



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

L'UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID DE TLEMCEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Pour de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Spécialité : CHIMIE

Option : CATALYSE ET CHIMIE FINE

Présenté par

MESBAHI Dalila

Thème :

*La transestérification hétérogène de
l'huile de tournesol sous alumine :
Production du biodiesel EEHV.*

Soutenu le Octobre 2012 devant le jury composé de :

Président:

M. MANSRI Ali, Professeur - UABB de Tlemcen

Examineurs :

M. CHOUKCHOU B. Abderrahim, Professeur - UABB de Tlemcen

M. CHERITI Abdelkrim., Professeur - Université de Béchar

M. BENGHALEM Abderrazak., Professeur - UDL de Sidi Bel-Abbès

Rapporteur :

M. KACIMI Soufi., Professeur - C. U. d'Ain-Temouchent

DEDICACES

Je dédie ce travail

À mon père

À ma mère

À mes frères

À mes sœurs

Et à tous ceux qui me sont chers

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de Matériaux et Catalyse (LMC) de l'université Djilali Liabès de Sidi Bel Abbès, sous la direction du professeur KACIMI Soufi; chez lequel j'ai trouvé conseils et qualités scientifiques tout au long de ma formation. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance et l'expression de ma profonde gratitude.

Je suis très reconnaissante envers M. MANSRI Ali, professeur à l'université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, qui me fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie beaucoup M. CHOUKCOU-BRAHAM Abderrahim, professeur à l'université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, qui pris de son temps en acceptant d'examiner ce travail.

Mes vifs remerciements vont à M. CHERITI Abdelkrim, professeur à l'université de Béchar et directeur du laboratoire de Phytochimie et synthèse organique (LPSO), pour sa précieuse aide et pour avoir accepté d'être examinateur dans ce jury.

Je suis très honorée par la présence dans ce jury de M. BENGHALEM Abderrazak, professeur à l'université Djilali Liabès de Sidi Bel Abbès, qu'il trouve ici toute ma considération.

Je remercie vivement M. BACHIR Redouane, directeur du laboratoire de Catalyse et Synthèse en chimie Organique (LCSCO).

Je ne saurais oublier les responsables du département de chimie et de la faculté des sciences de l'université de Tlemcen.

Enfin, tous mes remerciements vont à tous les chercheurs du laboratoire de : Matériaux et Catalyse (LMC) et Catalyse et Synthèse en chimie Organique (LCSCO).

Sommaire

	Pages
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I. Les bioénergies	6
II. Les biocarburants	8
1) Le biogaz	8
<i>a) Définition et production du biogaz</i>	8
<i>b) Propriétés du biogaz</i>	11
<i>c) Utilisation du biogaz</i>	11
2) Le bioéthanol	12
<i>a) La fermentation alcoolique</i>	12
<i>b) La synthèse de l'éthanol</i>	13
<i>c) Propriétés de l'éthanol</i>	13
<i>d) Utilisation de l'éthanol comme carburant</i>	16
3) Le biodiesel	17
<i>a) Problématique</i>	17
<i>b) La conversion des triglycérides en biodiesel</i>	19
III. Les huiles végétales	20
1) Les huiles végétales comme carburants	20
2) Les propriétés des huiles les plus utilisées pour le biodiesel	22
IV. La transestérification	26
1) La transestérification en catalyse Homogène	29
2) La transestérification catalytique hétérogène	30
3) Thermodynamique et cinétique de la réaction de transestérification	32
V. Les méthodes physiques de caractérisations des catalyseurs	35
1) Mesures des surfaces spécifiques et la porosité des catalyseurs.	35
<i>a) Mesure de la surface spécifique</i>	36
<i>b) Volume poreux et tailles moyennes des pores des catalyseurs</i>	36

2) Analyses thermogravimétriques	38
3) Etude de la structure et la microstructure des catalyseurs	38
 CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE	 39
I. Réactifs et oxydes	40
1) Description des réactifs	40
2) Préparation des échantillons BaO/Al ₂ O ₃ et SrO/Al ₂ O ₃	40
<i>a) Description du support et précurseurs</i>	40
<i>b) Méthode de préparation</i>	41
II. Caractérisations de l'huile de tournesol	41
1) Distillation de l'huile	41
2) Mesure de la densité de l'huile	42
3) Caractérisation par méthodes spectroscopiques UV-Vis et FTIR	42
4) Caractérisation par chromatographies CPG et HPLC	42
5) Variation de la viscosité cinématique de l'huile de tournesol	43
III. Caractérisations des catalyseurs	43
1) La mesure de la surface et de la porosité	43
<i>a) Appareillage</i>	43
<i>b) Mesures des volumes d'azote adsorbé en fonction des pressions</i>	44
2) Structure et morphologie par TG, MEB et EDX	45
<i>a) Analyses thermogravimétriques</i>	45
<i>b) Analyse par microscopie électronique MEB et EDX</i>	45
IV. Les tests catalytiques de la transestérification de l'huile de tournesol	46
1) Appareillage	46
2) La réaction homogène	47
3) La réaction hétérogène	47

4) Les mesures cinétiques	47
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION DES	
CARACTERISATIONS DE L'HUILE ET DES CATALYSEURS	
I. Caractérisation de l'huile de tournesol	51
1) Distillation de l'huile	51
2) Viscosité cinématique et masse volumique de l'huile de tournesol	52
3) Caractérisation par UV-Vis et FTIR.	53
a) <i>Analyse de l'huile par FTIR</i>	53
b) <i>Analyse de l'huile par spectroscopie UV-Vis</i>	54
4) Caractérisation par chromatographie CPG et HPLC	52
a) <i>Analyse par HPLC</i>	55
b) <i>Analyse par CPG</i>	55
II. Surfaces et porosités des catalyseurs	58
III. Structures et morphologies des catalyseurs	60
1) Analyses thermogravimétrique	60
2) Micrographies MEB et microanalyses par EDX <i>des catalyseurs</i>	61
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION DE LA REACTION	
D'ETHANOLYSE DE L'HUILE DE TOURNESOL	
I. Introduction	65
II. Production des EEHV par catalyse homogène	65
III. Production des EEHV par catalyse hétérogène	67
IV. Conclusion	71
CONCLUSION GENERALE	72
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	75

Introduction générale

Depuis trois à quatre décennies, la communauté internationale se préoccupe de l'environnement : la question de pollution en tout genre, le réchauffement climatique et l'économie des énergies. L'assainissement et la préservation de l'environnement, ainsi que la recherche de nouvelles sources d'énergies propres et renouvelables sont devenus la priorité du 21^{ème} siècle.

Un des objectifs du développement durable et de protection de l'environnement est la substitution des énergies conventionnelles par des énergies renouvelables. Parmi ces dernières les bioénergies, en particulier les biocarburants suscitent beaucoup d'attention depuis quelques années.

Une quantité considérable de papiers ont été consacrés aux investigations sur la recherche de biocarburants. Les utilisations de ces biocarburants sont conditionnées par leurs compétitivités vis-à-vis des matières premières fossiles (pétrole principalement). Il est impératif que les biocarburants soient de bonnes qualités et bon marché.

Le Brésil est un pays leader dans le domaine des biocarburants en particulier la production de méthanol à partir de la canne à sucre. Une problématique s'est alors imposée, celle de l'équilibre de la demande de plus en plus forte de l'énergie non fossile et la quantité de terres à consacrer pour celle-ci.

Les huiles végétales peuvent être transformées en biodiesel. Les ressources contenant ces huiles sont multiples comme les déchets agroalimentaires (déchets verts et déchets issus des transformations), les algues marines, les plantes succulentes et les herbacés.

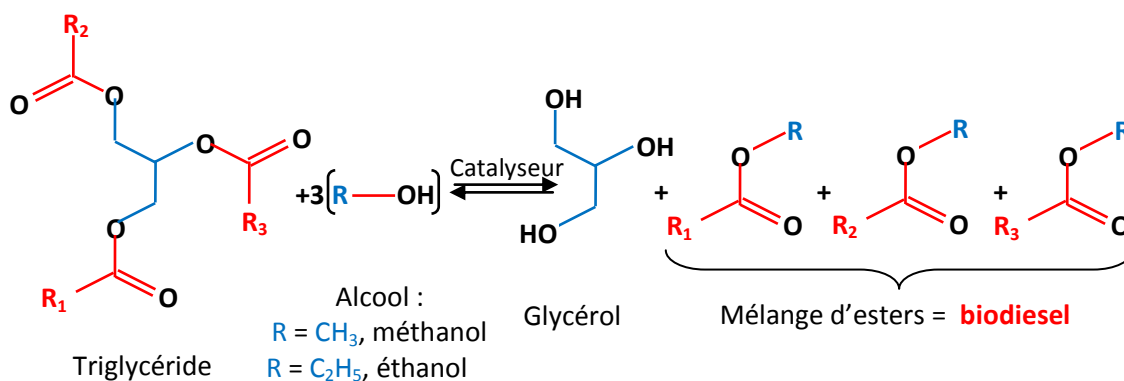
Les biodiesels issus des huiles des plantes à graines oléagineuses (colza, tournesol, soja, coton, ricin, jatropha, palm, ...) sont mélangés au diesel conventionnel jusqu'à une proportion de 30% maximum. Néanmoins, actuellement les biocarburants ne représentent que 1,5 à 2% de la consommation mondiale d'énergie dans le transport routier.

L'Algérie a une potentialité végétale non utilisée qui peut servir à produire différentes huiles dont les consommables peuvent être destinées à la production de biodiesels. A cet effet, les végétaux candidats sont nombreux tels que le ricin, le tournesol, les cactus (figue de barbarie en particulier), les algues et micro-algues marines.

D'une manière générale, les huiles ou les graisses végétales ou animales sont constituées de triglycérides (majoritaires), d'eau et d'acides gras. La transformation des acides gras et des huiles en esters peut être réalisée par deux principaux procédés : l'estérification pour les premiers et la transestérification pour les seconds.

L'obtention du biodiesel, un mélange d'esters, est privilégiée par transestérification catalytique acide ou basique (homogène et hétérogène) des triglycérides (huiles). La conversion des huiles en esters peut être réalisée par méthanolyse ou éthanolyse. La transestérification d'huiles est une réaction catalytique constituée par trois étapes réversibles consécutives au cours desquelles les triglycérides sont convertis d'abord en diglycérides, puis en monoglycéride et finalement en glycérol. Après chaque étape, un ester est formé. Dans la réaction globale, 3 moles d'esters sont produits à partir 1 mole de triglycéride.

Actuellement la méthanolyse homogène est la plus utilisée pour produire des EMHV (Esters Méthyliques d'Huiles Végétales). La production courante industrielle du biodiesel est effectuée par la transestérification alcali-catalysée homogène d'huiles végétales avec du méthanol, utilisant NaOH, KOH ou CH₃OK comme catalyseur. La cinétique de la réaction est très rapide mais la réaction compétitive de saponification réduit l'efficacité de production de biodiesel. Pour empêcher la perte de rendement de biodiesel due à la réaction de saponification, l'alcool doit être sec et l'huile devrait avoir une quantité minimum d'acides gras libres. Le biodiesel est finalement récupéré par le lavage répété à l'eau pour enlever le glycérol, le savon et l'excès du méthanol.



La réaction de transestérification peut être orientée vers les esters par l'utilisation d'un excès d'alcool. Le mélange d'esters obtenu est un biodiesel. Le mélange d'esters méthyliques a les propriétés semblables du carburant diesel fossile (indice de cétane, viscosité cinématique, ...) mais il ne contient pas des produits pétroliers et des composés de soufre.

La transestérification homogène acide permet d'obtenir une production de biodiesel sans formation des sous-produits. Mais cette réaction comporte deux inconvénients majeurs : le catalyseur est corrosif (H₂SO₄, H₃PO₄, et HCl) et le

taux de conversion lent. Ce dernier peut être augmenté en agissant sur la température et sur la pression.

L'éthanololyse, qui donne des EEHV (Esters Ethyliques d'Huiles Végétales), est peu étudiée en particulier l'éthanololyse hétérogène. La transestérification des huiles végétales peut être réalisée en milieu hétérogène en utilisant des catalyseurs solides acides, basiques ou acido-basiques. Néanmoins, ces catalyseurs doivent être peu coûteux et très stables. Ils doivent posséder aussi une très bonne tolérance vis-à-vis de l'eau et de fortes activités et sélectivités.

Dans notre laboratoire, nous nous sommes intéressés à la transestérification hétérogène de l'huile de tournesol sous alumine promus au baryum et au strontium pour obtenir des esters éthyliques (EEHV). Le travail sera présenté comme suit :

- Le chapitre I est consacré à une mise au point bibliographique.
- La partie expérimentale, qui englobe les méthodes et techniques utilisées, est exposée dans le chapitre II.
- Les résultats de caractérisations des catalyseurs et des réactifs seront exposés et discutés dans le chapitre III.
- Les résultats de la transestérification de l'huile de tournesol sont analysés et commentés dans le chapitre IV
- Et enfin, nous terminerons avec une conclusion générale

Chapitre I:
Etude bibliographique

VI. Les bioénergies

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

L'usage des biocarburants, s'est développé pendant la seconde guerre mondiale. Après, ils n'ont pas connu de développements significatifs et ont même disparu du marché dans les années soixante. Ce n'est qu'après les deux chocs pétroliers (1973 et 1979) qu'ils redeviennent d'actualité. La relance des biocarburants s'est faite à partir de 1990.

Les bioénergies désignent l'ensemble des filières de valorisation énergétique de la biomasse. La biomasse est l'ensemble de la matière organique d'origine végétale, animale ainsi que leurs produits de transformation. La biomasse est source d'énergie alternative et propre ; son utilisation est en plein essor dans le monde en particuliers les pays développés.

Le caractère renouvelable attribué à l'énergie issue de la biomasse s'explique par le cycle équilibré du carbone. Si ce cycle n'est pas équilibré la biomasse ne peut pas être considérée comme une source d'énergie propre et renouvelable. L'avantage de la conversion énergétique de la biomasse, par rapport aux autres sources énergétiques renouvelables, réside dans le fait qu'en plus de la production d'énergie, elle participe activement aux traitements des déchets organiques contribuant ainsi à l'assainissement de l'environnement.

On peut distinguer trois types de biomasse [1]:

- *La biomasse animale* telle que graisses animales, rejets d'abattoirs, ...
- *La biomasse végétale indirecte* issue des déchets agroalimentaires, d'élevages d'animaux, de papeteries, des ménages, ...
- *La biomasse végétale directe* issue des différentes plantes (bois, betterave, canne à sucre, maïs, tournesol, colza, algues, ...)

La valorisation de la biomasse en énergie peut être réalisée selon trois procédés (figure I-1):

- Biochimiques : fermentation et méthanisation
- Thermochimiques : combustion, pyrolyse et gazéification
- Physicochimiques : extractions, purifications et transestérification d'huiles végétales,

Par conséquent les bioénergies sont séparées en plusieurs filières selon le type de procédé, la forme de l'énergie ou vecteur (gazeux, liquide ou solide) d'énergie propre et renouvelable.

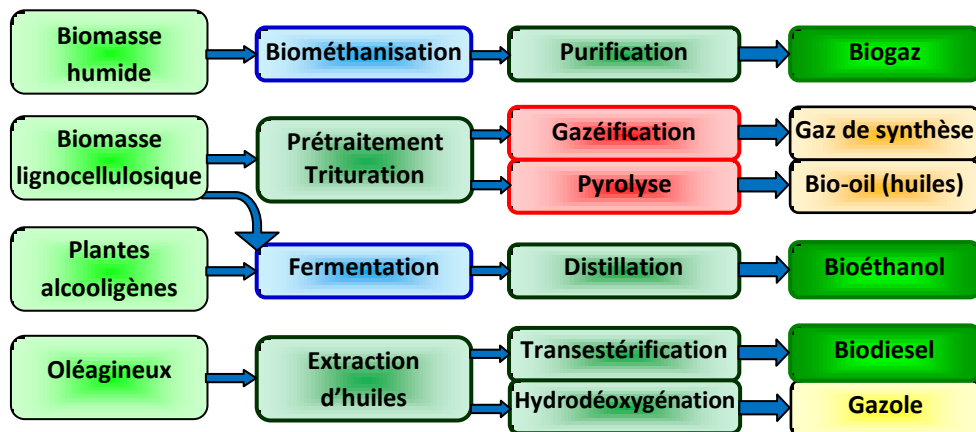


Figure I-1 : Filières de conversion de la biomasse en bioénergies selon les différents procédés : biochimique (), thermochimique () et physicochimique ()

Dans ce qui suit nous allons nous intéresser aux biocarburants comme source d'énergie pour le transport.

VII. Les biocarburants

La production de biocarburants est intervenue dans un contexte énergétique et environnement mondial. Si l'Algérie est à l'abri de l'énergie fossile (pétrole et gaz) pour 40 à 50 ans à venir, beaucoup de pays sont déficients actuellement en particulier les gros importateurs (USA et Europe). La consommation mondiale du pétrole représente 97% dans les transports et plus de 50 % de l'énergie globale et cela ne cesse d'augmenter chaque année. Cette consommation galopante a engendré la cherté des énergies fossiles et la dégradation de l'environnement par l'augmentation de polluants notamment les gaz à effet de serre.

