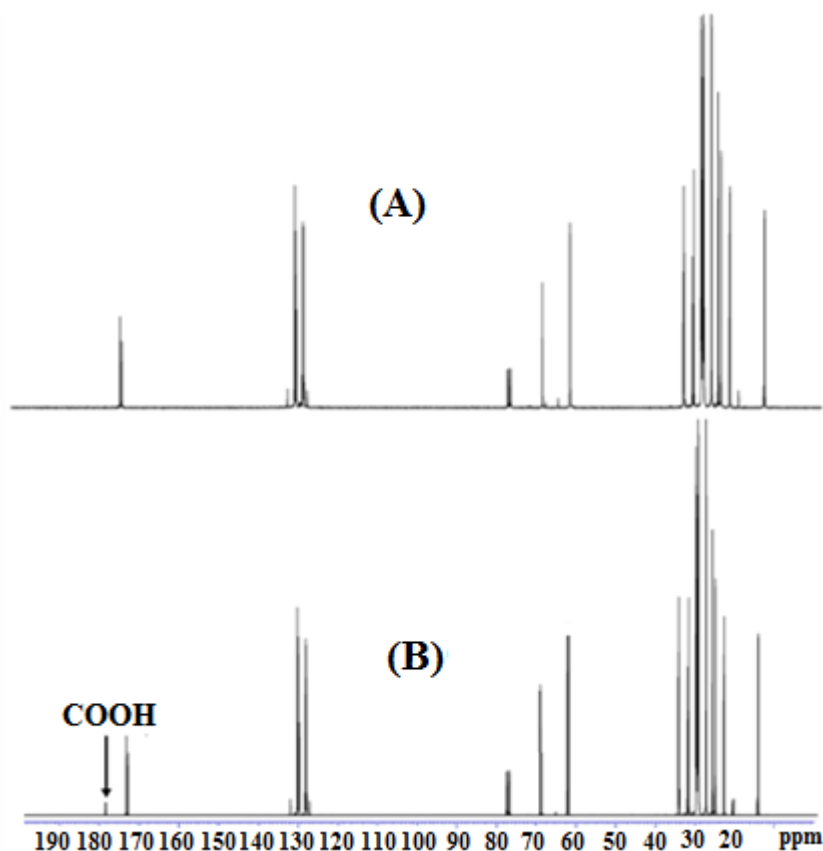


Figure III- 20 : Spectres RMN ¹³C de l'huile usagée HUK1 (A) et huile acidifiée HUK4 (B).

V.5. Analyse thermique

L'utilisation de l'analyse thermique afin d'évaluer la qualité des huiles est récente. La figure III- 21A et III-21B résument le comportement thermique des huiles chauffées à une vitesse de 10°C/min jusqu'à 900°C, sous atmosphère d'Azote.

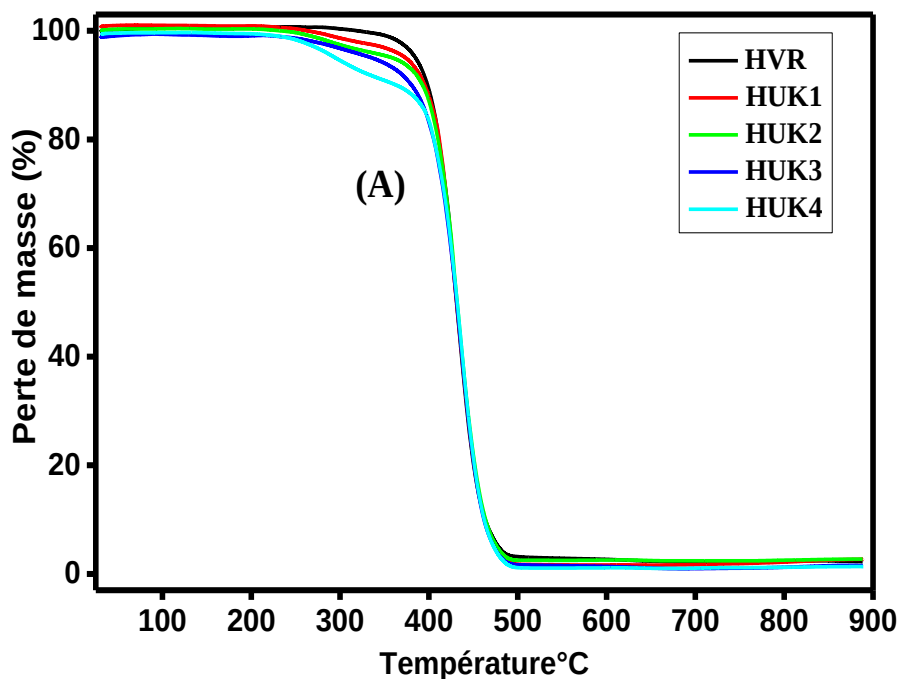


Figure III-21A : ATG des échantillons étudiés : HVR, HUK 1, HUK 2, HUK 3, HUK 4.

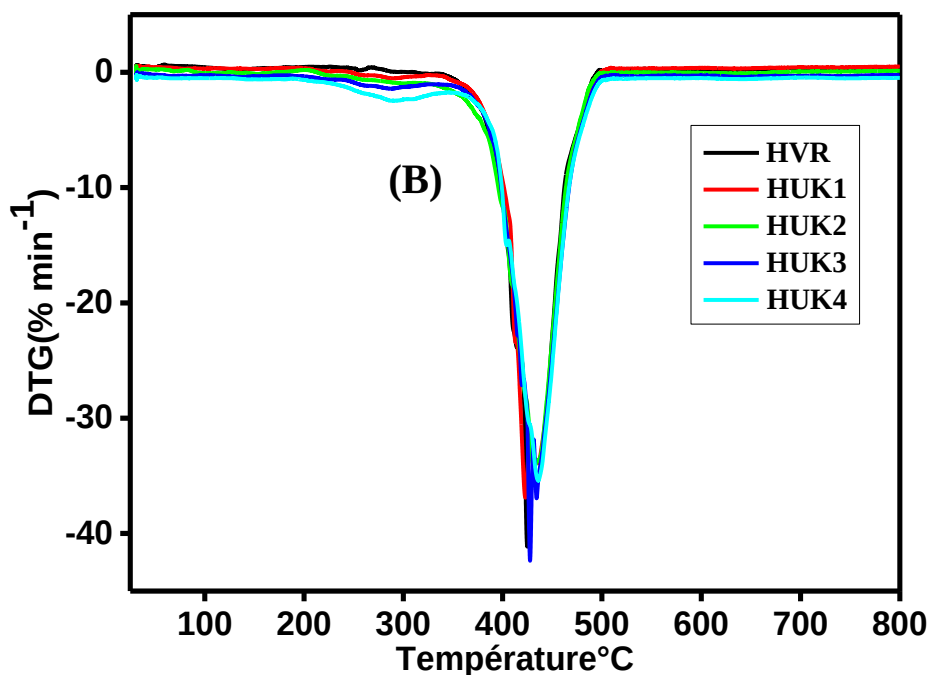


Figure III-21B : DTG des échantillons étudiés : HVR, HUK 1, HUK 2, HUK 3, HUK 4.

D'après la courbe d'ATG, on constate que la première perte de masse est située entre 250°C et 350°C. Les huiles ayant une acidité de 4,5 mg KOH/g (HUK2) et 6,2 mg KOH/g (HUK3) ont perdu respectivement 2,85 et 3,15 % de leur masse et pour l'huile qui contient une acidité de 10 mg KOH/g (HUK4) on observe une perte de 6,49 %. La deuxième perte survient à partir de 350°C et se termine vers 490 °C, la perte de masse totale est de 99 %. Cette perte est due à la décomposition totale de l'huile végétale. La vitesse maximum de la perte de poids d'échantillons en fonction de la courbe DTG a été observée à 430°C. En examinant les courbes de DTG, on remarque que la présence des acides gras libres est bien mise en évidence.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons commencé par présenter les méthodes physico-chimiques habituellement utilisées pour le suivi de la qualité des carburants. Ces méthodes sont onéreuses et ne peuvent exister que dans les raffineries. Il convient de préciser que ces méthodes ont été mises à notre disposition par la raffinerie SAMIR. Nous avons fait appel de notre part aux méthodes spectroscopiques et d'une manière assez originale aux méthodes thermiques. Nous allons aussi les utiliser pour définir les caractéristiques des huiles végétales usagées et les comparer avec celles d'une huile commerciale.

L'analyse par IR, RMN et ATG/ATD des échantillons d'huiles usagées nous a montré que les huiles sont relativement bien conservées. Nous avons montré aussi que les mêmes techniques nous ont permis de mettre en évidence la présence des acides gras libres. Néanmoins, la méthode thermique semble prometteuse car la mise en évidence de la présence des acides gras est bien nette. Un développement de cette méthode permettrait d'apporter d'autres données habituellement obtenues avec des techniques plus onéreuses.

Il est à rappeler que ces échantillons ont été obtenus de différents arrivages. Leurs différences dépendent de la nature des aliments préparés, la façon dont les huiles ont été collectées, etc... On peut donc conclure qu'un travail de laboratoire est nécessaire pour mieux définir les conditions réactionnelles.

Dans la suite de ce travail, nous essayerons de privilégier les méthodes spectroscopiques comme méthodes de contrôle des caractéristiques du biodiesel.

***CHAPITRE IV : ETUDE DE LA REACTION
DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE
VEGETALE USAGEE PAR CATALYSE
HOMOGENE BASIQUE A L'ECHELLE
DU LABORATOIRE***

I. Introduction

Comme nous l'avons rapporté dans le chapitre précédent, les huiles végétales usagées semblent être l'une des meilleures alternatives pour la production du biodiesel à un coût raisonnable. En plus, l'huile usagée ne constituera plus un souci pour l'environnement. Cependant, le processus de la transformation de ces huiles en biodiesel dépend de plusieurs paramètres tels que la nature et la composition des acides gras constituant l'huile, sa teneur en acides gras libres ainsi que les teneurs en impuretés comme l'eau. D'autres paramètres sont liés directement à la réaction de transestérification tels que le choix du rapport molaire huile/méthanol, la nature et la quantité du catalyseur, la température, l'agitation du milieu réactionnel et la teneur en eau dans le milieu réactionnel. Il est à rappeler que malgré le nombre de travaux publiés à ce jour, il est important d'établir un protocole qui tient compte de la qualité d'huile usagée qui elle-même dépend des habitudes culinaires du pays. Il convient de préciser que notre approche doit aboutir à une production du biocarburant à différentes échelles pour des utilisations spécifiques et limitées aux usages ruraux. Cette approche est en parfaite cohérence avec la matière première disponible qui ne dépasse pas 350000 litres par an.

Dans ce chapitre, nous allons étudier la réaction de transestérification de l'huile usagée marocaine. Nous présentons les résultats obtenus à l'échelle du laboratoire. Nous étudierons essentiellement l'influence des paramètres expérimentaux sur le rendement en esters méthyliques et les caractérisations du produit obtenu.

II. Optimisation de la production du biodiesel à l'échelle du laboratoire

Les variables choisies sont la concentration du catalyseur, le rapport molaire méthanol/huile et le temps de réaction. La température est prise égale à la température d'ébullition du méthanol. Ce choix est dicté par le fait que ces paramètres sont les plus influents sur le rendement en ester méthylique. Le biodiesel préparé à partir de l'huile usagée est comparé au biodiesel obtenu à partir d'une huile végétale raffinée HVR.

Les réactifs utilisés dans les expériences sont : L'huile usagée HUK1 décrite dans le chapitre précédent. L'hydroxyde de potassium KOH (Merck) est utilisé comme catalyseur. Le méthanol est un produit de Fluka Company. Sa pureté est égale à 99,8% et sa densité est de 0,791-0,792 kg/l. Il est à noter que le méthanol est un produit importé et contribue largement à faire croître le coût du biodiesel. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire de prévoir sa récupération. L'acide phosphorique (Sigma Aldrich) est utilisé pour neutraliser le catalyseur

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE VEGETALE USAGEE PAR CATALYSE HOMOGENE BASIQUE A L'ECHELLE DU LABORATOIRE

restant avant le lavage du biodiesel avec de l'eau distillée. Le choix de l'acide phosphorique pour cette séquence du protocole au lieu de l'acide sulfurique permet de recycler les eaux de lavage en eaux d'irrigation riche en potassium et phosphates.

II.1. Protocole de synthèse du biodiesel à l'échelle du laboratoire

Le protocole de synthèse du biodiesel à l'échelle du laboratoire consiste à dissoudre le catalyseur KOH dans le méthanol en ébullition. A ce mélange, on ajoute ensuite la quantité d'huile, préalablement chauffée à la même température, dans un rapport méthanol/huile adéquat. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure IV-1.

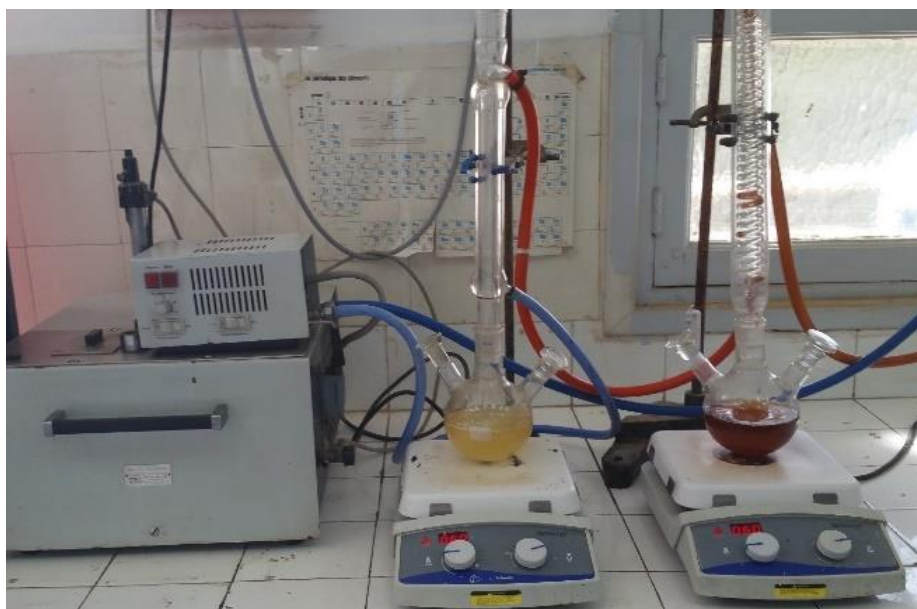


Figure IV- 1 : Montage expérimental de la réaction de transestérification à l'échelle du laboratoire.

Après un temps de réaction déterminé, le mélange est transféré dans une ampoule à décanter puis laissé reposer jusqu'à l'apparition de deux phases bien séparées (2 à 8 heures). La phase en bas est constituée de glycérol, méthanol et catalyseur. La phase légère est le biodiesel. Après avoir éliminé la phase lourde, le biodiesel est neutralisé par une solution d'acide phosphorique (4%) et lavé 3 fois avec de l'eau distillée chaude (60°C) (Figure IV-2).

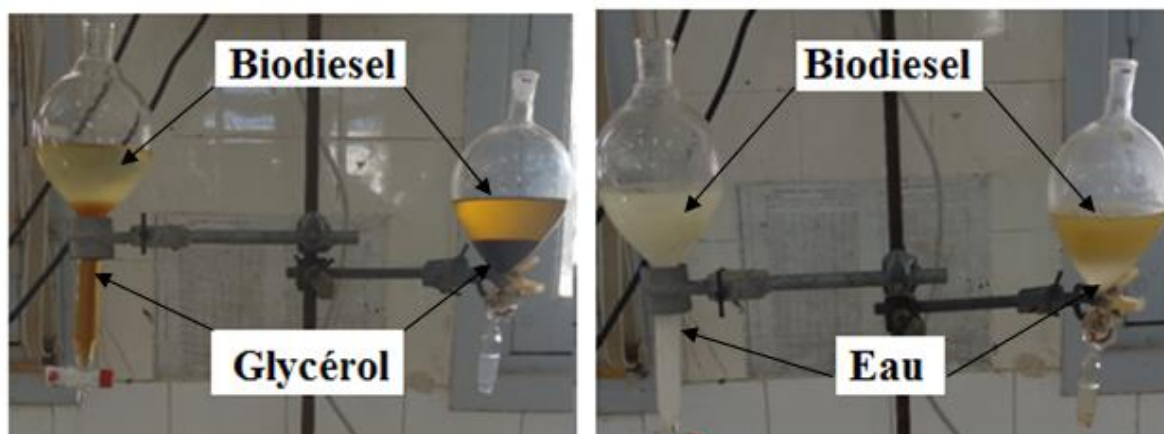


Figure IV- 2 : Décantation et lavage du biodiesel après transestérification.

La figure IV-3 illustre les biodiesels purifiés obtenus à partir des huiles HVR(A) et HUK1(B).

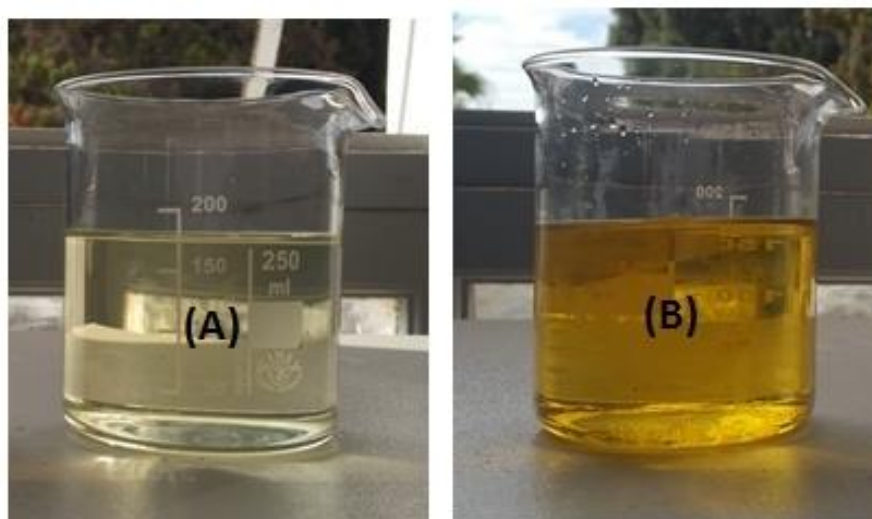


Figure IV- 3 : Biodiesels synthétisés à partir des huiles HVR(A) et HUK1(B).

A remarquer la teinte plus foncée du biodiesel issu de l'huile usagée. C'est une conséquence des traitements thermiques subis par l'huile.

II.2. Influence de différents paramètres sur le rendement du biodiesel

II.2.1. Effet de la quantité du catalyseur sur le rendement en biodiesel.

La quantité de catalyseur a été optimisée, car elle impacte directement la conversion. La quantité de catalyseur varie de 0,5 à 2% en poids avec un rapport molaire méthanol/l'huile de 6/1 et une température de 60°C, voisine de la température d'ébullition du méthanol. La variation de la conversion avec la quantité en KOH est illustrée sur la figure IV-4.

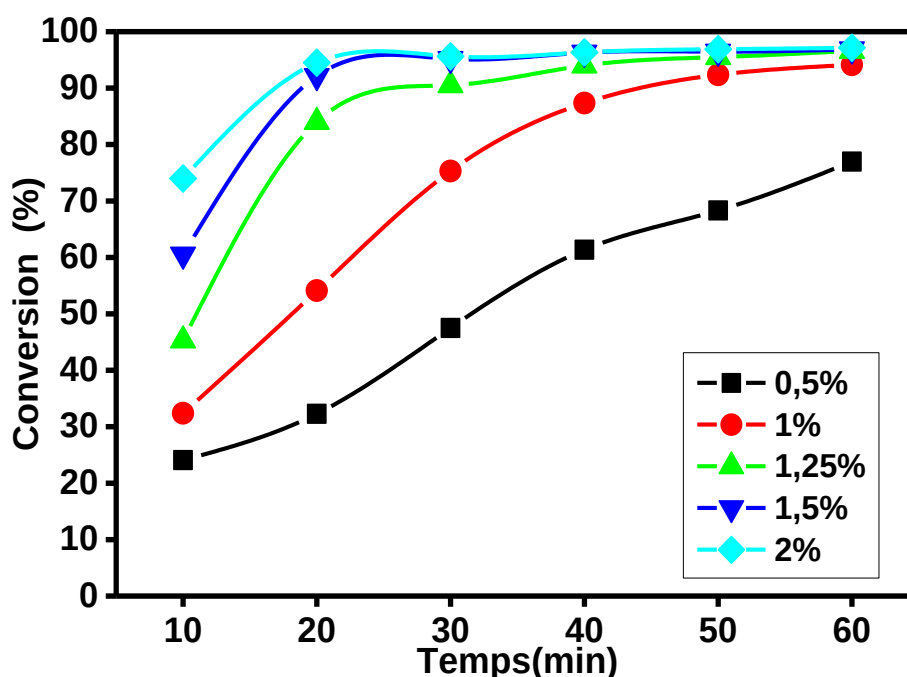


Figure IV- 4 : Effet de la quantité du catalyseur KOH sur la conversion du biodiesel en fonction du temps (conditions de réaction : température de réaction 60°C, rapport molaire méthanol/huile 6 :1).

On remarque que pour les quantités supérieures à 0,5 % en poids du catalyseur, des conversions importantes sont atteints au bout de 20 min de temps de réaction. En général, une augmentation de la quantité du catalyseur KOH permet d'améliorer nettement la conversion de la réaction. Le faible taux d'ester méthylique obtenu en présence de 0,5% du catalyseur n'est pas dû à la faible concentration de catalyseur, mais aussi au temps et à la température de réaction. La présence des acides gras libres fait qu'une partie du catalyseur soit forcément consommé pour les neutraliser et donner des sels d'acides gras [93,173]. La connaissance de l'acidité de l'huile utilisée permet de définir la quantité du catalyseur. Dans les conditions adéquates de température et du temps, la quantité de 1,25% de KOH par rapport à la masse d'huile est retenue dans la suite de l'étude. Par ailleurs, il est important de bien déterminer la quantité du catalyseur pour faciliter la purification du produit final.

II.2.2. Effet du rapport molaire méthanol/huile sur la production du biodiesel.

Le rapport molaire alcool/huile est un des principaux facteurs affectant le rendement en biodiesel. Il affecte aussi le coût à cause du méthanol qui reste un réactif relativement onéreux. Il est établi que le rapport molaire utilisé doit être supérieur à 3:1 car l'excès d'alcool déplace l'équilibre dans le sens de la réaction de transestérification [174]. Malgré le rôle bénéfique de l'excès du méthanol, il peut nuire à la conduite du procédé car il contribue à augmenter le taux

de glycérol dans le biodiésel, la séparation des phases devient difficile et par conséquent le coût du procédé augmente [139,175]. Il est donc nécessaire d'étudier l'influence du rapport molaire pour adapter la quantité de l'alcool à la qualité de la matière première.

Pour étudier l'influence du rapport molaire méthanol/huile sur la conversion de l'huile usagée, nous avons choisi les rapports suivants : 3:1, 6:1, 9:1, 12:1, 15:1 et 18:1. Pour chacun des rapports molaires étudiés, la réaction est effectuée en utilisant une concentration de 1,25% en poids du catalyseur KOH à une température de 60°C. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV-5.

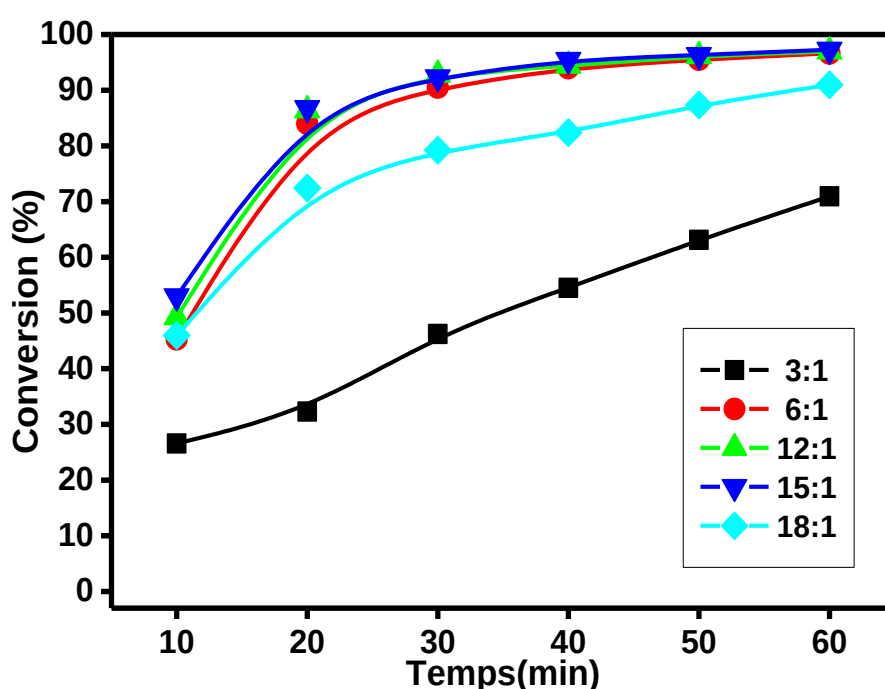


Figure IV- 5 : Effet du rapport molaire sur la conversion du biodiesel en fonction de temps (conditions de réaction : KOH 1,25% en poids et une température de réaction 60°C).

L'examen des résultats obtenus montre que les meilleures performances ont été obtenues pour un rapport molaire entre 6:1 et 15:1. Cependant, l'utilisation d'un rapport molaire méthanol/huile élevé (>15:1) mène à un taux de conversion de l'huile en mélange d'esters méthyliques relativement faible. Ce résultat peut être expliqué par la solubilité de la glycérine, formée en sous-produit, dans l'alcool qui rend la séparation des produits plus difficile. Il faut chercher la valeur optimale de la quantité d'alcool sachant que l'excès est nécessaire pour déplacer l'équilibre vers la formation des esters et s'il dépasse un seuil donné, il contribue à diminuer le rendement et à baisser la qualité du produit en augmentant la quantité du glycérol dans le biodiesel [93].

II.2.3. Effet du temps de réaction

D'après les deux figures IV-4 et IV-5 on remarque que le temps joue un rôle important dans la réaction de transestérification, les conversions maximales sont obtenues au bout d'une heure. Ce temps réactionnel peut dépendre de la qualité de la matière première utilisée.

II.2.4. Conditions optimales

L'utilisation du minimum du méthanol est préférable car le coût de l'alcool peut croître le coût du produit final. Le rapport 6/1 remplit cette condition. Pour simplifier le déroulement du procédé, la température de réaction est fixée au point d'ébullition du méthanol. La concentration du catalyseur, KOH, est égale à 1,25%. Le temps de réaction est fixé à 1 heure. La conversion en biodiesel obtenu dans ces conditions est de l'ordre de 97%. Il convient de préciser que la concentration du catalyseur dépend de la concentration des acides gras libres qui entrent forcément dans la composition des huiles végétales usagées et les huiles non alimentaires. Il est bien établi que le taux d'acides gras libres ne doit excéder 1%. Cependant, des applications à grande échelle ont été effectuées avec un taux de l'ordre de 3,5% [93]. Il est bien évident que ce paramètre comme les autres paramètres étudiés dépendent les uns des autres. Le choix judicieux de leurs valeurs respectives peut conduire à un biocarburant de bonne qualité.

III. Caractérisation du biodiesel synthétisé

Pour vérifier la qualité du biodiesel synthétisé à partir des huiles végétales usagées, nous avons préparé un deuxième échantillon du biodiesel à partir d'huile végétale raffinée. Les deux échantillons sont synthétisés dans les conditions optimales définies plus haut. On note EMHUK1, le biodiesel provenant de l'huile usagée (HUK1) et EMHVR, le biodiesel obtenue à partir d'huile raffinée (HVR). Les deux échantillons sont analysés par différentes techniques.

III.1. Analyse par chromatographie

La figure IV-6 représente les chromatogrammes relatifs aux deux échantillons étudiés EMHVR et EMHUK1.

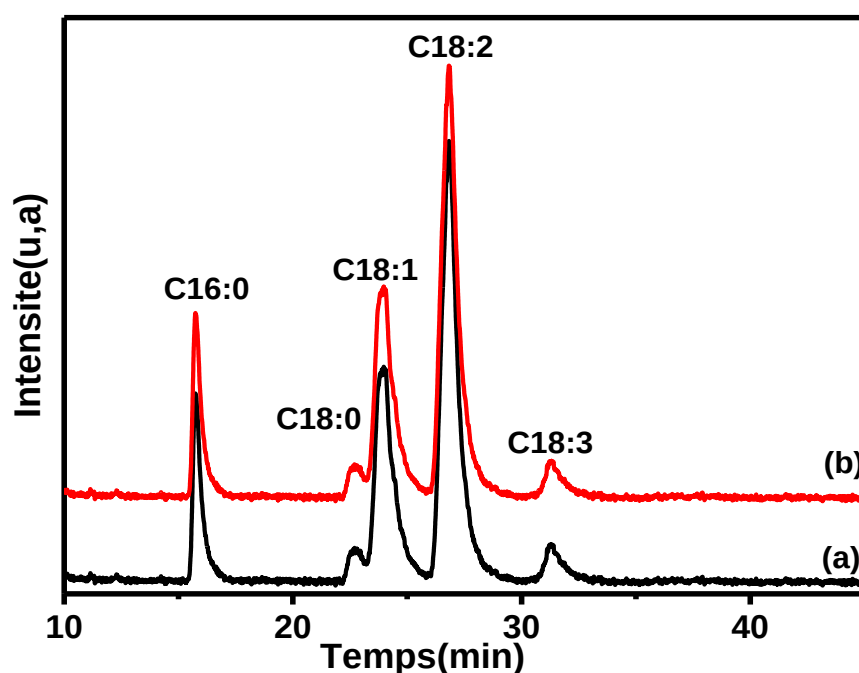


Figure IV- 6 : Chromatogrammes des biodiesels EMHVR (a) et EMHUK1(b).

Nous remarquons d'après les chromatogrammes que les compositions des deux biodiesels ne sont pas très différentes. Elles sont constituées des esters méthyliques d'acides gras allant de C16 à C18:3. La composition des autres huiles analysées par CPG est représentée sur le tableau IV-1.

Tableau IV- 1 : La composition en acides gras des huiles HVR et HUK1.

Les acides Gras	Palmitique (C16:0)	Stéarique (C18:0)	Oléique (C18:1)	Linoléique (C18:2)	Linolénique (C18:3)
EMHVR	9,79	3,66	23,0	57,36	6,19
EMHUK1	10,24	3,85	28,87	53,86	3,18

On remarque la présence de tous les esters méthylique d'acides gras présents dans une huile végétale. Le chauffage de l'huile fait augmenter la teneur en esters insaturés au détriment des composés saturés.

III.2. Analyse par spectroscopie infrarouge

Les biodiesels synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie IR. La figure IV-7 représente les spectres des échantillons de biodiesel EMHVR et EMHUK1.

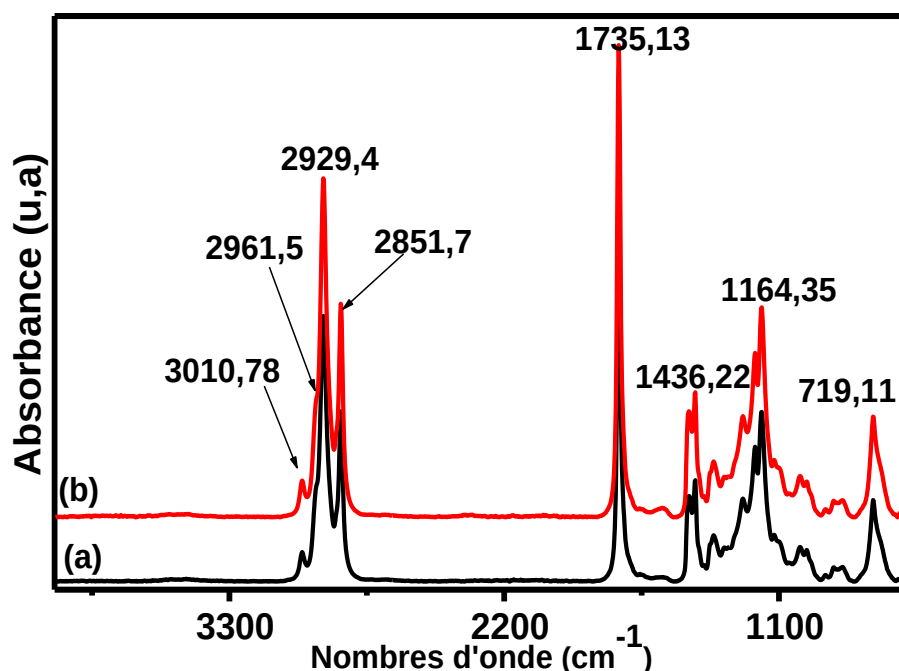


Figure IV- 7 : Spectres IR de l'EMHVR (a) et EMHUK1 (b).