Ces contraintes énergétiques et environnementales ont poussé plusieurs pays à mettre en œuvre des programmes production et de promotion de biocarburants surtout pour le transport.

Les biocarburants sont des carburants obtenus à partir de la biomasse selon trois modes de production ; à chaque procédé un biocarburant bien défini.

La valeur énergétique d'un biocarburant est mesurée par le pouvoir calorifique inférieur (PCI) qui mesure la quantité d'énergie libérée lors de la combustion. Le PCI des biocarburants est inférieur à ceux des carburants fossiles.

4) Le biogaz

d) Définition et production du biogaz

Le biogaz est un gaz issu des dégradations biochimiques complexes, naturelles, des matières organiques en absence d'oxygène (anaérobie) : la fermentation méthanique ou biométhanisation [2].

Industriellement, la biométhanisation est réalisée dans une cuve fermée de conceptions variées selon la nature de la biomasse à traiter et le temps d'obtention du biogaz.

La biométhanisation dépend du pH (~ 6,8 - 7,4) [3], de la teneur en eau, du rapport carbone/azote des matières organiques, de la température et du temps. Le domaine de température favorable à une digestion anaérobie des déchets organiques se situe entre 30 et 60°C comme le montre la figure I-2. A 30°C et selon la nature des déchets la production moyenne de biogaz varie de 100 à 800 m³/tonne. Un rapport carbone/azote compris entre 20 et 30 favorise une production optimale de biogaz [5 - 7]

La biométhanisation est processus biochimique qui se déroule en trois étapes principales :

- L'acidogénèse: hydrolyse et fermentation des macromolécules en molécules organiques simples sous l'action de bactéries acidogènes.
- L'acétogénèse: transformation, par des bactéries acétogènes, des molécules simples en précurseurs (acide acétique, méthylamines, méthanol, ...) du méthane.
- La méthanogénèse: formation du méthane par des bactéries méthanogènes. Les réactions sont exothermiques et lentes mais qui 70% de CH₄ dont 50% environ provient de l'acide acétique.

Le biogaz est un mélange principalement de méthane (CH₄), de dioxyde de carbone (CO₂) ; mais il contient aussi de la vapeur d'eau (H₂O), du sulfure d'hydrogène (H₂S), des composés fluorés, des COV, Le tableau I-1, ci-dessous, donne la composition chimique moyenne du biogaz

issu de différents déchets. D'une manière générale, les proportions moyennes du CH_4 et du CO_2 sont respectivement 2/3 et 1/3.

Tableau I-1 : Composition chimique moyenne du biogaz [4]

Déchets→	CET	STEP	Boues de STEP	ménagers	agricoles	Industrie agro-alimentaire
Composés (% vol) ↓						
CH_4	45 - 61	50 - 74	60-75	50-60	60-75	68
CO_2	39 - 55	25 - 49	19 - 33	34 - 38	19 - 33	24 - 26
N_2	0 - 31	0,5 -10	0 - 1	0 - 5	0 - 1	-
O_2		0 - 2	< 0,5	0 - 1	< 0,5	-
H_2O	0,15 - 6	0,13 - 6	4 - 10		6 - 14	10 - 20
Autres composés ($\times 10^{-2}$ mg.m ⁻³)						
composés soufrés	0 - 26	0 - 75	10 - 40	1-9	30 - 100	~ 4
NH_3	0 - 0,5	1 - 2	0 - 1	0 - 0,2	0,5 - 1	-
COV	0 - 1,5	0 - 1	0 - 2,25	0 - 10	-	-

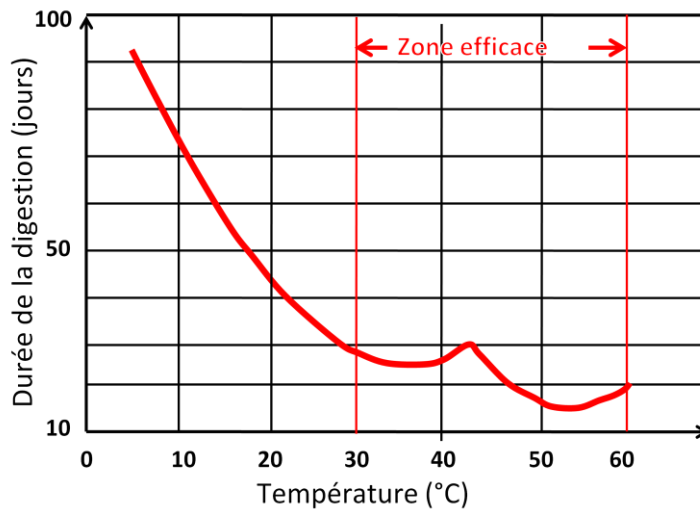


Figure I-2 : biométhanisation des déchets en fonction de la température

e) Propriétés du biogaz

Le biogaz est un gaz facilement inflammable d'odeur désagréable, il est nocif voire toxique par accumulation. C'est un gaz à effet de serre (GES) car l'effet du méthane est 20 à 23 celui du CO₂. La part du biogaz dans l'atmosphère est de 10,8% pour le CH₄ et 11% pour CO₂ en moyenne.

Le pouvoir calorifique du biogaz est pratiquement égal à celui du méthane pur. Le PCI (pouvoir calorifique inférieur) du biogaz dépend du % méthane, en effet :

$$PCI_{\text{biogaz}} = PCI_{\text{méthane}} \times \text{fraction du méthane dans le biogaz}$$

A noter que le PCI_{méthane} = 9500 Kcal.m⁻³ ; par exemple le PCI d'un biogaz à 60% en CH₄ est de 5700 Kcal.m⁻³. Néanmoins l'équivalent énergétique du biogaz est plus faible par rapport aux sources gazeuses fossiles d'énergie. Dans les conditions TPN 1 m³ de biogaz à 60% en CH₄ équivaut à 0,21 m³ de propane et 0,53 m³ de gaz naturel.

f) Utilisation du biogaz

Le biogaz peut être utilisé soit directement, soit après épuration; sa valorisation énergétique peut être sous forme:

- Chaleur: cuisson, chaudière, ...
- Chaleur + électricité (cogénération): moteur+alternateur, frigos,
- Carburant pour véhicules [8- 10]

L'épuration du biogaz est primordiale si le gaz est utilisé comme biocarburant, sa déshydratation (- H₂O), sa désulfuration (- H₂S) et sa décarbonatation (- CO₂) sont impératives. Et si c'est nécessaire il faudrait éliminer les composés organohalogénés et les particules de métaux lourds. D'autre part il faudrait augmenter à 94-97% la teneur

en méthane du biogaz cette possibilité (épuration par lavage à l'eau froide sous pression) existe depuis 1990 [11].

D'autres applications, actuellement à l'échelle de laboratoire, pourraient être utilisées telle la production de gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) et vecteur d'énergie (H_2).

5) Le bioéthanol

L'éthanol est produit à partir de plantes sucrières (canne à sucre, betterave, sorgho, ...) et de plantes amylacées (pomme de terre, maïs, manioc, ...). Le sucre est extrait des premières et obtenu par hydrolyse des secondes ; il est ensuite fermenté. L'éthanol issu de la fermentation est distillé et peut être incorporé soit directement dans l'essence soit sous forme d'ETBE (Methyl Tertio Butyl Ether) lequel est obtenu par éthérisation de l'alcool. L'ETBE est un produit de la réaction de l'éthanol avec l'isobutène (figure I-3), ce dernier est d'origine fossile car il provient des raffineries du pétrole par craquage et vapocraquage.

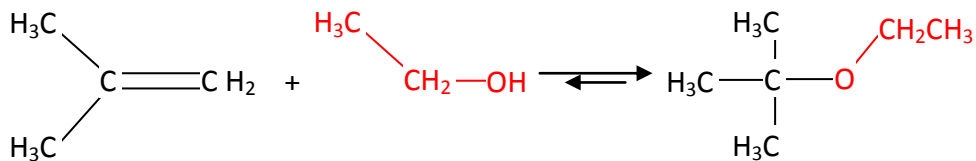


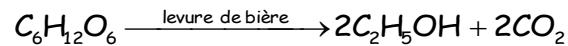
Figure I-3 : Réaction de synthèse de l'ETBE

b) La fermentation alcoolique

Le saccharose, extrait des plantes sucrières ou obtenu par hydrolyse de l'amidon des plantes amylacées est un dimère de glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) et de fructose.



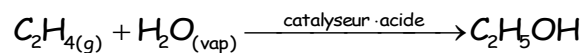
La fermentation anaérobie du glucose est un procédé biochimique basée sur la réaction de Gay-Lussac, dont le rendement théorique de cette réaction est 0,51 :



Pasteur a montré que le rendement théorique est de 0,48 car la fermentation conduit aussi à des sous-produits (glycérol, acides organiques et les huiles). La production industrielle d'éthanol est généralement comprise entre 90 et 92% du rendement théorique.

e) La synthèse de l'éthanol

L'éthanol peut être par hydratation indirecte ou par hydratation catalytique de l'éthylène selon la réaction suivante :



Le rendement de cette réaction est fonction de la qualité des réactifs, du catalyseur et des conditions opératoires. En général le taux de conversion en éthanol est de 10 à 25%. L'obtention de l'alcool se fait par extractions ou distillations successives.

f) Propriétés de l'éthanol

L'éthanol est un liquide incolore, facilement biodégradable et inflammable. Il est peu visqueux (1,2 mPa.s), de point d'ébullition 78°C, sa densité à l'ambiante est de 0,81. L'éthanol est très soluble dans l'eau ; à partir de 85% en alcool, il devient très difficile de séparer les deux substances car le mélange est azéotropique. La composition de ce dernier varie en fonction de la température et de la pression comme le montre la figure I-4. La tension de vapeur de l'éthanol est faible est pratiquement stable en dessous de 75°C, au-

delà de cette température elle augmente presque d'une manière exponentielle (figure I-5). La capacité calorifique molaire (figure I-6) de l'éthanol, une donnée thermique très importante dans les réactions chimiques, varie peu dans le domaine des températures utilisées dans les réactions de transestérification des huiles (voir § IV)

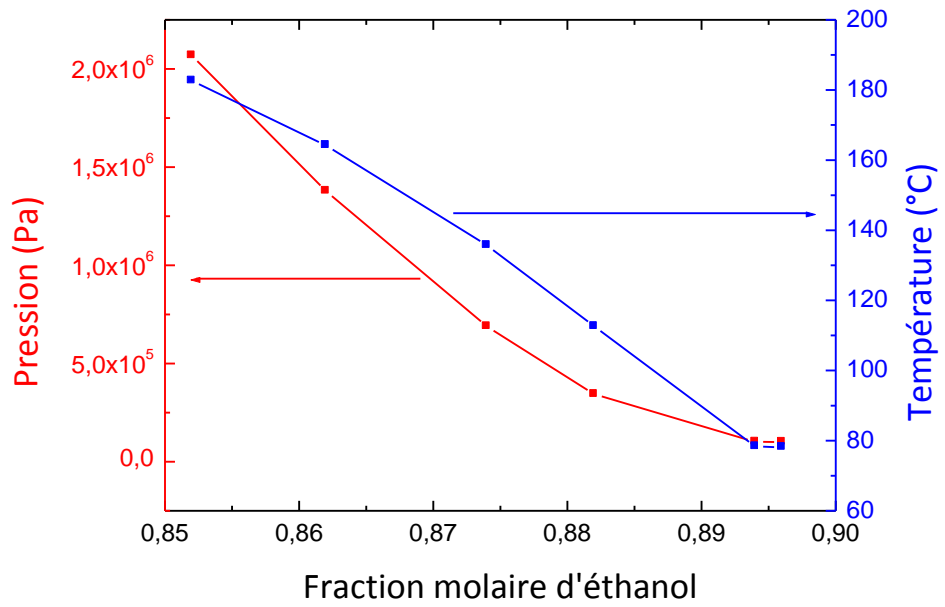


Figure I-4 : variation de composition éthanol - eau en fonction de la température et de la pression.

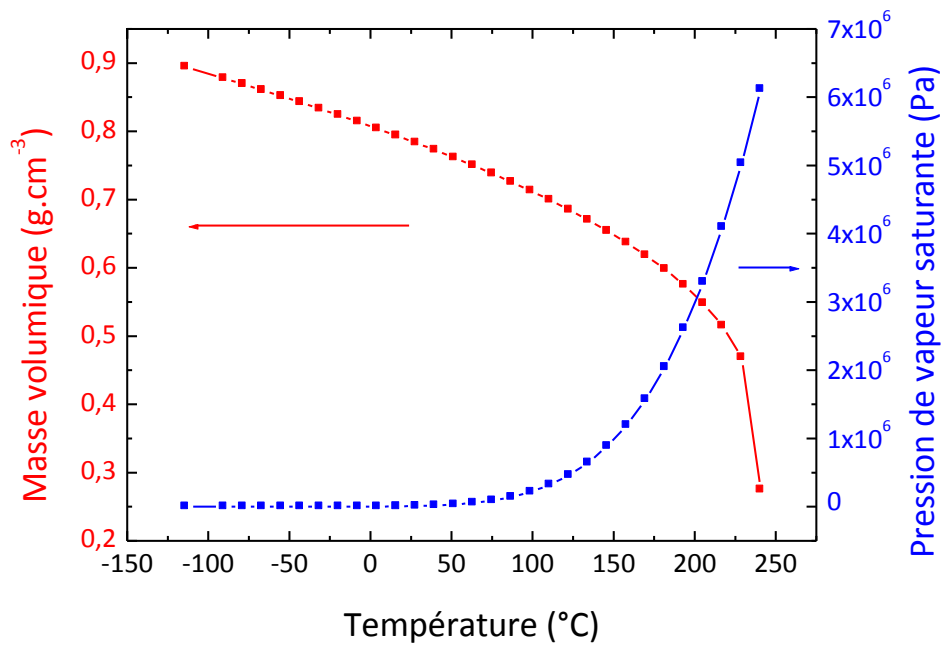


Figure I-5 : Variations de la masse volumique et de la tension de vapeur de l'éthanol en fonction de la température.

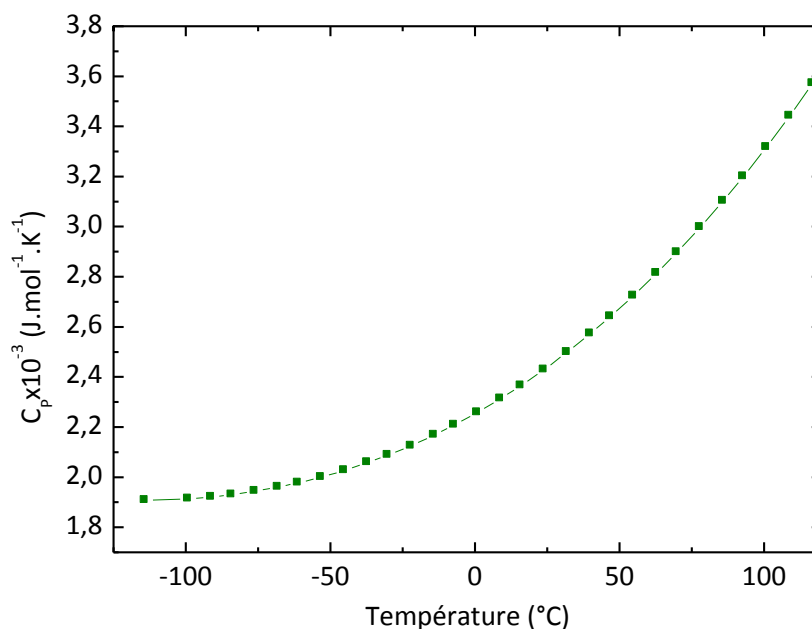


Figure I- 6 : Variation de la capacité calorifique molaire de l'éthanol en fonction de la température.

g) Utilisation de l'éthanol comme carburant

La production mondiale de bioéthanol dans le monde, la production est estimée à 52% au Brésil à partir de la canne à sucre, de 43% aux USA à partir du maïs et 5% pour le reste du monde. Son utilisation comme carburant, dans le monde, suit ces chiffres de production ; en effet au Brésil l'éthanol est mélangé à l'essence (figure I-7) entre 20 et 25% tandis qu'USA ce taux atteint les 10%. En Europe son incorporation, dans l'essence, est autorisée jusqu'à 5%. Néanmoins des mélanges élevés à 85% d'éthanol se développent grâce à la technologie des «*flex fuel vehicles*» qui peuvent admettre des mélanges à des taux variables.

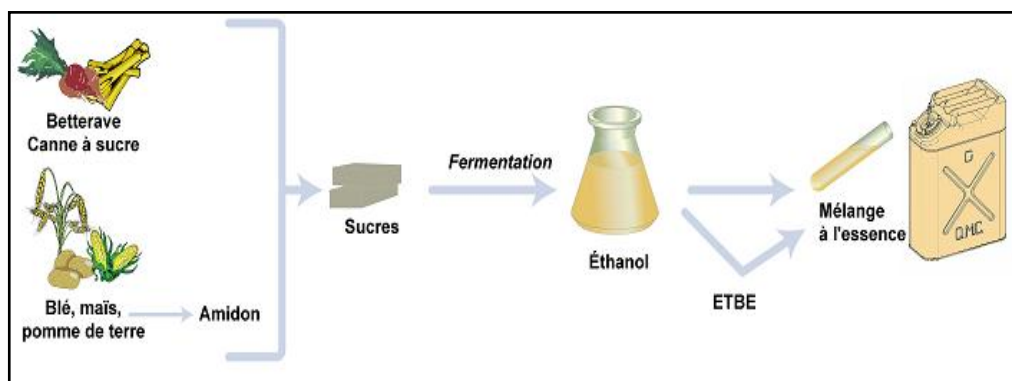


Figure I-7 : filière du bioéthanol

L'affinité de l'éthanol pour l'eau et sa grande volatilité engendrent des difficultés techniques dans les mélanges essence - éthanol.

6) Le biodiesel

c) Problématique

Selon G. Pahl [12], vers 1911-1912 Rudolf Diesel avait :

- déclaré que : « *le moteur diesel peut être alimenté avec des huiles végétales et sera en mesure de contribuer fortement au développement de l'agriculture des pays qui l'utiliseront* »,
- et prédit que : « *l'utilisation d'huiles végétales comme combustible liquide pour moteurs peut sembler insignifiante aujourd'hui mais ces huiles deviendront bientôt aussi importantes que le pétrole et le goudron de charbon* »

Dans le rapport [13] sur le développement dans le monde 2008 publié par la Banque mondiale on peut lire :

« *Les biocarburants offrent une source potentielle d'énergie renouvelable et pourraient ouvrir de vastes marchés pour les*

agriculteurs. Toutefois, peu de programmes de biocarburants sont économiquement viables, et la plupart d'entre eux ont un coût social et environnemental :

- i) les tensions à la hausse sur les prix des produits alimentaires,*
- ii) l'intensification de la compétition autour des terres et de l'eau,*
- iii) la déforestation.»*

Les biocarburants pourraient devenir d'importants marchés pour l'agriculture, mais non sans risques. D'une manière générale, les biocarburants représentent un défi pour l'agriculture. En effet, depuis 2007 on assiste à une envolée des prix des matières agricoles à large consommation (maïs, blé, canne à sucre, ...). Une des causes à cela est due à une compétition des biocarburants (bioéthanol, biodiesel et huiles végétales) dits de première génération avec la filière alimentaire. La première génération de biocarburants est issue de produits alimentaires (blé, maïs, betteraves, colza et tournesol) via des processus techniques simples. Néanmoins, les biocarburants de seconde et troisième générations auront moins, voire aucune, incidence sur les produits agricoles destinés à la consommation. En effet les premiers sont issus de matières ligno-cellulosiques et des végétaux non comestibles et les seconds des algues et micro algues.

Actuellement, la production de biocarburant à base d'éthanol et biodiesel est concentrée au Brésil, USA et Europe (Figure I-8). Beaucoup d'articles de recherches sont consacrés aux biocarburants en particulier au biodiesel, mais les études sur leur potentiel socioéconomique n'en sont qu'à leurs débuts.

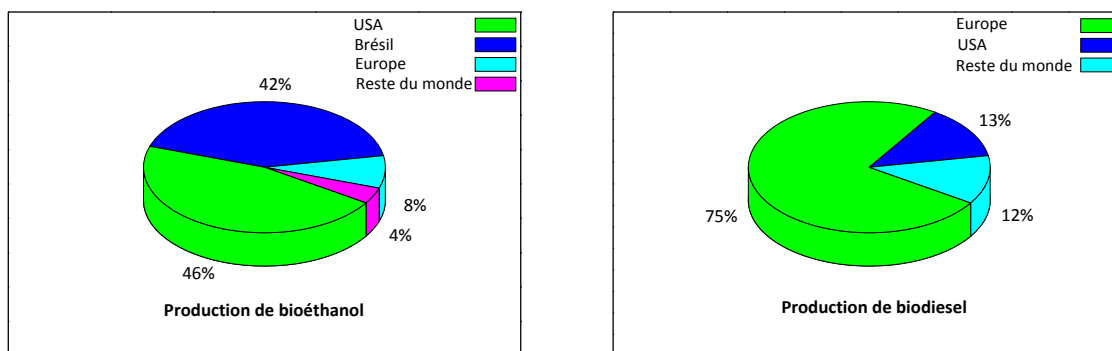


Figure I- 8 : Production de biocarburants dans le monde en 2006 ;
Bioéthanol 40.10^9 litres et biodiesel $6,5.10^9$ litres [14]

La production de biodiesel à petite échelle pourrait répondre à la demande énergétique locale (groupes électrogènes fixes, chauffage, ...) mais le marché le plus important restera celui des transports ; ce dernier nécessiterait une qualité et une quantité constante qui ne peut être obtenue que par une production à grande échelle. En 2020, on estime à environ 6 % la part des biocarburants dans le transport mondial [13, 14].

d) La conversion des triglycérides en biodiesel

Le Biodiesel est un carburant qui a plus ou moins les mêmes caractéristiques que le petrodiesel. Généralement, des huiles végétales sont employées comme l'huile de tournesol, l'huile de soja, l'huile de colza ou l'huile de palmier. Ces huiles sont soumises à une réaction chimique : la *transestérification*.

La transestérification est une réaction chimique catalytique entre l'huile et un alcool (méthanol, éthanol, ...) dont le produit est un mélange d'esters et du glycérol (glycérine). Le mélange d'esters est du biodiesel, il est mélangé au diesel (figure I-9).

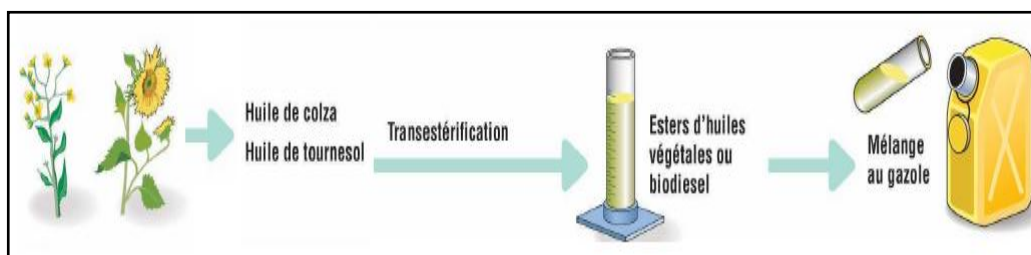


Figure I-9 : filière du biodiesel

Le glycérol peut être valorisé ; en effet, l'une des valorisations possibles est la synthèse de monoglycérides (ou monoesters de glycérol) [15]. Les monoglycérides issus du glycérol peuvent être ajoutés au biodiesel d'une part ; d'autre part ils ont un intérêt particulier dans la synthèse de médicaments, de produits cosmétiques, de détergents, savons, etc. [16].

VIII. Les huiles végétales

3) Les huiles végétales comme carburants

Selon différentes sources, en 2010 la production mondiale des huiles végétales a été 132 Mt environ dont 40% en Asie (Chine, Malaisie et Indonésie). Les huiles de palme et de soja sont en tête du classement, viennent ensuite celles du colza, du tournesol et du coton comme le montre la figure I-10 ci-dessous.

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

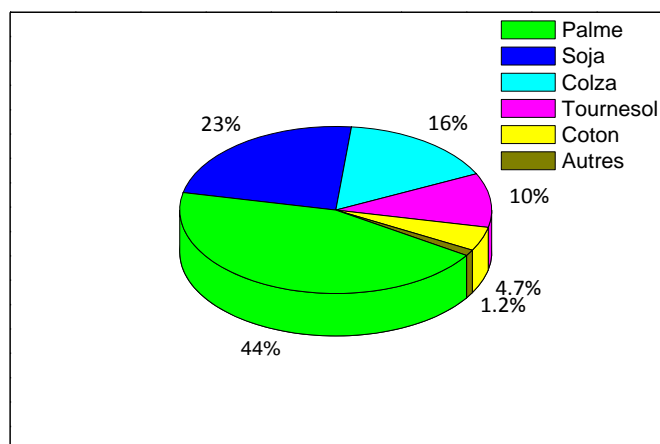


Figure I-10 : Pourcentage de production mondiale des huiles (~132 Mt) en 2010.

Les huiles végétales sont constituées principalement d'environ 95% de glycérides (triglycérides (TG) majoritaires, mono (MG) et diglycérides (DG)) et 5% de composés mineurs (composés non saponifiables):

- des acides gras libres (AGL),
- des alcools gras : les cires,
- des composés terpéniques : alcools triterpéniques penta et tétracycliques, des 4-méthylstérois et des stérois, des carotènes, des tétraterpènes (xanthophylles).
- des vitamines A, D et E (tocophérols et tocotriénols).
- des hydrocarbures divers : hydrocarbures aliphatiques saturés et insaturés, des squalènes, ...

Bien évidemment, la composition chimique d'une même huile varie en fonction de l'origine (pays, climat).

Les glycérides sont des esters formés par la réaction d'acides gras sur les trois fonctions alcools du glycérol (figure I-11).

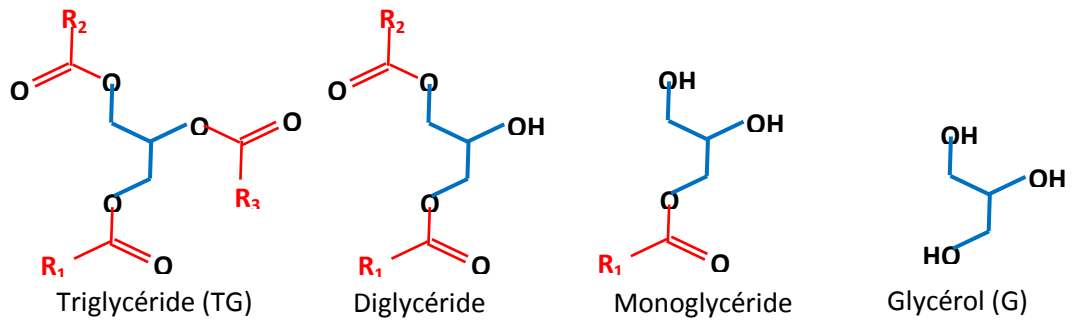


Figure I-11 : Formules chimiques de TG, DG, MG et

Les huiles végétales peuvent être utilisées directement comme carburants car leur pouvoir calorifique est important (environ 80 % de celui du petrodiesel). Mais elles ont des viscosités cinématiques importantes, au moins 10 fois supérieures à celles du diesel à 40°C, ce qui occasionne une mauvaise atomisation dans la chambre de combustion du moteur [17, 18]. D'autre part, leurs combustions y provoquent la formation d'importants dépôts [19, 20]. La production d'huiles végétales comme carburants utilise les mêmes équipements que la production alimentaire traditionnelle que ce soit à l'échelle artisanale ou industrielle.

Pour les raisons citées ci-dessus, l'utilisation directe des huiles dans les moteurs est à éviter en général. Les huiles végétales sont transformées par transestérification en biodiesel dont les propriétés sont voisines de celles du petrodiesel.

4) Les propriétés des huiles les plus utilisées pour le biodiesel

Les principales caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales sont la masse volumique (ou densité spécifique ρ), le pouvoir calorifique inférieur (PCI), la viscosité cinématique (η_c , généralement

déterminée à 40°C), l'indice de cétane (IC), l'indice d'iode (ID), le point d'éclair (PE) et l'indice d'octane (IO).

- Le PCI est la quantité d'énergie libérée lors de la combustion en présence d'oxygène.
- L'indice d'iode (ID) est une mesure du degré d'insaturation de l'huile (ou des esters), il est exprimé en grammes d'iode dissout dans 100g d'huile ; plus l'huile est insaturée plus son ID est élevé. Cet indice est utilisé pour classer les huiles végétales en quatre grands groupes (Tableau I-2). Mais cette classification ne reflète pas fidèlement la teneur en acides gras non libre d'une huile comme le montre le tableau I-3.
- Le point éclair (PE) est la température à partir de laquelle les vapeurs dégagées, d'un échantillon, sont inflammables.
- L'indice de cétane (IC) mesure l'aptitude à l'auto inflammation, il indique une aptitude au fonctionnement en cycle Diesel. Plus il est élevé, plus le carburant est apte à l'auto inflammation.
- L'indice d'octane (IO) exprime la résistance à la détonation des carburants utilisés dans les moteurs à allumage commandé.

Dans le tableau I-5 sont reportés des caractéristiques de quelques huiles végétales.

Tableau I- 2 : Classification des huiles végétales selon l'indice d'iode

Indice d'iode	5 – 50			50 – 100	100 – 150	> 150	
Huiles	Saturée			Mono-insaturée	di-insaturée	Tri-insaturée	
Type	Laurique	Palmitique	Stéarique	Oléique	Linoléique	Linoléinique	Eléostarique
Exemples	Babasse Coprah Palmiste	Bururi Palme	Karité	Arachide Colza* Jatropha Olive Ricin	Coton Maïs soja Tournesol*	Lin	De bois de chine

(*) Huile classique

Tableau I-3 : Teneurs (%) en acides gras de quelques huiles végétales [21]

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

Béthénique	0,5	-	-	-	< 0,5	< 1	-
Erucique	0 – 5	45 - 50	-	-	-	-	-

Tableau I-4 : Structures chimiques des acides gras cités au tableau I-3.

Acides		Formules	Notation
Dénominations communes	Désignations chimiques		
Caprylique	Octanoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	C8:0
Caprique	Décanoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	C10:0
Laurique	Dodécanoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	C12:0
Myristique	Tétradécanoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	C14:0
Palmitique	Héxadécanoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	C16:0
Stéarique	Octadécanoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	C18:0
Oléique	9-octadécénoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	C18:1 ω9
Linoléique	9,12-	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	C18:2 ω6
γ-Linolénique	6,9,12-	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CO}$	C18:3 ω6
α-Linolénique	9,12,15-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	C18:3 ω3
Eicosénoïque	Cis-11-eicosénoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHOHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	C20:1
Béthénique	Docosanoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	C22:0
Erucique	13-docosénoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	C22:1

Il faut noter que l'huile de tournesol existe sous trois variétés classique et oléique citées dans le tableau I-3 et une autre dite mi-oléique dont la composition moyenne est de 9% en acides gras saturés, 65% en acide oléique et 26% en acide linoléique.

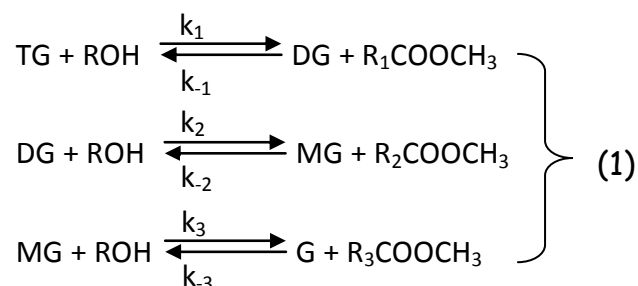
Tableau I-5 : Caractéristiques de quelques huiles végétales [22 – 24]

Paramètres → Huiles ↓	ρ à 20°C (g.cm ⁻³)	η _c (mm ² .s ⁻¹)		IC	ID	PE (°C)	PCI (MJ.Kg ⁻¹)
		20°C	40°C				
Arachide	0,914	85	32	32		258	39,3
Colza	0,920	77-78	35-37	32	30,2-35,7	285	37,4
Coprah	0,915		30-43	10		230	37,1
Coton	0,921	73	34-38	34		243	36,8

Jatropha	0,920	77	45		55	240	38,85
Ricin	0,955	850-1100			85	265	37,2
Soja	0,920	61	30	30		330	37,3
Tournesol	0,925	58	32-37	32	58	316	37,8-38,1

IX. La transestérification

La transestérification est une réaction catalytique homogène ou hétérogène des triglycérides et d'alcool. Le catalyseur est un acide ou une base au sens de Bronsted et/ou de Lewis. Si l'alcool est le méthanol on a une méthanolyse, si l'alcool est l'éthanol on a une éthanolyse. La réaction est constituée de trois étapes réversibles consécutives au cours desquelles les triglycérides sont convertis d'abord en diglycérides, puis en monoglycérides et en glycérol. Après chaque étape, un ester est formé (équations (1)).



Dans la réaction globale, 3 moles d'esters et une mole de glycérol sont produites à partir 1 mole de triglycéride (figure I-12). Les taux et type d'acides gras non libres (triglycérides) présents dans l'huile déterminent les monoesters produits en fin de réaction [25]

La plupart des études sur la transestérification ont été réalisées à l'aide d'huiles comestibles traditionnelles. La transestérification de l'huile de soja a été étudiée au plus, principalement aux Etats-Unis et en Amérique du sud [26 - 30]. En Asie, au Canada et en Espagne, c'est l'huile

de tournesol à teneur élevée en acide oléique qui est couramment utilisé dans les études de transestérification [31 - 35]. Outre ces huiles, celles du coton, du ricin, du colza, du maïs et de coco ont été également utilisés lors de plusieurs études sur la transestérification [31, 36, 39]. D'autres huiles qui proviennent de plantes spécifiques d'Asie et d'Afrique telles que

les huiles de palme, de palmiste, de jatropha, de karanja, etc. ... ont été les sujets de la recherche ces dernières années [41 - 50].

Plusieurs paramètres influent la cinétique de cette réaction.