Les spectres obtenus pour les deux échantillons sont presque similaires. Ils sont constitués d'une bande située à $3010,78\text{ cm}^{-1}$. Elle est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements (cis $\text{C} = \text{CH}$). Dans la région $3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$, on remarque la présence de 3 bandes situées respectivement à $2961,5$, $2929,4$ et $285,7\text{ cm}^{-1}$. La première est due à la vibration d'élongation asymétrique du groupement CH_2 , la deuxième est attribuable à l'élongation asymétrique du groupement CH_3 . La dernière, d'intensité plus faible, située vers $2851,7\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à l'élongation symétrique des groupements CH_2 . Le pic correspondant à la vibration du $\text{C}=\text{O}$ est observé dans la région $1750-1735\text{ cm}^{-1}$. Le biodiésel pourrait être confirmé à partir du déplacement du pic d'absorption situé à 1743 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation du $\text{C}=\text{O}$ [162]. L'élongation du groupe d'ester visible à $1735,13\text{ cm}^{-1}$ indique la formation de composés contenant $\text{C}=\text{O}$. La présence aussi de la bande située à $1436,22\text{ cm}^{-1}$ caractérise la présence des esters méthyliques [170].

III.3. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les deux échantillons de biodiesel EMHVR et EMHUK1 ont été aussi analysé par la RMN du proton et du carbone ^{13}C . La figure IV-8A illustre les spectres RMN ^1H des échantillons de biodiesel EMHVR et EMHUK1.

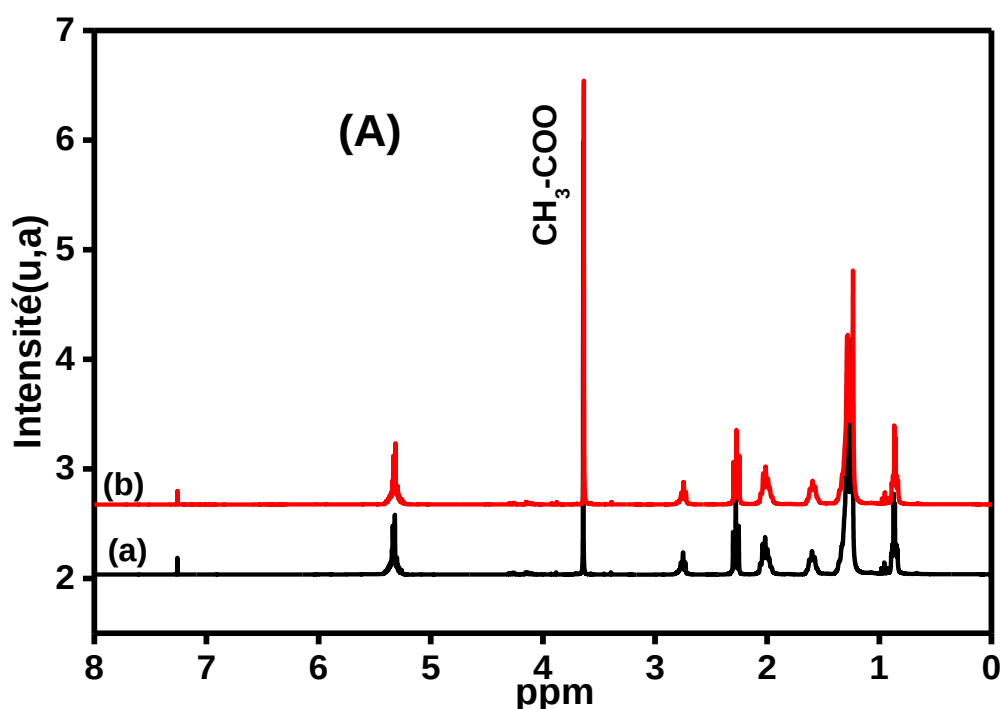


Figure IV-8 A : Spectres RMN1H de l'EMHVR (a) et EMHUK1 (b).

Les spectres montrent un triplé situé vers 0,8 ppm liés aux protons de méthyle terminaux. Un signal fort à 1,2 ppm représentant les groupes méthylènes de la chaîne carbonée. Le multiplet à 1,6 ppm dans les méthylènes α -carbonyle. Le triplet situé à 2,3 ppm lié au groupe méthylène. Le singulet à 3,658 ppm, indiquant la formation du groupe méthoxy de l'ester méthylique ($-\text{CO}_2\text{CH}_3$). On note l'absence des protons du glycérol situés vers 4,2 – 4,5 ppm. Ceci indique que la transestérification est complète et que la conversion est totale. Par ailleurs, l'avancement de la réaction peut être contrôlé par la variation des intensités des pics attribués au glycérol et le groupement methoxy [163].

L'analyse des spectres RMN¹³C (Figure IV-8B) montre l'absence des pics typiques des mono, diglycérides ou du glycérol [164,177]. Ceci confirme la bonne qualité des échantillons préparés. En revanche, on remarque respectivement la présence du groupement carbonyle de l'ester ($-\text{COO}-$) et C-O située à 174,26 et 51,38 ppm [177]. Les autres signaux apparaissant autour de 131,88 et 127,08 ppm appartiennent à des carbones insaturés et des esters méthyliques, les pics à 22-34 ppm sont attribués aux carbones méthyléniques des longues chaînes d'esters méthyliques d'acides gras. Ces résultats confirment que la conversion des deux huiles est maximale dans les conditions réactionnelles choisies.

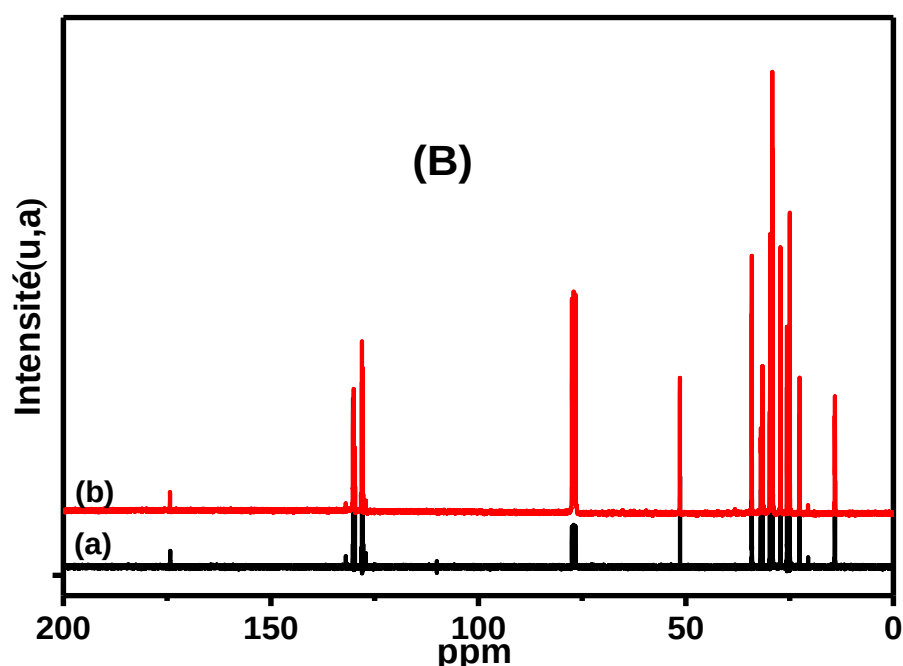


Figure IV-8 B : Spectres RMN ¹³C de l'EMHV(a) et EMHUK1 (b).

III.4. Analyse thermique (ATG /DTG)

Il convient de préciser que l'utilisation de l'analyse thermique pour la caractérisation du mélange huile-biodiesel est récente. En effet, ces composés se dégradent dans des domaines de températures très distincts. La méthode permet de suivre l'avancement de la réaction de transestérification avec beaucoup de précision [178]. La figure IV-9 représente la dégradation thermique des échantillons préparés EMHVR et EMHUK1.

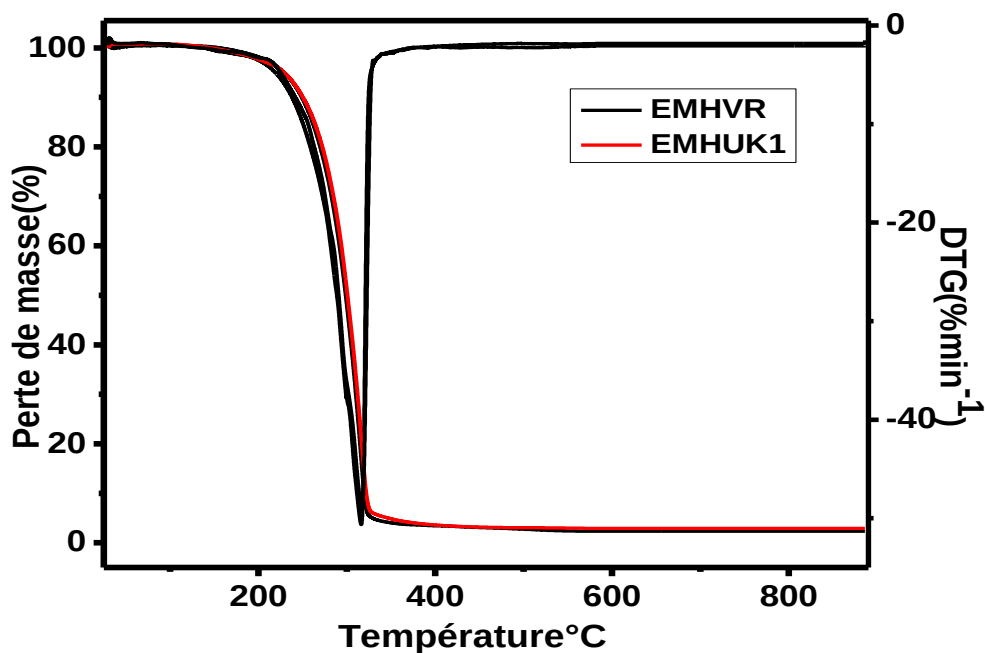


Figure IV-9 : Spectres ATG /DTG des biodiesels (EMHVR et EMHUK1).

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE VEGETALE USAGEE PAR CATALYSE HOMOGENE BASIQUE A L'ECHELLE DU LABORATOIRE

III.5. Analyse des propriétés physiques des biodiesels synthétisés

La qualité du biodiesel est définie selon des normes. Il est important de noter que ces normes sont définies par rapport au gasoil de manière qu'il n'y ait pas de modification des moteurs. Les normes sont déterminées selon les pays. Cependant, les normes ASTM D 6751 (USA) et EN14214 (Europe) sont les plus utilisées comme référence pour la qualité du biodiesel [179]. Après la caractérisation physico-chimique, les échantillons sont analysés au sein du laboratoire de la société Anonyme Marocaine de l'industrie du Raffinage (SAMIR).

III.5.1. Mesure de distillation

Les caractéristiques de distillation d'un carburant jouent un rôle important dans le rendement d'un moteur diesel. Un carburant moins volatil conduit à une mauvaise atomisation. Un carburant à volatilité trop élevée tend en revanche à favoriser la formation d'un bouchon de vapeur dans le système d'alimentation et une pénétration du jet défavorable à partir de l'injecteur. Dans les deux cas, il en résulte une diminution de la puissance produite et une mauvaise économie de carburant. Les mesures de distillation sont effectuées en respectant les normes ASTM D 86. Le tableau IV-2 regroupe les résultats de distillation des échantillons du biodiesel préparé. L'évolution de la distillation est caractérisée par la mesure du volume de distillat récupéré en fonction de la température.

Tableau IV- 2 : Distillation des différents échantillons du biodiesel.

Distillation (°C)														NE NF 14214
Volume	PI	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	95%	PF	Max 360°C
EMHVR	260	300	318	329	330	331	334	335	337	339	340	342	348	
EMHUK1	326	328	330	331	332	333	334	335	335	338	340	351	354	

D'après le tableau IV-2, on remarque que la température d'ébullition du biodiesel provenant de l'huile usagée HUK1 est élevée par rapport au biodiesel produit à partir de l'huile raffinée. Cependant, une température au point initial (PI) élevée pourrait entraîner des problèmes de démarrage à froid à cause de sa faible volatilité. Ceci confirme la tendance des opérateurs industriels à promouvoir les huiles végétales raffinées comme matière première de la production du biocarburant. C'est pour cette raison aussi que des études sur le conditionnement des huiles végétales usagées ont été largement développées [180]. Malgré

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE VÉGÉTALE USAGÉE PAR CATALYSE HOMOGENE BASIQUE A L'ECHELLE DU LABORATOIRE

cette constatation, les échantillons respectent la norme fixée, soit une température inférieure à 360°C.

III.5.2. Mesure de la densité et la viscosité

Les mesures de la densité et la viscosité ont été effectuées respectivement selon la norme NF ISO 3675 équivalente ASTM1298 et la norme ISO 3104 équivalent à ASTM 445. Le tableau IV-3 regroupe les résultats obtenus. Il est à noter que les résultats de la mesure de viscosité sont obtenus à 40 °C et la densité a été mesurée à 15°C.

Tableau IV- 3 : Densité et viscosité des différents échantillons du biodiesel

Caractéristiques	Unité	EMHVR	EMHUK1	Spécification NF EN 14214
Densité (15°C)	g/cm ³	884,8	887,0	860<d<900
Viscosité (40°C)	cst	4,13	4,43	3,5<V<5

Nous remarquons que les biodiesels préparés sont compatibles avec la norme NF EN 14214. Il est à rappeler que la viscosité joue un rôle clé dans l'utilisation du biodiesel comme carburant. La transestérification permet de réduire la viscosité des huiles en formant des esters dont la viscosité n'est pas très différente de celle du diesel normal.

III.5.3. Acidité

Les traces de l'acidité peuvent exister dans le biodiesel produit. Il est donc utile de mesurer cette acidité. Le tableau IV-4 regroupe les valeurs d'acidité des échantillons préparés.

Tableau IV- 4 : Acidité des différents échantillons du biodiesel en mg KOH/g.

Caractéristiques	Unité	EMHVR	EMHUK1	Spécification NF EN 14214
Acidité	mg KOH/g huile	0,1838	0,1887	<0,5

Les valeurs obtenues obéissent à la norme NF EN 14214. Elles sont en bonne concordance avec l'absence du pic du carbone –COOH des spectres RMN des deux échantillons étudiés.

III.5.4. Teneur en eau par la méthode KARL FISCHER

La teneur en eau est une contrainte liée à la stabilité du carburant pendant la phase de stockage. L'eau provient essentiellement du lavage du produit final. Nous avons déterminé par

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE VEGETALE USAGEE PAR CATALYSE HOMOGENE BASIQUE A L'ECHELLE DU LABORATOIRE

la méthode de Karl Fisher la quantité d'eau dans les échantillons du biodiesel synthétisés. Le tableau IV-5 regroupe les résultats obtenus.

Tableau IV- 5 : Teneur en eau de différents échantillons du biodiesel.

Caractéristiques	Unité	EMHVR	EMHUK1	Spécification NF EN 14214
Teneur en eau	mg/kg	165	180	<500

Les valeurs obtenues sont en bonne adéquation avec la norme spécifiée. L'eau est néfaste lors de la conservation du biodiesel. Elle peut favoriser l'hydrolyse des esters en acide gras libres et fait augmenter l'acidité.

III.5.5. Détermination du degré de coloration

La détermination de la couleur d'un carburant est importante. La présence de colorant nuit à la qualité du produit. Nous avons déterminé la couleur de nos échantillons en utilisant une méthode correspondant à la norme NF ISO 2049 équivalente ASTM D1500, en visualisant la couleur du biodiesel par rapport à une couleur de référence. Le tableau IV-6 regroupe les résultats obtenus.

Tableau IV- 6 : Degré de coloration des différents échantillons du biodiesel.

Caractéristiques	Unité	EMHVR	EMHUK1	Spécification NF EN 14214
Degré de coloration	-	0,5	1	-

Les résultats obtenus montrent la dépendance de l'intensité de la couleur de l'huile végétale dont elle est issue. Généralement, les huiles usagées sont fortement colorées à cause des effets du chauffage lors de leur emploi. La coloration peut provenir aussi des ingrédients additionnés aux aliments tels que les épices, colorant, etc...

III.5.6. Mesure du point éclair

Le point éclair correspond à la température minimale à laquelle il faut porter le carburant pour que les vapeurs émises brûlent spontanément en présence d'une flamme. Cette spécification est notamment importante au cours des étapes de transfert et de stockage. Nous avons déterminé le point éclair de nos échantillons en utilisant la norme NF EN ISO 2719. Le tableau IV-7 regroupe les résultats obtenus.

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE VEGETALE USAGEE PAR CATALYSE HOMOGENE BASIQUE A L'ECHELLE DU LABORATOIRE

Tableau IV- 7 : Point éclair des différents échantillons du biodiesel.

Caractéristiques	Unité	EMHVR	EMHUK1	Spécification NF EN 14214
Point éclair	°C	120	82	>101

La valeur obtenue de biodiesel préparé par l'huile usagée est plus faible que la valeur donnée par la norme NF EN 14214. Cependant la valeur de biodiesel provenant de l'huile végétale raffinée répond bien à la norme internationale. Il est paradoxal que la valeur indiquée par la norme NF EN 14214 soit supérieure à celle correspondant au gasoil classique qui est fixée par la norme NF EN 590 à une valeur comprise dans l'intervalle $50 < PE < 120^{\circ}\text{C}$. Des études sur banc d'essai sont nécessaires pour mieux comprendre le comportement du biodiesel. Il est probable que la présence d'une faible quantité de méthanol soit à la base de ce comportement.

III.5.7. Détermination de l'indice de cétane

Le tableau IV-8 regroupe les valeurs de l'indice de cétane déterminées pour nos échantillons.

Tableau IV- 8 : Indice de cétane des différents échantillons du biodiesel.

Caractéristiques	Unité	EMHVR	EMHUK1	Spécification NF EN 14214
l'indice de cétane	-	46,8	47,1	>51

Nous constatons que les valeurs sont légèrement inférieures à la norme, mais il est important de noter que malgré cela, les valeurs obtenues sont compatibles avec le gasoil normal. Des valeurs de cet ordre de grandeur sont plus adéquates pour une meilleure utilisation du biocarburant. Par ailleurs, les normes concernant l'indice de cétane varient d'un pays à un autre. Les valeurs choisies varient au-delà de 45.

III.5.8. Détermination de la résistance au froid

Par ailleurs nous avons déterminé la résistance au froid de nos échantillons. Elle est définie par deux températures, la première est la température à laquelle apparaissent les premiers cristaux de paraffine, qui risquent d'empêcher les carburants de traverser les filtres du circuit d'alimentation. On l'appelle température limite de filtrabilité (TLF). La deuxième est la température d'écoulement à laquelle le carburant se fige.

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE VÉGÉTALE USAGÉE PAR CATALYSE HOMOGENE BASIQUE A L'ECHELLE DU LABORATOIRE

Les mesures de la TLF et du point d'écoulement ont été déterminées suivant la norme NF EN116 NF T60-105 et la norme NF T60-105 respectivement. On détermine la température la plus basse à laquelle le biodiesel peut encore couler lorsqu'il est refroidi dans des conditions choisies. Le tableau IV-9 regroupe les résultats obtenus.

Tableau IV- 9 : Température limite de filtrabilité et point d'écoulement des différents échantillons du biodiesel.

Caractéristiques	Unité	EMHVR	EMHUK1	Spécification NF EN 14214
T.L.F	°C	-3	-3	-5
Point d'écoulement	°C	-4	-3	-9

Les valeurs obtenues sont supérieures aux valeurs données par la norme NF EN 14214. Mais, elles sont compatibles avec la spécification marocaine du diesel : point d'écoulement (été (01/04-30/09) <-4°C) et de la température limite de filtrabilité (été (01/04-30/09) <+3). Par ailleurs, on voit bien que le biodiesel tel que nous l'avons obtenu peut être utilisé sans risque dans notre pays où la température est souvent supérieure à la moyenne déterminée plus haut.

III.5.9. Point trouble

Le point trouble détermine la première apparition des troubles ou d'un cristal au fond du tube à essai. Les mesures du point trouble ont été effectuées selon la norme ASTM D 2500. Le tableau IV-10 présente les résultats obtenus.

Tableau IV- 10 : Point trouble des différents échantillons du biodiesel en °C.

Caractéristiques	Unité	EMHVR	EMHUK1	Spécification NF EN 14214
Point Trouble	°C	0	1	-

III.5.10. Lame de cuivre

Le but de cette analyse est de détecter la présence du soufre et de ces composés sulfurés qui sont des agents corrosifs dans le biodiesel. Les valeurs de la lame de cuivre ont été mesurées selon la norme EN ISO 2160 équivalant de la norme ASTM D 130. Le tableau IV-11 regroupe les résultats obtenus.

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE VEGETALE USAGEE PAR CATALYSE HOMOGENE BASIQUE A L'ECHELLE DU LABORATOIRE

Tableau IV- 11 : Lame de cuivre des différents échantillons du biodiesel.

Caractéristiques	Unité	EMHVR	EMHUK1	Spécification NF EN 14214
Lame de cuivre à 50°C, 3h	-	1A	1A	<3C

Les résultats montrent que le biodiesel ne contient pas d'agents corrosifs. Il peut être utilisé sans craintes pour le moteur et essentiellement les parties en contact avec le carburant.

III.5.11. Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique est la quantité d'énergie libérée lors de la combustion complète de l'unité de poids du combustible. Nous avons déterminé le pouvoir calorifique de nos échantillons en utilisant la norme ASTM D 240-02.

Tableau IV- 12: Pouvoir calorifique des différents échantillons du biodiesel en cal/g.

Caractéristiques	Unité	EMHVR	EMHUK1	Spécification NF EN 14214
PCS	cal/g	9662	9595	-
PCI	cal/g	8991	8923	-

L'écart entre le biodiesel et le diesel n'est pas important juste une question de quelques degrés. Le biodiesel a donc presque la même efficacité énergétique que le diesel (PCI (cal/g) = 10105 cal/g). Il est à noter aussi que le biodiesel a un avantage par rapport au carburant fossile car il est riche en oxygène. En le brûlant, il y a moins de particules formées et d'imbrulés.

III.5.12. Teneur en soufre

La teneur en soufre est une spécification environnementale. Le soufre est une impureté contenue dans un produit pétrolier qui est à l'origine du SO₂ et SO₃ émis lors de sa combustion. En appliquant la méthode ISO 20846 équivalant à ASTM D5762, on a déterminé la teneur en soufre de nos échantillons

Tableau IV- 13 : Teneur en soufre des différents échantillons du biodiesel.

Caractéristiques	Unité	EMHVR	EMHUK1	Spécification NF EN 14214
Teneur en soufre	mg/l	6	7	<50

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE VÉGÉTALE USAGÉE PAR CATALYSE HOMOGENE BASIQUE A L'ECHELLE DU LABORATOIRE

Nous remarquons que les échantillons des biodiesels sont compatibles avec la norme NF EN 14214. Par ailleurs, il est bien établi que la combustion du biodiesel ne produit pratiquement pas d'émissions d'oxydes de soufre.

III.5.13. Pouvoir lubrifiant

Le pouvoir lubrifiant est la capacité de réduire le frottement entre deux surfaces en mouvement relatif. Il mesure l'efficacité du carburant à titre de lubrifiant. La lubrification est primordiale pour le bon fonctionnement et la longévité d'un moteur à tel point que si un défaut grave de lubrification survient, le moteur est entièrement détruit après un certain temps de fonctionnement. Après la diminution de la teneur en soufre à 50 ppm dans le gasoil, il est devenu nécessaire d'ajouter des additifs pour augmenter la lubricité du carburant car le soufre possède des propriétés lubrifiantes. Vu leur coût élevé, les lubrifiants additionnés au carburant augmentent son prix de revient. Dans la perspective d'éliminer complètement le soufre, il est impératif de trouver d'autres produits possédant des propriétés lubrifiantes et moins onéreux. Le biodiesel issu d'huiles végétales caractérisées par leur pouvoir lubrifiant possède-t-il ce pouvoir ? C'est l'hypothèse que nous allons vérifier dans cette partie de notre travail. Il convient de préciser que, dans les normes internationales, la valeur de la lubrification doit être inférieure à 460 μm . Cette valeur indique le diamètre de l'usure. Pour mesurer la résistance au frottement, on doit respecter la norme NF EN ISO 12156-1 équivalente à ASTM D6079. Nous avons comparé l'usure survenue en présence du gasoil 50 ppm, sans additifs et le biodiesel EMHUK1. Les résultats obtenus sont représentés sur Figure IV-10 (A et B).

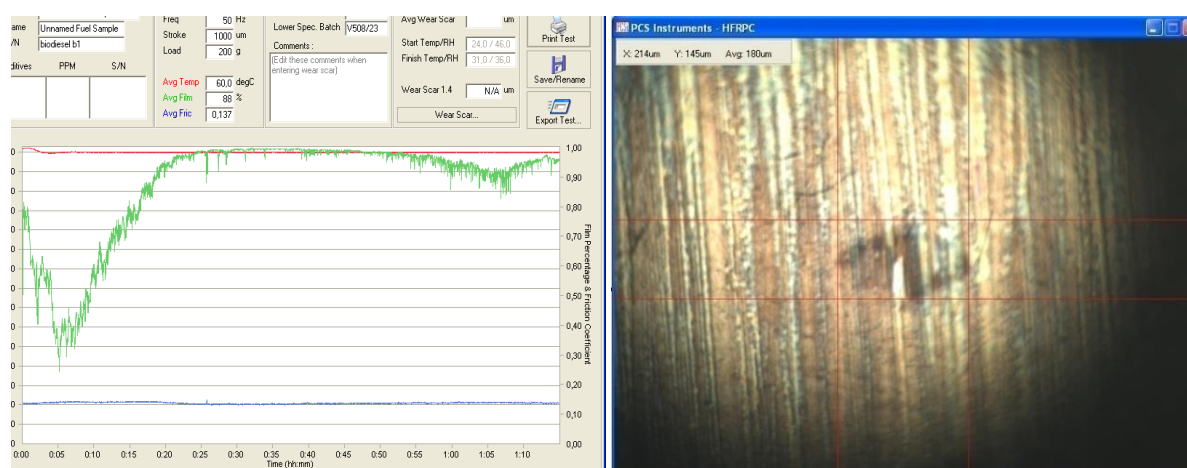


Figure IV-10 A : Test de lubricité de l'EMHUK1.

Le diamètre d'usure est limité à 180 μm . La figure IV-10 A montre les résultats de mesure de la lubricité du gasoil 50 ppm sans additif.

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE VEGETALE USAGEE PAR CATALYSE HOMOGENE BASIQUE A L'ECHELLE DU LABORATOIRE

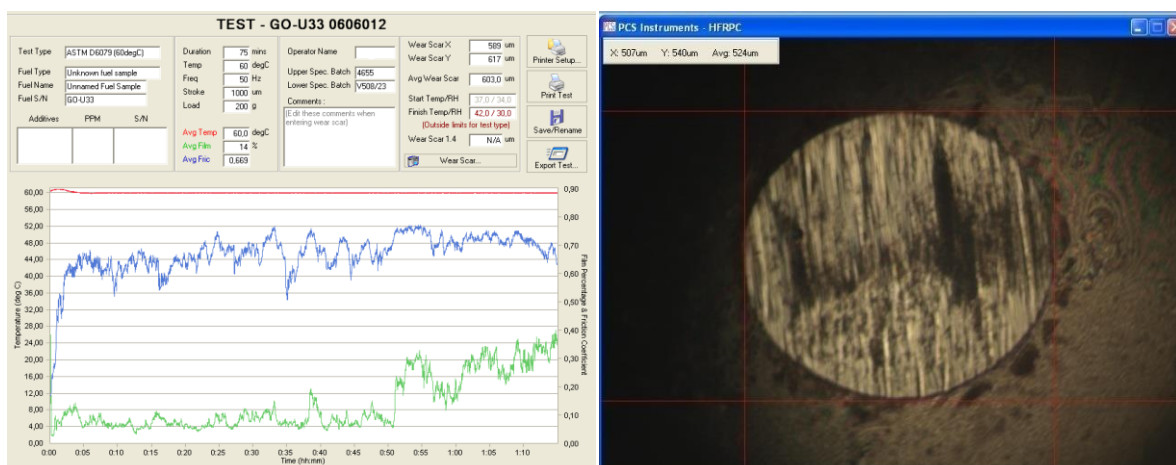


Figure IV-10 B : Test de lubricité du gasoil sans additif.

Contrairement au cas de l'EMHUK1, le diamètre obtenu avec le gasoil est de 589µm supérieure à la valeur normale qui est de 460 µm. Le biodiesel présente donc un pouvoir lubrifiant important. Nous constatons aussi que d'après les images représentées sur les figure IV 10 A et B, le film (la couche de lubrifiant protectrice des pièces contre les frottements) ne dépasse pas dans le cas du gasoil 14 % alors que pour avoir un pouvoir lubrifiant protégeant les pièces contre l'usure, il faut qu'il soit supérieur à 30 %. Le film correspondant au biodiesel (Fig.IV-10A) donne une valeur d'environ 96%, donc, largement supérieure au minima de 30%. Nous avons effectué aussi une série d'expériences en ajoutant du biodiesel dans le gasoil à raison de 1% en volume. Figure IV-11 montre le résultat obtenu.

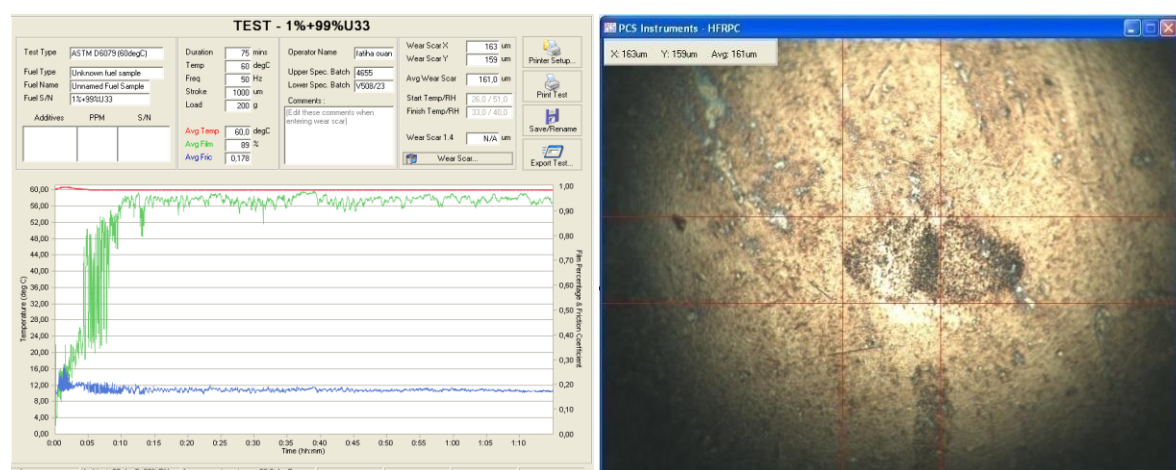


Figure IV-11 : Test de lubricité du gasoil plus 1% du biodiesel EMHUK1.

Après l'ajout du biodiesel, nous remarquons que la valeur du film est de 89% contre 14% pour le gasoil pur. De même la valeur du diamètre d'usure est de l'ordre de 180 µm. Le tableau IV-14 permet de comparer les valeurs obtenues avec les deux échantillons préparés.

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE VEGETALE USAGEE PAR CATALYSE HOMOGENE BASIQUE A L'ECHELLE DU LABORATOIRE

Tableau IV- 14 : Lubricité des différents échantillons du biodiesel.

Caractéristiques	Unité	EMHVR	EMHUK1	Spécification NF EN 14214
Lubricité	µm	160	180	<460

Nous remarquons que quel que soit l'origine du biodiesel, il fait preuve d'un bon comportement en tant que lubrifiant. Une étude plus poussée permettrait de mieux faire apparaître l'efficacité à long terme du biodiesel en tant qu'additif du biodiesel.

IV. Conclusion

1. Ce chapitre nous a permis d'optimiser les paramètres réactionnels en tenant compte de la nature de la matière première (huile) et le coût du méthanol. Ainsi, en choisissant :

- Un rapport molaire méthanol/huile de 6 :1
- Une quantité de catalyseur (KOH) de 1,25% par rapport à la masse d'huile initiale
- Une température de 60°C, voisine du point d'ébullition du méthanol.
- Un temps de réaction de 60 min.

On a montré que le biodiesel obtenu a des caractéristiques comparables au biodiesel produit à partir d'une huile raffinée. En plus, il possède des propriétés répondant à la plupart des standards appliqués pour un carburant diesel.

2. Les techniques utilisées pour déterminer les caractéristiques physiques sont onéreuses et ne sont disponibles que dans les raffineries. En comparant les caractéristiques physiques des échantillons préparés et les résultats des caractérisations spectroscopique et thermique, nous avons montré qu'il peut exister des corrélations entre les propriétés physiques et les analyses physico-chimiques qui permettent de simplifier la vérification de la qualité du produit obtenu.

3. Nous avons mis en évidence une application pratique du biodiesel produit en tant que lubrifiant. Nous avons montré que pur ou additionné au gasoil, le biodiesel améliore nettement le pouvoir lubrifiant. Une étude de longue durée dans des conditions réelles (moteur) permettrait de mieux définir les conditions d'utilisation du biodiesel comme additif au gasoil.

**CHAPITRE V : *PRODUCTION DU
BIODIESEL A PETITE ECHELLE (40L) ET
A MOINDRE COUT***

I. Introduction

Dans le chapitre précédant, nous avons montré que le biodiesel pourrait être une solution raisonnable pour assurer un développement durable dans le monde rural en l'utilisant dans des applications telles que le pompage de l'eau, l'irrigation, le chauffage, la cuisson et la production d'électricité [174,181]. En effet, la production à faible échelle pourrait constituer un apport énergétique au niveau des fermes. Il est évident que le biodiesel peut être produit soit à faible coût sans pour autant désobéir aux normes standards fixées pour les carburants. Les véhicules de ferme sont des motorisations lourdes et peuvent être alimentés par le biodiesel sans modification [182].