- *le rapport alcool/huile :*

La réaction étant dans les deux sens (transestérification et condensation); donc pour déplacer l'équilibre dans le sens de la formation des esters il faut un excès de l'un des deux réactifs. La stœchiométrie de la réaction de transestérification montre que le nombre de moles d'alcool soit le triple de celui des triglycérides. Donc au minimum il faut doubler le nombre de moles de l'un des réactifs. Pour différentes raisons l'alcool est pris en excès; le rapport molaire alcool/huile est de 6 au minimum. La littérature montre que ce rapport est très variable selon la nature de l'huile et du catalyseur utilisé.

- *La nature et la qualité de l'huile :*

Des réactions secondaires (parasites) peuvent avoir lieu si l'huile contient de l'eau et d'acides gras libres. Et par suite la cinétique de transestérification est affectée [45]. En effet la présence d'eau favorise l'hydrolyse du triglycéride selon la réaction représentée sur la figure I-13a ci-dessous.

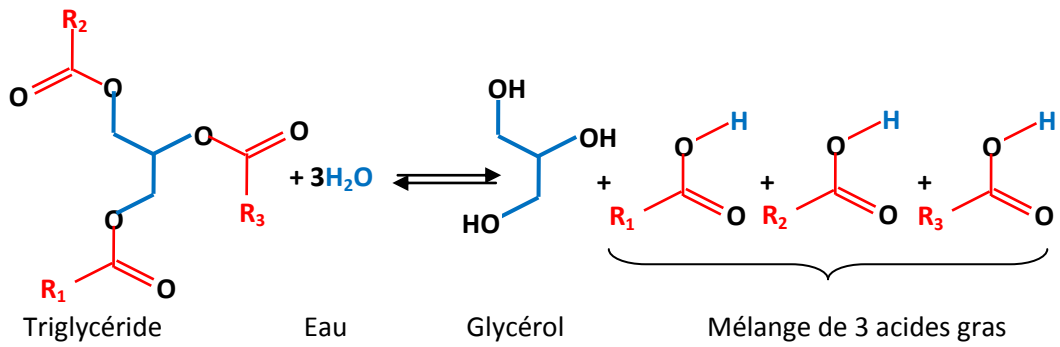


Figure I-13a : Réaction d'hydrolyse de triglycéride

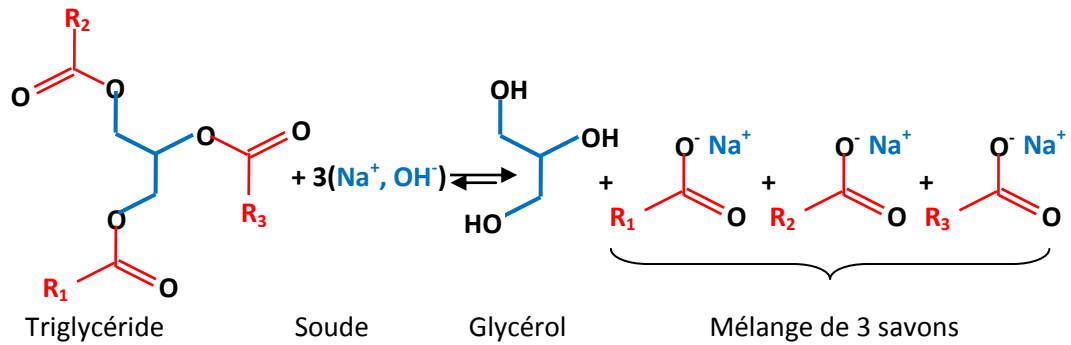


Figure I-13b : Réaction d'hydrolyse basique de triglycéride

Cette réaction d'hydrolyse peut être amorcée en milieu basique et/ou par effet de température. Elle se déroule en trois étapes, la première donne un acide gras libre et du diglycéride, après la seconde étape un autre acide gras et du monoglycéride sont formés en enfin après la troisième étape un dernier acide gras et du glycérol sont obtenus [78].

- *La nature, la quantité et le type de catalyseur*

La transestérification est souvent réalisée avec un catalyseur. Le catalyseur peut être une substance chimique (catalyses homogène et hétérogène) ou une enzyme [37, 49, 51] (catalyse enzymatique); néanmoins quelques études de transestérification sans catalyseur ont été signalées dans la littérature. En effet ces études utilisent les propriétés

supercritiques des alcools dans la production de biodiesel par transestérification : l'alcoolyse supercritique [33, 39, 52].

- *La température et la pression*

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

- *Le temps de déroulement de la réaction*

Le temps dépend aussi des réactifs, du catalyseur et des autres conditions de la réaction. La littérature montre que le temps est relativement très court dans les réactions alcali catalysées.

- *Et enfin, l'agitation.*

A titre d'exemples le tableau I-6 regroupe des conditions de la méthanolyse de quelques huiles végétales.

Tableau I-6 : Conditions optimales de la méthanolyse de quelques huiles végétales.

Huiles (H)	Méthanol/H	Catalyseur/H % en masse	Temp. (°C)	Temps (h)	Rends. (%)	Réf.
Palme	6/1	1 - 4	40 - 60	3 - 10	91 - 98	42-45
Ricin	6/1	~ 1 - 2	80 - 100	+ 5	80	36
Soja	12/1 -20/1	5 - 8	65 - 120	1 -1,5	92 - 98	27, 30, 37
Tournesol	6/1, 12/1, 41/1	0,1 - 3	50 et 252	0,1- 10	85 - 90	32 - 35

4) La transestérification en catalyse homogène

La méthanolyse homogène est la plus utilisée pour produire des EMHV (Esters Méthyliques d'Huiles Végétales). La production courante

industrielle du biodiesel est effectuée par la transestérification catalysée alcaline homogène d'huiles végétales avec du méthanol. Les catalyseurs les plus utilisés pour les études de transestérification sont les hydroxydes de sodium et de potassium (NaOH et KOH) et les méthoxydes de sodium et de potassium (CH_3ONa et CH_3OK) [28, 31, 45, 46].

Le mécanisme de réaction de transestérification alcaline homogène est simple mais englobe plusieurs étapes comme le montre la figure I-14.

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

En catalyse homogène, l'hydrolyse alcaline (la saponification) en présence de soude (ou potasse) en milieu alcoolisé est une réaction gênante pour la transestérification (figure I-13b).

5) La transestérification catalytique hétérogène

Ces dernières années, les catalyseurs solides pour la transestérification des huiles végétales et des graisses animales ont suscité beaucoup d'intérêt. Les oxydes des métaux sont les plus testés en catalyse de conversion des huiles en esters. Les catalyseurs à base d'alumine arrivent en tête suivi par les oxydes des métaux du groupe II_A (CaO , MgO , BaO et SrO) et oxydes mixtes (CaCeO_3 , CaMnO_3 , CaZrO_3 , CaO-MgO) et enfin des oxydes de métaux de transition supportés sur différents supports poreux (alumine,

zéolithes, ...). Ces catalyseurs sont soit acides soit basiques ; le tableau I-7 donne un aperçu sur l'utilisation des catalyseurs sus cités dans différents travaux.

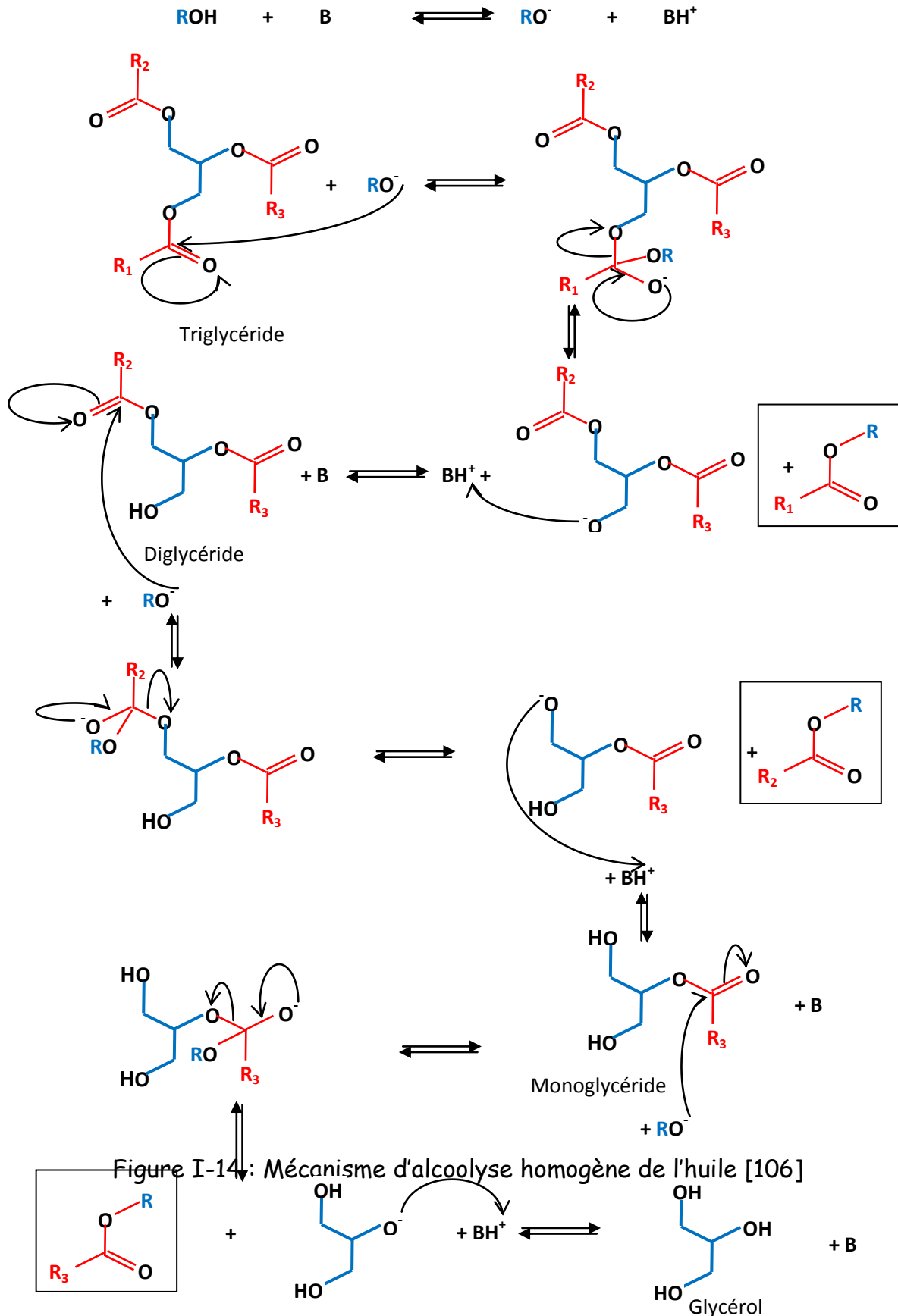
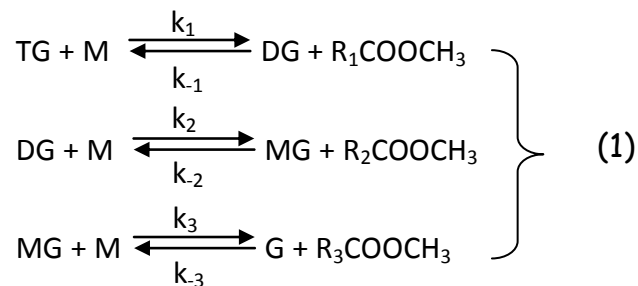


Tableau I-7 : Exemples de catalyseurs solides utilisés pour le biodiesel

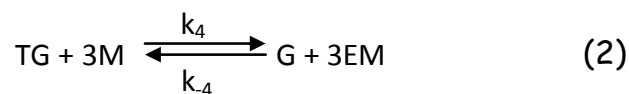
Type de catalyseurs	groupes	Exemples	Références
Basiques	Oxydes II _A Oxydes mixtes	CaO, MgO, BaO, SrO CaCeO ₃ , CaMnO ₃ , CaZrO ₃ ,	59 - 65
	Supportés sur alumine	NaOH, KOH/Al ₂ O ₃ ; KF, KI/Al ₂ O ₃ , K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃ ; Eu ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ , REO/Al ₂ O ₃	66 - 73
	Zéolithes	Zéolithe X échangée	40
Acides	oxydes de métaux de transition supportés sur alumine	ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ ; WO _x -ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ ; TiO ₂ -ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ ; TiO ₂ -Bi ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	74
	Zéolithes	Y, beta, ZSM-5,...	76, 77, 82

6) Thermodynamique et cinétique de la réaction de transestérification

La cinétique de la méthanolyse des huiles est la plus étudiée [28, 44]. Si l'on désigne le triglycéride, le méthanol, le glycérol, les diglycérides et les monoglycérides respectivement par TG, M, G, DG et MG. DG et MG étant les intermédiaires de la réaction de transestérification ; on obtient les équations chimiques suivantes :



Si l'on désigne les méthylesters (R₁COOCH₃, R₂COOCH₃ et R₃COOCH₃) par EM, la réaction globale est donc :



Donc le modèle cinétique [28] est composé de six équations différentielles suivantes :

- Les vitesses de disparition de réactifs (TG et M) sont :

$$\frac{d[\text{TG}]}{dt} = -k_1[\text{TG}].[M] + k_{-1}[\text{DG}].[EM] - k_4[\text{TG}][M]^3 + k_{-4}[G].[EM]^3$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -\frac{d[EM]}{dt}$$

- Les vitesses d'apparition des produits (G et EM) sont :

$$\frac{d[G]}{dt} = k_3[\text{MG}].[M] - k_{-3}[G].[EM] + k_4[\text{TG}].[M]^3 - k_{-4}[G].[EM]^3$$

$$\frac{d[EM]}{dt} = k_1[\text{TG}].[M] - k_{-1}[\text{DG}].[EM] + k_2[\text{DG}].[M] - k_{-2}[\text{MG}].[EM] + k_3[\text{MG}].[M] - k_{-3}[G].[EM] + k_4[\text{TG}].[M]^3 - k_{-4}[G].[EM]^3$$

- Les vitesses d'apparition et de disparition des intermédiaires :

$$\frac{d[\text{DG}]}{dt} = k_1[\text{TG}].[M] - k_{-1}[\text{DG}].[EM] - k_2[\text{DG}].[M] + k_{-2}[\text{MG}].[EM]$$

$$\frac{d[\text{MG}]}{dt} = k_2[\text{DG}].[M] - k_{-2}[\text{MG}].[EM] - k_3[\text{MG}].[M] + k_{-3}[G].[EM]$$

La formation des esters méthyliques est favorisée à températures élevées. Des constantes de vitesses ont été déterminées à différentes températures. Beaucoup de papiers montrent qu'une huile distillée et un rapport important d'huile/alcool augmentent d'une manière très significative les vitesses de transestérification. La cinétique serait du premier ordre pour les triglycérides. En effet, l'équation de la vitesse de disparition de TG peut être écrite sous la forme :

$$\frac{1}{[M]} \frac{d[\text{TG}]}{dt} = -k_1[\text{TG}] + k_{-1} \frac{[\text{DG}].[EM]}{[M]} - k_4[\text{TG}][M]^2 + k_{-4} \frac{[G].[EM]^3}{[M]}$$

Si l'alcool est en excès par rapport à l'huile les deux derniers termes du second membre deviennent négligeables devant le premier et par suite on a :

$$\frac{1}{[M]} \frac{d[\text{TG}]}{dt} \approx -k_1[\text{TG}] \quad (4)$$

Soit une vitesse apparente égale à $-k_1[\text{TG}]$, et donc un pseudo ordre de 1.

Une étude de transestérification de l'huile de palme en présence de méthanol supercritique (en absence de catalyseur) [53] a montré que les ordres cinétique étaient pratiquement égaux à un par rapport au triglycéride ($\sim 0,95$) et au méthanol ($\sim 1,04$) avec une énergie d'activation de l'ordre de 105 kJ.mol^{-1} . Néanmoins, la littérature montre que des ordres cinétiques de 2 ont été trouvés comme le montre le tableau I-8 ci-dessous.

Tableau I-8 : Ordre cinétique et énergies d'activation de méthanolyse de l'huile de palme et l'huile de tournesol.

Huile	Catalyseur	Ordre cinétique	Energie d'activation (kcal.mol^{-1}) ; (réaction)	Réf.
Palme	0,2% NaOH	Second	16,4 (directe) 13,6 (inverse)	44
Tournesol	1% KOH	Second	12,80 (irréversible) 7,94 (directe) 8,18 (inverse)	35
	1, 2,5, 50, et 10% CaO	Pseudo un		83

X. Les méthodes physiques de caractérisations des catalyseurs

1) Mesures des surfaces spécifiques et la porosité des catalyseurs.

La surface spécifique d'un solide peut être déduite de l'isotherme d'adsorption d'un gaz (azote, hélium, argon, dioxyde de carbone, méthane, ...) sur ce solide. Il existe plusieurs modèles d'isothermes : de Freundlich, de Langmuir, de Dubinin, de B.E.T, ...

L'adsorption des gaz sur les solides poreux est généralement en multicouches. Le modèle B.E.T (Brunauer, Emmet et Teller) est le plus utilisé pour déduire la surface et la porosité des catalyseurs solides. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (5)$$

Dans l'équation (5) ; V est le volume de gaz adsorbé à la pression P , V_m est le volume de la monocouche de gaz adsorbé dans conditions normales de pression et de température (TPN), P_0 est sa pression de vapeur saturante à la température T , et C est une constante de proportionnalité qui dépend de la température et de l'énergie de formation de la première couche (E_{ads}) et de l'énergie de liquéfaction (formation des couches supérieures) E_{liq} . En général, la chaleur de formation de la première couche E_{ads} est inférieure à la chaleur de liquéfaction (E_{liq}) (équation 6). En général, E_{ads} est inférieure E_{liq} et l'isotherme B.E.T. obtenue est type III ; mais si E_{ads} est supérieur à E_{liq} on obtient l'isotherme B.E.T. de type II. Cette constante dépend du couple adsorbant - adsorbât et de la température.

$$C = e^{\frac{(E_{ads} - E_{liq})}{RT}} \quad (6)$$

c) Mesure de la surface spécifique

A partir des volumes V de gaz adsorbé obtenus à différentes pressions on peut représenter la transformée linéaire (équation 7) de l'isotherme B.E.T. Expérimentalement, la linéarité n'est obtenue que pour une pression réduite ($x = P/P_0$) comprise entre 0,05 et 0,35. Néanmoins, cette transformée permet d'obtenir V_m .

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = f(P/P_0) \quad (7)$$

Connaissant la surface σ occupée par une particule (atome ou molécule) adsorbée, on détermine la surface spécifique (S) du solide à l'aide de l'équation (8) ci-dessous

$$S = \frac{V_m}{V_M} \cdot N \cdot \sigma \cdot \frac{1}{m_s} \quad (8)$$

Où, V_M est volume molaire du gaz adsorbé, N est nombre d'Avogadro et m_s la masse du solide. Si V_m et σ sont exprimés en unités SI et le gaz adsorbé est de l'azote ($\sigma_{N_2} = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) l'équation 8 devient alors :

$$S = 4,356 \cdot 10^6 \frac{V_m}{m_s} \quad (9)$$

d) Volume poreux et tailles moyennes des pores des catalyseurs

Expérimentalement, la saturation des pores est atteinte lorsque la pression réduite est comprise entre 0,95 et 1. Le volume poreux V_p du solide est donné par la relation (10) suivante :

$$V_p = V_0 \frac{k}{m_s} \quad (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}) \quad (10)$$

Où k : densité du gaz/densité du liquide, elle est égale à $155 \cdot 10^{-5}$ pour l'azote ; et V_0 (cm^3) le volume de gaz adsorbé à la pression P_0 .

En supposant que les pores sont cylindriques et non interconnectés, Wheeler a établi une relation simple entre S , V_p et la taille moyenne des pores d_m :

$$d_m = \frac{4V_p}{S} \quad (11)$$

Néanmoins on sait que la porosité d'un catalyseur n'est homogène. Il est possible de déterminer la distribution de la taille des pores par la méthode BJH (Barret, Joyner et Halenda). En effet si l'adsorbât est de l'azote la relation de BJH est :

$$t = 0,5 \frac{13,99}{0,034 - \log x} \quad (12)$$

Le tracé de $t = f(x)$ (figure I-15) ou $V = f(t)$ permet de déduire le volume des micropores, le volume des mésopores et par suite les tailles des pores.

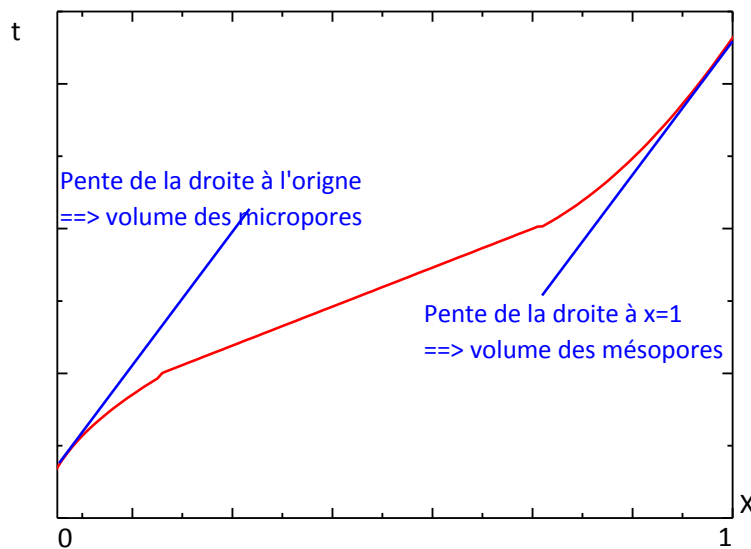


Figure I-15 : Représentation graphique de la relation BJH

2) Analyses thermogravimétriques

La thermogravimétrie (TG) et l'analyse thermogravimétrique différentielle (ATD) sont largement utilisées pour caractériser les catalyseurs.

On a vu plus haut que la présence d'eau affectait la réaction de transestérification. Il est donc impératif de voir si le catalyseur solide utilisé dans cette réaction ne contient pas d'eau en particulier sous forme libre ou physiaisorbée. La thermogravimétrie (TG) et l'analyse thermogravimétrique différentielle (ATD) sont tout à fait indiquées pour détecter et quantifier l'eau des catalyseurs.

Ces techniques sont aussi utilisées pour caractériser les catalyseurs de transestérification des huiles après réaction [78]

3) Etude de la structure et la microstructure des catalyseurs

La littérature montre que plusieurs techniques sont utilisées pour déterminer la structure et la microstructure des catalyseurs avant et après leurs utilisations. Parmi ces techniques, la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie (SEM et TEM) ont été utilisées pour caractériser les catalyseurs solides pour la transestérification [79 - 82]

Chapitre II:
Partie expérimentale

V. Réactifs et oxydes.

3) Description des réactifs

L'huile utilisée est une huile de tournesol type «fleurial» de Cevital conditionnée dans des flacons de 2 litres.



Quant à l'éthanol, de Prolabo, il est pur à 95 - 96 %, de masse volumique $0,81 \text{ g.cm}^{-3}$ à 20°C ; sa masse molaire est $46,07 \text{ g.mol}^{-1}$. Afin de réduire la teneur en eau dans l'éthanol, celui est séché sur chlorure de calcium (CaCl_2).

4) Préparation des échantillons $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

a) *Description du support et précurseurs*

➤ Le support :

Le support utilisé est une alumine γ en poudre de pureté 99,9% et de surface spécifique de $120 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$; commercialisé par Merck.

➤ Les précurseurs :

Le baryum et le strontium utilisés sont sous forme de nitrates de puretés 99,0% ; ils proviennent de Acros Organics. Les principales impuretés de ces réactifs sont reportées dans le tableau ci-dessous :

Précurseurs	Impuretés x 10 ³ (%)					
	Sr(NO ₃) ₂	Cl	SO ₄	Na	K	Mg
1		5	5	5	2	10
Ba(NO ₃) ₂	Cl	SO ₄	Pb	----	Ca	Sr
	1	50	1	----	5	100

Tableau II-1 : Principales impuretés des précurseurs

b) Méthode de préparation

L'alumine est hydrolysée dans un excès d'eau, bidistillée et déminéralisée, pendant 16 heures à 80°C [84]. Ensuite, on ajoute 20% en masse de nitrate de baryum ou de strontium. Le tout est homogénéisé, par agitation l'aide d'une baguette en verre, à la même température. Cette technique d'imprégnation permet d'avoir une homogénéité de dispersion des ions Ba²⁺ ou Sr²⁺ sur l'alumine. Les solides obtenus sont séchés à 120°C au bain de sable. Le séchage est poursuivi, à la même température, à l'étuve pendant 24 heures.

La calcination des échantillons est menée sous air (3 l/h), dans un réacteur dynamique : montée de 5°C/min et isotherme à 450°C pendant 5 heures.

VI. Caractérisations de l'huile de tournesol

6) Distillation de l'huile

La distillation de l'huile a été réalisée dans un montage expérimental classique sous pression atmosphérique entre l'ambiante et 330°C. 250 cc d'huile sont introduits dans ballon chauffé à l'aide chauffe ballon régulé à l'aide d'un rhéostat et un thermomètre à mercure gradué jusqu'à 350°C. Un temps de 10 min pour chaque température choisie

pour la distillation a été jugé nécessaire. Les fractions distillées sont recueillies dans une éprouvette graduée de 500 cc.

7) Mesure de la densité de l'huile

La mesure de densité de l'huile brute et distillée a été effectuée à l'aide d'un densimètre de routine.

8) Caractérisation par méthodes spectroscopiques UV-Vis et FTIR.

Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est Nicolet Avatar 320. L'huile est diluée dans du CCl_4 et déposée sur une pastille de KBr.

Dans les domaines d'ultraviolet et de visible (UV-Vis), l'appareil utilisé est un Specord 200 plus 223E1121. L'huile est solubilisée dans l'hexane. Le mode mesure est un balayage spectral avec une vitesse de 10 nm.s^{-1} .

9) Caractérisation par chromatographie

L'huile de tournesol «fleural» a été caractérisée, aussi, par des techniques chromatographiques : la CPG et l'HPLC.

Pour la chromatographie liquide (HPLC), le chromatographe est de type Shimadzu LC20A muni d'un détecteur UV à 270 nm et d'une colonne C18 de 3m dont la phase mobile est de l'acétonitrile (isocratique c'est-à-dire 100% du même éluant tout au long de l'analyse). Le débit étant de 0,5ml/mn. L'huile analysée a été diluée avant dans l'hexane et la quantité injectée dans la colonne est de 20 μl .

L'appareil CPG utilisé est Shimadzu muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'une colonne capillaire DB-5 de 30 m. La programmation du four est 50°C à 240°C pendant 3 mn et 50°C à 240°C

pendant 10 mn. La détection est à 240°C. Le gaz vecteur est de l'azote (N₂) dont le débit est 10,5 ml.mn⁻¹.

10) Variation de la viscosité cinématique de l'huile de tournesol

La viscosité cinématique de l'huile en fonction de la température (ambiante à 200°C) a été suivie à l'aide d'un viscosimètre de contrôle type GD-265E de Chongqing Gold Mechanical et Electrical Equipment Co équipé d'un thermomètre à mercure type Rod gradué en 0,1°C. La précision de contrôle de la température est $\pm 0,01^\circ\text{C}$. Les plages de températures sont de l'ambiante à 100°C, de 100 à 150°C et de 150 à 200°C.



VII. Caractérisations des catalyseurs

3) La mesure de la surface et de la porosité

a) Appareillage

Les mesures des surfaces spécifiques sont réalisées, sur 0,5 à 1 gramme d'échantillon, selon la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET) avec l'azote moléculaire (N₂) à 77 K comme adsorbant. L'appareil utilisé est un Tristar 3000 Micrometrics. L'appareillage (schéma sur la figure II-1) est constitué d'un système de pompage permettant d'établir un vide primaire puis secondaire à une pression inférieure à

10^{-7} torrs en régime dynamique. Les échantillons ont été dégazés sous vide primaire dynamique pendant 2 heures à 120°C .

b) Mesures des volumes d'azote adsorbé en fonction des pressions

Pour les mesures de pression, on utilise une jauge de type bourdon (Texas Instruments) reliée d'une part, par la vanne 1, à la rampe à vide qui donne la pression de référence. Le volume étalon est délimité par les vannes 1 à 6. La connexion au réacteur de volume V_1 , contenant l'échantillon, est assurée par la vanne 4. L'argon ou l'azote est introduit à la pression P_0 dans le V_0 . Puis par ouverture de la vanne 4, on laisse le gaz se détendre dans le réacteur plongé dans l'azote liquide. Le volume final après détente étant V_0+V_1 .

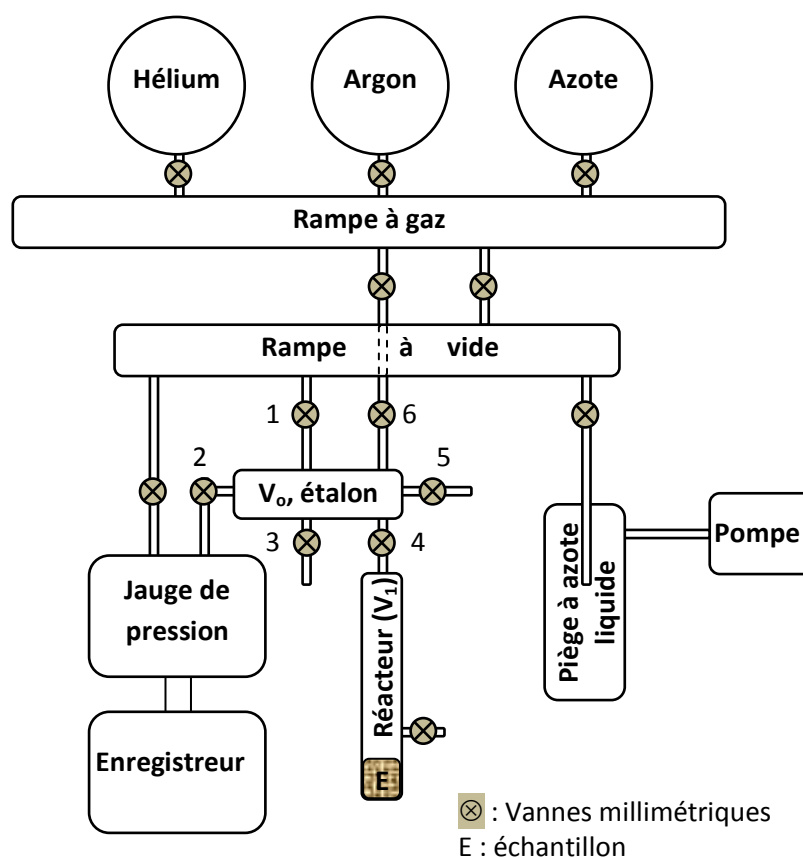


Figure II-1: Schéma de l'appareil volumétrique BET

4) Structure et morphologie par TG, MEB et EDX

c) Analyses thermogravimétriques

L'analyse, des échantillons préalablement séchés à 100°C, a été effectuée sur un analyseur TA instrument SDT 2960. 25 mg d'échantillon environ sont déposés dans un creuset en alumine et soumis à un balayage en température sous atmosphère inerte (N₂ : 100 cc/min) ou réduite et de l'hydrogène moléculaire dilué dans l'azote (H₂/N₂ : H₂ 10 cc/min et N₂ 90 cc/min), de la température ambiante jusqu'à 200°C, avec une vitesse de montée de 5°C/min. Les gaz utilisés sont de pureté analytique. L'ATD. (Analyse Thermique Différentielle) représente la mesure de la différence de température existant entre le creuset de mesure et le creuset de référence. La référence est constituée d'un creuset d'alumine vide. Le signal TG (thermogravimétrie) représente la mesure de la variation de la masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température.

d) La microscopie électronique

La morphologie, de chaque échantillon, est étudiée par un microscope à balayage (SEM) de type JEOL5510 muni d'une sonde EDX pour analyser sa composition chimique (Figure II-2). Une petite quantité d'échantillon est placée sur un support recouvert d'une couche de carbone. Le porte - échantillon est placé à l'intérieur du microscope, après le vide, l'observation est assurée au moyen d'un système informatique couplé au microscope.



Figure II-2: SEM de type JEOL5510 muni d'une sonde EDX

VIII. Les tests catalytiques

5) Appareillage

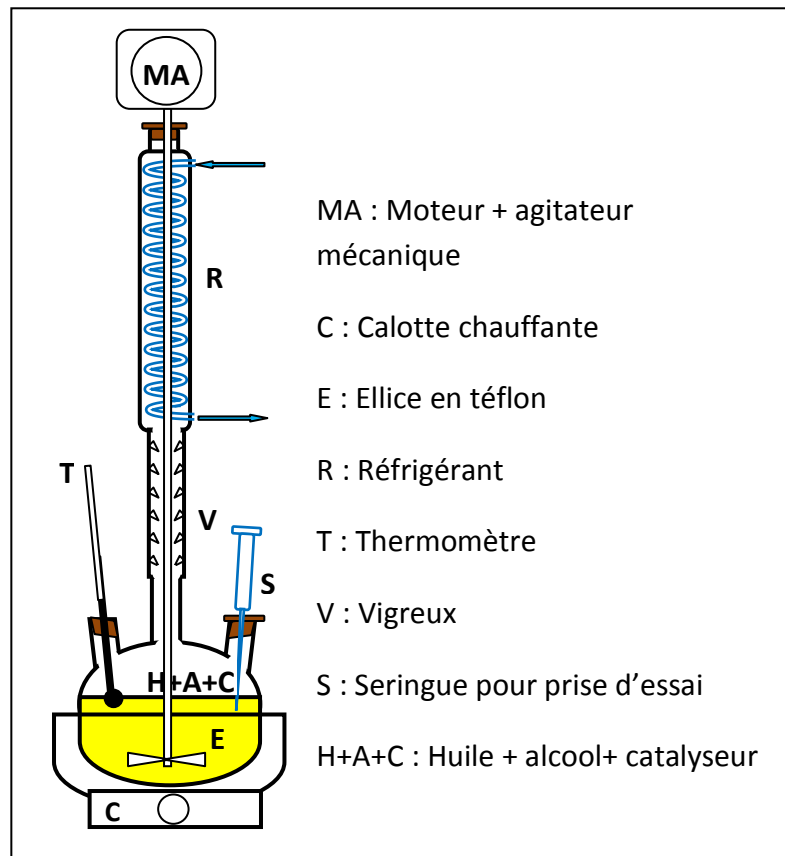


Figure II-3 : Schéma de l'appareillage de transestérification

6) La réaction homogène

Une prise de 200 cc d'huile de tournesol «fleural» de Cévital est mise dans un ballon tricol (chlifits 29/30), à laquelle on ajoute 341 cc d'éthanol (alcool/huile ≈ 6) et 1,85g de NaOH (soude/huile = 1% en masse). Le tout est chauffé rapidement jusqu'à la température choisie, 70°C, pour la réaction sous agitation mécanique de 100 tours.mn⁻¹.