Cette étude a été essentiellement consacrée à la production du biodiesel à petite échelle (40 L). Les critères fixés sont la production à faible coût et une technologie simple. Nous avons commencé par optimiser la qualité du méthanol utilisé. En effet, le méthanol est un produit importé par le Maroc. Son prix contribue beaucoup au prix de revient du biodiesel.

Dans ce chapitre, nous comparons un méthanol dit technique à un autre méthanol très pur. La pureté et les propriétés des produits préparés ont été déterminées en mesurant la densité, la viscosité ainsi que leurs compositions en esters méthyliques d'acide gras. Les produits ont également été analysés par IR, RMN et ATG/ATD.

II. Production du biodiesel à petite échelle

II.1. Matières premières

L'huile usagée utilisée est HUK2 décrite dans le chapitre III. Avant son utilisation, elle est filtrée puis déshydratée à 105°C. Le choix de cet échantillon est dicté par sa qualité limite surtout en ce qui concerne son indice d'acide. Deux types de méthanol de puretés différentes ont été utilisés pour examiner son impact sur la qualité et du coût de l'alcool sur la production du biodiesel. Le premier est un produit de qualité pour analyse (PA) de Fluka Company, sa pureté est égale à 99,8%, Le deuxième est un produit technique utilisée à des fins industrielles. Son coût au Maroc est 10 fois plus faible à celui du méthanol pur

Le méthanol technique est purifié en le chauffant à reflux en présence de magnésium métallique puis distillé sur un tamis moléculaire. La pureté chromatographique du produit final est de 96,6%. Il est noté (MT) dans la suite de ce travail.

La comparaison des deux échantillons du méthanol a été réalisée en optimisant la production du biodiesel en utilisant l'huile usagée HUK2 et une huile commerciale raffinée (HVR).

II.2. Protocole de synthèse

La synthèse du biodiesel à petite échelle a été effectuée dans un réacteur en polyéthylène, conçu au laboratoire. Il est équipé d'un agitateur mécanique et d'un condenseur pour éviter l'évaporation de l'alcool. Le choix d'un réacteur en polyéthylène nous a permis de prévenir les propriétés corrosives du mélange réactionnel. Le chauffage du mélange réactionnel est réalisé à l'aide d'un serpentín en acier inox L306. La circulation de l'eau chaude est effectuée à l'aide d'un thermostat Lauda. Avant la synthèse du biodiesel à petite échelle (40 L), une étude à l'échelle du laboratoire a été effectuée pour déterminer les conditions optimales de synthèse. Elle a été réalisée selon la procédure classique décrite précédemment (chapitre IV).

II.3. Conception expérimentale

L'impact de la pureté de la matière première sur le biodiesel produit a été étudié en utilisant plusieurs séries d'essais. Ces derniers diffèrent par la qualité de l'huile et la pureté du méthanol. Le tableau V-1 décrit les différentes expériences.

Tableau V- 1 : Description des expériences.

Nom du mélange	a	B	c	d
Mélange	HVR/MA	HVR/MT	HUK2/MA	HUK2/MT

Avec ; MA : Méthanol pour Analyse, MT Méthanol Technique, HVR : Huile Végétale Raffiné, HUK2 : Huile végétale usagée.

La réaction de transestérification a été réalisée dans les mêmes conditions pour chacun des mélanges en présence de l'hydroxyde de potassium KOH comme catalyseur.

II.4. Etude de l'influence des paramètres réactionnels

L'influence des paramètres réactionnels a été étudiée pour les différents batch choisis (Tableau V-1) dans le but d'optimiser la quantité du catalyseur et le rapport molaire méthanol/huile par rapport à la matière première utilisée. Par exemple, l'utilisation d'une grande quantité du catalyseur favorise la conversion d'acides gras libres en savon. Un rapport molaire élevé favorise la solubilité du glycérol et rend la séparation du biodiesel difficile et diminue le rendement en ester méthylique [183].

Les conditions expérimentales pour la transestérification doivent être adaptées à la composition de l'huile utilisée pour produire du biodiesel avec un coût final raisonnable et une qualité acceptable. Les expériences ont été effectuées en variant essentiellement la qualité de la matière première selon le tableau V-1.

Le rendement en biodiesel a été calculé en utilisant l'équation suivante [171] :

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{\text{Masse du biodiesel (g)}}{\text{Masse de l'huile (g)}} \times 100$$

II.4.1. Influence du temps de réaction

L'effet du temps sur la réaction de transestérification a été étudié dans les conditions suivantes : 1,2% de KOH (par rapport à la masse d'huile), un rapport molaire méthanol / huile de 6:1 et une température de réaction de 60°C. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V-1.

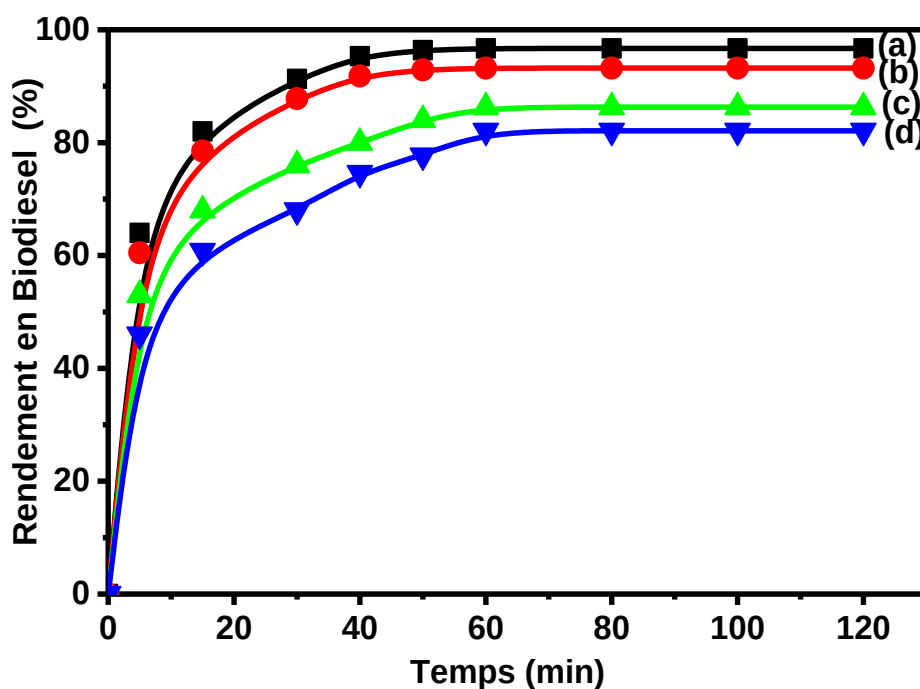


Figure V-1 : Effet du temps de réaction sur le rendement en biodiesel : HVR/MA (a), HVR/MT(b); HUK2/MA (c); HUK2/MT (d) (conditions de réaction: KOH 1,2% en poids, température de réaction 60°C, et rapport molaire méthanol/huile 6 :1).

On remarque une augmentation rapide du rendement en biodiesel dès les premières minutes indépendamment de la qualité de l'huile ou du méthanol. En revanche, le rendement final dépend de la qualité de la matière première utilisée. Le mélange (HVR/MA) donne le meilleur rendement par rapport aux autres mélanges (HVR/MT, HUK2/MA, HUK2/MT). Ce qui confirme l'effet de la qualité de l'huile et de l'alcool sur le rendement.

En effet, lorsque la transestérification est effectuée en utilisant l'huile végétale pure et le méthanol technique (HVR/MT), le rendement baisse de 4 % par rapport à celui obtenu avec le mélange HVR/MA, mais à 15% environ dans le cas du mélange basse qualité HUK2/MT.

II.4.2. Influence de la concentration du catalyseur

L'influence de la concentration du catalyseur sur le rendement en biodiesel a été étudiée. Les résultats présentés dans la figure V-2 montrent clairement que l'influence de la quantité du catalyseur sur le rendement dépend de la pureté de l'huile.

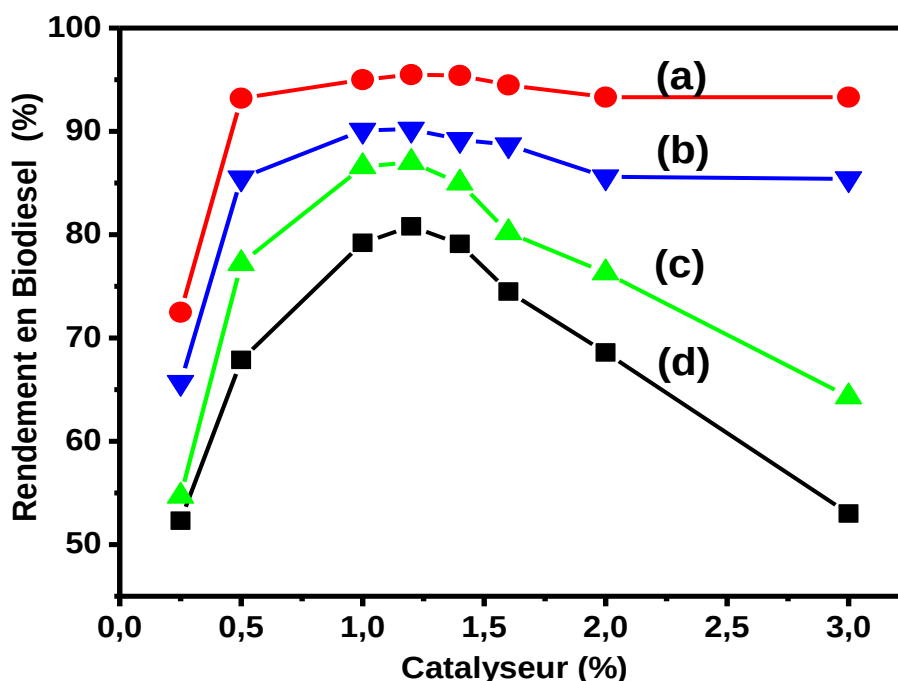


Figure V- 2 : Effet de la concentration du catalyseur sur le rendement du biodiesel HVR/MA (a), HVR/MT(b); HUK2/MA (c); HUK2/MT (d) (conditions de réaction: Température de réaction 60 ° C, temps de réaction de 2 heure et rapport molaire méthanol/huile 6:1).

Par exemple, dans le cas HUK2, la quantité de catalyseur requise pour atteindre le rendement maximal est de 1,2%. Une augmentation de la quantité du catalyseur entraîne une diminution significative du rendement en biodiesel car le KOH favorise la saponification des triglycérides [183]. Pour l'huile notée HVR, le rendement maximal est atteint pour une quantité inférieure à 1% de KOH. Les résultats indiquent également que la qualité du méthanol a un impact moins important sur le rendement en biodiesel par rapport à la qualité de l'huile.

II.4.3. Influence du rapport méthanol/huile

La figure V-3 montre la variation du rendement en biodiesel en fonction du rapport molaire méthanol/huile pour les différents mélanges.

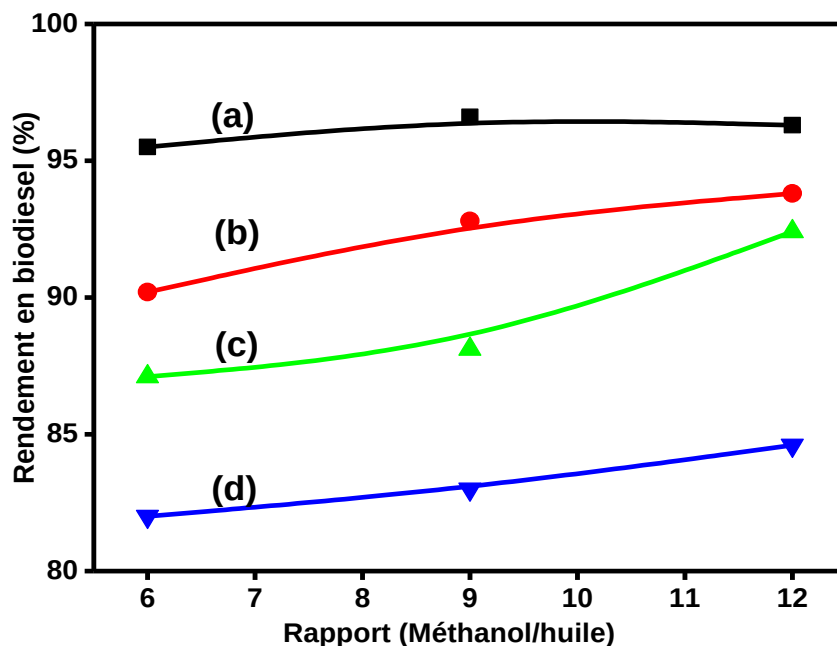


Figure V- 3 : Effet du rapport molaire méthanol/huile sur le rendement du biodiesel HVR/MA (a), HVR/MT(b); HUK2/MA (c); HUK2/MT (d) (conditions de réaction: Température de réaction 60°C, temps de réaction de 2 h, KOH 1,2% en poids).

On remarque que l'excès d'alcool, dans le domaine exploré, conduit à une augmentation du rendement en biodiesel. Ce résultat pourrait être lié à la faible viscosité de l'huile par l'excès du méthanol qui augmente la solubilité de l'huile dans le mélange réactionnel. Le rapport méthanol/huile reste le facteur clé dans cette étude en raison de leur influence sur la réduction du coût du biodiesel. Cependant la qualité de la matière première est déterminante.

III. Caractérisation et propriétés physico-chimiques du biodiesel synthétisé à partir de différents mélanges.

III.1. Caractérisation du biodiesel.

La différence observée entre les quatre échantillons préparés apparaît au niveau du rendement qui est plus faible dans le cas du mélange huile usagée et méthanol purifié. Nous avons procédé à la caractérisation du biodiesel produit à partir des mélanges décrits précédemment en utilisant la spectroscopie IR et la RMN du proton pour mieux illustrer les différences entre les batch produits. La figure V-4 montre les spectres IR des biodiesels produits à partir des mélanges étudiés comparés au spectre du biodiesel de référence (HVR /MA). Nous remarquons que les échantillons produits présentent des spectres similaires.

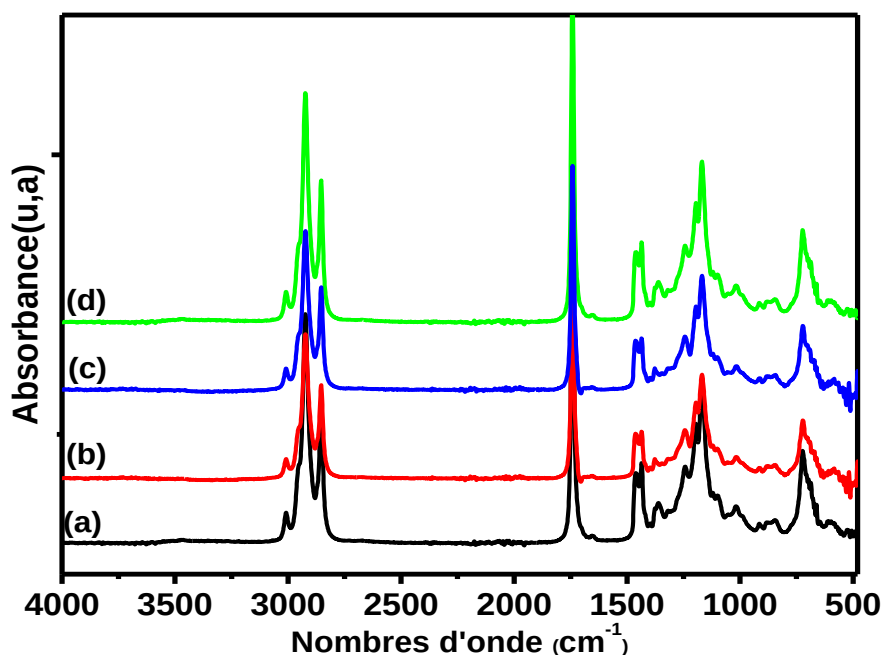


Figure V-4 : Spectres IR-TF des échantillons après lavage ; HVR/ MA(a); HVR/MT (b); HUK2/MA(c); HUK2/MT (d) (conditions de réaction: KOH 1,2% en poids, température de réaction 60 °C, temps de réaction 2 h et rapport molaire méthanol /huile 6:1).

Nous retrouvons les bandes caractéristiques des esters méthylique d'acides gras notamment la bande située à $1436,3\text{cm}^{-1}$.

L'analyse par RMN du proton (Figure V-5) montre aussi que les échantillons sont similaires au produit synthétisé à partir de l'huile raffinée et du méthanol pur.

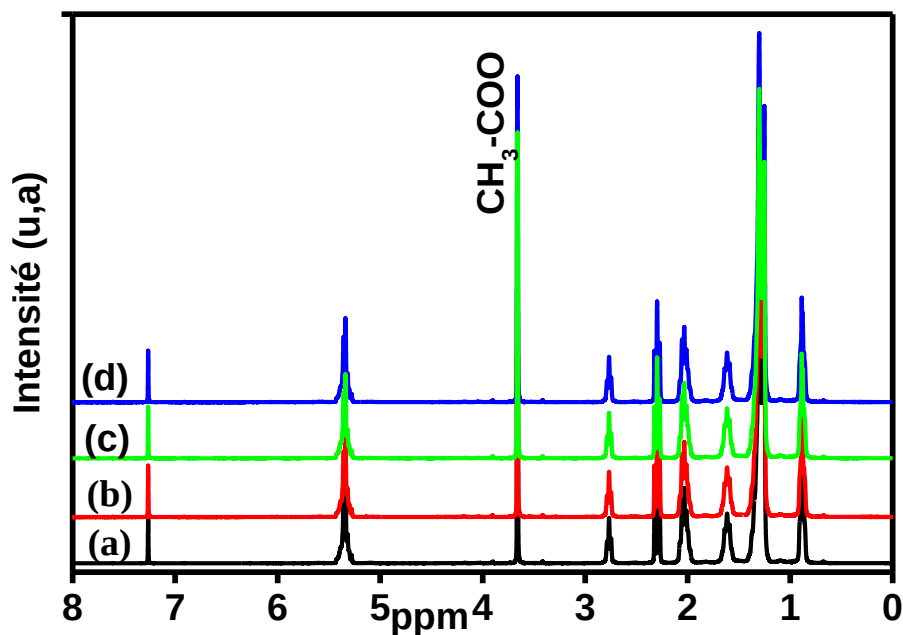


Figure V- 5 : Spectres RMN ^1H des échantillons après lavage ; HVR/MA(a); HVR/MT (b); HUK2/MA(c); HUK2/MT (d) (conditions de réaction: KOH 1,2% en poids, température de réaction 60 °C, temps de réaction 2 h et rapport molaire méthanol/huile 6:1).

III.2. Propriétés physico-chimiques du biodiesel synthétisé à partir de différents mélanges

Comme nous l'avons rappelé plus haut, notre but est de vérifier l'impact de la qualité de la matière première. Nous avons montré qu'à part la diminution du rendement, il n'y a pas de différence au niveau des caractéristiques spectroscopiques des échantillons préparés. Ce point de vue a été vérifié en mesurant les caractéristiques physico-chimiques des échantillons préparés. Le tableau V-2 présente une comparaison entre les propriétés des biodiesels produits dans les conditions optimales et celles d'un biodiesel répondant normes européennes.

Tableau V- 2 : Propriétés physico-chimiques du biodiesel obtenu à partir des différents mélanges.

Nom de mélange	a	b	c	D	NF EN 14214
Rendement en biodiesel (%)	95,5	91	87	80,8	–
Teneur en ester (%)	98	94,3	96,5	93	≥ 96,5
Viscosité (40 °C)/cSt	3,5	4,4	4,7	4,8	3,5–5,5
Densité (15 °C)/g.cm ⁻³	0,881	0,880	0,887	0,890	0,86–0,9
L'indice d'acide mg KOH.g ⁻¹	0,27	0,33	0,29	0,35	0,5 max
Teneur en eau mg.kg ⁻¹	348	368	456	479	500 max
Teneur en cendres de soufre mg. kg ⁻¹	5,6	6,2	7,8	8,4	10 max
Point éclair ° C	171	172	174	178	>101
Nombre de Cétane	57,5	57,3	57,2	57,1	51 min

Comme nous avons montré précédemment, le rendement en biodiesel est affecté par la présence des acides gras libres et d'autres impuretés dans l'huile qui pourraient conduire à la formation du savon, celui-ci explique bien la différence entre les valeurs des rendements obtenus. Il est intéressant de noter que les autres propriétés des différents échantillons de biodiesel préparés à partir de matières premières de faible coût ne sont pas trop éloignées de celles du biodiesel obtenu par le mélange HVR/MA. Le rendement est légèrement inférieur à 81% pour le mélange HUK2 /MT, mais tous les autres paramètres sont aussi bons que ceux du biodiesel qui obéi aux normes européennes.

Le faible rendement obtenu dans le mélange (HUK2 /MT) est essentiellement dû à la formation de savon. En effet, les analyses IR-TF effectuées avant et après l'élimination du savon par lavage mettent en évidence que l'utilisation de matière première de moindre qualité suivie d'un bon protocole de purification conduit à un produit de bonne qualité et d'un coût plus faible

(Figure V-6). L'utilisation dans des engins lourds tels que les véhicules de ferme sont une bonne option pour l'emploi du produit obtenu.

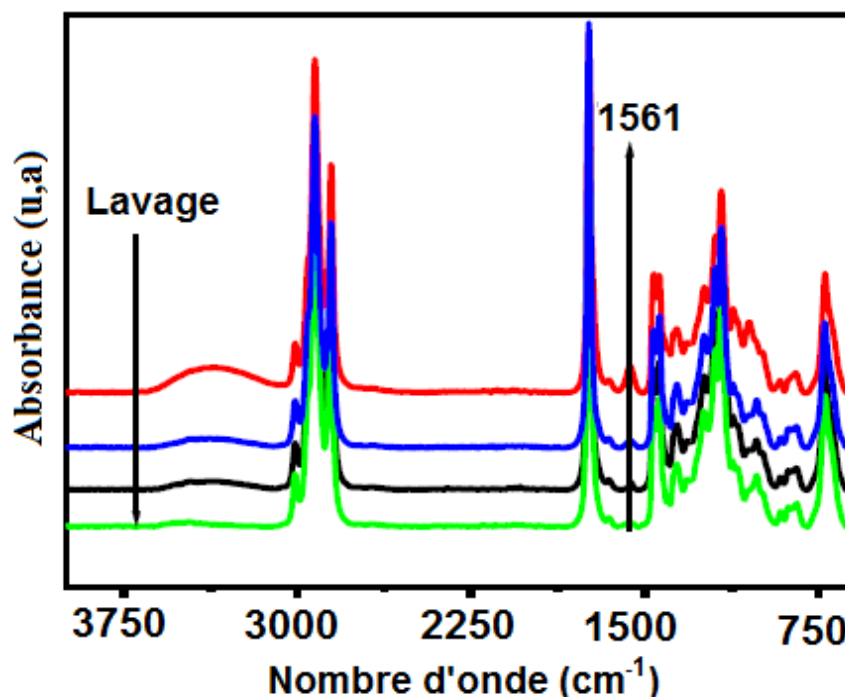


Figure V- 6 : Spectres IR-TF du biodiesel HUK2/MT (conditions de réaction : KOH 1,2% en poids, température de réaction 60 °C, temps de réaction 2 h et le rapport molaire méthanol huile 6:1).

Les spectres enregistrés après chaque lavage montrent la diminution de l'intensité de la bande 1561 cm^{-1} caractéristique du savon qui disparaît au bout de trois cycles de lavage.

III.3. Production et caractérisation du biodiesel à petite échelle (40L) et à moindre coût

L'étude précédente nous a montré qu'une bonne adéquation entre la qualité de la matière première et le conditionnement du produit de la réaction peut conduire à un biodiesel de bonne qualité (Tableau V-2). C'est pour cette raison que nous nous sommes proposé de préparer 40 litres de biodiesel en utilisant le mélange HUK2/MT. Il est important de rappeler que cette approche permet de produire des quantités à usage individuel. L'emploi attendu est le chauffage ou/et la production d'électricité...Les conditions utilisées sont celles déterminées précédemment. Le protocole choisi doit être économique et simple à réaliser. Il consiste à mélanger 40 litres d'huile usagée HUK2, 8 litres de méthanol, 500 g de KOH. L'agitation est assurée par un agitateur mécanique ; le chauffage est assuré à l'aide d'un serpentin en acier inox traversée par un courant d'eau chaude. Le temps de réaction est de 90 minutes. Le biodiesel est lavé avec de l'eau acidifié avec H_3PO_4 (4%), puis deux fois avec de l'eau chaude à raison de 2 litres par lavage. La conversion est suivie en fonction du temps par spectroscopie RMN (figure

V-7). En effet, les spectres RMN montrent la disparition progressive du signal de proton du groupe CH-O du glycérol à 5,3 et la formation du groupe méthoxy de l'ester méthylique ($-\text{CO}_2\text{CH}_3$) à 3,65 en fonction du temps. L'évolution des spectres RMN a confirmé que la conversion est maximum au bout de 90 min de réaction.

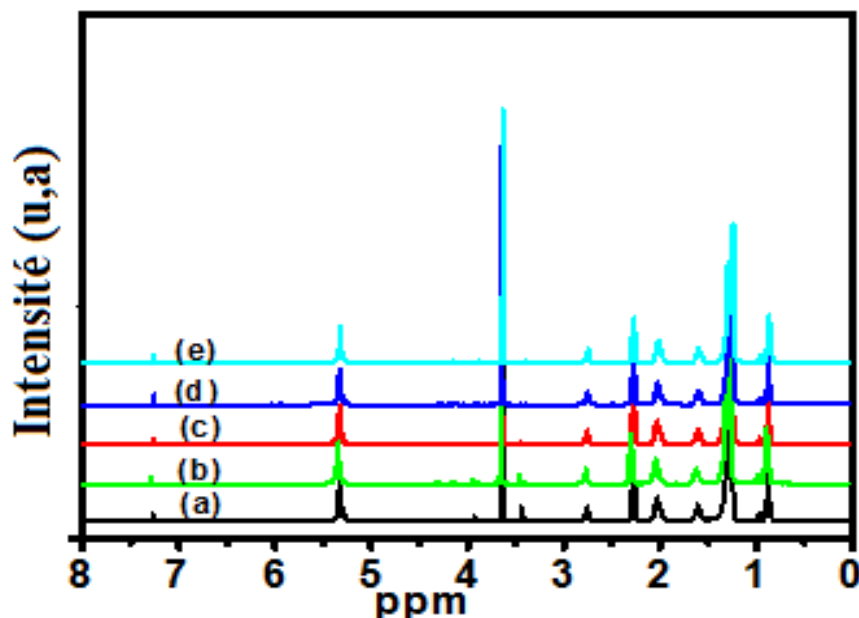


Figure V- 7 : Spectres RMN1H du biodiesel à faible échelle (40 L) en fonction du temps : HUK2/MT : 20 (a), 30 (b), 45 (c), 60 (d) et 90 min (e).

Par ailleurs, des analyses par IR-TF à différents temps de réaction ont été effectuées. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V-8.

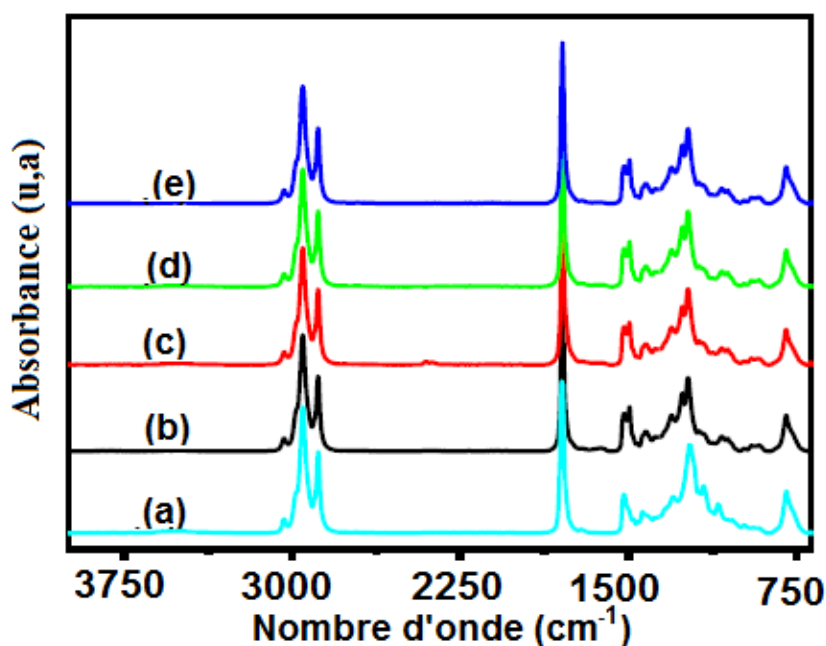


Figure V- 8 : IR-TF du biodiesel à faible échelle (40 L) en fonction du temps : HUK2/MT : 20 (a), 30 (b), 45 (c), 60 (d) et 90 min (e).

L'analyse thermique ATG/DTG du biodiesel préparé a été aussi réalisée sous atmosphère d'azote et à une vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Le thermogramme obtenu est représentée dans la figure V-9.

Le thermogramme d'ATG présente une seule perte de masse située entre 100 et 370°C avec un maximum observé en DTG à 315°C . La perte de masse totale est de 98%. Ce résultat montre la bonne qualité du biodiesel préparé à petite échelle. De plus, les résultats confirment la capacité de l'analyse thermique dans la caractérisation de la qualité du biodiesel. L'ATG nous permet de déterminer la quantité des esters méthyliques présents dans l'échantillon.

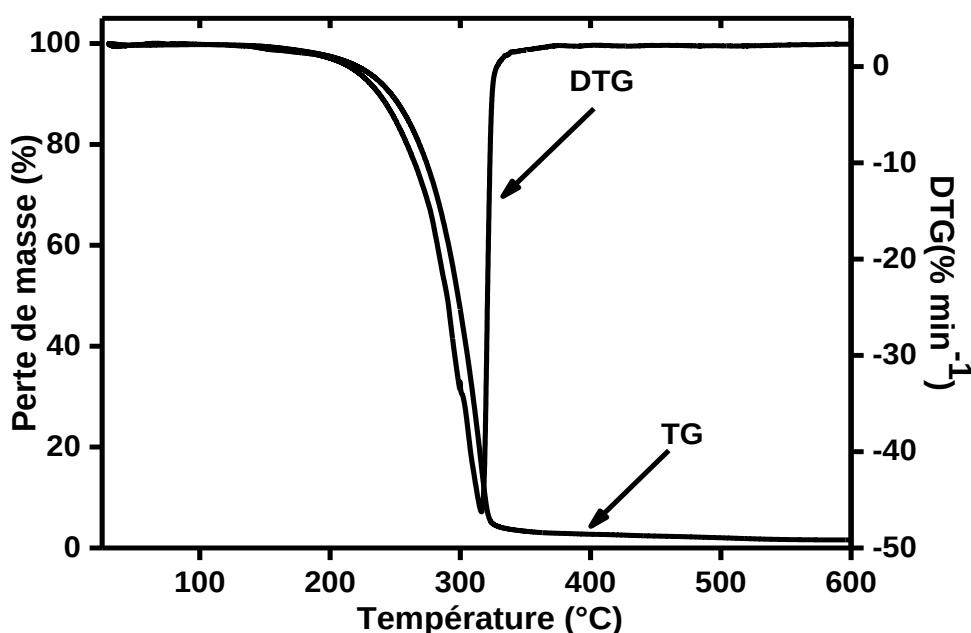


Figure V- 9 : Analyses thermique ATG /DTG du biodiesel à faible échelle (40 L): (conditions de réaction: KOH 1,2% en poids, température de réaction 60°C et le rapport méthanol/Huile = 20%v/v).

Comme il est de coutume, les caractéristiques du biodiesel préparé ont été déterminées en utilisant les méthodes d'usage. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau V-3. Le biodiesel synthétisé obéit pratiquement aux normes internationales.

Tableau V- 3 : Propriétés physico-chimie du biodiesel à petite échelle (40L).

Caractéristiques	Unités	Méthodes	Résultats	EN NF14214
% Ester	%m/m	EN 14103:2011	96,1	Min 96,5
Densité 15°C	Kg/l	EN ISO 12185	0,8933	0,860–0,900
Viscosité 40°C	mm^2/s	EN ISO 3104	4,054	3,50–5,00
Point éclair	$^{\circ}\text{C}$	EN ISO 2719	98,0	Min 101
Indice de Cétane	-	ASTM D976	48,1	>51

Par conséquent, dans les régions du Maroc où les populations sont isolées, le biodiesel pourrait jouer un rôle important dans l'amélioration de la qualité de vie des populations. Les petites unités de production réduiraient la dépendance de la population des circuits de distribution d'énergie classiques.

IV. Conclusion

A partir des résultats recueillis dans cette partie, on peut tirer les conclusions suivantes :

- Les conditions optimales pour la réaction de transestérification dépendent de l'origine et de la qualité de la matière première.
- Le rendement en biodiesel se situe entre 80% et 95% en poids selon la qualité et la pureté de l'huile. Une purification efficace mais coûteuse de l'huile usagée augmente le rendement en biodiesel.
- les analyses RMN, IR, et ATG/DTG du produit final ont confirmé que : (1) La réaction était totale, (2) le biodiesel ne contient aucune trace de glycérol et (3) il respecte les normes internationales.
- Les analyses du biodiesel produit à petite échelle (40L) ont confirmé qu'il peut être synthétisé à un coût acceptable sachant que le coût de la matière première intervient à raison de 80% du coût total.
- L'utilisation du méthanol technique et l'huile usagée conduit à un biodiesel de bonne qualité. Le méthanol permet de réduire le coût du méthanol de 10 fois. Le rendement légèrement plus faible compense le coût.

CHAPITRE VI : PRODUCTION DU BIODIESEL A L'ECHELLE PILOTE (400L)

I. Introduction

La croissance annuelle totale de la consommation de pétrole au Maroc est d'environ 2,6%. Elle devrait atteindre 50% d'ici 2025. Sachant que le transport est le premier secteur consommateur d'énergie avec une part de 38% issue essentiellement des ressources fossiles. En admettant que le développement des véhicules électriques va connaître le succès escompté, la production d'électricité fera appel aux combustibles fossiles. Par conséquent, le Maroc sera confronté à d'énormes défis pour couvrir ses besoins énergétiques. L'option des biocarburants demandera forcément des efforts allant de la production jusqu'à la transformation de différentes huiles végétales [184].

Comme nous l'avons montré précédemment, la production du biodiesel à partir d'huile recyclée est tout à fait possible. En effet, les huiles de friture au Maroc sont produites quotidiennement en grandes quantités. Leur utilisation dans la production de biodiesel au lieu d'huiles comestibles entraînera une diminution des coûts énergétiques et une meilleure préservation de l'environnement [42, 158,159 ,185]. Actuellement, la production du biodiesel à l'échelle industrielle au Maroc n'est pas possible car la quantité et la qualité des huiles recyclables sont limitées. Cependant, la production de quantités pour des usages définis est à explorer. L'utilisation des processus adaptés permettrait de promouvoir des technologies applicables à l'échelle d'usage fermier par exemple. L'objectif principal de ce chapitre est essentiellement la production du biodiesel à grande échelle (400 L) par la transestérification d'huile usagée avec du méthanol en présence de catalyseur basique [57, 121,171]. Une attention particulière sera portée à la minimisation de la quantité et du coût du catalyseur. La pureté et les caractéristiques du biodiesel seront également étudiées. Les résultats de la caractérisation du biodiesel par RMN, IR et ATG/DTG seront examinés et confrontés aux normes européennes. Le but de cette comparaison est d'introduire des techniques moins coûteuses et disponibles même dans des régions isolées. Les résultats obtenus peuvent contribuer à la mise en œuvre de raffinerie rurale pour la production du biodiesel à faible échelle. Cette production peut servir à l'échelle communautaire pour pourvoir les services communaux isolés par exemple.

II. Production du biodiesel à l'échelle pilot (400L).

La production du biodiesel à l'échelle pilote a été effectuée dans une série de réacteurs et réservoirs. L'ensemble de l'installation et des réactifs (huile, méthanol et NaOH) sont disponibles à la société Kilimanjaro Environnement à Casablanca, Maroc.

II.1. Description du procédé

Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure VI-1. Il est constitué d'un premier réservoir de capacité de 460L (A) qui est utilisé pour le préchauffage de l'huile. Le deuxième constitue un réacteur d'une capacité de 600 L (B) où se fait la réaction de transestérification. Il est en acier inoxydable, équipés d'un système d'agitation et d'une résistance électrique d'une puissance capable d'assurer l'apport énergétique requis par le système. Deux réservoirs (D1) et (D2) sont utilisés pour la séparation et le stockage du biodiesel. Une centrifugeuse permet d'améliorer la séparation du biodiesel et du glycérol.



Figure VI- 1: Dispositif expérimental pour la production du biodiesel à une échelle de 400 L.

II.2. Processus de fabrication du biodiesel à l'échelle pilot (400L)

La qualité du biodiesel dépend beaucoup du processus d'élaboration. Ce procédé fonctionne en discontinu avec un catalyseur homogène basique (NaOH) en présence du méthanol. L'huile usagée filtrée est introduite dans le préchauffeur maintenu à 60°C. Le méthanol et le catalyseur sont mélangés dans le réacteur de transestérification et agités jusqu'à ce que le mélange atteigne 60°C. Ensuite, l'huile est transférée du préchauffeur vers le réacteur de transestérification à l'aide d'une pompe qui en plus homogénéise le mélange réactionnel. Ce mélange bien agité est chauffé jusqu'à 90°C. La pression mesurée est de 2 atmosphères. Pour prévenir l'augmentation de pression, le réacteur est équipé d'une soupape de sécurité reliée à un tube de refroidissement pour condenser l'excès du méthanol. Après un temps de réaction donné, le produit obtenu est transféré vers le décanteur pour effectuer la séparation. Après 4 h de décantation, on sépare le biodiesel et le glycérol. Le biodiesel obtenu est centrifugé afin

d'éliminer le reste de glycérol. Après la centrifugation, le biodiesel est stocké dans des bacs de capacité de 10000L.

II.3. Matière première

La matière première utilisée dans la production du biodiesel à échelle pilote (400 L) est une huile végétale usagée HUK3, cette huile a été traitée et caractérisée par différentes méthodes analytiques (voir chapitre III).

II.4. Conception expérimentale

Afin d'évaluer les aspects techniques de la production du biodiesel à l'échelle pilote (400 L), nous avons synthétisé quatre échantillons, en optimisant la quantité de catalyseur utilisé (tableau VI-1). L'établissement du protocole expérimental a été effectué en fonction des résultats obtenus précédemment. Nous avons privilégié la température et diminué la quantité du catalyseur pour pouvoir limiter l'impact des opérations de purification sur le coût du processus.

Tableau VI- 1: Quantités de réactifs utilisés dans la préparation du biodiesel à l'échelle pilote 400L.

Echantillon	Quantité de soude (g)	Quantité d'huile (l)	Quantité de méthanol (l)	T (°C)	Temps (min)	Pression (atm)
(a)	2100	400	80	90	90	2
(b)	2200	400	80	90	90	2
(c)	2300	400	80	90	90	2
(d)	2400	400	80	90	90	2

III. Analyse des échantillons du biodiesel produit à l'échelle pilote (400L)

Les échantillons du biodiesel préparés ont été caractérisés par chromatographie en phase gazeuse, spectroscopies RMN, IR et analyse thermogravimétrique. Les caractéristiques physico-chimiques ont été déterminées en utilisant les méthodes de caractérisation décrites précédemment.

III.1. Analyse par chromatographie

Les échantillons ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG). La figure VI-2 représente les chromatogrammes de l'huile usagée HUK3 transtérifiée en présence de différentes quantités de NaOH.

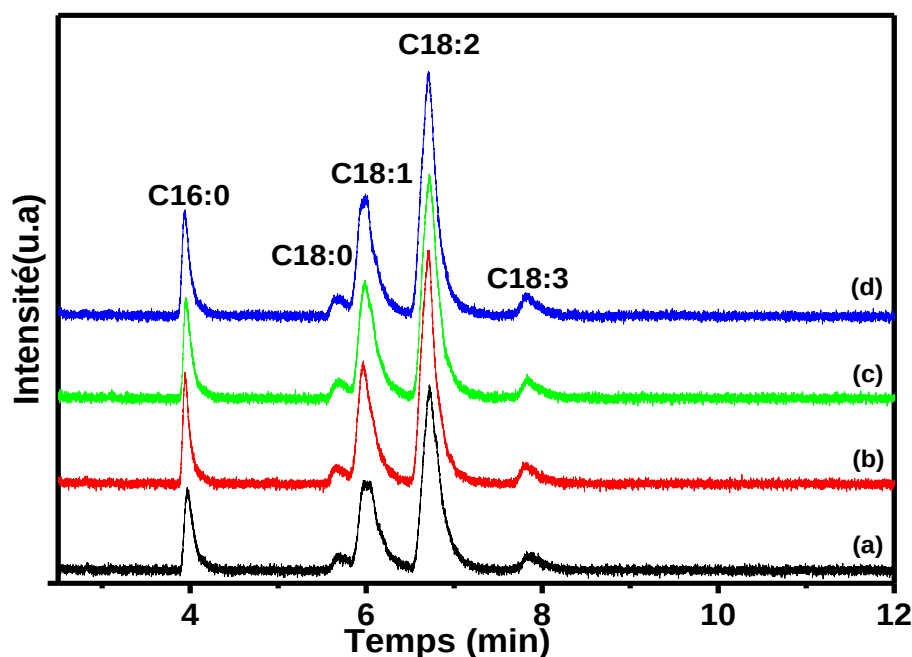


Figure VI- 2 : Chromatogrammes de l'huile usagée HUK3 transtestérifiée en présence de différentes quantités du NaOH.

La composition de l'huile usagée des différents échantillons est représentée sur le tableau V-I2.

Tableau VI- 2 : Composition en acides gras de l'huile usagée des différents échantillons.

Composition (wt%)	a	b	c	D
Palmitique (C16:0)	12,83	12,56	12,32	13,18
Stéarique (C18:0)	2,71	2,83	2,68	2,89
Oléique (C18:1)	26,84	26,37	25,59	25,78
Linoléique (C18:2)	48,45	52,28	53,49	51,34
Linolénique (C18:3)	5,19	5,76	5,91	6,82
Teneur en ester %	96.02	96.8	95,87	96,0

D'après les résultats obtenus, on remarque que l'huile utilisée dans cette partie est constituée des acides gras saturés et insaturés tel que l'acide palmitique (C16 :0), stéarique (C18), Oléique (C18 :1), linoléique C18:2 et l'acide linoléniques C18 :3.

Les esters méthyliques d'acides gras contenus dans le biodiesel préparé à partir de l'huile usagée représentent environ 96% du produit.

III.2. Analyse par RMN

Les échantillons mentionnés dans le tableau VI-1 ont été aussi caractérisés par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Les figures VI-3 A et B représentent respectivement les spectres RMN ^1H et ^{13}C relatifs aux échantillons du biodiesel.

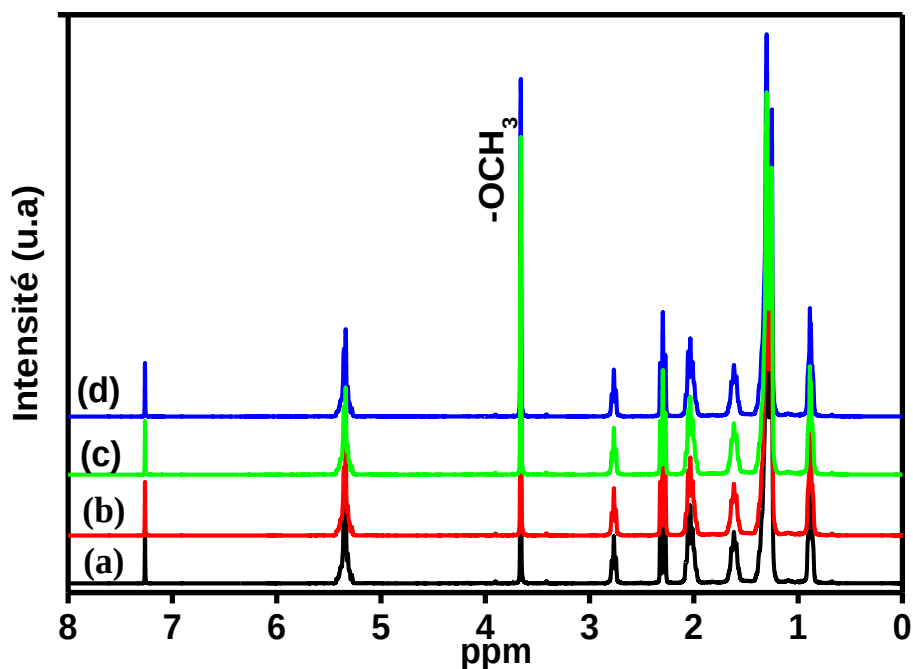


Figure VI-3 A : Spectres RMN ^1H du biodiesel obtenu à partir de différents lots décrits dans le tableau VI-1.

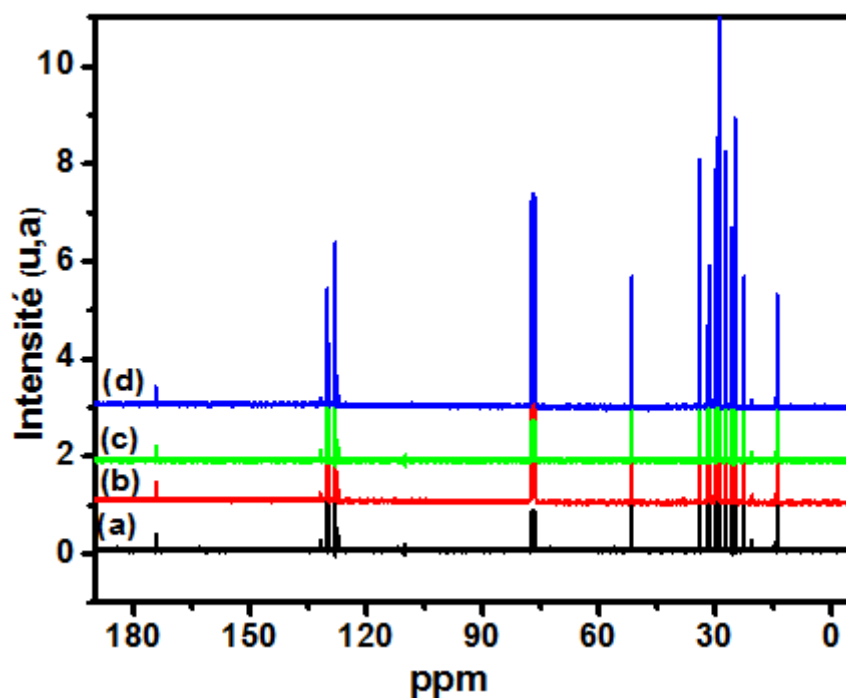


Figure VI-3 B : Spectres RMN ^{13}C du biodiesel obtenu à partir de différents lots décrits dans le tableau VI-1.

L'examen des spectres ^1H RMN montre l'existence d'un pic situé vers 3,65 ppm et qui est dû à la formation du groupement d'esters méthyliques et l'absence des signaux à 4-4,5 ppm qui sont dus aux protons liés au glycérol. Notons que tous les échantillons du biodiesel préparés par différents pourcentage de NaOH présentent la même allure et la même composition chimique.

Le spectre RMN ^{13}C présente aussi les pics typiques d'ester ($-\text{COO}-$) et de C-O situés respectivement à 174,26 et 51,3 [186]. Les autres signaux apparaissent autour de 131,9 et 127,1 ppm, qui appartiennent aux carbones insaturés des esters méthyliques. Les pics à 22-34 ppm sont attribués aux carbones de méthylène des chaînes longues d'esters méthyliques d'acides gras.

Tableau VI- 3 : Conversion en esters méthylique des échantillons déterminée par RMN.

Echantillon	Conversion (%) en EM
a	93,0
b	94,6
c	96,2
d	96,5

D'après ces résultats on remarque que la conversion des esters méthylique augmente avec l'augmentation de la quantité du catalyseur.

La meilleure conversion (96,54%) a été obtenue avec une quantité de catalyseur de 2400g, qui correspond à l'échantillon (d).

III.3. Caractéristique physico-chimiques du biodiesel obtenu avec différents mélanges décrits dans le tableau VI-1

Les caractéristiques physico-chimiques du biodiesel préparé sont résumées dans le tableau VI-4. Les différents échantillons de biodiesel présentent une faible viscosité et densité, ce qui permet une meilleure atomisation par les injecteurs, donc une meilleure combustion. Cependant, les valeurs obtenues par la mesure de l'indice de cétane sont légèrement faibles, mais il est important de noter que malgré cela, les valeurs obtenues sont compatibles avec le gasoil normal (IC=46). Un indice élevé entraîne une combustion plus complète du carburant et est corrélé avec une émission plus faible d'oxyde d'azote, un important gaz à effet de serre. Les mesures de la distillation sont en bonne adéquation avec la norme spécifiée, elle est compatible avec le diesel normal. Il apparaît clairement que les échantillons de biodiesel préparés à

l'échelle choisie obéissent à la plupart des normes internationales. On peut conclure que le biodiesel, de qualité acceptable peut être produit à partir de l'huile usagée d'origine marocaine.

Tableau VI- 4 : Caractéristique physico-chimiques du biodiesel obtenu avec différents échantillons décrits dans le tableau VI-1.

Caractéristique	a	b	c	d	NF EN 14214
Ester méthylique content (%)	96,02	96,8	95,87	96 ,01	>96
Densité à 15°C (Kg/l)	0,8874	0,8879	0,8882	0,8890	0,860 < d < 0,900
Distillation 95%V (°C)	350	350	350	350	360
Indice Cétane	46,1	46,0	45,9	45,5	51
Viscosité à 40 °C (mm ² /s)	4,595	4,689	4,849	4,983	3,5 < V < 5
L'indice d'acide (mgKOH/g)	0,2136	0,1887	0,1856	0,1838	0,36
Point d'écoulement (°C)	0	-3	-3	-3	–
Point de trouble (°C)	3	2	1	1	–
Température limite de filtrabilité (°C)	5	2	2	2	–
Teneur en soufre (ppm)	5	7	6	6	<50 ppm
Teneur en eau (ppm)	195	180	165	133	<500
La lame de cuivre 50°C, 3 h	1a	1a	1a	1a	<3C
Pouvoir Calorifique supérieur (cal/g)	9554	9592	9595	9662	–
Pouvoir calorifique inférieur (cal/g)	8881	8920	8923	8991	–
Lubrlicité (µm)	160	161	162	180	420

IV. Coût du biodiesel produit

L'évaluation du coût de production du biodiesel à échelle pilote choisie dans ce travail a été effectuée. L'atelier de production est supposé installé dans une ferme. Le biodiesel est censé être utilisé dans des véhicules adaptés.

Les intrants des feuilles de calcul sont les suivants :

- Taille de l'atelier de production (production du biodiesel en litres/année).
- Coûts d'immobilisations de l'atelier (bâtiment, presse, équipement de fabrication de biodiesel, etc...).
- Frais d'exploitation de l'atelier (main-d'œuvre, électricité, administration, assurance, impôts fonciers etc.).
- Coûts des intrants (coût de production des graines oléagineuses, méthanol, catalyseur etc.).
- Prix d'achat du carburant diesel agricole.
- Taux de mélange prévu de pétrodiesel/biodiesel qui sera utilisé à la ferme (p. ex. 20 pour cent, 50 pour cent, 100 pour cent).

Dans les feuilles de calcul, les hypothèses suivantes sont posées :

- Les bâtiments et les équipements sont évalués selon leur valeur d'achat.
- Les matières premières (huiles végétales usagées) sont évaluées en fonction de leur coût de collecte.
- Le coût des matières premières (huiles végétales usagées) comprend la valeur marchande du glycérol, seul par produit.
- Le biodiesel produit est réservé à une utilisation agricole, pour des véhicules non immatriculés (aucune taxe sur les carburants). L'estimation du coût de la production est représentée sur le tableau VI-5 :

Tableau VI- 5 : Estimation du coût de la production de biodiesel.

Intrant	Valeur	Unités
Heures de fonctionnement par jour	8	h/tonne
Employés pour la production du biodiesel	2	O/tonne
Coût horaire des salaires	20	USD/tonne
Huile brute requise par litre de biodiesel produit	0,991	T/tonne
Huile usagée (Coût par tonne)	300	USD /tonne
Méthanol requis (coût par tonne)	375	USD /tonne
Méthanol récupéré (pour cent)	30	%
Catalyseur requis (hydroxyde de Sodium) (coût par tonne)	200	USD /tonne
Glycérol, sous-produit (valeur par tonne)	110 USD	USD /tonne
Prix d'achat par litre du carburant pétrodiesel agricole (coloré) - diesel à très faible teneur en soufre (DTFTS)	1,0	USD /L
Biodiesel utilisé en mélange à la ferme	100	%
Gain d'efficacité du carburant agricole dû à l'utilisation du biodiesel	1,5	%
Électricité	0,124	USD /kWh
Entretien	2,5	%

Par ailleurs, on doit tenir compte de la vente du glycérol et de la récupération du méthanol qui frôle les 30% de la quantité du méthanol utilisé. En tenant compte des données du tableau VI-5, le coût de production est de 0,68 USD.

V. Application du biodiesel synthétisé

Dans notre démarche, nous considérons que la production du biodiesel à faible échelle répond à des besoins locaux comme la production d'électricité, les travaux à la ferme...Il est en adéquation avec la disponibilité de la matière première et sa disponibilité [171]. Par ailleurs, la mise au point d'un procédé facile à mettre en œuvre a été tenu en compte pour des raisons de sécurité et d'économie. Nous avons complété ce travail par des essais d'emploi du biodiesel

dans la production d'électricité. Les essais ont été effectués en utilisant un dispositif commercial basé sur un générateur d'électricité diesel, (Kipor KDE 6500T, modèle KM186) (Figure VI-4). C'est un engin à un seul cylindre, à refroidissement par l'air, à injection directe et délivre une puissance de 6,3 kW. La charge utilisée pour évaluer les émissions du biodiesel est un dispositif de production du biocarburant composé de deux réservoirs de 30 et 50 litres utilisés respectivement comme réacteur et réservoir de biodiesel, d'une pompe thermostatée pour le chauffage avec régulateur et appareils de mesure de température. Les résultats discutés ici ont été obtenus à une charge de 6,3 kW et un régime moteur de 3600 tr/min. Les émissions d'échappement ont été mesurées à l'aide d'un analyseur Testo 350XL qui permet de déterminer CO_x, NO_x et SO₂ (FigureVI-5).



Figure VI-4 : Générateur d'électricité diesel, (Kipor KDE 6500T, modèle KM186).



Figure VI-5 : Analyseur (Testo 350XL) de CO_x, NO_x et SO₂.

Le test de combustion des mélanges de biodiesel-gasoil par rapport au gasoil a été réalisé en surveillant la variation des concentrations de CO, NO et NO₂ en fonction du temps pour une période de deux heures.

Le gasoil utilisé est un produit commercial titrant 50 ppm de soufre. Des mélanges de biodiesel dans le gasoil de 20 et 40% ont été préparés. Dans ce test, les caractéristiques du moteur n'ont pas été modifiées pour montrer son comportement dans la combustion en fonction de la composition des mélanges du biodiesel.

En comparaison avec le pétrodiesel, des valeurs inférieures (ppm) d'oxydes d'azote indésirables (NO et NO₂) ont été enregistrées en augmentant la quantité de mélanges de biodiesel (20 et 40%) (Figure VI-6A et B).

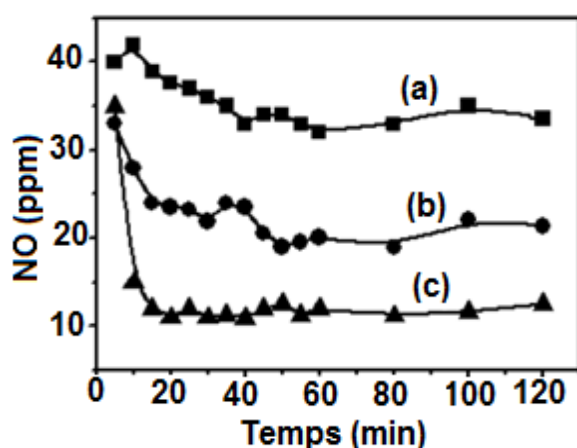


Figure VI-6 A : Variation de la concentration de NO (ppm) en fonction du temps : carburant diesel (a), 20% (b) et 40% (c) de biodiesel dans le carburant diesel.

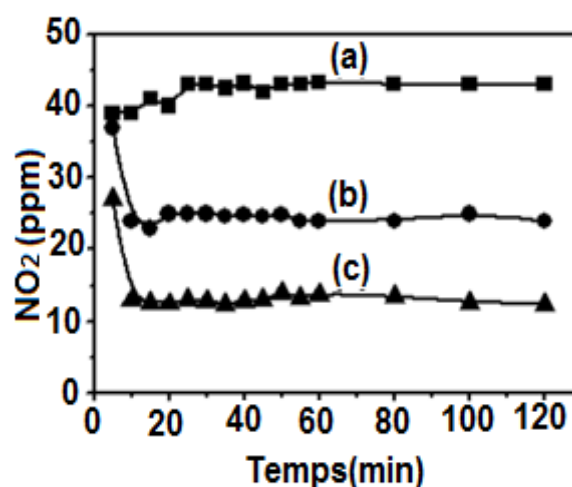


Figure VI-6 B : Variation de la concentration de NO₂ (ppm) en fonction du temps : carburant diesel (a), 20% (b) et 40% (c) de biodiesel dans le carburant diesel.

Ces résultats doivent être soulignés car dans les moteurs diesel à injection directe, une augmentation des émissions de NO_x est généralement signalée par l'utilisation de mélanges de biodiesel [187-189]. D'autre part, nous avons enregistré des émissions de CO plus élevées lorsque le moteur a été alimenté par des mélanges de biodiesel (20 et 40%) au lieu du carburant diesel (Fig VI-7). Si on compare ces résultats à ceux publiés dans la littérature [188,189], ils apparaissent en parfaite contradiction avec les nôtres. Un examen plus profond a montré que la nature des émissions est liée aux caractéristiques techniques de l'engin utilisé. Il est important de réaliser des études sur le terrain dans des conditions de travail réelles pour pouvoir constituer une banque de données fiables.

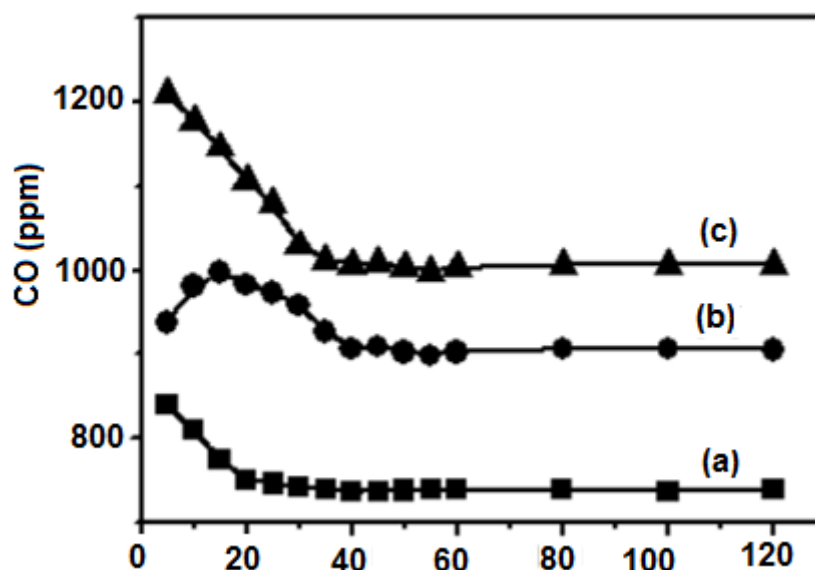


Figure VI-7 : Variation de la concentration de CO (ppm) en fonction du temps : carburant diesel (a), 20% (b) et 40% (c) de biodiesel dans le carburant diesel

Compte tenu du fait que plusieurs paramètres expérimentaux (tels que le nombre de cétane, le taux de compression, la vitesse du moteur, la pression du cylindre, la qualité de l'atomisation du carburant et le temps d'injection, etc.) peuvent influencer les émissions de NO_x et de CO [190], nous pensons qu'une optimisation des paramètres de fonctionnement du moteur permettrait de réduire les émissions de CO en conformité avec la littérature citée ci-dessus. En résumé, dans la présente étude, nous avons démontré que le biodiesel produit à partir de l'huile végétale usagée marocaine peut être pratiquement utilisé pour produire de l'électricité à des fins sociales (école et dispensaires situés à la campagne, fermes, centrales électriques). Il est à noter que la production localisée d'électricité en utilisant du biodiesel pour voitures électriques est à envisager. Ceci permet de diminuer l'impact des émissions dans l'atmosphère des agglomérations urbaines.

VI. Conclusion

Le procédé utilisé est basé sur un effet coopératif entre la température, le catalyseur et la pression. La comparaison de biodiesels préparés à l'échelle pilote (400L) en utilisant différents batch montre que quel que soit la quantité du catalyseur dans le mélange réactionnel, l'aspect qualitatif des produits ne semble pas varier. Les résultats trouvés par analyse par RMN a permis de déterminer les conversions en esters méthyliques. On a vérifié que tous les échantillons du biodiesel préparé à partir de l'huile végétale usagée HUK3 à l'échelle pilote obéissent aux normes internationales en tant que biocarburant.

La production d'électricité a été effectuée à l'aide d'un générateur fonctionnant au carburant diesel. Les résultats de la combustion ont montré que les moteurs alimentés avec des mélanges de biodiesel produisaient une concentration accrue de CO, mais une émission de NOx indésirable inférieure à celle d'un moteur alimenté au pétrodiesel. La modification des paramètres de fonctionnement du moteur devrait réduire les gaz d'émission de CO conformément aux réglementations.

L'établissement d'une feuille de calcul du coût a permis de montrer que le biodiesel produit a un prix de revient de 0,68 USD.

***CHAPITRE VII : ETUDE DE LA
REACTION DE TRANSESTERIFICATION
DE L'HUILE VEGETALE PAR CATALYSE
HETEROGENE BASIQUE***

I. Introduction

La production industrielle du biodiesel fait appel à un procédé utilisant la catalyse homogène essentiellement basique. Les catalyseurs utilisés sont NaOH, KOH et les méthanoates correspondant. Malgré sa pratique assez simple, ce type de procédé présente un désavantage majeur lié à la solubilité des catalyseurs dans le mélange réactionnel et à sa grande sensibilité à la présence d'acides gras libres et l'eau. Il en résulte la nécessité d'employer l'acide et l'eau pour la neutralisation et le lavage du produit final [190-195]. En revanche, la catalyse hétérogène constitue à ce jour l'alternative souhaitable. Théoriquement, les catalyseurs hétérogènes ne sont pas solubles dans le milieu réactionnel et par conséquent, ils sont facilement récupérables. On peut ainsi produire du biodiesel sans avoir besoin d'étapes de neutralisation ni de lavage [196]. Il convient de préciser qu'un grand nombre de solides ont été testés et les résultats obtenus sont souvent contradictoires. A ce jour, les catalyseurs les plus performants sont à base de composés calciques et le catalyseur le plus étudié est bien évidemment l'oxyde de calcium CaO.

En plus de sa grande basicité, l'oxyde de calcium est disponible, non toxique et conduit, dans les mêmes conditions réactionnelles, à des résultats comparables à ceux obtenus par des catalyseurs homogènes [197]. Ainsi, Viola et al. [199] ont utilisé l'oxyde de calcium comme catalyseur pour la production du biodiesel à partir d'huile de friture usagée ; une conversion de 93% a été obtenue dans les conditions suivantes : rapport molaire méthanol/huile 6:1; quantité du catalyseur 5% ; température de réaction de 65°C et un temps de réaction de 80 min. Néanmoins, la contrainte importante pour l'utilisation de ce type de catalyseur est sa lixiviation dans le milieu réactionnel. Ce phénomène, plus marquant dans le cas de CaO, est commun à la majorité des catalyseurs basiques hétérogènes [199]. En revanche, les catalyseurs hétérogènes acides résistent mieux à ce phénomène, mais ils sont caractérisés par une activité très faible par rapport aux catalyseurs solides basiques, toutes conditions réactionnelles comparées.

Par ailleurs, plusieurs travaux ont été consacrés à diminuer l'effet de la lixiviation des catalyseurs basiques en dopant l'oxyde de calcium par différents éléments. Les oxydes métalliques mixtes ont été utilisés avec un succès mitigé. Les rendements obtenus à partir de ces oxydes mixtes Al₂O₃-SnO, Al₂O₃-ZnO, CaO-CeO₂, CaZrO₃, CaO-MgO étaient de 80% à 60 et 64,5 °C [201-204]. L'association de CaO avec ces oxydes (CeO₂, MgO) diminue leur aptitude à la lixiviation mais conduit à la diminution de leur efficacité dans la réaction de transestérification [204]. Le but de notre recherche est double. Mettre au point d'autres précurseurs à base de CaO pour obtenir des catalyseurs basiques efficaces dans la

transestérification de l'huile végétale pour la production du biodiesel et chercher de nouvelles méthodes de synthèse. Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la production du biodiesel en phase hétérogène en comparant trois catalyseurs.

II. Matériel et méthodes

II.1. Matériel

Les catalyseurs testés dans ce chapitre sont des catalyseurs obtenus à partir de précurseurs préparés au laboratoire ou d'origine commerciale : Zincate de Calcium di-hydraté ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6, 2\text{H}_2\text{O}$), titanate de calcium (CaTiO_3) et tartrate de potassium et d'antimoine $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6, 1/2 \text{H}_2\text{O}$.

II.2. Protocole de Synthèse du biodiesel par voie hétérogène

Pour pouvoir comparer ces catalyseurs, nous avons adopté le protocole expérimental employé dans le cas de la catalyse homogène. Ainsi, le méthanol, un produit Fluka de grade analytique, est mélangé avec le catalyseur solide puis chauffé à reflux pendant 15 minutes. L'huile préchauffée est ajoutée ensuite au mélange précédent. Les essais sont effectués avec de l'huile végétale raffinée HVR pour éviter l'effet des acides gras libres présents dans les huiles végétales usagées.