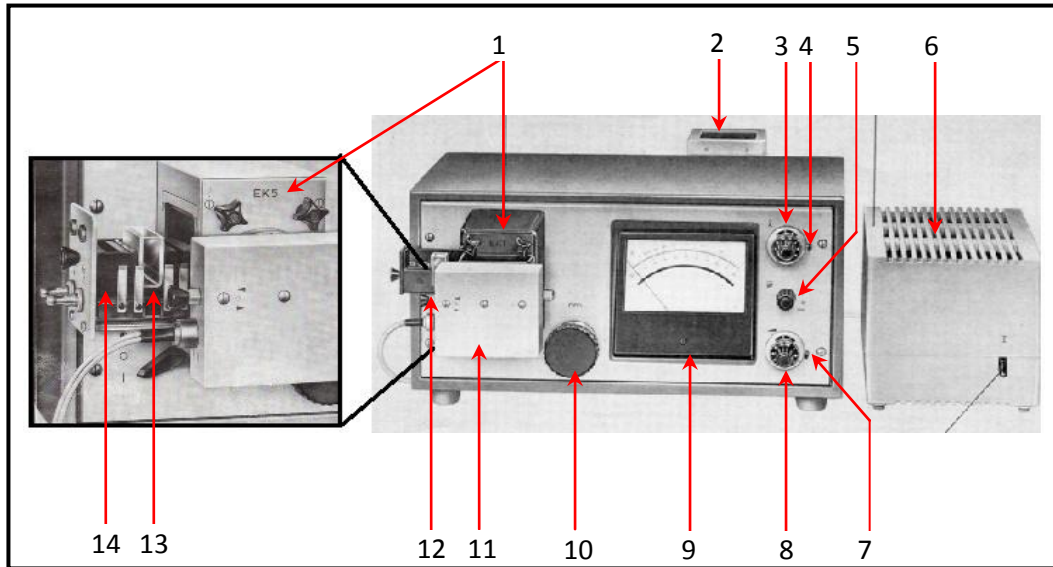
7) La réaction hétérogène

Les mêmes conditions opératoires sont utilisées pour la transestérification hétérogène de l'huile ; excepté la température et rapport catalyseur/huile qui sont respectivement 200°C et 0,54%.

8) Les mesures cinétiques

Une fois la température de réaction atteinte, des prélèvements de 1 cc sont pris à des intervalles réguliers de 15 mn de 0 à 120 mn. Chaque prélèvement est analysé par photométrie à l'aide d'un appareil type Spekol 10 (figure II-4) muni d'un monochromateur qui balaye les longueurs d'ondes de 370 à 850 nm. Cet appareil est étalonné avec du glycérol en solution dans de l'éthanol (figures II-5a et II-5b). La cuve utilisée est en quartz et a une épaisseur de 1 cm. Une solution de glycérol de concentration $10^{-3}M$ a été utilisée pour la recherche de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) ; celle-ci est de 410 nm comme le montre la figure II-5a. Néanmoins, la littérature montre que le trialcool présente un pic intense d'absorption en dessous de 230 nm et un autre vers 320 nm.

La cinétique de la réaction de transestérification est suivie par la quantification du glycérol produit en fonction du temps.



- 1- Adaptateurs de mesure d'extinction.
- 2- Enceinte de la lampe
- 3- Bouton digital pour le réglage du zéro.
- 4- Levier de verrouillage du bouton digital.
- 5- Commutateur d'amplification.
- 6- Stabilisateur de tension magnétique type MK6/6B.
- 7- Levier de verrouillage pour le bouton digital.
- 8- Bouton digital pour le réglage continu du point des 100%.
- 9- Cadran de lecture de densité optique et de la transmittance.
- 10- Tambour de sélection des longueurs d'ondes.
- 11- Boîtier à cellules photo - électriques.
- 12- Poignée pour le changeur de cellule.
- 13- Porte cellule.
- 14- Thermostat

Figure II-4 : Photomètre Spekol 10

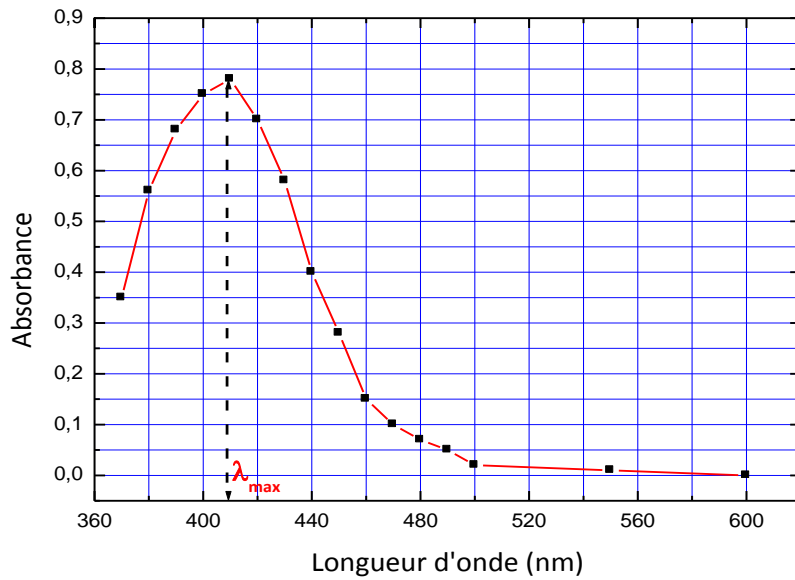


Figure II-5a: Spectre d'absorption du glycérol (C = 10⁻³ M) dans de l'éthanol

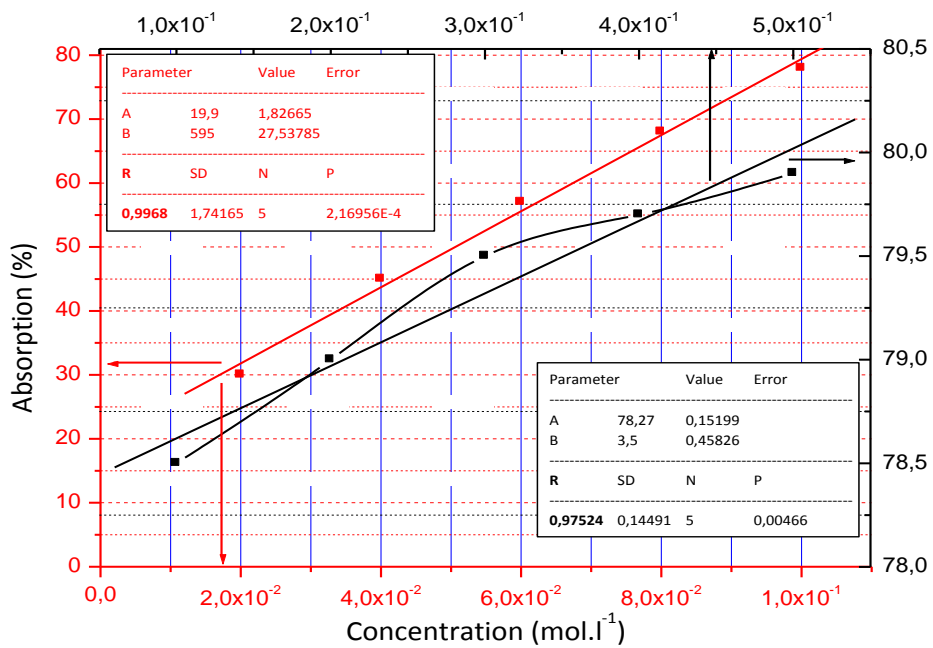


Figure II-5b: Absorption du glycérol en fonction de la concentration à $\lambda_{\text{max}} = 410$ nm.

Chapitre III:

Résultats et discussion

des caractérisations de l'huile et des catalyseurs

IX. Caractérisations de l'huile de tournesol

11) Distillation de l'huile

Afin de déterminer la qualité de l'huile utilisée comme réactif dans la réaction de transestérification. Nous avons commence par la distiller sous pression atmosphérique de la température ambiante à 330°C environ. Le résultat, reporté sur la figure III-1, montre que la limite de la distillation est à 325°C. En effet à cette température le taux de distillation est de 62% et au-delà de 325°C l'huile se dégrade (craquage). Cette courbe montre aussi que cette huile est mélange car la fraction distillée n'est linéaire avec la température. Au-delà de 280°C, la courbe change de pente (plus élevée) ce qui laisse penser la présence de composés lourds (estimés à 30% par soustraction des résidus. En dessous de 250°C, il n'y a eu aucune fraction distillée ce résultat montre que l'huile ne contient pas d'eau.

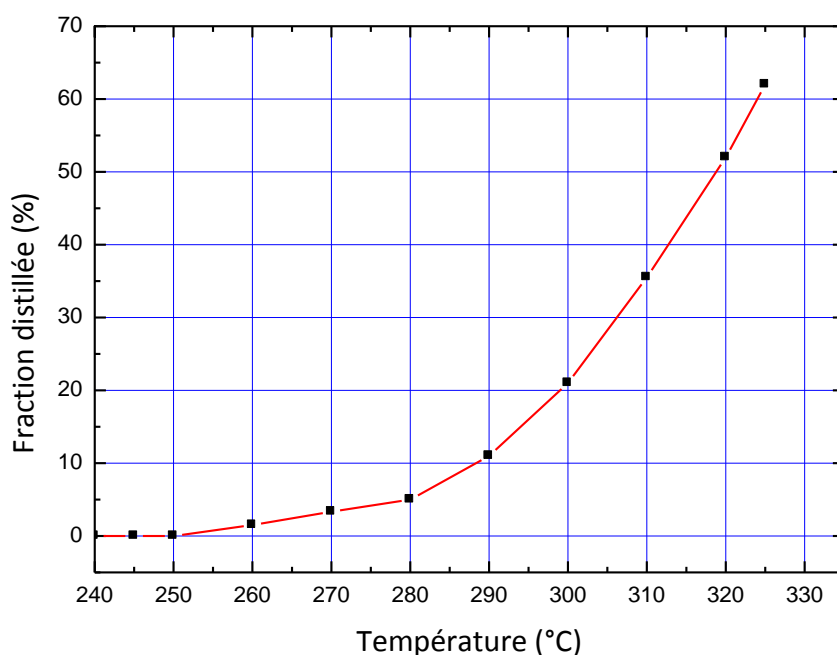


Figure III-1: Courbe de distillation de l'huile de tournesol "fleural"

12) Viscosité cinématique et masse volumique de l'huile de tournesol

La viscosité des huiles végétales est très grande (voir tableau 5 chapitre I) ce qui est un handicap pour les utiliser directement comme biocarburants. Les résultats des mesures de la viscosité ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ ou Cst) de l'huile de tournesol «fleural» en fonction de la température sont représentés sur la figure III-2. La viscosité est de $54,6 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ à 20°C et $29,7$ à 40°C ; ces valeurs sont très conformes à ceux de la littérature [22 - 24].

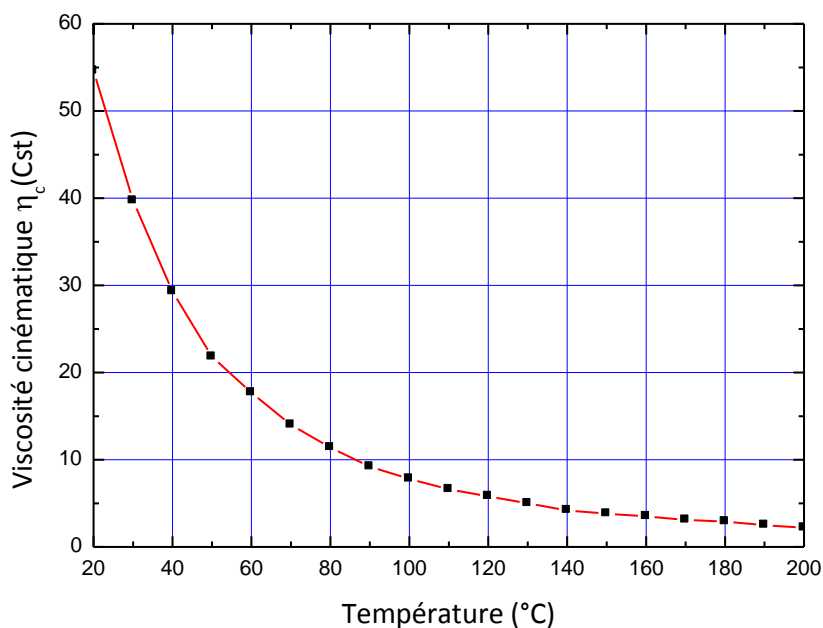


Figure III-2: Viscosité cinématique η_c de l'huile de tournesol "fleural" en fonction de la température

La masse volumique ρ_H mesurée à l'ambiante ($\sim 20^\circ\text{C}$) est de $0,92 \text{ g.cm}^{-3}$. Cette valeur et celles de la viscosité à 20 et 40°C sont en faveur d'une huile de tournesol classique c'est-à-dire linoléique [21]

13)Caractérisation par UV-Vis et FTIR.

a) Analyse de l'huile par FTIR

Le spectre de l'huile de tournesol «fleurial» (figure III-3) présente la bande de vibration des liaisons libres O-H à $3470,11 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{O-H}}$), la bande d'absorption du carbonyle à $1738,39 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=O}}$); les bandes à $3011,23$ et $2852,81 \text{ cm}^{-1}$ sont dues aux vibrations ($\nu_{\text{C-H}}$) des liaisons C-H. Les groupements CH_2 sont caractérisés par les bandes d'absorption à $2918,36 \text{ cm}^{-1}$ (ν_{CH_2}), à $1465,25 \text{ cm}^{-1}$ (δ_{CH_2}) et à $722,31 \text{ cm}^{-1}$ (δ_{CH_2}). Les bandes à $1650,99 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C-O}}$, faible) et celles à $1088,32$ et à $1235,81$ correspondent aux vibrations de la liaison C-O. La bande intense à $1164,80 \text{ cm}^{-1}$ est due aux vibrations des liaisons C-C.

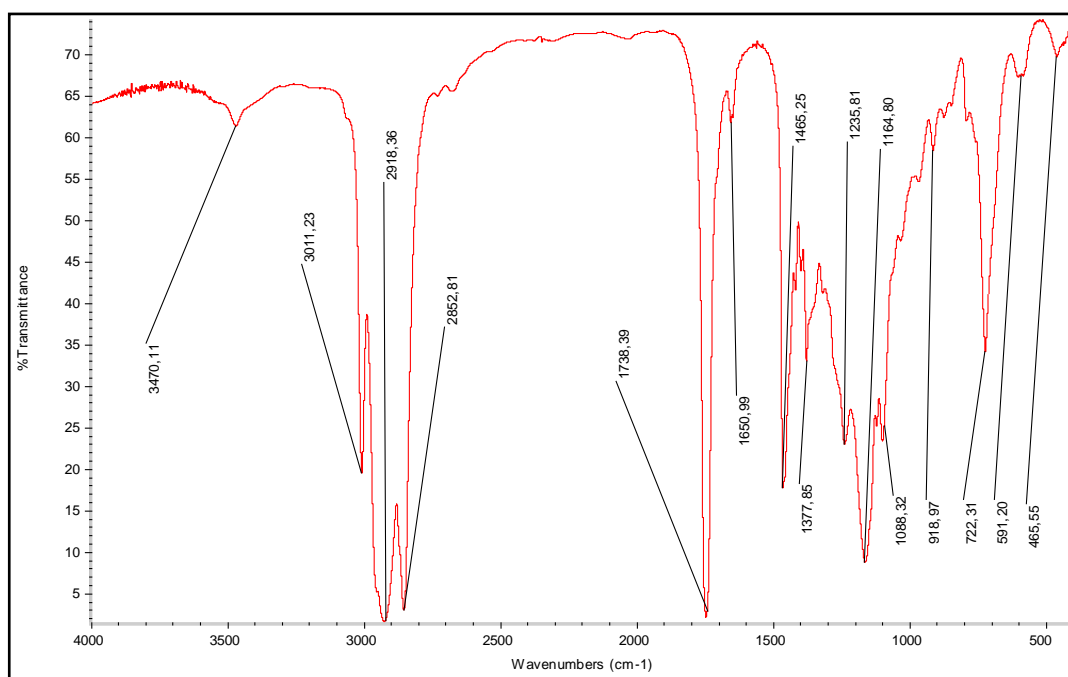


Figure III-3 : Spectre FTIR de l'huile de tournesol «fleurial» de Cevital

Dans le domaine de l'analyse des acides des huiles la FTIR présente plusieurs avantages, mais nécessite des comparaisons avec d'autres techniques de caractérisations [85]

b) Analyse de l'huile par spectroscopie UV-Vis

Le spectre UV-Vis de l'huile étudiée est reporté sur la figure III-4.