II.3. Préparation et caractérisation des catalyseurs choisis

II.3.1 Préparation du zincate de calcium di-hydraté ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6, 2\text{H}_2\text{O}$) (CZO)

Le zincate de calcium di-hydraté ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6, 2\text{H}_2\text{O}$) a été synthétisé selon la méthode décrite par Lin et al. [205]. Tout d'abords, une masse de 5 g de ZnO est dissoute dans 500 ml d'une solution de KOH à 20% en masse. Ensuite, 50 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en suspension dans 73 ml d'eau sont ajoutés lentement et sous agitation à la solution précédente préchauffée à 60°C . La synthèse est complétée par l'ajout de 110 g de ZnO en poudre. La réaction est maintenue à 60°C pendant 48 h sous agitation continue. Le solide est filtré et lavé avec de l'eau chaude jusqu'à ce que le pH du filtrat soit égal à 7. Il est ensuite séché au dessiccateur sous vide à température ambiante puis calciné à différentes températures pendant 1 nuit.

II.3.2 Préparation du titanate de calcium

Pour la préparation du catalyseur, nous avons utilisé une méthode semblable à celle utilisée pour la synthèse du zincate de calcium. Ainsi, le titanate de calcium a été synthétisé comme suit : une masse de 1 g de TiO_2 est dissoute dans 200 ml d'une solution de KOH à 20%. Ensuite, 18,75 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 73 ml d'eau et 19 g de TiO_2 ont été successivement ajoutés à la

solution basique. La suspension est maintenue pendant 48 h sous agitation continue à 60°C. Le solide ainsi préparé a été isolé par filtration puis lavé jusqu'à ce que le pH du filtrat atteigne 7. Il est séché au dessiccateur sous vide à la température ambiante. Il est ensuite calciné à différentes températures pendant 1 nuit.

II.3.3. Préparation du catalyseur dérivé de tartrate de potassium et d'antimoine :



Le précurseur utilisé, $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6, 1/2 \text{H}_2\text{O}$ est un produit Merck. Il est utilisé sans purification. La décomposition du précurseur est effectuée dans un four à moufle sous air. Il est homogénéisé par broyage puis calciné pendant 1 nuit à différentes températures.

II.4. Caractérisation des catalyseurs

II.4.1. Caractérisation du zincate de calcium di-hydraté ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6, 2\text{H}_2\text{O}$)

La caractérisation du solide obtenu par diffraction des RX a été effectuée pour différentes températures de calcination. La figure VII-1 représente les résultats obtenus.

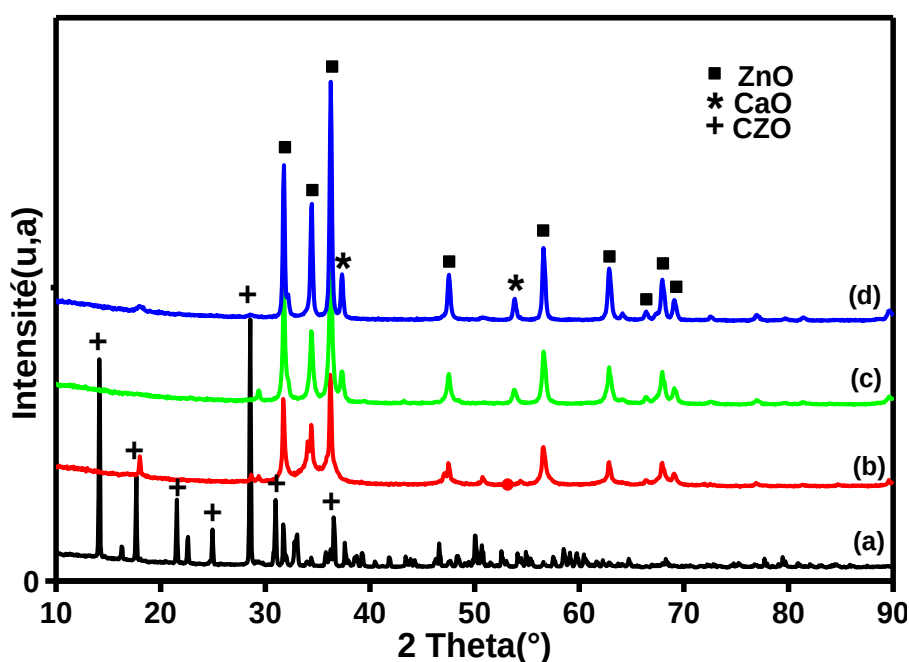


Figure VII- 1 : Diagramme de DRX de CZO, calciné à : 60 (a), 200(b), 400(c), 600°C (d). (•)ZnO), (•) CaO), CZO(+).

Le diagramme de DRX obtenu après séchage à 60°C montre une phase définie. Il s'agit du zincate de calcium, de formule générale $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6, 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS N° 24-0222) [206]. La calcination de cette phase a conduit à un mélange d'oxyde de zinc et de calcium comme il est montré sur le diagramme VII-1(d).

Les spectres IR du précurseur CZO calciné à différentes températures sont représentés sur la figure VII-2. Le spectre du CZO obtenu après séchage est typique de celui publié par Lin et al. [205]. La présence des ions de zinc dans un environnement tétraédrique conduit normalement à 4 modes de vibrations ν_1 à ν_4 actives en IR. La bande ν_3 située à 555 cm^{-1} est attribuée à la vibration de la liaison Zn-O dans $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. La bande à 1070 cm^{-1} correspond bien à la vibration d'élongation de Zn-O-H. Les bandes $3550\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées à l'eau de structure. Elles correspondent aux vibrations antisymétriques et symétriques d'OH ($\nu_1 + \nu_3$). Le groupement hydroxyle OH est caractérisé par les bandes intenses à 3624 et 3485 cm^{-1} .

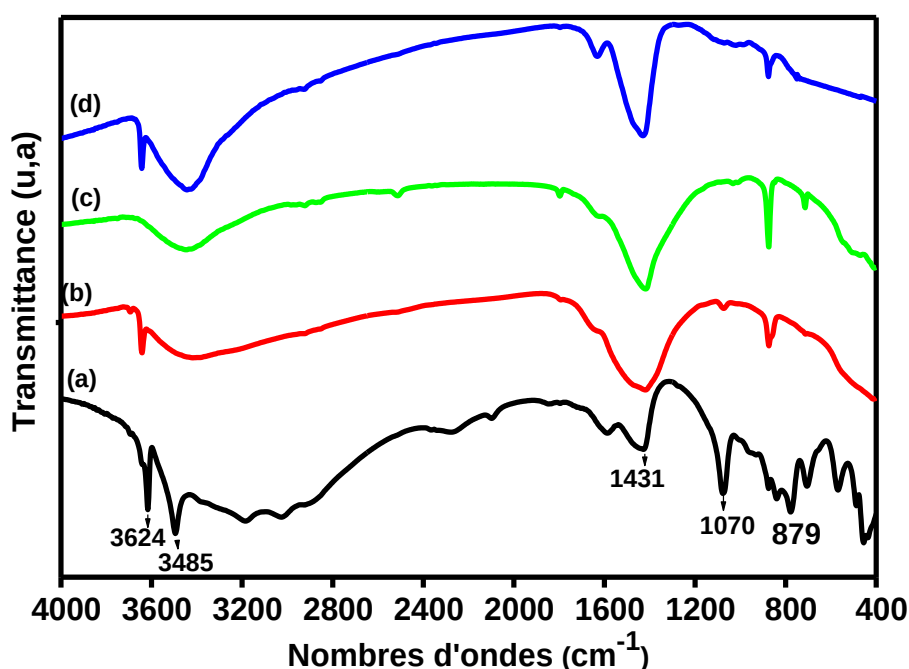


Figure VII- 2 : Spectres IR-TF de CZO, calciné à : 60 (a), 200(b), 400(c), 600°C (d).

Les bandes caractéristiques du carbonate de calcium sont également présentes dans les spectres à 1431 , 879 et 715 cm^{-1} . Elles sont attribuées aux différents modes de vibration du C-O dans le groupe carbonate CO_3^{2-} . La bande asymétrique de CO_2 a également été observé à 2350 cm^{-1} . La calcination du zincate modifie profondément le spectre IR.

L'analyse thermique en simultanée par ATG/DTG/ATD a permis de suivre la variation de masse de l'échantillon de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la température. L'expérience a été conduite sous azote et à vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure VII-3.

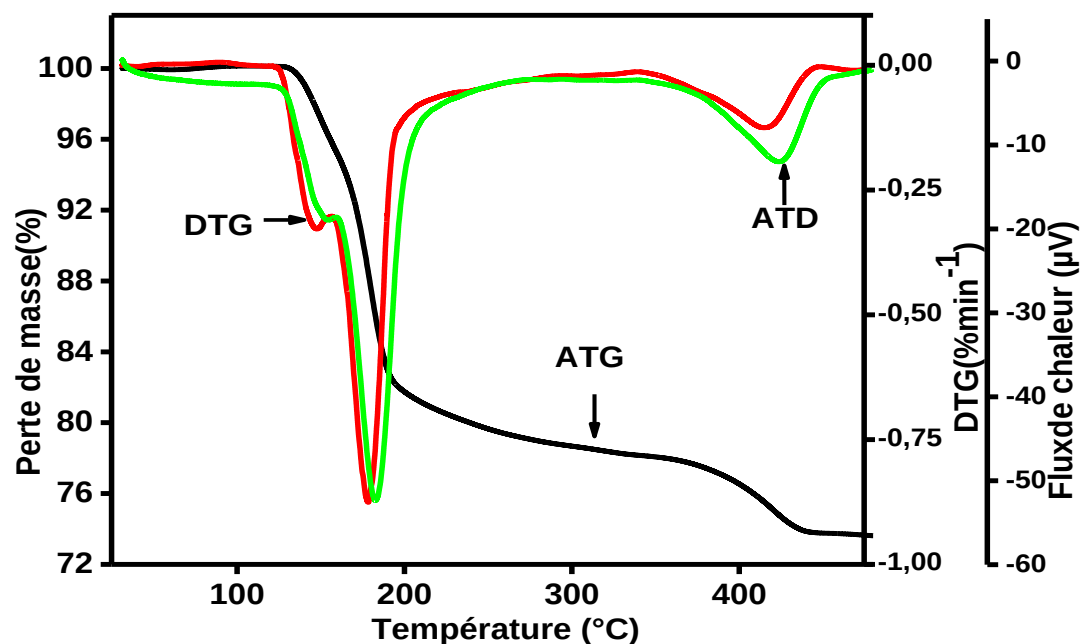


Figure VII- 3 : Thermogrammes ATG /ATD /DTG de zincate de calcium sèche à 60°C.

Le thermogramme obtenu montre que le composé se décompose en quatre étapes. En effet dans la région de 120°C à 200°C, on observe deux pertes de masse toutes de nature endothermique. La première située entre 25 et 150°C et la seconde entre 150 et 200°C qui sont attribuées au départ des molécules d'eau de cristallisation. Le pourcentage de perte de masse à cette étape est d'environ 18,25%, ce qui approche théoriquement la valeur de perte de trois molécules d'eau (17,49 %). La troisième entre 200 et 341°C, est une perte de masse progressive et longue d'environ 3,59 %. Ainsi, de 120 °C à 341 °C, la perte de masse totale est d'environ 21,84% et correspond à la déshydratation du solide initial et à la formation de ZnO et de Ca (OH)₂. Ces résultats sont en accord avec la DRX et de l'IR [207]. Une quatrième étape observée entre 341 et 450°C est due au départ des groupements hydroxyles de Ca(OH)₂ pour former CaO. Sa perte de masse expérimentale est d'environ 4,58%, ce qui est proche de la valeur théorique de 5,83%. La déviation des résultats expérimentaux par rapport aux résultats théoriques est due à la présence de carbonate formée par carbonatation ou adsorption de CO₂ [205].

II.4.2 Caractérisation du titanate de calcium

La caractérisation du titanate de calcium a été effectuée à l'aide de la diffraction des RX pour différentes températures de calcination. La figure VII-4 représente les résultats obtenus.

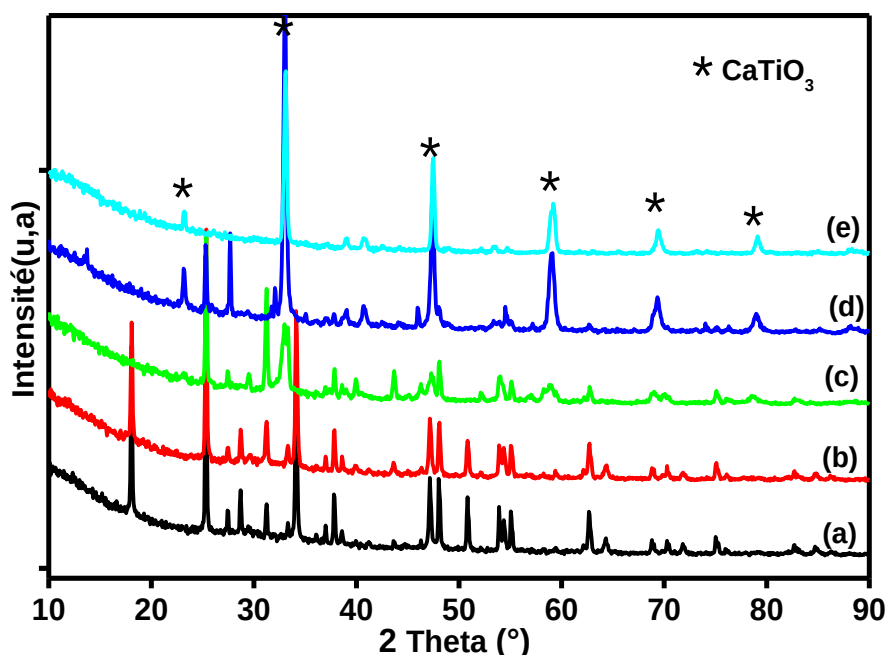


Figure VII- 4 : Diagramme de DRX de CaTiO_3 , calciné à : 60(a) ; 200(b) ; 400(c) ; 600(d) 800(e). ((*) CaTiO_3).

A 60°C, on a un mélange de phase Ca(OH)_2 et TiO_2 . En revanche, plus on augmente la température, plus on observe la disparition des pics caractéristiques des produits de départ. A 600°C environ, on obtient une phase contenant majoritairement la phase CaTiO_3 et à 800°C, on obtient une seule phase. Il s'agit bien de CaTiO_3 . Cette phase présente un degré élevé de cristallinité. En outre, tous les pics de DRX correspondent aux pics de réflexion caractéristiques de CaTiO_3 (carte JCPDS n°22-0153).

Les spectres IR de CaTiO_3 à différentes températures de calcination sont représentés sur la figure VII-5. La bande d'absorption étroite à 3642 cm^{-1} (spectre a) est due au mode d'étirement d'O-H présent dans l'échantillon. La bande d'absorption intense à 1464 cm^{-1} (spectres a, b, c, d) est attribuée au mode de vibration C-O de groupe carbonate CO_3^{2-} [208 ,209]. La présence de groupes carbonate indique la légère contamination de l'échantillon par le CO_2 atmosphérique qui a été détectée précédemment par l'analyse de DRX.

Une bande large située aux alentours de $450\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ caractéristique de TiO_2 anatase et correspond à une vibration de liaison Ti-O-Ti [210].

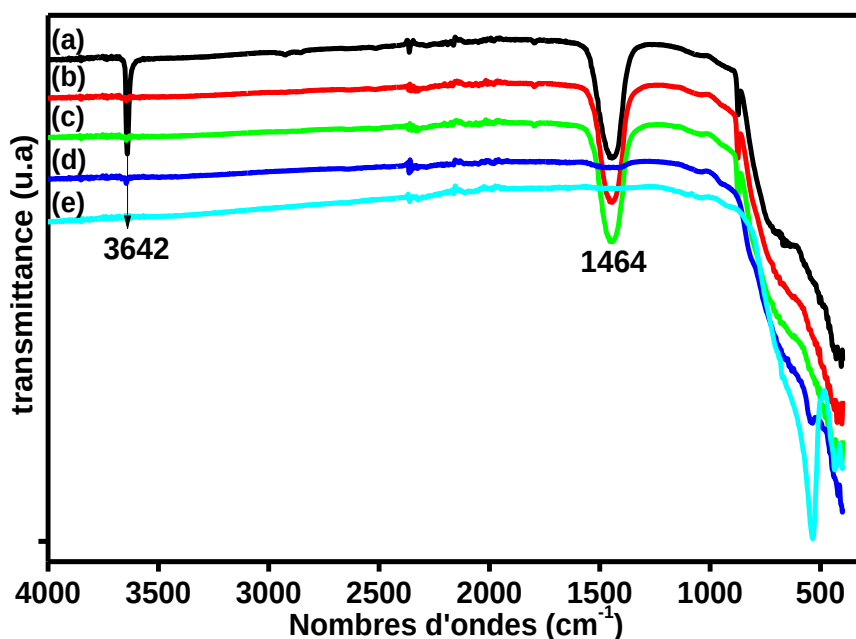


Figure VII- 5 : Spectres IR-TF de CaTiO_3 calciné à : 60 (a), 200(b), 400(c), 600°C (d) 800°C.

L'analyse thermique du précurseur de titanate de calcium préparé à 60°C a été effectuée sous azote entre 25 et 900°C avec une vitesse de programmation de 10°C/min. La courbe d'ATG est illustrée sur la figure VII-6.

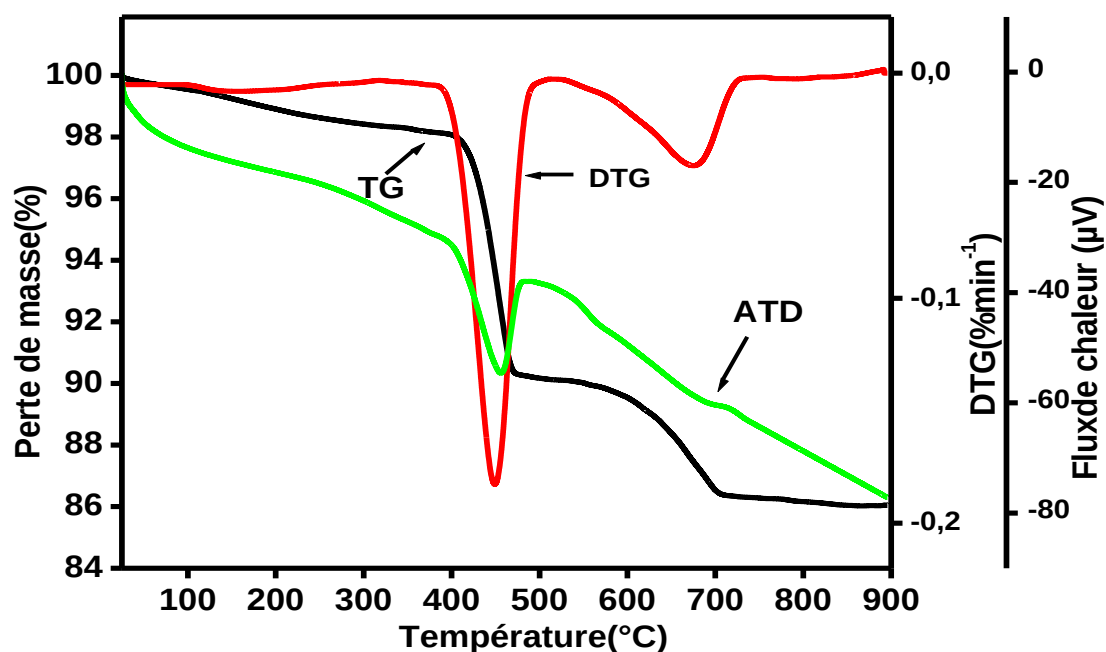


Figure VII- 6 : Thermogrammes (ATG /DTG/ ATD) de calcium titanate préparé à 60°C. Le thermogramme obtenu montre que la décomposition thermique commence vers 30°C et se termine à 725°C. Il s'effectue selon trois étapes. La première étape apparaît entre 30 et 270°C,

correspondant au départ de l'eau adsorbée à la surface. Une deuxième perte d'environ 8% ; accompagné d'un effet endothermique est situé entre 270°C et 510°C. Elle ne peut être attribuée qu'à la décomposition de Ca(OH)_2 [206]. Une dernière perte de 5% débute à 590°C pour s'achever au voisinage de 725°C. A cette température, la perte de masse correspond probablement à la décomposition du carbonate formée par interaction avec le CO_2 . À 750°C, la perte de masse devient nulle, indiquant que la phase CaTiO_3 est formée à partir de cette température.

II.4.3. Caractérisation du catalyseur dérivé de tartrate de potassium et d'antimoine : $\text{K(SbO)C}_4\text{H}_4\text{O}_6, 1/2 \text{H}_2\text{O}$

La figure VII-7 présente les diagrammes de DRX des solides obtenus par calcination du précurseur $\text{K(SbO)C}_4\text{H}_4\text{O}_6, 1/2 \text{H}_2\text{O}$ à différentes températures.

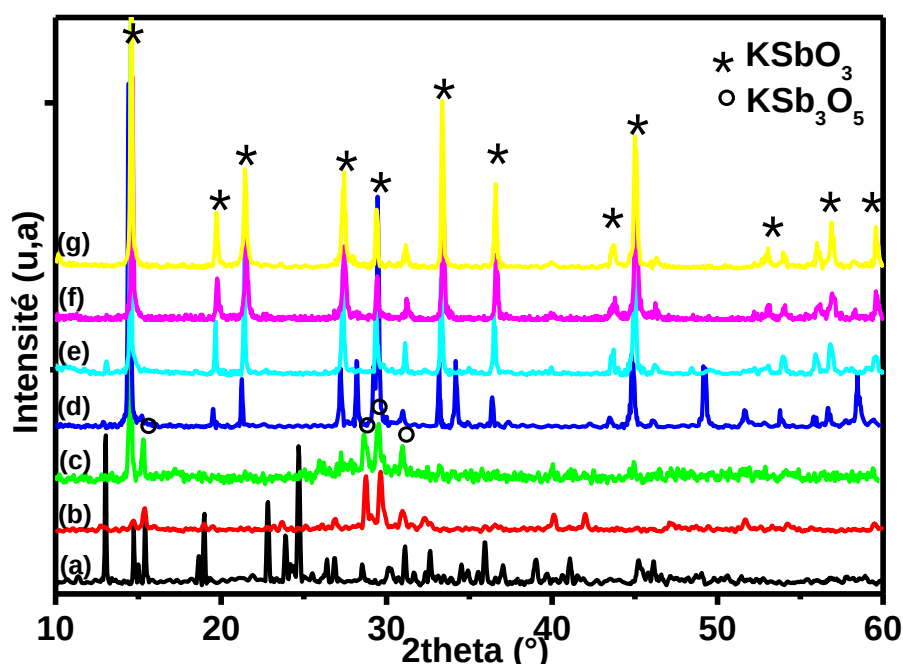


Figure VII- 7 : Diagramme de DRX de $\text{K(SbO)C}_4\text{H}_4\text{O}_6, 1/2\text{H}_2\text{O}$, calciné à : 60(a) ; 300 (b) ; 400 (c) ; 500 (d). 600(e) ; 700(f) ; 800 (g). KSbO_3 (*), KSb_3O_5 (°).

Nous constatons que les solides calcinés à 300 et 400 sont colorés en noir, ce qui s'explique par la présence de cendres. L'examen approfondi des diagrammes de diffraction montre la complexité du système. Le précurseur calciné à 400°C présente un diagramme correspondant à celui du KSb_3O_5 (JCPDC 74-2380) avec une phase non définie [211]. Selon et J. R. Reddy et al., la décomposition conduit à 400°C à un mélange de KSb_3O_5 et K_2O qui se transforme à 600°C en KSbO_3 (JCPDS No. 49-0165) [211]. Cependant, on peut émettre plusieurs hypothèses

concernant ces interprétations. Des traitements sous différentes atmosphères sont nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes des transformations.

Les solides obtenus par décomposition à différentes températures ont été caractérisés par la spectroscopie IR. Les résultats sont représentés sur la figure VII-8.

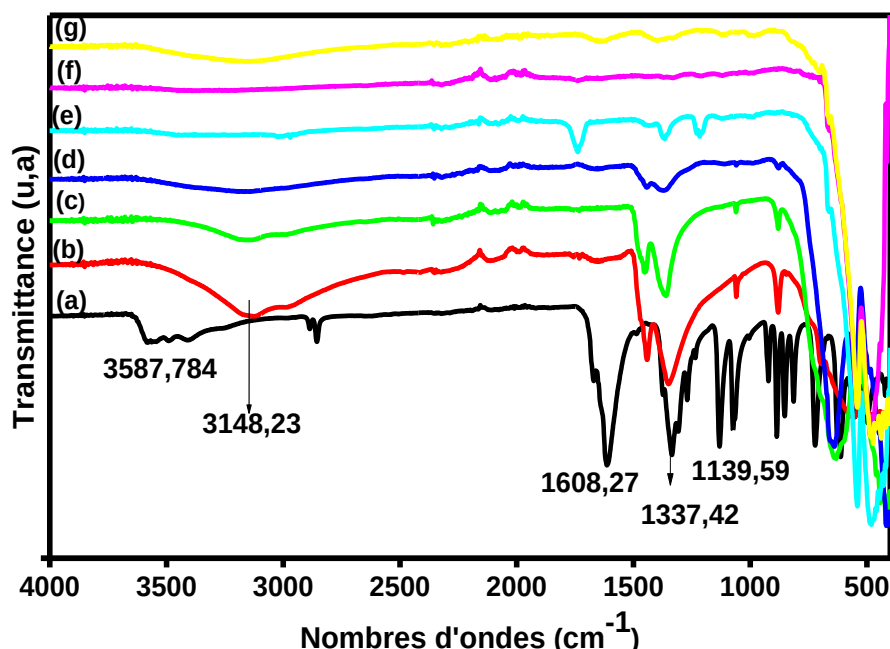


Figure VII- 8 : Spectres IR de $K(SbO) C_4H_4O_6, 1/2 H_2O$, calciné à : 60(a) ; 300 (b) ; 400 (c) ; 500 (d). 600(e) ; 700(f) ; 800 (g).

Le spectre IR du précurseur séché à 60°C est composé d'un ensemble de bandes situées à 3590 ; 3483 et 3390 cm^{-1} liée à la présence d'eau et aux groupements hydroxydes. La présence de l'acide tartrique est associée aux bandes à 1740 et à 1088 cm^{-1} correspondant aux groupements carboxyliques. Le spectre contient aussi des bandes à 1650 et à 1361 cm^{-1} et un doublet vers la région 1130-1070 cm^{-1} qui sont caractéristiques des liaisons de coordination du groupe carboxylique avec les ions métalliques [212]. Dans le cas des produits obtenus par décomposition de $K(SbO) C_4H_4O_6, 1/2 H_2O$, les spectres IR montrent les caractéristiques suivantes : les intensités de toutes les bandes situées vers la région 2000 - 450 cm^{-1} diminuent avec l'augmentation de la température de décomposition et confirment le départ de la matière organique. Par ailleurs, nous observons d'autres bandes qui peuvent être assignées à $KSbO_3$, mais on les trouve aussi dans les spectres de Sb_2O_3 [211]. Une étude plus approfondie est nécessaire pour mieux interpréter les spectres obtenus.

L'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG/ATD) du tartrate de potassium et d'antimoine a été conduite sous argon et à vitesse de chauffe de 10°C/min. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure VII-9.

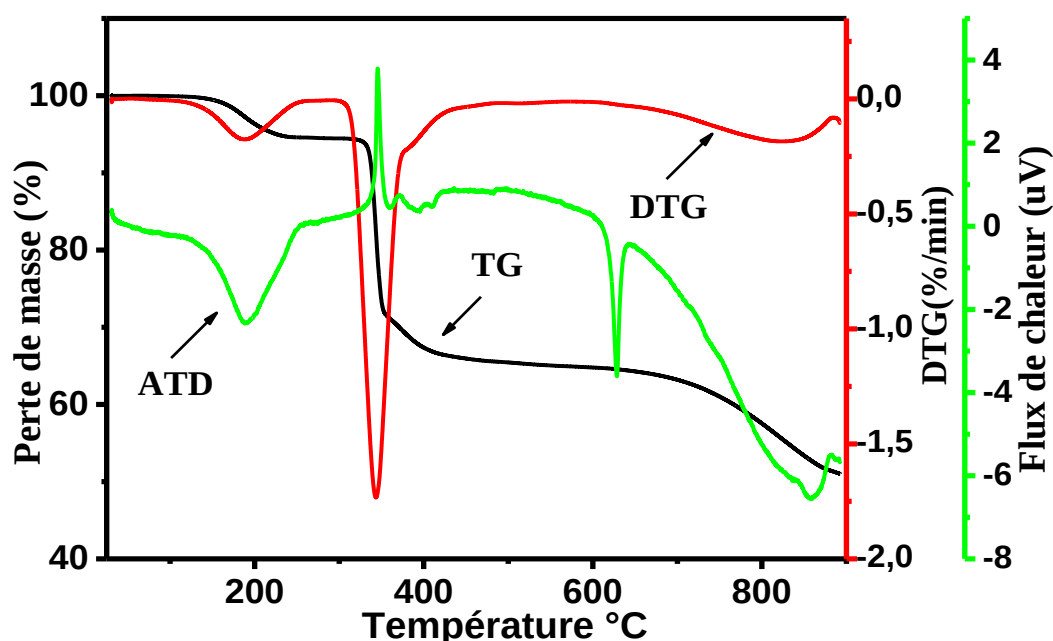


Figure VII- 9 : Thermogrammes (ATG/DTG/ ATD) de tartrate d'antimoine et de potassium Séché à 60°C.

On remarque que la perte de masse se produit en trois étapes. Entre 100 et 200 °C, on constate une perte de masse d'environ 6%. Elle peut être due à la perte d'eau. Le composé est stable jusqu'à 300 °C. Autour de 400 °C apparaît une forte perte de masse de 34% et un épaulement. Ils correspondent respectivement à la décomposition des tartrates en produits gazeux volatils et à la combustion du carbone résiduel. Dans cette étape, il y a formation de KSb_3O_5 , un oxyde mixte de potassium et de Sb (III). Il a été montré à l'aide de l'analyse des RX que l'oxyde KSb_3O_5 dont la transformation apparaît déjà vers 500°C conduit à la formation d'un oxyde mixte où le Sb est de degré +V. Cette transformation apparaît nettement après chauffage à 600°C où on observe une autre perte de masse due à la décomposition de la phase riche en oxygène à savoir KSb_3O_5 et la formation de KSbO_3 . Comme nous l'avons annoncé auparavant, cette explication doit être prise avec beaucoup de réserve car d'autres investigations sont nécessaires pour identifier des phases intermédiaires amorphes.

III. Activité catalytique

L'activité catalytique des catalyseurs choisis a été étudiée dans le but de déterminer l'influence des paramètres réactionnels habituellement considérés comme déterminants dans la production du biodiesel de bonne qualité dans des conditions douces. Une attention particulière est portée à la température de calcination qui définit la phase active.

CHAPITRE VII : ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE VEGETALE RAFFINE PAR CATALYSE HETEROGENE BASIQUE

III.1. Activité de zincate de Ca

Le tableau VII-1 regroupe les résultats relatifs au solide résultant de la décomposition du zincate. On observe qu'une température de calcination supérieure à 400 °C est nécessaire pour atteindre une conversion en esters méthyliques d'acide gras supérieure à 90% (figure VII-10).

Tableau VII- 1 : Activité catalytique de zincate de Ca

N° expérience	Conditions de réaction				Conversion %
	Température de Calcination	Temps	% catalyseur	Rapport molaire Méthanol : Huile	
1	60°C	3h	3%	6/1	61,08
2	200	3h	3%	6/1	80,35
3	400	3h	3%	6/1	92,27
4	600	3h	3%	6/1	96,15
5	600	1h	3%	6/1	76,26
6	600	2h	3%	6/1	94,09
7	600	4h	3%	6/1	97,45
8	600	5h	3%	6/1	97,60
9	600	3h	1%	6/1	42,14
10	600	3h	2%	6/1	79,66
11	600	3 h	4%	6/1	95,34
12	600	3h	5%	6/1	93,73
13	600	3h	3%	3/1	24,81
14	600	3h	3%	9/1	97,99
15	600	3h	3%	12/1	98,16
16	600	3h	3%	15/1	97,27
17	600	3h	3%	18/1	94,38

Ceci peut être expliqué par le fait qu'à une température de calcination faible, Ca(OH)_2 est toujours présent sur la surface du catalyseur comme le montre la diffraction des rayons X (Figure VII-10) donc le nombre de sites basiques forts principalement associé aux espèces d'oxyde est faible. En augmentant la température de calcination jusqu'à 600 °C, le processus de déshydroxylation est achevé et la conversion est supérieure à 96% après 3h. Il est donc évident qu'une température de 600 °C est suffisante pour transformer le zincate de calcium en un catalyseur actif dans la réaction étudiée.

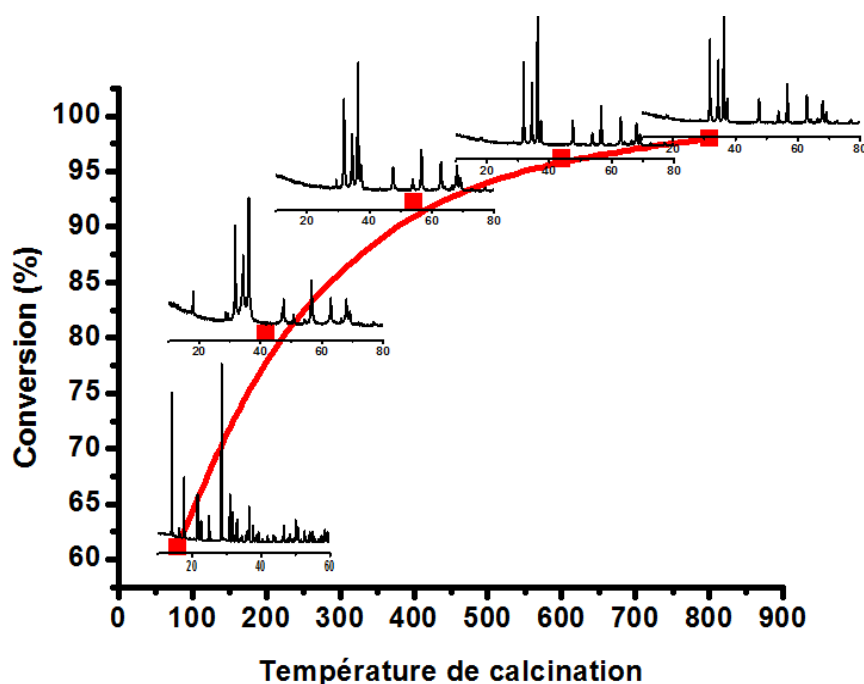


Figure VII- 10 : Influence de la température de calcination des zincates de Ca sur la conversion en biodiesel (conditions de réaction : Quantité du catalyseur 3% en poids, température de réaction 60 °C, temps de réaction 3 h et le rapport méthanol huile 6:1).

III.2. Activité catalytique de CaTiO_3

La performance catalytique du catalyseur synthétisé a été évaluée dans des conditions expérimentales similaires à celles utilisées dans le cas précédent. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VII-2. Il montre que la phase définie obtenue à 800°C conduit à une conversion optimale. La formation de la phase CaTiO_3 (800°C) correspond à la meilleure activité observée (figure VII-11). La conversion en esters méthyliques a augmenté de 26,9 à 90,09% quand la concentration du catalyseur varie de 1 à 5%. La conversion maximale (91,5%) a été obtenue avec une concentration en catalyseur de 3 % en poids. L'influence du temps de réaction a été aussi étudiée en présence de 3% en poids de CaTiO_3 et avec un rapport molaire de 6 :1. Comme il est montré dans le tableau VII-2 (expériences 9-13), la conversion a augmenté considérablement après 1,5 h et il se stabilise au bout de 3h. De même, les rapports méthanol /huile élevés ont un effet bénéfique sur la conversion de l'huile raffinée en esters méthyliques. La conversion est passée de 52,79% à 92,6%, lorsque le rapport molaire a augmenté de 3/1 à 12/1 (Tableau VII-2, expériences 14 et 19). Ce résultat indique que l'activité catalytique de CaTiO_3 nécessite un fort rapport molaire méthanol/ huile. Le taux de conversion maximum de 92,6% a été obtenu avec 3% de CaTiO_3 , un rapport molaire de méthanol/huile 12/1 et à un temps de réaction de 3h.

CHAPITRE VII : ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE VEGETALE RAFFINE PAR CATALYSE HETEROGENE BASIQUE

Tableau VII- 2 : Activité catalytique de CaTiO_3 .

N° expérience	Conditions de réaction				Conversion %
	Température de Calcination	Temps	Catalyseur	Rapport molaire Méthanol : Huile	
1	60°C	3h	3%	6/1	62,46
2	200	3h	3%	6/1	74,46
3	400	3h	3%	6/1	82,02
4	600	3h	3%	6/1	86,66
5	800	3h	3%	6/1	91,52
6	800	3h	1%	6/1	26,22
7	800	3h	2%	6/1	59,31
8	800	3h	4%	6/1	90,93
9	800	3h	5%	6/1	90,09
10	800	1h	3%	6/1	60,66
11	800	1.5 h	3%	6/1	68,14
12	800	2h	3%	6/1	83,73
13	800	4h	3%	6/1	92,81
14	800	5h	3%	6/1	91,99
15	800	3h	3%	3/1	52,79
16	800	3h	3%	9/1	89,49
17	800	3h	3%	12/1	92,62
18	800	3h	3%	15/1	91,56

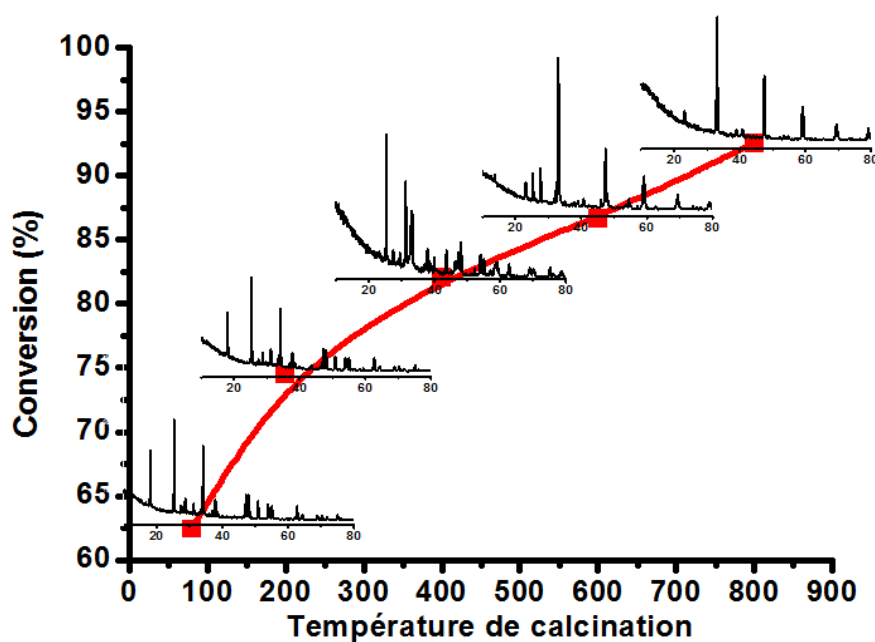


Figure VII- 11 : L'effet de la température de calcination de titanate de calcium sur la conversion en biodiesel (conditions de réaction : Quantité du catalyseur 3% en poids, température de réaction 60 °C, temps de réaction 3 h et le rapport méthanol huile 6:1)

III.3. Activité catalytique du catalyseur dérivé du tartrate d'antimoine et de potassium

Les performances catalytiques des phases obtenues après calcination du précurseur ($K(SbO) C_4H_4O_6, 1/2 H_2O$) à différentes températures sont représentées sur le tableau VII-3. L'influence des différents paramètres tels que le temps de réaction, le rapport molaire méthanol/huile, le taux du catalyseur est similaire aux catalyseurs précédents.

Tableau VII- 3 : Activité catalytique du catalyseur dérivé du tartrate d'antimoine et de potassium.

N° expérience	Conditions de réaction				Conversion %
	Température de Calcination	Temps	Catalyseur	Rapport molaire Méthanol / Huile	
1	60°C	3h	3%	6/1	21,08
2	300	3h	3%	6/1	33,56
3	400	2h	3%	6/1	42,69
4	500	3h	3%	6/1	83,73
5	600	3h	3%	6/1	66,26
6	700	3h	3%	6/1	46,09
7	800	3h	3%	6/1	36,15
8	500	0,5h	3%	6/1	24,14
9	500	1h	3%	6/1	60,66
10	500	1,5 h	3%	6/1	68,14
11	500	3h	3%	6/1	77,15
12	500	4h	3%	6/1	84,81
13	500	5h	3%	6/1	85,99
14	500	3h	1%	6/1	13,16
15	500	3h	2%	6/1	62,67
16	500	3h	4%	6/1	84,38
17	500	3h	5%	6/1	85,88
18	500	3h	3%	3 /1	19,73
19	500	3h	3%	9/1	96,05
20	500	3h	3%	12/1	98,63
21	500	3h	3%	15/1	97,97

Il convient de noter que la décomposition du tartrate de K et Sb est complexe La conversion maximale est obtenue pour une température de calcination de 500°C qui correspond à la formation des phases KSb_3O_5 , $KSbO_3$ et probablement aussi à une phase riche en potassium K_2O [211]. Il est bien probable aussi que l'augmentation de l'activité observée est due à la

présence de K_2O . Par ailleurs, la phase obtenue à $500^{\circ}C$ est la plus performante. L'activité diminue par la suite avec la température de calcination. Ce comportement mérite d'être étudié pour mieux relier l'activité aux phases formées (Figure. VII-12).

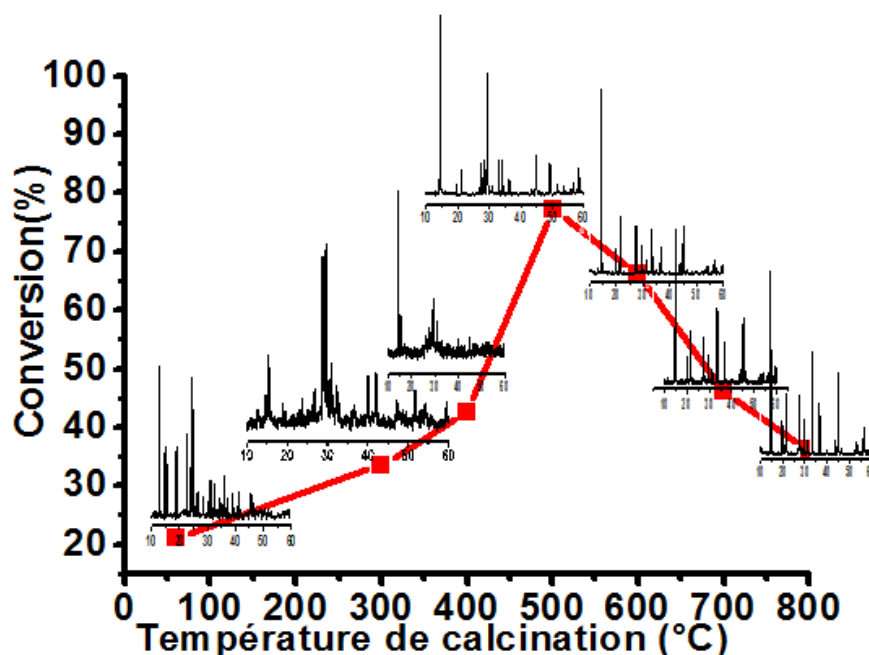


Figure VII- 12: Effet de la température de calcination tartrate de potassium et d'antimoine sur la conversion en biodiesel (conditions de réaction : Quantité du catalyseur 3% en poids, température de réaction $60^{\circ}C$, temps de réaction 3 h et le rapport méthanol huile 6:1)

Il est à noter que ce solide n'a jamais fait l'objet d'étude catalytique. Le catalyseur est plus stable, recyclable et n'est pas sujet à la carbonatation. Par ailleurs des études de toxicité ont montré qu'il n'y aucune preuve de sa toxicité. En plus sa structure permet d'envisager son utilisation dans des procédés non conventionnels.

IV. Analyse des échantillons du biodiesel produit

Les biodiesels synthétisés par les conditions optimales tel que c'est consigné dans le tableau VII-4 ont été caractérisés par spectroscopies IR-TF et RMN.

Tableau VII- 4 : Echantillons de biodiesel préparés par les conditions optimales.

Echantillon	Catalyseur	Rapport molaire d'alcool/huile	% Cata	Température de calcination ($^{\circ}C$)	Temps (h)	conversion en ester (%)
(a)	$CaZn(OH)_6$	12:1	3%	600	3h	98,16
(b)	$CaTiO_3$	12:1	3%	800	3h	92,52
(c)	$K(SbO)C_4H_4O_6$	12:1	3%	500	3h	98,93

IV. 1. Analyse par IR

La figure VII-13 représente les spectres IR des échantillons du biodiesel décrits dans le tableau VII-4. Nous remarquons les principales bandes caractéristiques des esters méthyliques d'acides gras [213] notamment la bande située à 1436 cm^{-1} caractérisant la présence des esters méthyliques [170].

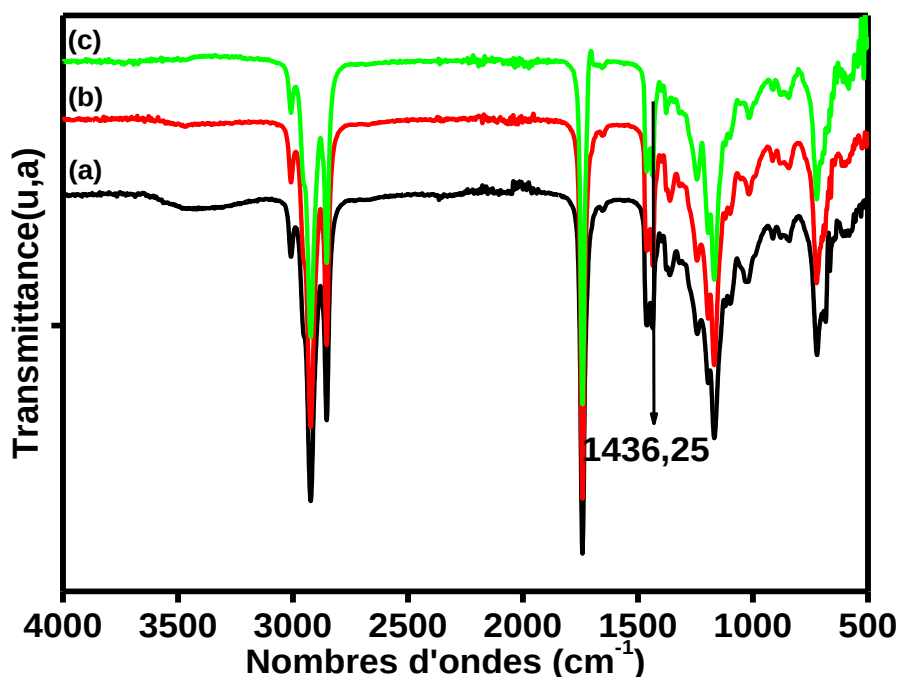


Figure VII- 13: Spectres IR des échantillons (a), (b), (c) du biodiesel synthétisé par les conditions optimums.

IV.2. Analyse par RMN

La figure VII-14 permet de comparer les spectres RMN ^1H des échantillons a, b et c du biodiesel synthétisé dans les conditions optimums (tableau VII-4). Nous remarquons que la conversion est totale car les signaux des protons liés au glycérol des triglycérides (OCH_2) sont invisibles à 4,2 - 4,5 ppm, La présence d'un pic à 3,66 ppm attribué aux protons du groupement $-\text{OCH}_3$ typique du biodiesel [214].

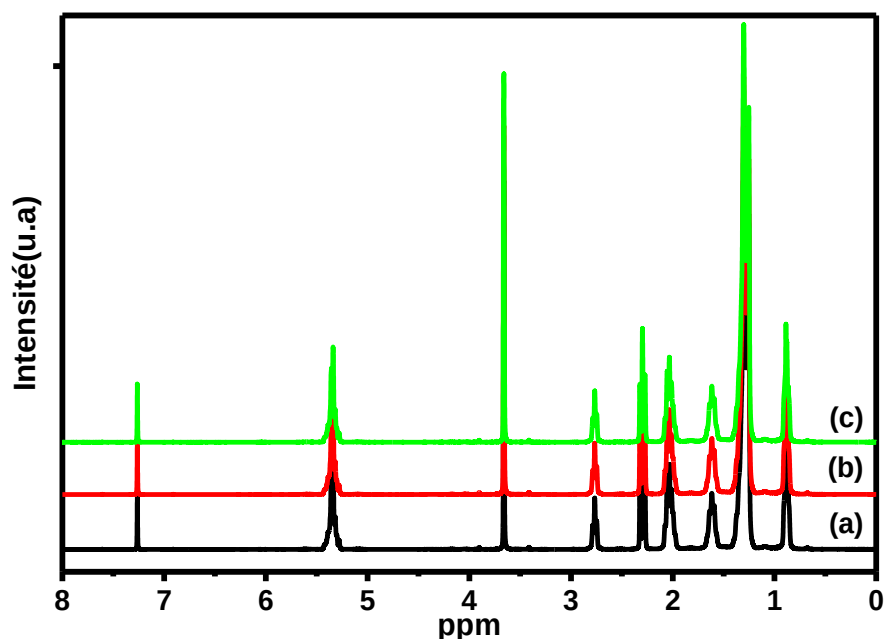


Figure VII- 14: Spectres RMN¹H des échantillons (a), (b), (c) du biodiesel synthétisé par les conditions optimums

IV. 3. Analyse des propriétés physico-chimiques des biodiesels synthétisés

Avant d'utiliser le biodiésel dans le moteur diesel, il est nécessaire de mesurer leurs caractéristiques en tant que carburant. Les propriétés physico-chimiques de divers échantillons de biodiésel synthétisé dans les conditions optimales (Tableau VII-4) sont présentées dans le tableau VII-5.

Tableau VII- 5: Les caractéristiques physico-chimiques du biodiesel obtenu avec différents mélanges décrits.

Caractéristique	a	B	C	NF EN 14214
Ester méthylique (%)	95,16	92,52	95,38	>96
Densité a 15°C (Kg/l)	0,8844	0,8879	0,8842	0,860 < d < 0,900
Indice Cétane	45,9	46,0	45,8	51
Viscosité à 40 ° C (mm ² / s)	4,139	4,289	4,137	3.5 < V < 5
L'indice d'acide (mgKOH/g)	0,126	0,128	0,125	0,36

La majorité des caractéristiques observées sont similaires à celles du biodiesel produit par la voie homogène.

V. Conclusion

Nous avons montré à travers ce chapitre, que la production du biodiesel souffre encore de plusieurs inconvénients qui influent sur sa commercialisation. La recherche de nouveaux

CHAPITRE VII : ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE VEGETALE RAFFINE PAR CATALYSE HETEROGENE BASIQUE

procédés propres et bénéfiques à l'environnement constitue aujourd'hui un vrai challenge. La catalyse hétérogène présente l'avantage d'obéir aux restrictions environnementales. Elle permet aussi d'assurer la durabilité et la disponibilité du biodiesel, mais, elle souffre de la mauvaise stabilité des catalyseurs. Nous avons donc essayé de tester plusieurs catalyseurs hétérogènes provenant de différentes sources.

- Des catalyseurs obtenus à partir de précurseurs préparés au laboratoire ou d'origine commerciale : Zincate de calcium di-hydraté ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6, 2\text{H}_2\text{O}$), titanate de calcium (CaTiO_3) et tartrate de potassium et d'antimoine ($\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6, 1/2 \text{H}_2\text{O}$)

- L'optimisation de l'activité catalytique en présence des différents catalyseurs nous a permis de dégager un jeu de paramètres expérimentaux favorables à la réaction de transestérification par voie hétérogène :

- Un rapport molaire méthanol/huile de 12 :1
- Une quantité du catalyseur de 3% par rapport à la masse d'huile initiale
- Une température de 60°C
- Un temps de réaction de 3h

L'analyse des propriétés physico-chimiques des produits obtenus a montré que le biodiesel fabriqué par voie hétérogène possède des caractéristiques similaires à celui produit obtenu par voie homogène.

***CHAPITRE VIII : SYNTHÈSE DU
BIODIESEL EN TROIS ÉTAPES PAR
CATALYSE HÉTÉROGÈNE À PARTIR
D'UNE HUILE ACIDE***

I. Introduction

Le biodiesel, un mélange d'esters méthyliques d'acides gras, est synthétisé par transestérification d'huiles végétales. Il est important de rappeler que pour une production rapide et une application industrielle relativement aisée, il faut procéder en présence d'un catalyseur alcalin, en phase homogène et en utilisant des huiles végétales raffinées [215]. Cependant, l'utilisation des huiles raffinées contribue à augmenter le coût du biodiesel et à retarder son développement dans les pays en voie de développement. Le procédé alternatif basé sur l'emploi d'huiles usagées ou d'huiles non comestibles est plus rentable. Néanmoins, ces matières premières sont caractérisées par une acidité importante due à la présence d'un taux élevé en acide gras libre qui rend leur transestérification difficile et imposent des traitements spécifiques [216-218]. Plusieurs procédés, tels que la neutralisation, l'estérification, la transestérification par des catalyseurs acides, la distillation, ont été mentionnés dans la littérature comme étant capables de réduire la teneur élevée en acides gras libres dans les huiles végétales [218-222]. Tous ces procédés contribuent à augmenter le coût élevé du biodiesel. Dans un esprit d'innovation, nous avons mis au point un procédé à trois étapes basé sur l'estérification, la neutralisation et la transestérification. Les étapes sont effectuées en continu. L'estérification a lieu en phase homogène, la neutralisation et la transestérification sont réalisées en phase hétérogène. Ce projet a pour but de minimiser les opérations de purification comprenant la séparation et le lavage du produit final. Cette partie du travail, nous présenterons les résultats d'optimisation de chaque étape puis la préparation d'un biodiesel en combinant les trois étapes.

II. Matériels et méthodes

II.1. Matériel

L'huile végétale usagée (HUK4) utilisée dans cette étude a été acidifiée par ajout d'acide oléique pour simuler les huiles végétales à forte acidité. Avant usage, elle a été filtrée et chauffée à 105°C pour éliminer l'eau. L'hydroxyde de potassium, le méthanol, l'acide sulfurique, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de calcium, l'oxyde de titane, l'oxyde de zinc et d'autres produits chimiques ont été fournis par Fluka. Ils sont de qualité PA et ils sont utilisés sans purification. Les catalyseurs utilisés sont H_2SO_4 pour l'estérification, l'hydroxyzincate de calcium, le titanate de calcium et l'hydroxyde de Ca. Les deux premiers ont été synthétisés et leur activité a été optimisée (chapitre VII), le dernier est un produit commercial.

II.2. Description du procédé de synthèse du biodiesel en trois étapes par catalyse hétérogène à partir d'une huile acide (HUK4)

La synthèse du biodiesel à partir d'une huile usagée HUK4 caractérisée par une forte acidité (tableau III-2) sera impossible si on ne réduit pas l'acidité du milieu. C'est pour cette raison que nous avons essayé de mettre au point un procédé de production du biodiesel en trois étapes. (i) Estérification des acides gras libres dans une première étape avec un catalyseur acide homogène (H_2SO_4), puis (ii) Neutralisation en phase hétérogène du catalyseur acide en seconde étape enfin (iii) Transestérification en phase hétérogène constitue l'étape finale. Les trois étapes sont effectuées en continu. Avant de réaliser la production en trois étapes, nous avons commencé par optimiser chacune des étapes selon les protocoles suivants :

(i) - Estérification : Elle a été effectuée à la pression atmosphérique dans un réacteur discontinu à trois cols (250 ml) équipé d'un condenseur à reflux et d'un agitateur magnétique. Le réacteur est chauffé à l'aide d'une plaque chauffante. Un thermocouple a été inséré dans le réacteur pour mesurer la température. D'abord, une quantité d'huile usagée (HUK4) est introduite dans le réacteur puis préchauffée. On y ajoute ensuite le méthanol et le catalyseur (H_2SO_4) préalablement mélangés. À la fin de la réaction, le méthanol et l'eau sont récupérés par évaporation sous vide. La conversion des acides gras libres est déterminée selon l'équation :

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{[AGL]_0 - [AGL]}{[AGL]_0} \times 100$$

Avec,

$[AGL]_0$: Concentration initiale d'acides gras libres.

$[AGL]$: Concentration finale d'acides gras libres.

Il est également envisagé d'éliminer l'eau formée au cours de la réaction pour déplacer l'équilibre vers la formation des esters et augmenter la conversion.

(ii) - Neutralisation : C'est la deuxième étape du procédé. Elle a été effectuée comme suit : à la fin de l'étape d'estérification, l'hydroxyde de calcium est introduit dans le réacteur pour neutraliser l'acide sulfurique. L'indice d'acide du mélange est mesuré pour déterminer la valeur optimale de $Ca(OH)_2$ requise pour compléter la neutralisation. Le solide récupéré a été filtré, séché et caractérisé.

(iii) - Transestérification : elle a été effectuée en présence d'un catalyseur solide basique comme décrit plus haut. À la fin de la réaction, le catalyseur solide et les produits de transestérification

(biodiesel et glycerol) sont récupérés par filtration et décantation respectivement. La composition du produit final a été déterminée à l'aide des méthodes standards [179]. Trois catalyseurs ont été choisis pour la transestérification : la chaux (Ca(OH)_2), hydrozincate de calcium et titanate de calcium. La chaux est choisie car elle est utilisée comme agent neutralisant. Elle possède des propriétés basiques intéressantes et une activité catalytique assez remarquable. L'activité catalytique de l'hydroxyzincate a été optimisée et le maximum d'activité correspond à la formation d'un mélange CaO/ZnO avec un rapport $\text{Zn/Ca}=2$. Le titanate de calcium est moins actif que l'hydrozincate calciné mais c'est un matériau diélectrique appartenant à la famille des pérovskites. Il peut présenter une bonne résistance à la lixiviation.

III. Activité catalytique

III.1. Estérification

Comme nous l'avons annoncé précédemment, l'estérification reste un outil important et le plus utilisée pour convertir les matières grasses acides en esters méthyliques. Cependant, l'estérification est une réaction réversible. Il faudrait donc déterminer l'influence des paramètres réactionnels sur la conversion des acides gras libres. Ainsi, nous avons étudié l'influence de la température, la quantité du catalyseur et le rapport méthanol/huile sur la conversion des acides gras libres.

III.1.1. Effet de la température de la réaction

La conversion des acides gras libres dans l'huile a été étudiée en variant la température de 40 à 65 °C avec une quantité constante d'acide sulfurique de 1% et un rapport molaire méthanol /huile de 6 : 1. Les résultats sont illustrés sur la figure VIII-1. L'augmentation de la température de réaction a une influence favorable sur la réaction d'estérification. La température optimale choisie est de 60 °C. Pour des raisons pratiques, on travaille généralement au point d'ébullition du méthanol (64,5°C) mais la vaporisation rapide du méthanol affecte le transfert de masse dans le mélange réactionnel, puis réduit la vitesse de réaction. Par conséquent, la température de la réaction d'estérification est maintenue à 60 °C [220,221].

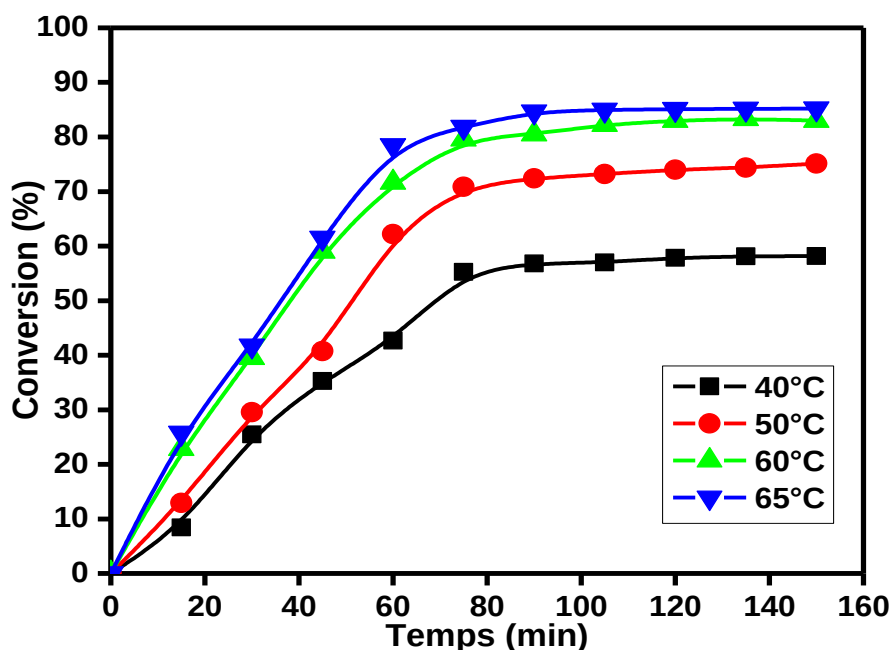


Figure VIII- 1: Evolution de la conversion des AGL en fonction du temps pour différentes températures de réaction.

III.1.2. Effet de la quantité du catalyseur

La figure VIII-2 montre l'évolution de la conversion des acides gras libre en fonction du temps pour les différents pourcentages de H_2SO_4 étudiés 0,5 ; 1 ; 1,5 et 2%. Cette étude a été réalisée avec un rapport molaire de méthanol/huile de 6 :1. Des valeurs élevées de conversion des acides gras libres ont été obtenues après une durée de 1h30. D'un point de vue économique, la quantité optimale de H_2SO_4 est donc de 1,0% en poids.

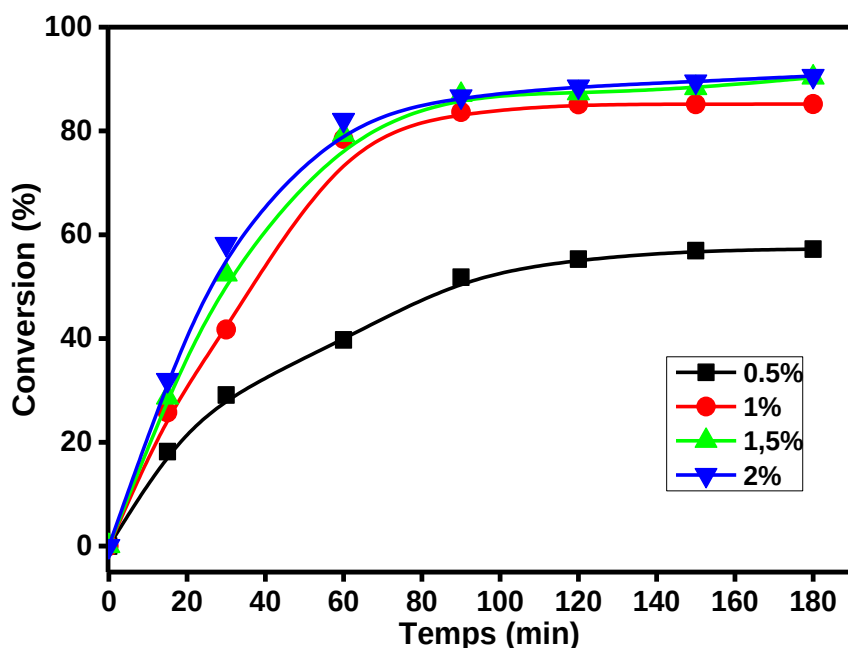


Figure VIII- 2 : Evolution de la conversion des AGL en fonction du temps pour différents pourcentages en catalyseur H_2SO_4 .

III.1.3 Effet de rapport molaire méthanol/huile sur la réaction d'estérification

Généralement, la réaction d'estérification est ralentie par la réaction réversible. Par conséquent, le rapport molaire méthanol/huile est l'une des variables les plus importantes qui affecte la conversion des acides gras libres. L'utilisation d'un excès de méthanol entraîne l'équilibre vers la formation d'esters et améliore la conversion. Cette étude a été réalisée avec une quantité du catalyseur de H_2SO_4 de 1 % et une température de réaction de $60^\circ C$ pendant une durée de 3h (figure VIII-3).

La conversion des acides gras libres passe de 82% à 92% lorsque le rapport méthanol/huile augmente de 6 à 24 après une durée de réaction de 1,5 h. Par conséquent, le rapport molaire optimal qu'on peut retenir est 18 : 1. Cependant, il faut pouvoir éliminer l'eau formée pour ne pas travailler à des quantités de méthanol trop élevées.

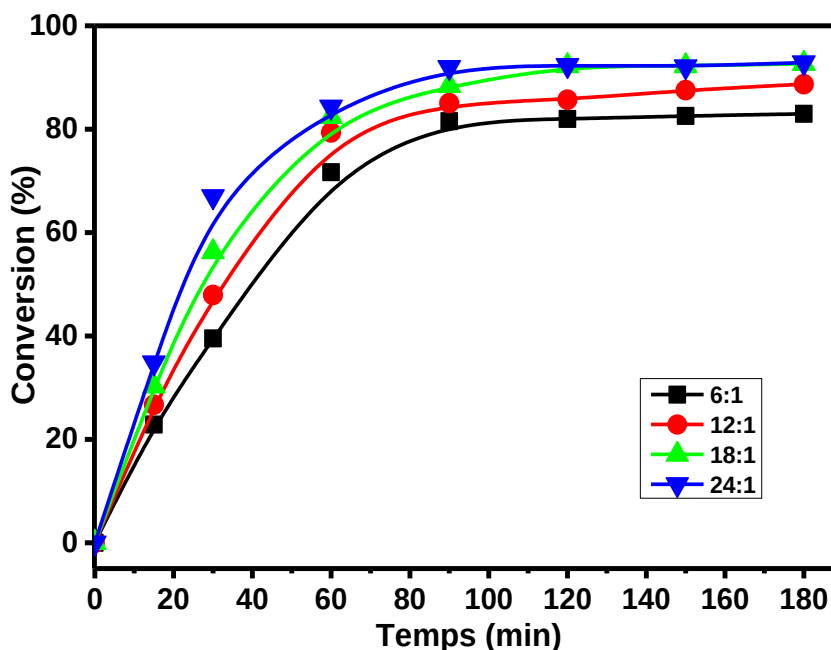


Figure VIII- 3 : Conversion d'AGL en fonction du temps pour différents rapports molaires.

III.2. Neutralisation

La neutralisation a pour but d'éliminer l'acidité résiduelle de l'huile usagée et les traces d'acide sulfurique (H_2SO_4) restant dans le mélange réactionnel après la réaction. Pour cela, il est intéressant d'étudier la neutralisation du catalyseur acide. Une neutralisation alcaline avec une base homogène peut être utilisée, mais l'huile neutre risque d'être attaquée, ce qui conduit à la formation du savon [221-223]. Pour cette raison, la chaux est choisie comme agent neutralisant.