Ce spectre présente trois amas de bandes :

- i. Un amas, entre 200 et 230 nm, qui se présente en recouvrement faible de quatre bandes. Le pic à 210 nm est probablement dû à l'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ du carbonyle des triglycérides.
- ii. Un second entre 230 et 270 nm, environ, et un troisième amas entre 270 et 325 nm, qui est formé d'un ensemble de pics très distincts (pics 275 et 280 nm) et des pics larges. Le pic à 275 nm correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du carbonyle et celui à 280 nm est type des fonctions organiques avec un CO. Les recouvrements de ces deux amas sont très forts par conséquent l'analyse ou plutôt l'attribution des autres bandes devient très difficile.

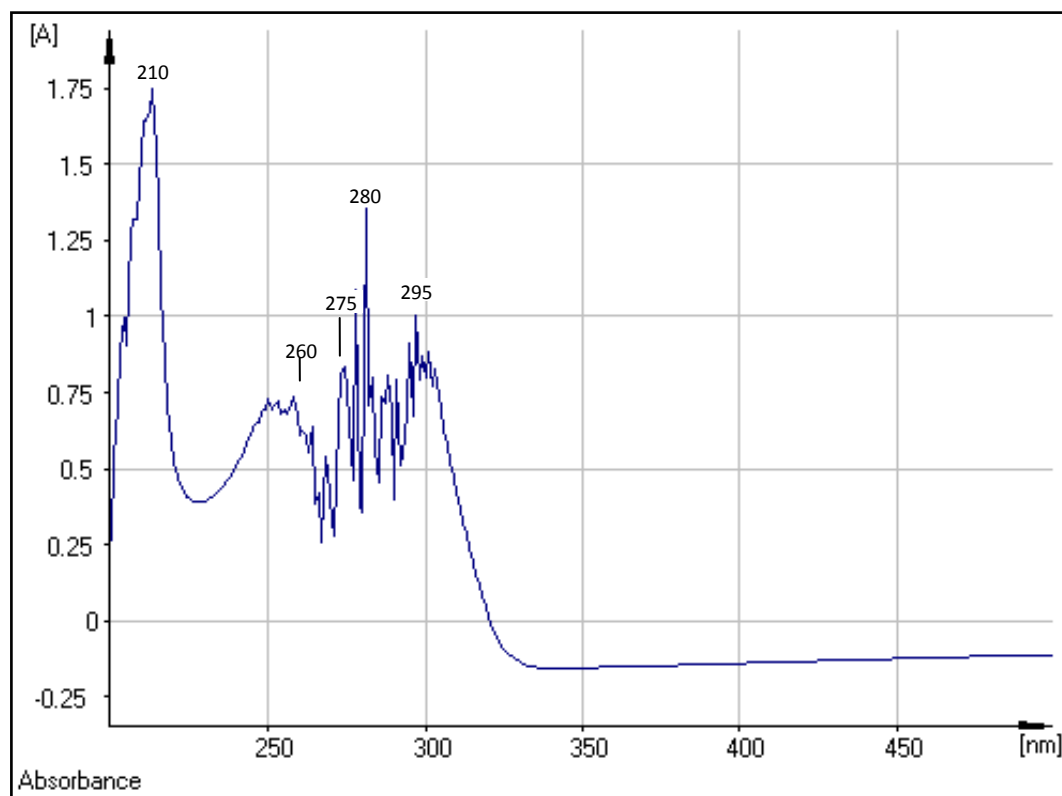


Figure III-4 : spectre UV-Vis de l'huile de tournesol «fleural»

14) Caractérisation par chromatographies CPG et HPLC

Les chromatogrammes HPLC et CPG de l'huile «fleural» sont reportés sur la figure III-5 ci-dessous.

a) Analyse par HPLC

La figure III-5A montre que les acides gras chromatographiables représentent pratiquement 100%. En effet, le chromatogramme se présente essentiellement sous forme d'un triplet de pics très bien résolu vers 6 minutes environ. Ces pics sont attribués aux acides gras non libres : le premier pic aux monoglycérides (MG), le second aux triglycérides (TG) et le dernier aux diglycérides (DG). Les acides gras non libres des ces glycérides seraient principalement de l'acide linoléique lié (C18:2) [86]. Les acides gras sont plus facilement fractionnés sous forme libre et

sont transformés en dérivés avec différents réactifs avant de les passer en HPLC. Cette technique est utilisée souvent pour séparer les isomères des acides gras insaturés tels que l'acide oléique et l'acide linoléique [87, 88]. L'HPLC est en mesure de détecter les isomères possibles de l'acide linoléique en trois fractions.

Trois autres pics très faibles caractérisent les acides gras libres (AGL); les intensités de ces derniers pouvaient être augmentées en fixant la détection UV à une longueur d'onde plus faible (~240 nm) et le gradient d'acétonitrile à 80 au lieu de 100% pendant un temps plus long [89, 90]. En effet la forme gradient peut être modifiée en fonction de l'intérêt des acides gras spécifiques.

b) Analyse par CPG

Le chromatogramme CPG de l'huile (figure III-5B) fait apparaître vers un temps de rétention de 61,5 min le pic des glycérides (MG, TG et DG) et une multitude des pics peu intenses dont la plus part ne dépassent pas 2%. Comparé à plusieurs résultats de chromatographie gazeuse de la littérature [91 - 94], le pic intense correspond à l'acide linoléique. Les pics entre 9 et 20 min de rétention sont types des stérols ; les autres seraient ceux de divers composés présent dans l'huile. Le massif à 55,65 min est celui de l'acide oléique lié C18:1.

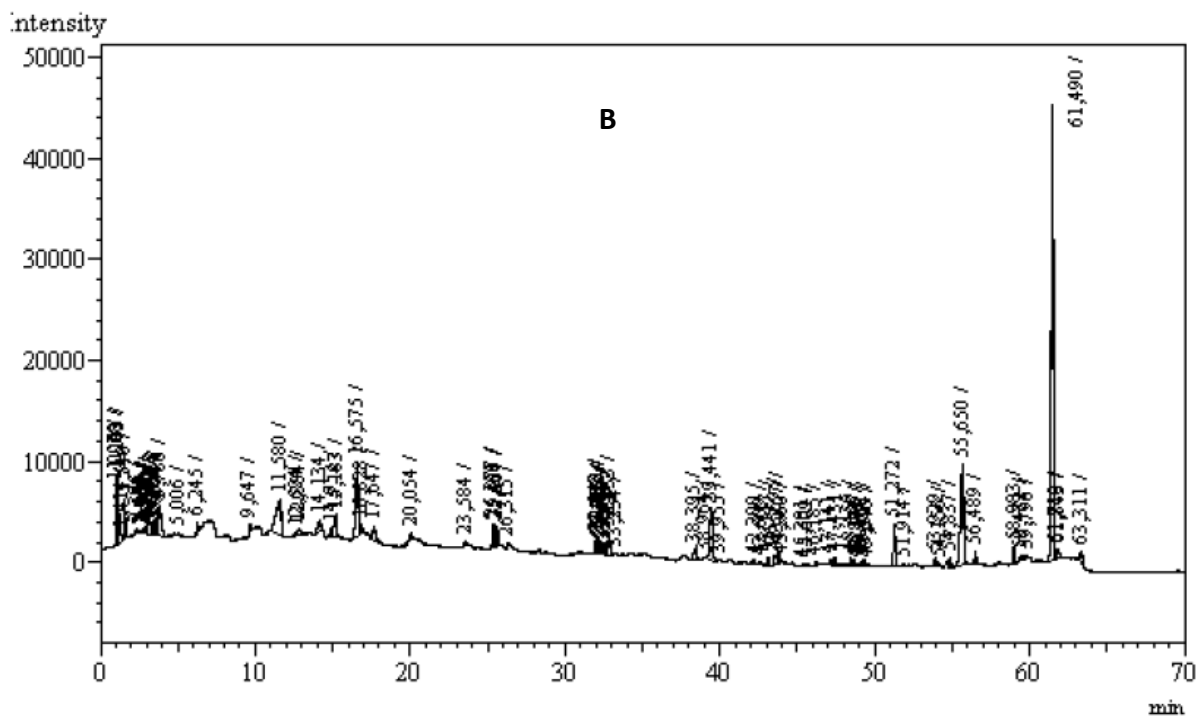
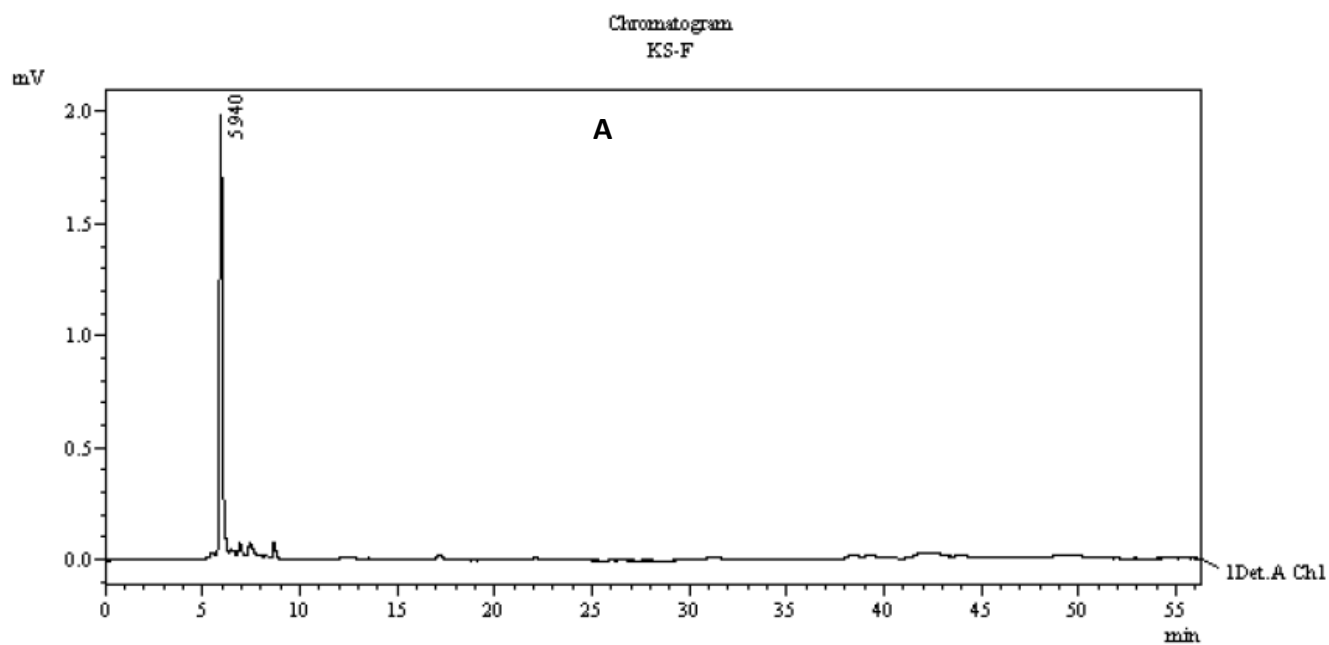


Figure III-5 : Chromatogrammes HPLC (A) et CPG (B) de l'huile de tournesol «fleural».

X. Surfaces et porosités des catalyseurs

Les résultats des mesures volumétriques d'adsorption de l'azote sur BaO/Al₂O₃ et sur SrO/Al₂O₃, calcinés à 450°C, sont reportés respectivement sur les tableaux III-1 et 2. Ces résultats montrent que le baryum et le strontium font décroître la surface de Al₂O₃ de l'ordre de 10%. Cette diminution de peut s'expliquer d'une part par l'insertion voire la diffusion du baryum et du strontium à l'intérieur de l'alumine conséquence de l'interaction métal - support. Et d'autre part par un léger frittage, lors de la calcination, du support.

Tableau III-1: Résultats des mesures volumétriques d'adsorption de l'azote sur BaO/Al₂O₃

	Surface (m ² .g ⁻¹)	Volume (cm ³ .g ⁻¹)	Taille moyenne des pores (Å)
BET	108.53	24,93 (V _m ; C = 303,97)	43,52
Point singulier B	106.27 à x ≈ 0.120	0,118 (pores inférieur à 1212,66 Å à x = 0,98)	
t - Plot	108,52 micropores : 33,17 externe : 75,35	0,014 (micropore volume)	

Tableau III-2: Résultats des mesures volumétriques d'adsorption de l'azote sur SrO/Al₂O₃

	Surface (m ² .g ⁻¹)	Volume (cm ³ .g ⁻¹)	Taille moyenne des pores (Å)
BET	111,77	25,68 (V _m ; C = 304,75)	44,13
Point singulier B	109,23 à x ≈ 0,120	0,123 (pores inférieur à 1200,45 Å à x = 0,98)	
t - Plot	111,77 micropores : 33,18 externe : 78,59	0,0140 (micropore volume)	

Les surfaces obtenues par modèles de BET, t-plot et le point singulier sont pratiquement les mêmes pour chaque échantillons.

Les ajouts du baryum et du strontium sur le support diminuent sa surface respectivement de 9,5 et 6,8%. L'effet du baryum indique un léger grossissement des particules qui est probablement dû à la diffusion, voire une interaction forte de BaO et de l'alumine après calcination sous air. La littérature montre que cette interaction devient très forte à très hautes températures avec obtention d'oxydes mixtes de baryum et d'aluminium de type $BaAl_2O_4$ [95]

Les échantillons présentent une porosité très fine comme le montre les tailles moyennes des pores ($4V/A_{BET}$) et la distribution des pores obtenue par le modèle de BJH et reportée sur les figures III-6 et II-7. Celles-ci montrent que la majorités des pores ont une tailles inférieur à 100 Å.

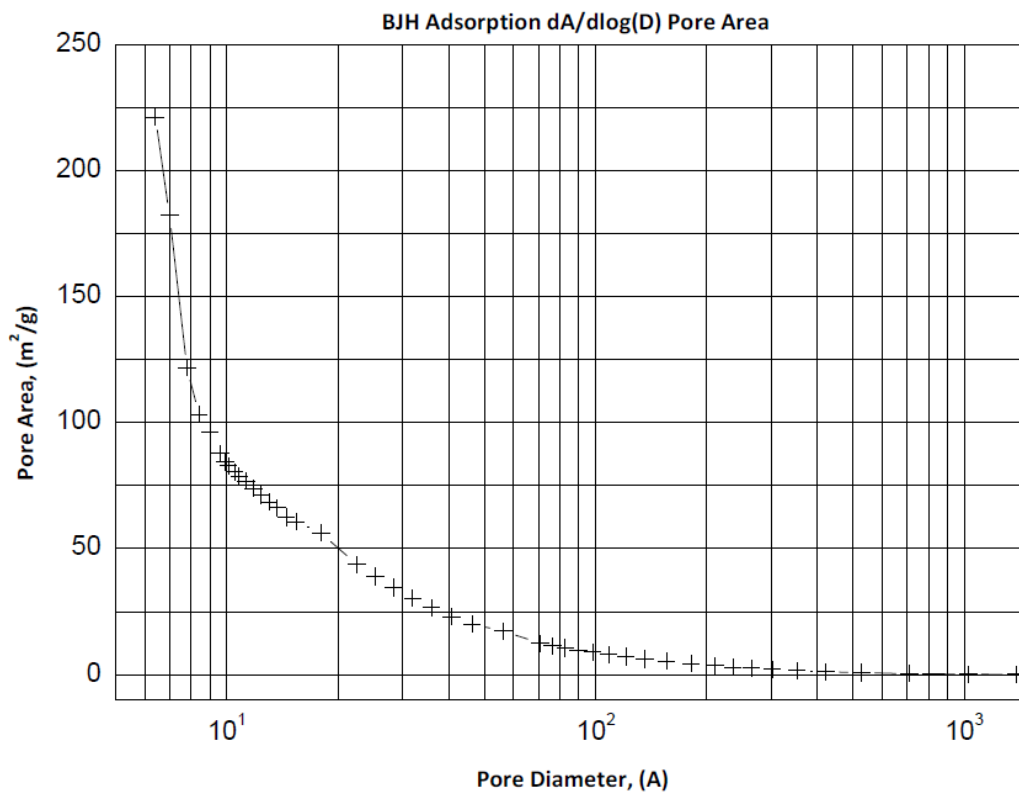


Figure III-6 : Distribution des tailles des pores de BaO/Al₂O₃

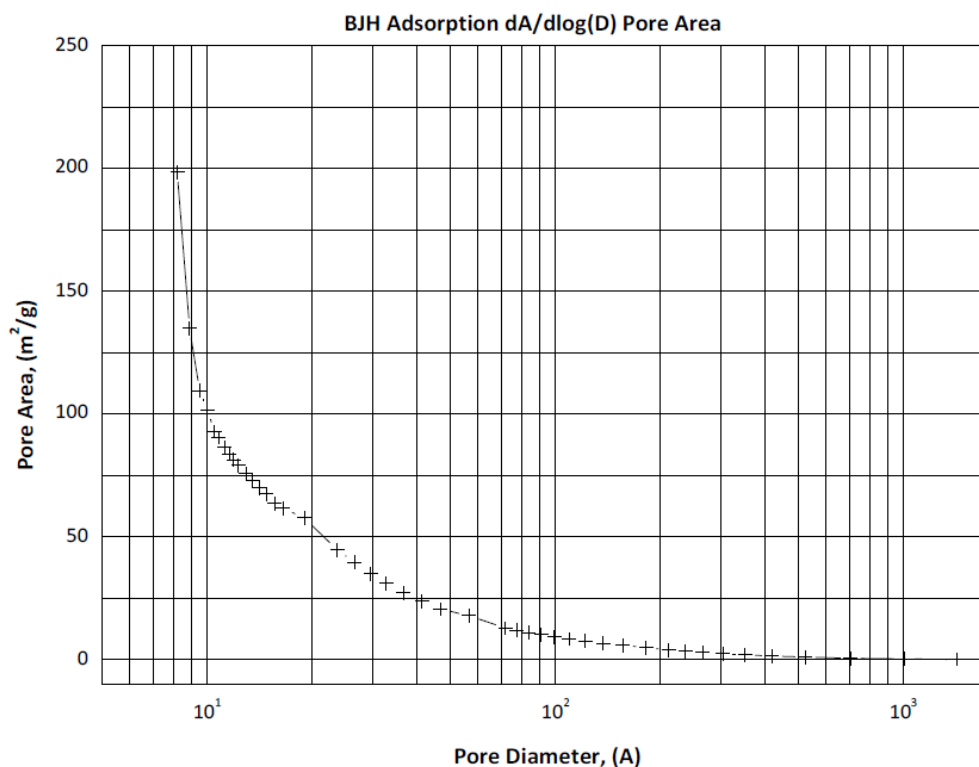


Figure III-7 : distribution des tailles des pores de SrO/Al₂O₃

XI. Structures et morphologies des catalyseurs

1) Analyses thermogravimétriques

L'analyse thermogravimétrique des échantillons a été utilisée dans le but de vérifier que ceux-ci sont exempts d'eau en particulier l'eau libre ou l'eau adsorbée sur leurs surfaces. L'objectif de cette technique n'étant l'étude des phases en présence dans le catalyseur.