La neutralisation du milieu réactionnel a été étudiée en faisant varier la quantité de la chaux et en caractérisant le solide formé. Ce résultat est important pour connaître la quantité exacte de chaux nécessaire pour optimiser l'étape de neutralisation. Les résultats sont représentés sur la Figure VIII-4.

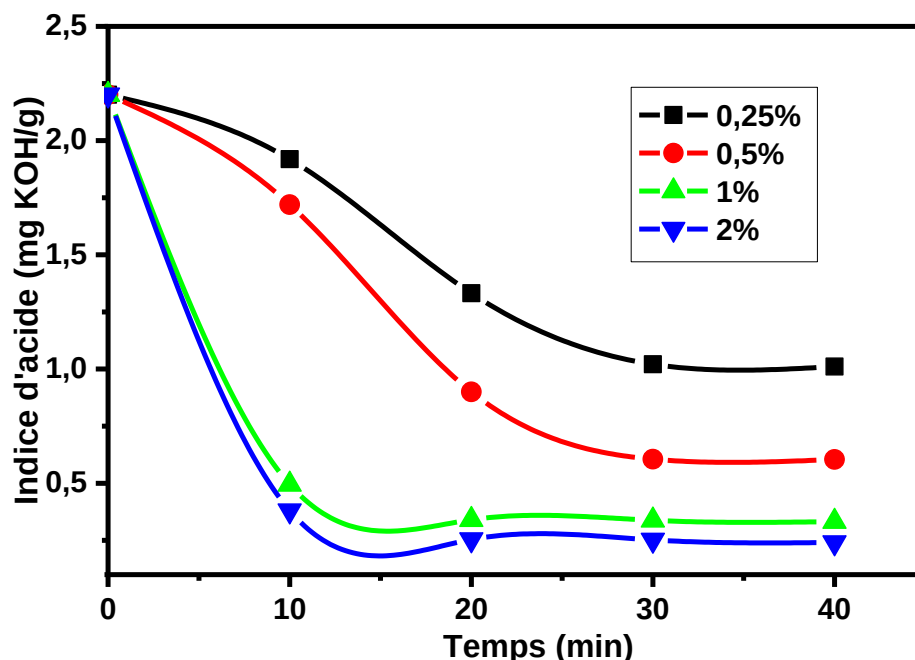


Figure VIII- 4 : Variation de l'indice d'acide en fonction du temps à différentes quantités de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

L'addition d'une quantité stœchiométrique de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ correspond à l'acidité résiduelle du produit obtenue après estérification. En revanche, l'addition d'une quantité égale à deux fois la quantité stœchiométrique, réduit complètement l'acidité du mélange réactionnel après 10 min. La neutralisation s'effectue selon la réaction stœchiométrique :



En travaillant avec un excès de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, le solide formé doit être constitué d'un mélange de sulfate de Ca et un excès de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Cette hypothèse est confirmée par analyse du solide récupéré après neutralisation par DRX. Les diagrammes obtenus sont représentés sur la figure VIII-5

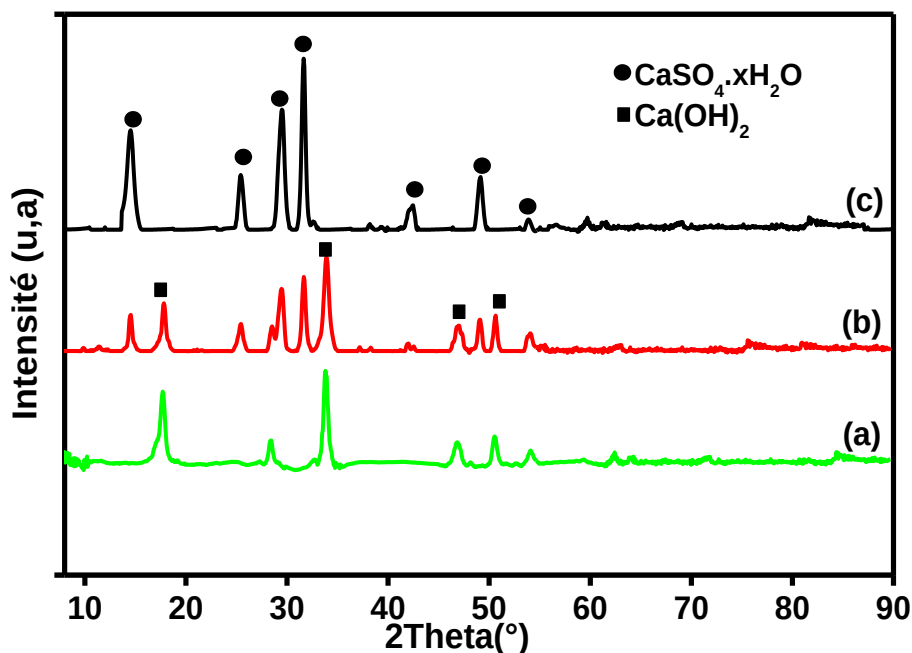


Figure VIII- 5 : Les diagrammes de DRX de Ca(OH)_2 (a), double quantité stœchiométrique de Ca(OH)_2 (b) et la quantité stœchiométrique de Ca(OH)_2 (c).

La caractérisation par DRX montre effectivement la formation du sulfate de calcium dihydrate [224], ce qui indique que la neutralisation totale du catalyseur H_2SO_4 est totale. Il convient de préciser que le Ca(OH)_2 est un bon catalyseur de transestérification, c'est pour cette raison que l'excès de Ca(OH)_2 est souhaitable pour amorcer la réaction de transestérification. Ce comportement permettrait d'envisager le développement d'un procédé fonctionnant en continu.

III.3. Transestérification

Après avoir déterminé les conditions optimales d'estérification et de neutralisation, nous avons procédé à la production du biodiesel en trois étapes. Le protocole expérimental consiste à démarrer par les deux premières étapes puis à ajouter le catalyseur solide au mélange réactionnel. Il est important de rappeler que l'hydroxyde de calcium ou la chaux hydratée Ca(OH)_2 est le réactif alcalin le plus économique à utiliser pour la neutralisation de l'acide. Il est également connu comme un catalyseur performant de la réaction de transestérification [225]. L'addition immédiate de la chaux hydratée en excès après l'estérification peut agir comme un agent neutralisant et un catalyseur pour la transestérification. La comparaison des performances catalytiques de Ca(OH)_2 avec celles des catalyseurs solides choisis (CaTiO_3 et CaO/ZnO) sera également effectuée. Dans le processus, le catalyseur choisi pour la transestérification est ajouté après la neutralisation par Ca(OH)_2 . La quantité de catalyseur et le rapport méthanol/huile sont

respectivement fixés à 3% et 12 :1. La température de réaction a été maintenue à la température d'ébullition du méthanol. La figure VIII-6 montre la variation du rendement en biodiesel en fonction du temps en présence des catalyseurs $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaTiO_3 et CaO/ZnO .

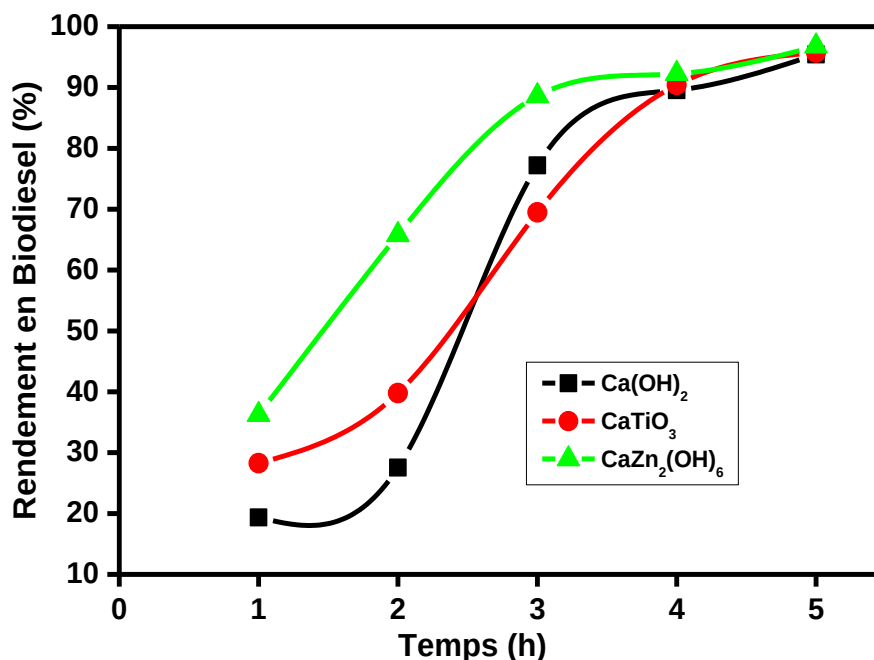


Figure VIII- 6 : Variation du rendement du biodiesel en fonction du temps en présence de : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ calciné à 200 °C (a), CaTiO_3 calciné à 800 °C (b) et CaO/ZnO calciné à 600 °C, température de réaction 65 °C, rapport molaire méthanol / huile = 12/1 quantité du catalyseur = 3% poids).

D'après la figure VIII-6, on remarque que les meilleurs rendements ont été obtenus après un temps de réaction de 5h. Le titanate de calcium présente une activité élevée d'environ 90% de rendement en ester méthylique. La chaux hydratée conduit à une bonne performance catalytique, mais les résultats montrent que, le catalyseur dérivant du zincate est le meilleur. Tout en tenant compte du coût, de la disponibilité du recyclage en association avec le procédé en trois étapes, le catalyseur à base de chaux a un comportement remarquable.

IV. Caractérisations du biodiesel synthétisé en présence de différents catalyseurs :

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (a), CaTiO_3 (b) et CaO/ZnO (c).

IV.1. Analyse par RMN

Les échantillons de biodiesel synthétisés en présence de différents catalyseurs : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (a), CaTiO_3 (b) et CaO/ZnO (c) ont été caractérisés par spectroscopie RMN (figure VIII-7).

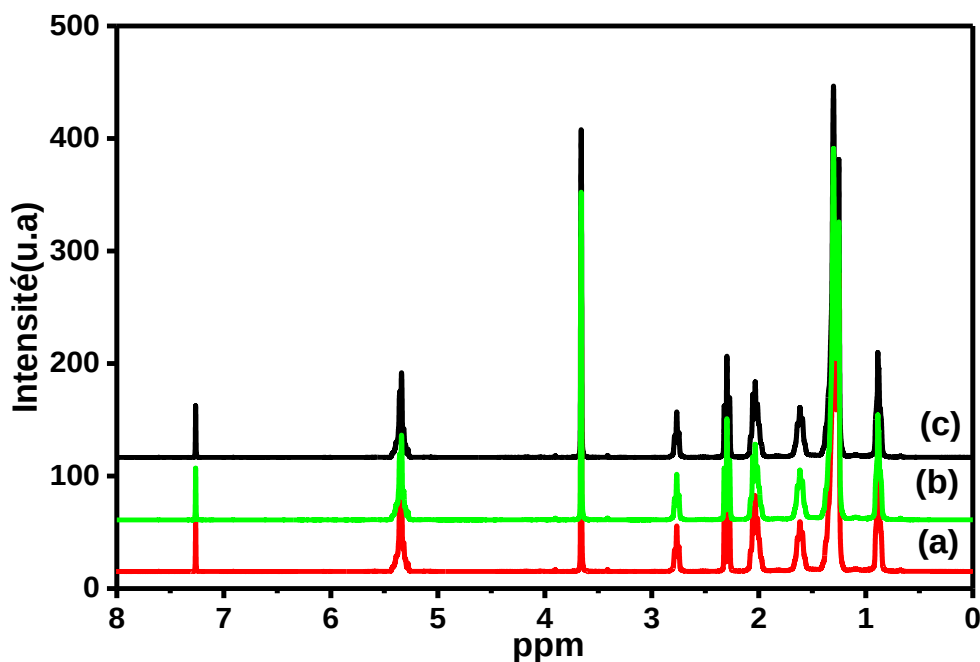


Figure VIII- 7: Spectres RMN ^1H du biodiesel synthétisé en présence de différents catalyseurs : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (a), CaTiO_3 (b) et CaO/ZnO (c).

Le suivi de la réaction par RMN a montré que le protocole expérimental choisi est intéressant dans la mesure où la conversion est maximale. L'utilisation de matière première caractérisée par une acidité élevée peut compenser largement le coût du procédé qui peut fonctionner en continu. Des études supplémentaires sont nécessaires pour bien analyser les performances et optimiser le procédé. La consommation de l'eau pour le lavage est presque inexistante.

IV.2. Analyse par GC-MS

Les biodiesels synthétisés en présence de différents catalyseurs : $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaTiO_3 et CaO/ZnO ont été caractérisés par GC-MS (Figure VIII-8). Nous remarquons que les produits obtenus sont compatibles avec un mélange d'esters méthylique d'acides gras [214].

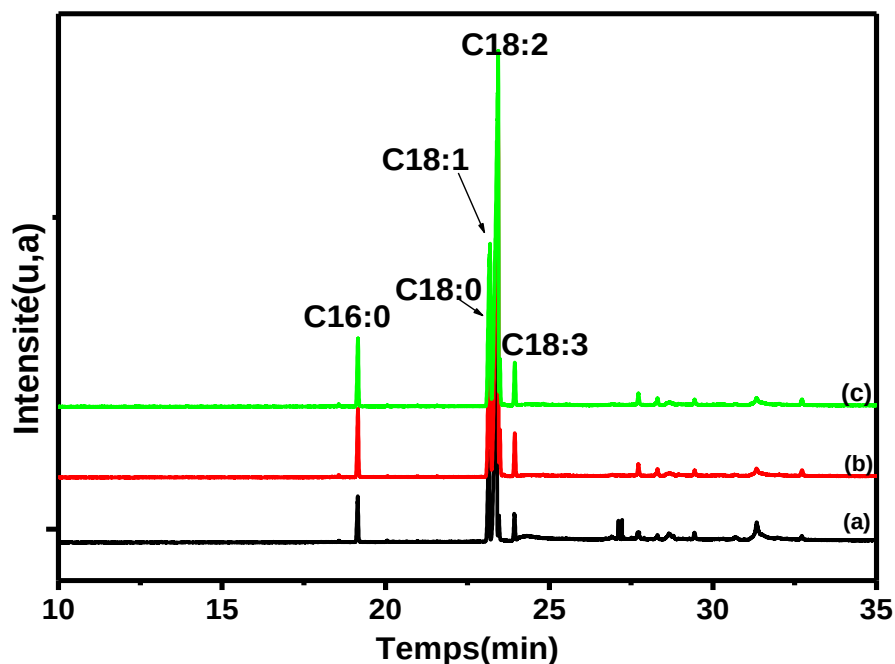


Figure VIII- 8 : GC-MS des échantillons du biodiesel synthétisé en présence de Ca(OH)_2 (a), CaTiO_3 (b) et CaO/ZnO (c) dans les conditions optimales.

V. Conclusion

En conclusion de ce chapitre :

- La production du biodiesel par un procédé en trois étapes conduit à des résultats intéressants.
- L'utilisation de la chaux pour neutraliser le catalyseur acide conduit au sulfate de calcium qui peut être converti en desséchant.
- La chaux peut servir à la fois comme neutralisant et catalyseur. Ceci qui peut rendre le procédé continu.
- Le biodiesel obtenu possède des propriétés similaires au biodiesel obtenu en phase homogène

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

En conclusion de ce travail :

- L'exposé du potentiel énergétique du Maroc a montré que le mix énergétique renouvelable est basé sur le développement des énergies éolienne et solaire. Il n'y a pas, à notre connaissance, d'intérêt porté à la production des biocarburants. Cependant, le Maroc possède un potentiel important pour la production des biocarburants de différentes générations.

- Dans l'étude bibliographique, nous avons relaté la nature des biocarburants susceptibles d'être produits en insistant sur la grande possibilité de mettre en œuvre toutes les filières connues à ce jour.

- Nous avons mis en évidence l'importance d'une approche de production basée sur la disponibilité de la matière première sans interactions avec la production agricole destinée à l'alimentation. La production à faible échelle à partir d'huiles végétales usagées permet de remplacer le pétrodiesel dans les engins de fermes, les travaux communaux ou les chantiers isolés. Le biodiesel produit peut rivaliser avec le carburant classique. L'intégration de raffineries rurale est l'ultime objectif de notre travail.

Nous avons signalé aussi que :

- Malgré le nombre de travaux réalisés à ce jour, l'application industrielle butte sur des problèmes liés à l'environnement et au coût du produit final.

- Le procédé homogène qui donne les meilleurs résultats souffre de la grande quantité de rejets. La formulation du produit final augmente le coût du biodiesel et empêche sa percée sur le marché en tant que produit alternatif du carburant d'origine fossile.

- La qualité de la matière première est la clé de toute production industrielle en adéquation avec le développement durable. En effet, pour produire un biodiesel de haute qualité, il faut utiliser des huiles végétales pures. Il en résulte un coût élevé car le coût de la matière première participe à raison de 75 à 80% dans le coût du biodiesel.

- L'utilisation de matière première de moindre qualité constituée d'huiles non comestibles ou d'huiles usagées nécessite un prétraitement assez coûteux. Un grand effort a été déployé pour mettre au point de nouveaux procédés capables d'outrepasser les difficultés rencontrées.

- L'influence des paramètres réactionnels comme la nature et la concentration du catalyseur, la température et la durée de la réaction ainsi que le rapport méthanol/huile a été largement étudiée et les résultats obtenus restent incohérents.

CONCLUSION GENERALE

- Les propriétés du biodiesel dépendent des propriétés de la matière première et essentiellement de sa composition.

- Malgré la mise au point relativement aisée de la réaction de transestérification, les résultats obtenus sont souvent disparates et contradictoires. Ceci est dû à l'origine et la nature de la matière première utilisée. Un test standard est donc nécessaire pour une sélection préliminaire des conditions opératoires.

En tenant compte de données citées plus haut, nous avons étudié la production du biodiesel à partir des huiles usagées marocaines à différentes échelles. Avant de procéder à la production, nous avons commencé par caractériser la matière première disponible. Nous avons montré qu'une bonne connaissance de la matière première est une opération fondamentale pour une production optimale. Pour ce faire, nous avons privilégié des méthodes d'analyse usuelles. Ainsi :

- L'analyse par IR, RMN et ATG/ATD des échantillons d'huiles usagées nous a montré que les huiles sont relativement bien conservées.

- Nous avons pu optimiser les paramètres réactionnels en tenant compte de la nature de la matière première (huile) et le coût du méthanol. Ainsi, en choisissant :

- Un rapport molaire méthanol/huile de 6
- Une quantité de catalyseur (KOH) de 1,2% par rapport à la masse d'huile initiale
- Une température de 60°C, voisine du point d'ébullition du méthanol.
- Un temps de réaction de 60 min.

On a montré que le biodiesel obtenu a des caractéristiques comparables au biodiesel produit à partir d'une huile raffinée. En plus, il possède des propriétés physico-chimiques répondant à la plupart des standards internationaux appliqués pour un carburant diesel.

- Nous avons mis en évidence une application pratique du biodiesel produit en tant que lubrifiant. Nous avons montré que pur ou additionné au gasoil, le biodiesel améliore nettement le pouvoir lubrifiant. Une étude de longue durée dans des conditions réelles (moteur) permettrait de mieux définir les conditions d'utilisation du biodiesel comme additif au gasoil.

- A partir des résultats obtenus nous avons établi un modèle de production du biodiesel à partir de matières disponibles et bon marché dans les conditions les plus sévères. Nous avons pu mettre en évidence, par différentes méthodes d'analyse (spectroscopie RMN, viscosité, etc....) que le biodiesel préparé est de bonne qualité et que sa production à petite échelle améliorerait

CONCLUSION GENERALE

bien son coût de production. Notre modèle de production s'articule sur la synthèse à faible échelle avec recyclage de tous les déchets.

A partir des résultats recueillis dans cette partie, on peut tirer les conclusions suivantes :

- Les conditions optimales pour la réaction de transestérification dépendent de l'origine et de la qualité de la matière première.
- Le rendement en biodiesel se situe entre 80% et 95% en poids selon la qualité et la pureté de l'huile. Une purification efficace mais coûteuse de l'huile usagée augmente le rendement en biodiesel mais aussi le coût.
- L'utilisation du méthanol technique acheté à moindre coût et l'huile usagée conduit à un biodiesel de bonne qualité. On a pu réduire l'impact du coût du méthanol de 10 fois. Le rendement légèrement plus faible compense le coût.
- Nous avons produit des batch de 400 litres. Les résultats de l'analyse par RMN a permis de déterminer la conversion en ester méthyliques. Tous les échantillons de biodiesel préparés à partir d'huiles végétales usagées à l'échelle pilote obéissent aux normes internationales en tant que biocarburant. Le produit obtenu a été testé dans un générateur d'électricité fonctionnant au gasoil. Nous avons suivi les émissions gazeuses. Les résultats de la combustion ont montré que les moteurs alimentés avec des mélanges de biodiesel produisaient une concentration accrue de CO, mais une émission de NO_x indésirable inférieure à celle d'un moteur alimenté au pétrodiesel. La modification des paramètres de fonctionnement du moteur devrait réduire les gaz d'émission de CO conformément aux réglementations. L'établissement d'une feuille de calcul du coût a permis de montrer que le biodiesel produit à un prix de revient de 0,68 USD.

La production du biodiesel souffre encore de plusieurs inconvénients qui influent sur sa commercialisation. La recherche de nouveaux procédés propres et bénéfiques pour l'environnement constitue aujourd'hui un vrai challenge. La catalyse hétérogène présente un avantage obéissant à toutes les restrictions environnementales. Elle permet aussi d'assurer la durabilité et la disponibilité du biodiesel. Nous avons testé des catalyseurs à base de calcium et un élément de transitoins. L'introduction d'un second élément peut améliorer la stabilité du catalyseur. Des catalyseurs obtenus à partir de précurseurs préparés au laboratoire ou d'origine commerciale : Zincate de calcium di-hydraté ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6, 2\text{H}_2\text{O}$), titanate de calcium (CaTiO_3) et tartrate de potassium et d'antimoine ($\text{K}(\text{SbO}) \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6, 1/2\text{H}_2\text{O}$).

L'optimisation de l'activité catalytique en présence des différents catalyseurs nous a permis de dégager un jeu de paramètres expérimentaux favorables à la réaction de transestérification par voie hétérogène :

CONCLUSION GENERALE

- Un rapport molaire méthanol/huile de 12 :1
- Une quantité du catalyseur de 3% par rapport à la masse d'huile initiale
- Une température de 60°C
- Un temps de réaction de 3h.
- L'analyse des propriétés physico-chimiques des produits obtenus a montré que le biodiesel fabriqué par voie hétérogène possède des caractéristiques similaires à celui produit obtenu par voie homogène.

Dans un esprit d'innovation, nous avons proposé la production du biodiesel dans un procédé en trois étapes. Il est basé sur la combinaison d'une étape d'estérification en phase homogène, suivie d'une étape de neutralisation en phase hétérogène et enfin une étape de transestérification. Le produit obtenu obéit aux standards internationaux. Il possède des propriétés similaires au biodiesel obtenu en phase homogène. Par ailleurs, l'utilisation de la chaux comme neutralisant et catalyseur permet de faire fonctionner le procédé en continu.

Les perspectives de ce travail sont multiples. Elles comprennent :

- La construction d'une raffinerie à l'échelle de l'Université pour la production et l'utilisation du biodiesel. La matière première proviendrait des restaurants du campus universitaire.
- La production du biodiesel à faible échelle dans des raffineries rurales bien intégrée. Le biodiesel produit doit être utilisé dans les travaux de ferme. Les engins agricoles sont les plus appropriés à l'utilisation de ce biocarburant.
- Le développement du procédé en trois étapes à l'échelle pilote pour sa mise au point.

L'intégration des biocarburants dans le mix énergétique marocain doit être reconsidérée. Le Maroc possède un énorme potentiel des terres disponibles qui une fois exploitées constitueront un vrai atout pour l'avenir.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] I. Nygaard, T. Dafrallah, Utility led rural electrification in Morocco: combining grid extension, mini-grids, and solar home systems, *WIREs Energy Environment* 5(2016)155–168.
- [2] IEA/ Energy Statistics of Non-OECD Countries 2013, OECD/IEA, Paris.
- [3] Stratégie Energétique Nationale - Horizon 2030 :(http://www.orientalinvest.ma/telechargementfichiers/energies/strategie_energetique_nationale.pdf)
- [4] L. El-Katiri, Les atouts du Maroc dans le domaine de l'énergie verte, OCP Policy Center, <http://www.ocppc.ma/sites/default/files/OCPPC-PB1633.pdf>
- [5] <http://www.usinenouvelle.com/article/le-maroc-veut-injecter-du-gaz-naturel-dans-son-mix-energetique-un-projet-a-4-6-milliards-de-dollars.N303966>.
- [6] <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Maroc2014.pdf>
- [7] <http://lnt.ma/la-consommation-des-produits-petroliers-a-double-entre-2002-et-2012/>
- [8] <http://lobservateurdumaroc.info/2013/10/08/forte-evolution-consommation-du-petrole-au-maroc/>
- [9] Analyse d'impact socioéconomique de la politique de croissance verte au Maroc –volet énergie: Une évaluation en équilibre général.
<http://documents.worldbank.org/curated/en/237751468279864840/pdf/875580WP0P11370ssanace0Verte0Energie.pdf>
- [10] Haute Commissariat Au Plan, Energie 2030, quelles options pour le Maroc - HCP ,www.hcp.ma/file/111440/
- [11] Tendances d'efficacité énergétique dans les pays Méditerranéens, Rapport régional élaboré par le réseau MEDENER sur les indicateurs d'efficacité énergétique des pays du Sud et de l'Est de la Méditerranée. Juillet 2013.
- [12] <http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/biocarburant>.
- [13] S. Amina, La biomasse lignocellulosique et la bioénergie,http://www.cder.dz/vlib/bulletin/pdf/bulletin_021_03.pdf
- [14] Y. Sun, J. Cheng, Hydrolysis of lignocellulosic materials for Ethanol Production: A Review, *Bioresource*. 83(2002)1- 11.
- [15] J. C. Ogier, J. P. Leygue, D. Ballerini, J. Pourquie, L. Rigal, Production d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique. *Oil&Gas Science And Technology. Revue De l'IFP*, 54 (1999) 67 – 94.
- [16] J. Hébert, quel avenir pour le développement des biocarburants de deuxième génération au Québec, université de Sherbrooke, janvier 2013.
- [17] L. Ramirez. Production de biocarburants de 3ème génération à partir de microalgues. Génie chimique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. https://tel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/1070856/filename/TH2013_Ramirez_Lis.pdf.

- [18] C. Berthier, V. Deloule, Microalgues pour biocarburants de 3e génération, <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2013/biocarburant-microalgue.htm>.
- [19] J. D. Murphy, B. Drosig, E. Allen, J. Jerney, A. Xia, C. Herman, A perspective on algal biogas, IEA Bioenergy. [http://task37.ieabioenergy.com/files/daten-redaktion/download/Technical %20Brochures/AD_of_Algae_ebook_end.pdf](http://task37.ieabioenergy.com/files/daten-redaktion/download/Technical%20Brochures/AD_of_Algae_ebook_end.pdf).
- [20] R. M. Jingura, R. Kamusoko, Temporal and spatial analysis of electricity generation from biomass sources in sub-Saharan, Africa, Cogent Engineering, 4 (2017) 3-11.
- [21] P. Hugue, Stratégies technologique et réglementaire de déploiement des filières bioénergies françaises, thèse de doctorat, Paris Tech, 2015.
- [22] S.O. Idrissi, Huile : « Il faut recréer la filière des oléagineux », L'Economiste, Edition N°:4023 Le 03/05/2013. <http://www.leconomiste.com/article/906284-huile-il-faut-recr-er-la-fili-re-des-ol-agineux>.
- [23] <http://www.fellah-trade.com/fr/filiere-vegetale/chiffres-cles-oleagineuses>
- [24] D. Jackson, Y. Cherrou, N. Santos, Étude du secteur des oléagineux Maroc Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture Rome, 2016
- [25] <http://www.fao.org/pgrfa-gpa-archive/mar/maroc1.pdf>
- [26] N.A. Khan, H. el Dessouky, Prospect of biodiesel in Pakistan, Renewable and Sustainable Energy: Reviews, 13 (2009) 1576–1583.
- [27] P.T. Vasudevan & M. Briggs, Biodiesel Production-Current State of the Art and Challenges, journal of industrial microbiology & biotechnology, 35(2008) 421-430.
- [28] K. Bozbas, Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12 (2008) 542-552.
- [29] M.J. Montefrio, T. Xinwen, J.P. Obbard, Recovery and pretreatment of fats, oil and grease from grease interceptors for biodiesel production, Applied energy, 87(2010) 3155-3161.
- [30] S. Godiganur, C.S. Murthy, R.P. Reddy, Performance and emission characteristics of a Kirloskar HA394 diesel engine operated on fish oil methyl esters, Renewable Energy, 35 (2010) 355-9.
- [31] J. Blin, S. Mouras, S. Sidibe, P. Girard, G. Vaitilingom, B. Pechin, Guide technique pour l'utilisation d'huile végétale carburant dans les moteurs diesel stationnaires, Coédition Fondation 2iE-Harmattan Burkina, Février_2014.
- [32] S. K. Acharya, A. K. Mishra, M. Rath, C. Nayak, Performance analysis of karanja and kusum oils as alternative bio-diesel fuel in diesel engine, International Journal of Agricultural and Biological, 2(2011) 23-25.
- [33] D. Agrwal, A.K. Agrwal, Performance and emission characteristics of jatropha oil (Pre heated and Blends) in a direct compression ignition engine. Applied Thermal Engineering, 27(2007) 2314–2323.

- [34] R. Altın, S. Çetinkaya, H. S. Yücesuc, The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines. *Energy Conversion and Management*, 42(2001)529-538.
- [35] H. Pascal, Huiles végétales - Biocombustible diesel. Incidence des aspects thermiques liés au type de moteur sur la combustion, *Mécanique-Energétique*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans : Orléans. (1992) 257.
- [36] A. S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan, Use of vegetable oils as I.C. engine fuels- A review. *Renewable Energy*. 29(2004)727-742.
- [37] Y. Azoumah, J. Blin, T. Daho, Exergy efficiency applied for the performance optimization of a direct injection compression ignition (CI) engine using biofuels, *Renewable Energy*, 34(2009)1494-1500.
- [38] G. Vaitilingom, Utilisations énergétiques de l'huile de coton, *Cahiers Agricultures : Montpellier*, 2006.
- [39] J.R. Narayana, A. Ramesh, Parametric studies for improving the performance of a Jatropha oilfuelled compression ignition engine. *Renewable Energy*, 31(2006)1994-2016.
- [40] D. Hymavathi, G. Prabhakar, B. Sarathbabu, Biodiesel production from vegetable oils: an optimization process, *International Journal of Chemical & Petrochemical Technology (IJCPT)*, 4 (2014) 21-30.
- [41] http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/10168/14/14_chapter%202.pdf.
- [42] A. Gashaw, A. Teshita. Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil and Factors Affecting Its Formation: A Review. *International Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 5(2014)92-98.
- [43] S. Bari, T.H. Lim, C.W. Yu, Effects of preheating of crude palm oil (CPO) on injection system, performance and emission of a diesel engine. *Renewable Energy*, 27(2002) 339-351.
- [44] K. Balachandar, P.P. Shantharaman, Performance and Characteristics of Biodiesel by Using Compression Ignition Engine, *International Journal of Core Engineering & Management (IJCEM)*, 2 (2015) 227-225.
- [45] L. Tarabet, Etude de la combustion d'un biocarburant innovant dans les moteurs à combustion interne de véhicules, Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2012.
- [46] A.K. Agarwal, Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and combustion science*, 33 (2007) 233–271.
- [47] J. C. Guibet, Carburants et moteurs : technologies, énergie, environnement, Tome 1, Institut Français du Pétrole, Ed. Technip, Paris, 1997.
- [48] Y. Chisti. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*, 25 (2007)294–306.

- [49] A. Kerihuel, K. M. Senthil, J. Bellettre, M. Tazerout. Use of animal fats as engine fuel by making stable emulsions with water and methanol, *Fuel*, 84 (2005) 1713–1716.
- [50] A. O. Haidara, valorisation d'une végétale tropicale : huile de pourghère, *Mémoires de Maîtrise en sciences appliquées en Génie Chimique*, Sherbrooke, Québec, 1996.
- [51] S. Bezergianni, A. Dimitriadis, Comparison between different types of renewable diesel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21(2013) 110–116.
- [52] M. Habibullah, H.H. Masjuki, M. A. Kalam, S.M. A. Rahman, M. Mofijur, H.M. Mobarak, A.M. Ashraful, Potential of biodiesel as a renewable energy source in Bangladesh *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50(2015) 819–834.
- [53] A. Galadima, O. Muraza, Biodiesel production from algae by using heterogeneous catalysts: A critical review, *Energy*, 78(2014) 72–83.
- [54] A. Sivasamy, K.Y. Cheah, P. Fornasiero, F. Kemausuor, S. Zinoviev, S. Miertus, Catalytic Applications in the Production of Biodiesel from Vegetable Oils, *ChemSusChem*, 2(2009) 278 – 300.
- [55] S. FARHI, Optimisation d'un pilote de production du biodiesel, *Mémoire du projet de fin d'études*, Faculté des sciences rabat Maroc, 2013.
- [56] Q. Shang, W. Jiang, H. Lu, B. Liang, Properties of Tung oil biodiesel and its blends with 0#diesel, *Bioresource Technology*, 101(2010) 826–828.
- [57] I. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. A. Aziz, High quality biodiesel and its diesel engine application: a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14 (2010) 1999–2008.
- [58] O. Farobie, Biodiesel production using supercritical tert-butyl methyl ether and alcohols, *Doctoral Thesis*, March 2015.
- [59] H. H. Yang, S. M. Chien, M.Y. Lo, J. C.W. Lan, W. C. Lu, Y.Y. Ku, Effects of biodiesel on emissions of regulated air pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons under engine durability testing, *Atmospheric Environment*, 41 (2007) 7232–7240.
- [60] C. E. Teixeira, C.P. Mattiuzi, S. Feltes, F. Wieg, E. R. Santana, Estimated atmospheric emissions from biodiesel and characterization of pollutants in the metropolitan area of Porto Alegre-RS, *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 84(2012) 655-667.
- [61] D. T. Johnson, K. A. Taconi, The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. *Environmental Progress*, 26(2007) 338–348.
- [62] F. Yang, M.A. Hanna, R. Sun, Value-added uses for crude glycerol—a by product of biodiesel production, *Biotechnology for Biofuels*, 13(2012) 1-10.

- [63] S.L. Papanikolaou, L. Muniglia, I. Chevalot, G. Aggelis, I. Marc, *Yarrowia lipolytica* as a potential producer of citric acid from raw glycerol, *Journal Applied Microbiology*, 92(2002)737–744.
- [64] Indicateurs Macroéconomiques et Agricoles, E.108/Doc. N° 4, Réf. : 21 – page 1, 2005.
- [65] Y.C. Sharma, B. Singh, development of biodiesel: Current scenario, renewable and sustainable energy reviews, 13 (2009) 1646-1651.
- [66] Y. Putrasari, A. Praptijanto, W. B. Santoso, O. Lim, Resources policy and research activities of biofuel in Indonesia: A review, *Energy Reports*, 2 (2016) 237-245.
- [67] C. Bomb, K. McCormick, E. Deurwaarder, T. Kaberger, Biofuels for transport in Europe: Lessons from Germany and the UK, *Energy Policy*, 35 (2007) 2256-2267.
- [68] A.E. Atabani, M. Mofijur, H. E. Masjuki, Irfan A. Badruddin, W. T. Chong, S. F. Cheng, S. W. Gouk, A study of production and characterization of Manketti methyl ester and its blends as a potential biodiesel feedstock, *Original Research Journal*, 4 (2014) 139-146.
- [69] F. M. Kondilia, J.K. Kaldellis, Biofuel implementation in East Europe: Current status and future prospects, *Renewable and sustainable Energy Review*, 11(2007) 2137-2151.
- [70] C. Panoutsou, I. Namatov, V. Lychnaras, A. Nikolaou, Biodiesel options in Greece, *Biomass and Bioenergy*, 32 (2008) 473-481.
- [71] Z. Chen, J. Huang Y. Wu, D. Liu, Metabolic engineering of *Klebsiella pneumoniae* for the de novo production of 2-butanol as potential biofuel, *Bioresource Technology*, 197 (2015) 160-165
- [72] I.M. Kartika, M. Yani, D. Ariono, P.H. Evon, L. Rigal, Biodiesel production from jatropha seeds: solvent extraction and in situ transesterification in a single step. *Fuel*, 106 (2013) 111–117.
- [73] J.M. Dias, J.M. Araújo, J.F. Costa, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, Biodiesel production from raw castor oil. *Energy*, 53(2013) 58–66.
- [74] A. Demirbas, Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. *Energy Conversion and Management*, 50(2009)923–927.
- [75] S. K. Hoekman, C. Robbins, Review of the effects of biodiesel on NO_x emissions, *Fuel Processing Technology*, 96(2012) 237-249
- [76] A. Z. Abdullah, B. Salamatina, H. Mootabadi, S. Bhatia, Current status and policies on biodiesel industry in Malaysia as the world's leading producer of palm oil, *Energy Policy* 37, (2009)5440–5448.
- [77] S. Sumathi, S.P. Chai, A.R. Mohamed, Utilization of oil palm as a source of renewable

Energy in Malaysia, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12 (2008) 2404–2421.

[78] A. Johari, B. B. Nyakuma, H.M. Shadiah Nor, R. Mat, H. Haslenda, A. Arshad, Z. Zaki Yamani, T.A. Tuan Amran, The challenges and prospects of palm oil based biodiesel in Malaysia, Energy, 81(2015)255–261.

[79] M.M. Azam, W. Amtul, N.M. Nahar, ‘Prospects and Potential of Fatty Acid Methyl Esters of Some Non-Traditional Seed Oils for Use as Biodiesel in India’, Biomass and Bioenergy, 29(2005) 293 – 302.

[80] A.C. Ahmia, F. Danane, R. Bessah, I. Boumesbah ‘Raw material for biodiesel production. Valorization of used edible oil, Revue des Energies Renouvelables 17 (2014) 335 – 343.

[81] P. T. Sekoai, K.O. Yoro, Biofuel Development Initiatives in Sub-Saharan Africa: Opportunities and Challenges: Review, Climate, 4(2016)33-46

[82] A. Feto, Energy, greenhouse gas and economic assessment of biodiesel production From jatropha: the case of eastern and north eastern Ethiopia. MSc thesis, Haramaya University, Ethiopia, 2011.

[83] X. Cai, X. Zhang, D. Wan, Land Availability for Biofuel Production, Environmental Science Technology, 45 (2011)334–339.

[84] A.W. Schwab, M.O. Bagby, B. Freedman, Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. Fuel, 66(1987)1372–1378.

[85] M. Z. Kenton, R. Kaufman, A. W. Schwab, E. H. Pryde, Diesel engine evaluation of a nonionic sunflower oil-aqueous ethanol microemulsion, Journal of the American Oil Chemists Society, 61(1984)1620–1626.

[86] K.D. Maher, D.C Bressler, Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals, Bioresource Technology, 98(2007) 2351-68.

[87] G. Knothe, J.V. Gerpen, J. Krahl, The Biodiesel Handbook. AOCS Press, Champaign, Illinois, United States of America (2005)1-218.

[88] M. Damien Cornu, Étude des paramètres influençant la réactivité de bases inorganiques faibles. Application à la catalyse hétérogène de transestérification, These de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2012.

[89] D. Ballerini, Les biocarburant : Etat des lieux, perspective et enjeux du développement, Editions Technip, paris (2006).

[90] K. Jacobson, R. Gopinath, L.C. Meher, A.K. Dalai, Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. Applied Catalysis. B, 85(2008)86–91.

- [91] M.J. Goff, N.S. Bauer, S. Lopes, W.R. Sutterlin, G.J. Suppes, Acid-catalyzed alcoholysis of soybean oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(2004) 415–420.
- [92] E. Lotero, Y. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce, J. G. Goodwin, Jr., Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 44(2005)5353–5363.
- [93] B. Freedman, E.H Pryde, T.L. Mounts, Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61(1984)1638–1643.
- [94] K. Narasimharao, A. Lee, K.Wilson, Catalysts in Production of Biodiesel: A Review, *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 1(2007)1–12.
- [95] L.T. Thanh, K. Okitsu, L. V. Boi, Y. Maeda, Catalytic Technologies for Biodiesel Fuel Production and Utilization of Glycerol: A Review, *Catalysts* 2(2012) 191-222.
- [96] H. Fukuda, A.Kondo, H. Noda, Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Biosciences. Bioenergy*, 92 (2001) 405–416.
- [97] F. Ma, M.A. Hanna, Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70 (1999) 1–15.
- [98] M. d. P.Rodriguez, Production de biodiesel à partir d'une huile modèle de microalgues par voie de catalyse enzymatique hétérogène, *Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke (Québec) Canada*, 2014.
- [99] D. Karonis, D. Chilari, A comparison between of sodium methoxide and sodium hydroxide catalysts for ethyl esters production, *Proceedings of the 13th International Conference of Environmental Science and Technology, Athens, Greece*, 5-7 September 2013.
- [100] A. Singh, B. He, J. Thompson, J.V. Gerpen, Process optimization of biodiesel production using alkaline catalysts, *Applied Engineering in Agriculture*, 22 (2006)597-600.
- [101] J. P. panjakul, Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 116 (2006)61–66.
- [102] P.D. Patil, S. Deng, Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. *Fuel*, 88 (2009)1302–1306.
- [103] C.X. Miao, Z. Gao, Preparation and properties of ultrafine $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ superacid catalysts. *Materials Chemistry and Physics*, 50(1997)15–19.
- [104] H.J. Kim, B.S. Kang, M.J. Kim, Y.M. Park, D.K. Kim, J.S. Lee, Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis Today*, 93(2004) 315–320.

- [105] C-H. Liu, C-C. Huang, Y-W. Wang, D-J. Leecd J-S.Chang Biodiesel production by enzymatic transesterification catalyzed by Burkholderia lipase immobilized on hydrophobic magnetic particles, 100(2012)41-46.
- [106] A. Bajaj, P. Lohan, P.N. Jha, R.Mehrotra, Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: an overview, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 62 (2010) 9–14.
- [107] A. E. Ghaly, D. Dave, M.S. Brooks, S. Budge, Production of Biodiesel by Enzymatic Transesterification: Review, American Journal of Biochemistry and Biotechnology, 6 (2010) 54-76.
- [108] S. Saka, D. Kusdiana, Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, Fuel, 80(2001)225–231.
- [109] S.B. Glisic, D.U. Skala, Phase transition at subcritical and supercritical conditions of triglycerides methanolysis. The Journal of Supercritical Fluids, 54(2010) 71–80.
- [110] D. Kusdiana, S.Saka, Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment, Bioresource Technology, 91(2004) 289–295.
- [111] P.K. Meka, V. Tripathi, R.P. Singh, Synthesis of Biodiesel Fuel from Safflower Oil Using Various Reaction Parameters, Journal of Oleo Science, 56(2007) 9-12.
- [112] F. Ataya, M.A. Dubé& M. Ternan, Single-Phase and Two-Phase Base Catalyzed Transesterification of Canola Oil to Fatty Acid Methyl Esters at Ambient Conditions, Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(2006) 5411-5417.
- [113] U. Rashid & F. Anwar, Production of Biodiesel through Base-Catalyzed Transesterification of Safflower Oil Using an Optimized Protocol, Energy Fuel, 22 (2008) 1306-1312.
- [114] L.C.Meher, V.S. Dharmagadda, S.N. Naik, Optimization of Alkaline-Catalyzed Transesterification of Pongamia Pinnata Oil for Production of Biodiesel, Bioresource Technology, 97(2006)1392-1397.
- [115] B. Freedaman, T.L. Mounts, Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils, Journal of the American Oil Chemists' Society, 61(1984)1639-1643.
- [116] G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil, Integrated Biodiesel Production: A Comparison of Different Homogeneous Catalysts Systems, Bioresource Technology, 92(2004) 297-305.
- [117] P. Williams, F. Mulcahy, J.T. Ford, J. Oliphant, J. Caldwell, D. Soriano, Biodiesel Preparation via Acid Catalysis and Characterization, Journal of Undergraduate Chemistry Research, 6(2007) 87-96.

- [118] M.J. Goff, N.S. Bauer, S. Lopes, W.R. Sutterlin, G.J. Suppes, Acid- Catalyzed Alcoholysis of Soybean Oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(2004) 415-420.
- [119] S. Zullaikah, C.C. Lai, S.R. Vali, Y.H. Ji, A Two-Step Acid- Catalyzed Process for the Production of Biodiesel from Rice Bran Oil, *Bioresource Technology*, 96(2005) 1889-1896.
- [120] M.I. Al-Widyan, A.O. Al-Shyoukh, Experimental Evaluation of the Transesterification of Waste Palm Oil into Biodiesel, *Bioresource Technolgy*, 85(2002) 253-256.
- [121] A.A. Kiss, A.C. Dimian, G. Rothenberg, Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production-Towards Sustainable Energy, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 348(2006)75-81.
- [122] S. Furuta, H. Matsushashi& K. Arata, Biodiesel Fuel Production with Solid Superacid Catalysis in Fixed Bed Reactor under Atmospheric Pressure, *Catalysis Communications*, 5(2004) 721-723.
- [123] M.D. Serio, R. Tesser, M. Dimiccoli, F. Cammarota, M. Nastasi& E. Santacesaria, Synthesis of Biodiesel via Homogeneous Lewis Acid Catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 239(2005)111-115.
- [124] S.D.J. Justin and S.J. Hargreaves, Metal Oxide Catalysis, Chapter 16: Properties, Synthesis and Applications of Highly Dispersed Metal Oxide Catalysts, *Wiley Online Library* (2009)613–663.
- [125] H.T. Li, W.L. Xie, Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel with Zn/I2 Catalyst, *Catalysis Letters*, 107(2006) 25-30.
- [126] W.L. Xie, H. Peng, L.G. Chen, Transesterification of Soybean Oil Catalyzed by Potassium Loaded on Alumina as a Solid-Base Catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 300(2006) 67-74.
- [127] W.L. Xie, Z.Q.Yang, Ba-ZnO Catalysts for Soybean Oil Transesterification, *Catalysis Letters*, 117(2007)159-165.
- [128] I. A. Musa, The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process, *Egyptian Journal of Petroleum*, 25 (2016) 21–31.
- [129] L.C. Meher, V.D.Vidya, S.Naik, Technical aspects of biodiesel production by transesterification–a review,*Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10(2006) 248–268.
- [130] W.Y. Zhou, S.K. Konar, D.G.B. Boocock, Ethyl Esters from the Single-Phase Base Catalyzed Ethanolysis of Vegetable Oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80 (2003) 367-371.
- [131] M. Canakci, J.V. Gerpen, Biodiesel Production via Acid Catalysis, *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 42(1999) 1203-1210.

- [132] J. Jitputti, B.Kitiyanan, P. Rangsunvigit, K. Bunyakiat, L. Attanatho, P. Jenvanitpanjakul, Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts, *Chemical Engineering Journal* 116(2006) 61–66.
- [133] J. M. Encinar, J.F. Gonzalez, J.J. Rodriguez & A. Tejedor, Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of Cynaracardunculus Oils with Ethanol, *Energy & Fuels*, 16(2002) 443-450.
- [134] I. Poljanšek, B. Likozar. Influence of Mass Transfer and Kinetics on Biodiesel Production Process in: *Mass Transfer in Multiphase Systems and its Applications*, Ed. M. El-Amin; Ljubljana, (2011) 433-458.
- [135] S. Sakthivel, S. Halder, P. D. Gupta, Influence of Co-Solvent on the Production of Biodiesel in Batch and Continuous Process, *International Journal of Green Energy* 10(2013)876-884.
- [136] Y.C. Sharma, B. Singh, S. Agrawal, A low-cost synthesis of biodiesel at room temperature and purification of by-product glycerol for reuse, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2(2012) 63–71.
- [137] E.C. Abbah, G. I. Nwandikom, C. C. Ekwuonwu, N. R. Nwakuba, Effect of Reaction Temperature on the Yield of Biodiesel From Neem Seed Oil, *American Journal of Energy Science* 3(2016) 16-20.
- [138] H. Pathirana, K.G.P. B. Wijerathna, H.M.K.K Pathirana, Production of biodiesel at room temperature from palm olein oil, Conference: 3rd Ruhuna International Science and Technology Conference, (Sri Lanka), p19, At University of Ruhuna, Sri Lanka January 2016.
- [139] J. M Encinar, J. F. Gonzalez, A. R Reinales, Ethanolysis of used frying oil: Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Process Technology* 88(2007)513–522.
- [140] V.K.W.S. Araujo, S. Hamacher, L.F Scavarda, Economic assessment of biodiesel production from waste frying oils. *Bioresource Technology*, 101 (2010) 4415–4422.
- [141] H. Pathirana, K. G. P. B. Wijerathna, H. M. K. K Pathirana, Production of biodiesel at room temperature from palm olein oil, Conference: 3rd Ruhuna International Science and Technology Conference, (Sri Lanka), p19, At University of Ruhuna, Sri Lanka January 2016.
- [142] M. Chai, Q. Tu, J. Y. Yang, M. Lu, Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry, *Fuel Processing Technology*, 125(2014) 106-113.
- [143] H. Wright, J. Segur, H. Clark, S. Coburn, E. Langdon et R.N. Dupuis, A report on ester interchange, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 21(1944) 145-148.
- [144] R. Richard, Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs : transposition du batch au continu, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2011.

- [145] K. Kara, F. Ouanji, El M.Lotfi, M. El Mahi, M. Kacimi, M. Ziyad, Biodiesel production from waste fish oil with high free fatty acid content from Moroccan fish-processing industries, *Egyptian Journal of Petroleum* (2017).
- [146] P. M. Ejikeme, I. D. anyaogu C. L. Ejikeme, N. P. Nwafor, C. A. C. Egbouonu, K. Ukogu J. A. Ibemesi , Catalysis in Biodiesel Production by Transesterification Processes-An Insight, *Journal of Chemistry*, 7(2010)1120-1132.
- [147] O. Khan, M. E. Khan, A. K. Yadav, S. K.Gupta, Study on Some Advanced Techniques to Produce Biodiesel from Non-edible Oils, *International Journal of Advance Research and Innovation*,5(2017) 34-38.
- [148] A. Cukalovic, J. C. M. Monbaliu, Y. Eeckhout, C. Echim, R. Verhe', G. Heynderick, V.C. Stevens, Development, optimization and scale-up of biodiesel production from crude palm oil and effective use in developing countries, *biomass and bioenergy* 56(2013) 62 -69.
- [149] R. Banani, Y. Snoussi, M.Bezzarga, A. Manef , Waste Frying Oil with High Levels of Free Fatty Acids as one of the prominent sources of Biodiesel Production, *Journal of Materials and Environmental Science* 6 (2015) 1178-1185
- [150] M. J. Ramos, C.M. Fernández, A. Casas, L. Rodríguez, Á. Pérez. Influence of fatty acids composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology* 100(2009) 261–268.
- [151] R. Kar, O. Gupta, M. K. Das, Biodiesel Production and Process Optimization, *International Journal of Scientific and Research Publications*, 2(2012).
- [152] N.V. Cuong, Maîtrise de l'aptitude technologique des oléagineux par modification structurelle ; applications aux opérations d'extraction et de transestérification in-situ, Université de la Rochelle, novembre 2010 à la Rochelle.
- [153] A. Srivastava, R. Prasad, Triglycerides-based Diesel Fuels, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 4(2000) 111-133
- [154] P. Srinivasa, K.V. Gopalakrishnan, Vegetable oils and their methyl esters as fuels for diesel engines, *Indian Journal of Technology*, 29(1991)292-297.
- [155] R. Stern, J.C. Guibet, J. Graille, Vegetable Oils and Their Derivatives: Synthetic Fuel, *Rev. IFP*, 38(1983)121-136.
- [156] S. Pinzi, J.M. Mata-Granados, F.J. Lopez-Gimenez, M.D. Luque de Castro & M.P. Dorado, Influence of vegetable oils fatty-acid composition on biodiesel Optimization, *Bioresource Technology*, 102 (2011) 1059-1065.

- [157] S. Pinzi, L.M. Gandía, G. Arzamendi, J.J. Ruiz & M.P. Dorado, Influence of vegetable oils fatty acid composition on reaction temperature and glycerides conversion to biodiesel during transestérification, *Bioresource Technology*, 102 (2011) 1044-1050.
- [158] C.C. Enweremadu, M.M. Mbarawa Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil—a review *Renew Sustain Energy Rev*, 13 (2009) 2205–2224
- [159] L. Brennan, P. O wende, Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products *Renew Sustain Energy Rev*, 14 (2010)557–577
- [160] A. M. shirazi, A. Akram, S. Rafiee, E. B. Kalhor, Energy and cost analyses of biodiesel production from waste cooking oil, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 33 (2014) 44–49.
- [161] M. Tariq, S. Ali, F. Ahmad, M. Ahmad, M. Zafar, N. Khalid, M. A. Khan. Identification, FT-IR, NMR (^1H and ^{13}C) and GC/MS studies offatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil. *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 336-341.
- [162] R. Naureen, M. Tariq, I.Yusoffa, A. J. K. Chowdhur, M. A. Ashraf, Synthesis spectroscopic and chromatographic studies of sunflower oil biodiesel using optimized base catalyzed methanolysis, *Saudi Journal of Biological Sciences* 22(2015) 332-339.
- [163] G. Gelbard, O. Brès, R.M. Vargas, F. Vielfaure, U.F. Schuchardt, ^1H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72 (1995) 1239–1241.
- [164] D. Jyoti Sen, Cooking oil rancidification during deep frying causes health hazards, *Journal of Drug Discovery and Therapeutics*, 3 (2015) 01-06.
- [165] B. Barriuso, I. Astiasarán, D. Ansorena, Measuring lipid oxidation status in foods: a challengingtask, *European Food Research and Technology*, 236(2013)1–15.
- [166] H. Sanli, M. A. Canakci, E. Alptekin 2, 3 Characterization of Waste Frying Oils Obtained from Different Facilities, word *Renewable Energy congress 2011-Sweden* 8-2 May 2011, bioenrgy technology.
- [167] Z. J.Predojević, The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps, *Fuel*, 87(2008) 3522-3528.
- [168] C. S. Bonnefis, effets biologiques des peroxydes et approche de la participation des aliments composés à leur apport chez le chien et le chat, Thèse, Ecole Nationale Vétérinaire de Toulouse, 2005.
- [169] W.Gis, A.Zóltowski, A. Bochenska, properties of the rapeseed oil methyl esters and comparing them with the diesel oil properties ‘*Journal of Kones Power train and Transport*,18(2011).

- [170] N. N Mahamuni, Y. G. Adewuy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Method To Monitor Soy Biodiesel and Soybean Oil in Transesterification Reactions, Petrodiesel-Biodiesel Blends, and Blend Adulteration with Soy Oil, *Energy & Fuels*, 23(2009)3773–3782.
- [171] M. Nachid, F. Ouanji, M. Kacimi, L.F. Liotta, M. Ziyad, Biodiesel from Moroccan waste frying oil: the optimization of transesterification parameters impacts of biodiesel on the petrodiesel lubricity and combustion, *International Journal of Green Energy*, 12 (April 2014), pp. 865–872.
- [172] F. Ouanji, M.Khachani, M. Boualag, M. Kacimi, M. Ziyad, Large-scale biodiesel production from Moroccan used frying oil, *International Journal of Hydrogen Energy* 41(2016) 21022–21029.
- [173] B. Freedman, R. O. Butterfield, E.H. Pryde, Transestérification Kinetics of Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*; 63(1986)1375-1380.
- [174] Y. C. D Leung, X. Wu, M.K.H. Leung, A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Applied Energy*, 87(2010)1083–1095.
- [175] Y. C. Sharma, B. Singh, S.N. Upadhyay, Advancements in development and characterization of biodiesel: A review, *Fuel*, 87(2008) 2355-2373.
- [176] G. Knothe, Monitoring the turnover of a progressing transesterification reaction by fiber-optic NIR spectroscopy with correlation to ¹H-NMR spectroscopy, *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 77(2000)489–493.
- [177] A. Neffer, N.A. Gomez, R. Abonia, H. Cadavid, I.H. Vargasc, Chemical and spectroscopic characterization of a vegetable oil used as dielectric coolant in distribution transformers *Journal of the brazilian chemical society*, 22 (2011) 2292–2303 .
- [178] F. P. Sousa, M.A. Luciano, V.M.D. Pasa, Thermogravimetry and Viscometry for Assessing the Ester Content (FAME and FAEE) *Fuel Processing Technology*, 109(2013)133–140.
- [179] I. Barabás I. A. Todorut Biodiesel Quality, Standards and Properties, Biodiesel- Quality, Emissions and By-Products, (2011). Dr. Gisela Montero (Ed.), ISBN: 978-953-307-784-0, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/biodiesel-quality-emissions-and-by-products/biodiesel-qualitystandards-and-properties>.
- [180] S.Chongkhong, U. Kanjaikaew, C. Tongurai, A Review of FFA Esterification for Biodiesel Production, The 10 th International PSU Engineering Conference May 14-15, 2012
- [181] J.P.Szybist, J.Song, M. Alam, A.L. Boehman, Biodiesel combustion, emissions and emission control, *Fuel, Processing Technology*, 88(2007)679–691.

- [182] P.K. Sahoo, L.M. Das, M.K.G. Babu, P. Arora, V.P. Singh, N.R. Kumar, T.S. Varyani Comparative evaluation of performance and emission characteristics of jatropha, karanja and polanga based biodiesel as fuel in a tractor engine, *Fuel*, 88(2009)1698–1707
- [183] J. F. Puna, M.J. N Correia, A. P S.Dias, J.Gomes, J.Bordado, Biodiesel production from waste frying oils over lime catalysts, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*109 (2013). 405–415
- [184] N. Gosselet, The global market for oilseeds: prospects and challenges for Morocco Oil Seeds Fats Crops Lipids, 21 (2014).
- [185] A. Murugesan, C. Umarani, R. Subramanian, N. Nedunchezian, Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines—a review, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 13 (2009) 653 662.
- [186] G. Anitescu, A. Deshpande, L. Tavlarides, Integrated technology for supercritical biodiesel production and power cogeneration, *Energy Fuels*, 22 (2008) 1391–1399.
- [187] M. Canakci, A. Erdil, E. Arcaklioglu, Performance and exhaust emissions of abiobiodiesel engine. *Applied Energy* 83(2006) 594-605.
- [188] N. Nabi, S. Akhter, M.Z. Shahadat, Improvement of engine emissions with conventional diesel fuel and diesel–biodiesel blends. *Bioresource Technology*, 9(2006) 372–378.
- [189] E. Altun, Performance and exhaust emissions of a DI diesel engine fueled with wastecooking oil and inedible animal tallow methyl esters. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 35(2011) 107 – 114.
- [190] A.E. Atabani, 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* 16 (2012)2070–2093.
- [191] R. U. Owolabi, A. L. Adejumo, A. F. Aderibigbe, Biodiesel: Fuel for the Future (A Brief Review), *International Journal of Energy Engineering*, 5 (2012)223-231.
- [192] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, E. Cenicerros, M. Natarajan, Review of biodiesel composition, properties, and specifications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*,16 (2012), 143–169.
- [193] S. Keles, Fossil Energy Sources, Climate Change, and Alternative Solutions, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 33(2011) 1184-1195.
- [194] K. Dincer, Lower Emissions from Biodiesel Combustion, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 30 (2008) 963-968.
- [195] S.D. Romano, E. González Suárez, M.A. Laborde, Biodiesel. In: *Combustibles Alternativos*, 2nd ed n. Ediciones Cooperativas, Buenos Aires (2006).

- [196] M. Di Serio, M. Ledda, M. Cozzolino, G. Minutillo, R. Tesser, E. Santacesaria, Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 45(2006) 3009-3014.
- [197] K. Colombo, L. Endera, A. André, C. Barros, The study of biodiesel production using CaO as a heterogeneous catalytic reaction, *Egyptian Journal of Petroleum*, 26(2017) 341-349
- [198] E. Viola, A. Blasi, V. Valerio, I. Guidi, F. Zimbardi, G. Braccio, G. Giordano, Biodiesel from fried vegetable oils via transesterification by heterogeneous catalysis, *Catalysis Today*, 179 (2012)185-190.
- [199] M. Kouzu, S.Y Yamanaka, J-S Hidaka, M. Tsunomori, Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol, *Applied Catalysis A: General*. 355(2009)94–99.
- [200] C. Macedo, F. R. Abreu, A. P.Tavares, M. B. Alves, L. F.Zara,J.C.Rubim, P. A.Z. Suarez, New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil trans-esterification. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 17(2006)1291-1296.
- [201] A. Kawashima, K. Matsubara, K. Honda, Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. *Bioresource Technology*, 99(2008)3439-3443.
- [202] Wilson, C. Hardacre, A.F. Lee, J. M. Montero, L.Shellard, The application of calcined natural dolomitic rock as a solid base catalyst in triglyceride transesterification for biodiesel synthesis, *green chemistry*, 10(2008)654-659.
- [203] S.Yan, H.Lu, B.Liang, Supported CaO catalysts used in the transesterification of rapeseed oil for the purpose of biodiesel production. *Energy & Fuels*, 22 (2007) 646-651.
- [204] A.F. Lee, J.A. Bennett, J.C. Manayil, K. Wilson, Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification, *Chemical Society Reviews*, 43(2014)7887-7916.
- [205] T. Lin, M.Y.A. Mollah, R.K. Vempati, D.L. Cocke, Synthesis and Characterization of Calcium Hydroxyzincate Using X-ray Diffraction , FT-IR Spectroscopy , and Scanning Force Microscopy, *Chemistry Materials*. 7 (1995) 1974–1978.
- [206] F. Ouanji, M. Khachani , S. Aarsalane, M. Kacimi, M. Halim, A. El Hamidi, Synthesis of biodiesel catalyst CaO-ZnO by thermaldecomposition of calcium hydroxyzincatedehydrate . $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: kinetic studies and mechanisms, *Monatshefte fur Chemie*,10,1693–1702(2016)
- [207] J.M. Rubio-Caballero, J. Santamaría-González, J. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, Calcium zincate as precursor of active catalysts for biodiesel production under mild conditions, *Applied Catalysis B: Environmental*. 91 (2009) 339–346.

- [208] T.Liu,Y. Zhu , X. Zhang,To. Zhang, Ta. Zhang, Synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles by hydrogen plasma-metal reaction method. *Materials Letters*, 64 (2010) 2575-2577.
- [209] M. J. Blesa, J. L. Miranda, R. Moliner, Micro-FTIR study of the blend of humates with calcium hydroxide used to prepare smokeless fuel briquettes, *Vibrational Spectroscopy*, 33 (2003) 31-33.
- [210] S .Chelbi, L. Hammiche, D. Djouadi, A. Chelouche ,Caracterisation structurale optique de l'aérogel de TiO_2 élaboré dans l'éthanol supercritique, *revue algérienne physique* 2(2015) 69-73.
- [211] J. R. Reddy, G. Ravi, P. Suresh, N. Kumar Veldurthi, R. Velchuri, and M. Vithal, Antimony potassium tartrate A novel single source precursor for the preparation of Sb_2O_3 , KSb_3O_5 , $(\text{K}_{0.51}\text{Sb}_{0.67}\text{Sb}_2\text{O}_{6.26})\text{-Sb-III-O-V}$, and KSbO_3 ,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115(2014)1321–1327.
- [212] G.K. P. Merline, M. Chitra, P. Krishnan.‘Investigation on the crystal growth and characterization of an organometallic non-linear optical crystal – Antimony potassium tartrate’ *International, Journal for Light and Electron Optics* 126 (2105)5339–5341.
- [213]W-B Zhang, Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 6048–6058.
- [214] L. A. Anderson, A. K. Franz, Real-Time Monitoring of Transesterification by ^1H NMR Spectroscopy: Catalyst Comparison and Improved Calculation for Biodiesel Conversion, *Energy Fuels*, 26 (2012) 6404–6410.
- [215] S. Dworakowska , S. Bednarz, D. Bogdal , Production of biodiesel from rapeseed oil,1st word sustainability forum, 2011.
- [216] A. Hayyan , M.Z. Alam, M.E.S. Mirghani , N.A. Kabbashi , N.I.N. M. Hakimi , Y.M. Siran , S. Tahiruddin, Production of Biodiesel from Sludge Palm Oil by Esterification Process, *Journal of Energy and Power Engineering* ,4(2010) 1934-8975.
- [217] I. C. Vêras , F. A.L.Silva , A. D.Ferrão-Gonzales, V. H. Moreau, One-step enzymatic production of fatty acid ethyl ester from high-acidity waste feedstocks in solvent-free media, *Bioresource Technology*, 102(2011) 9653-9658.
- [218] H.J. Berchmans, S.Hirata, Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresour.Technol*, 99(2008)1716–1721.
- [219] I. A. Resitoglu, A. Keskin, M. Guru, The Optimization of the Esterification Reaction in Biodiesel Production from Trap Grease, *Energy Sources: Part A*. 34(2012)1238–1248.
- [220] A Hayyan, F. S. Mjalli, M. E. S. Mirghani, M. A. Hashim, M. Hayyan, I.M. Al Nashef S.M. Al-Zahrán, Treatment of acidic palm oil for fatty acid methyl esters production, *Chemical Papers*, 66(2012) 39–46.

- [221] D.Jincheng , X. Zheng , L. Jie , Esterification and Deacidification of a Waste Cooking Oil (TAN 68.81 mg KOH/g) for Biodiesel Production.Energies.5, 2683-2691, (2012).
- [222] Z. Siti, L. Chao-Chin, V. S. Ramjan, J.Yi-Hsu , A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil. Bioresource Technology, 96(2005)1889–1896.
- [223] M. Canakci J. Van Gerpen, “Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids,” ASAE Transactions, 44(2001) 1429-1436.
- [224] D. Gazdie, I. Hajkova, M. Fridrichova.High-Temperature X-Ray Powder Diffraction of secondary Gypsum. International Journal of Civil, Environmental, Structural, Construction and Architectural Engineering, 8, 1169-1172, (2014).
- [225] A.P.S. Dias, J. Puna , M.J. Neiva Correia , I. Nogueira, J. Gomes, J. Bordado, “Effect of the oil acidity on the methanolysis performances of lime catalyst biodiesel from waste frying oils (WFO) , Fuel Processing Technology,116 2013(94–100).