On a vu plus haut que l'eau est un handicap pour la réaction de transestérification. La présence d'eau favorise la réaction d'hydrolyse de l'huile en donnant un mélange de trois acides gras au lieu des esters attendus.

L'eau peut être présente sur le catalyseur sous forme :

- Physisorbée sur les surfaces externes et interne (pores)

- Chimisorbée en groupements hydroxyles (HO) et en sites acides de Bronsted.

Cette eau peut éliminée par chauffage, la première forme disparaît vers 120°C et la seconde vers 200°C.

Les courbes TG reportées sur la figure III-8 ci-dessous montrent que l'échantillon au baryum est pratiquement anhydre contrairement à celui au strontium qui présente une eau de surface de l'ordre 0,6% en masse.

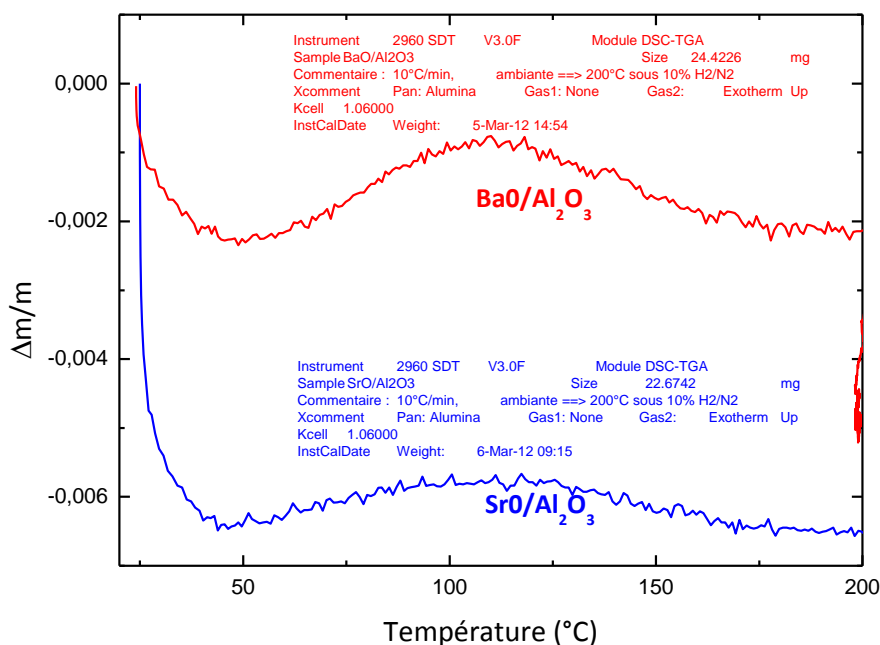


Figure III-8 : Courbe thermogravimétriques des catalyseurs BaO/Al₂O₃ et SrO/Al₂O₃

2) Micrographies MEB et analyses EDX des catalyseurs

Les micrographies des catalyseurs solides sont reportés sur les figures III-9a et III-10a. L'image MEB montre qu'on a une granulation fine avec

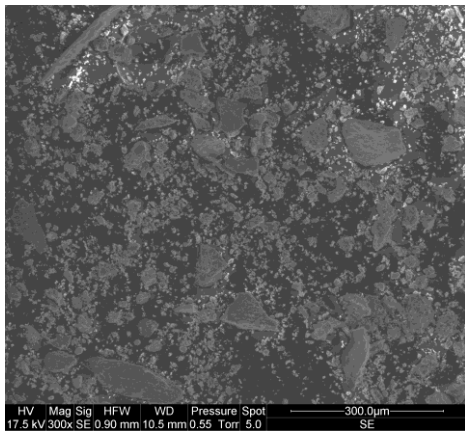
quelques agglomérats grossiers dans le cas BaO/Al_2O_3 , par contre les particules de SrO/Al_2O_3 sont agglomérées en cristallites.

Les figures III-9b et III-10b représentent les spectres EDX des deux solides. Ces spectres reflètent très bien les compositions des deux échantillons. En effet, pour SrO/Al_2O_3 on note l'apparition du sodium et du baryum comme impuretés en plus des composants essentiels (Sr, Al et O). Dans le cas BaO/Al_2O_3 l'impureté majeur est du strontium.

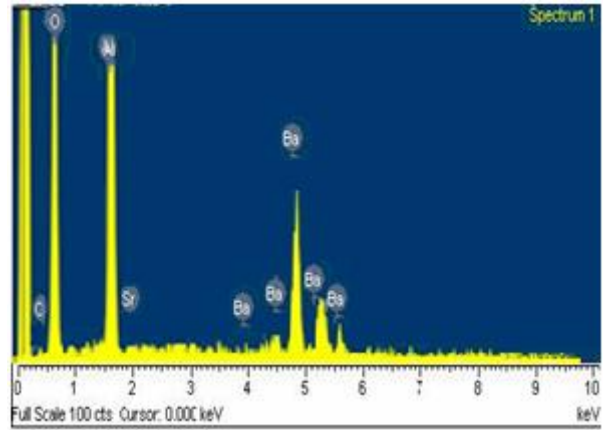
Les résultats de la microanalyse des échantillons est reportés dans les tableaux III-3. Ces résultats montrent que les catalyseurs sont d'une part composés principalement des oxydes choisis, et d'autre les teneurs en baryum et en strontium sont très proches des teneurs théoriques c'est à 20% en masse de BaO et SrO.

Tableau III-3 : Compositions élémentaires (% atomique) des catalyseurs

Eléments	BaO/Al ₂ O ₃	SrO/Al ₂ O ₃
Al K	36,95	37,65
O K	59,57	60,72
Ba K	3,37	0,01
Sr L	0,01	3,53
Na K	-	0,005

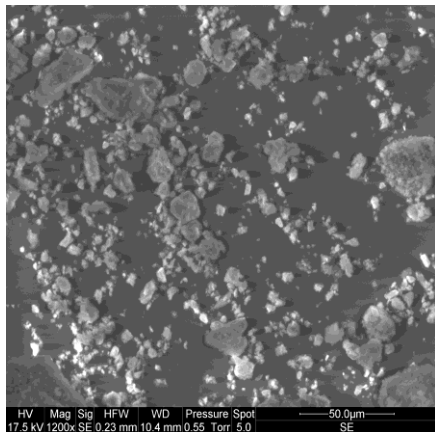


(a)

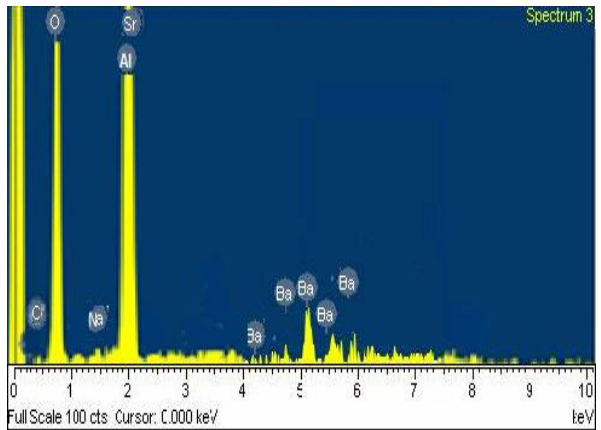


(b)

Figure III-9 : Micrographie MEB et spectre EDX de BaO/ Al₂O₃



(a)



(b)

Figure III-10 : Micrographie MEB et spectre EDX de SrO/Al₂O₃

Chapitre IV:

Résultats et discussion

de la réaction d'éthanololyse de l'huile de tournesol

IV. Introduction

La réaction de transestérification des triglycérides avec de l'alcool n'est pas totale. Par conséquent on peut retrouver dans la composition finale du milieu réactionnel des monoglycérides (MG : 1 à 10%) et des diglycérides (DG : 0 à 5%) on plus des réactifs [28, 44]. Ces intermédiaires se retrouvent dans la phase enrichie en esters en fin de réaction en catalyse homogène et hétérogène à partir de 200°C [100].

L'apparition de ces intermédiaires est le fait que la réaction de transestérification se déroulent en trois étapes successives et réversibles (voir Chapitre I, § IV, section 3, équation 1). Par conséquent la cinétique de la réaction de transestérification est complexe. Il est pratiquement impossible de tirer les paramètres cinétiques de résultats expérimentaux uniquement car la détection de l'étape limitante, n'est pas facile. La détermination des constantes des vitesses des réactions successives et complexes du point de vue mathématiques. C'est pour ces raisons que la cinétique de transestérification est modélisée sous certaines hypothèses [28, 101]. On a eu recours à des programmes informatiques pour la résolution des équations cinétiques de ces réactions de transestérification [102 - 105].

Néanmoins, les courbes cinétiques expérimentales permettent d'estimer des pseudos ordres de réactions.

V. Production des EEHV par catalyse homogène :

La réaction de l'huile de tournesol avec l'éthanol en présence NaOH a été réalisée afin de la comparer à la catalyse hétérogène.

Rappelons que la concentration théorique calculée pour une réaction totale, sous les conditions opératoires, est de 0,53 mol.L⁻¹ de glycérol. Il

était donc impératif de diluer dans l'alcool les prises d'essais destinés au suivi par photométrie (figure IV-1).

Des tests préliminaires nous ont permis de déterminer 5 comme facteur de dilution. Les résultats sont reportés sur le tableau ci-dessous

Tableau IV-1: production de glycérol par transestérification homogène de l'huile de tournesol avec NaOH sous une température de 70°C

Temps (mn)	Absorbance (%)	C. (mol.L ⁻¹)	
		Valeurs mesurées	Valeurs corrigées
15	55	0,07	0,35
30	70	0,1	0,5
45	76	0,103	0,515
60	81	0,104	0,52
75	78	0,1	0,5
90	80	0,105	0,525
105	79	0,101	0,505
120	80	0,105	0,525

L'éthanololyse sous NaOH s'est avérée une réaction très rapide et presque complète dès la première demi-heure avec une vitesse apparente par rapport au glycérol de $4,7.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}.\text{mn}^{-1}$ (figure IV-2).

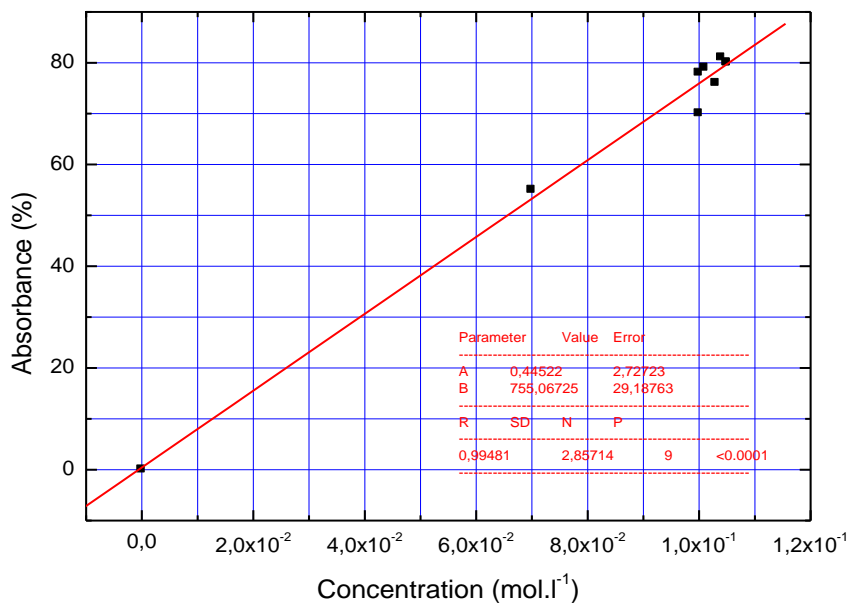


Figure IV-1 : Absorbance (à 410 nm), en fonction de la concentration (valeurs après dilution dans de l'éthanol), du glycérol produit à 70°C avec NaOH comme catalyseur

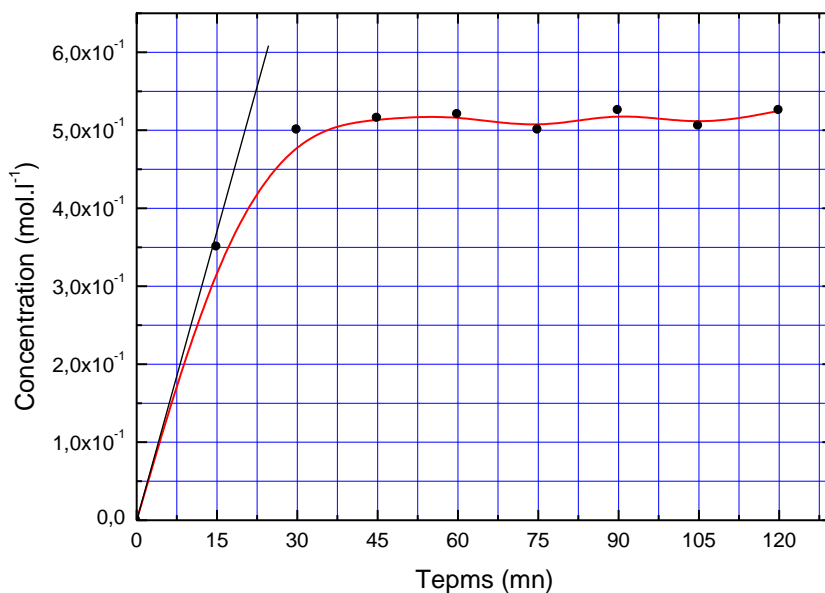


Figure IV-2: Concentration du glycérol produit par transestérification homogène de l'huile de tournesol avec NaOH sous une température de 70°C

VI. Production des EEHV par catalyse hétérogène

Les mesures photométriques des prises d'essais sont reportées sur la figure IV-3. Ces résultats sont conformés à la linéarité de la loi de Lambert-Ber avec des coefficients de régression linéaire variait de 0,97 à 0,99 pour les trois solides.

Les courbes cinétiques de transestérification de l'huile de tournesol sur Al_2O_3 , BaO/Al_2O_3 , SrO/Al_2O_3 sont reportées sur la figure IV-4. Ces courbes montrent que les trois catalyseurs sont très peu actif en particulier l'alumine seule. Sur cet oxyde l'évolution du glycérol paraît linéaire en fonction du temps. Ceci pourrait être attribué à l'activation de l'un des réactifs (probablement l'alcool).

Dans le cas de BaO/Al_2O_3 et SrO/Al_2O_3 (composés acido-basiques), le premier catalyseur est légèrement plus actif que le second ce qui en accord avec les analyses TG de ce dernier qui contient un peu d'eau. La réaction hétérogène de transestérification suit deux étapes (La figure IV-4).

- Une étape qui est lente et limitante entre 0 et (70-75) mn.
- Une seconde étape qui reflète une vitesse plus importante.

Ce résultat concorde bien avec le modèle cinétique [28] vu au chapitre I. En effet la formation des esters apparaît à la fois dans les équations des vitesses d'apparition du glycérol et des esters en même temps. Vu l'excès d'alcool par rapport à l'huile (6/1) l'ordre cinétique serait donc pseudo un par rapport à la disparition de l'huile ce qui correspond à l'étape 1. Par contre au fur et à mesure que l'alcool diminue, en particulier dans l'étape 2 la cinétique change avec un ordre supérieur par rapport à la disparition de l'huile.

Les résultats obtenus laissent penser par ailleurs que l'activation de l'alcool se fait sur le catalyseur et prime sur celle de l'huile. Ce qui a permis de proposer le mécanisme reporté sur la figure IV-5.

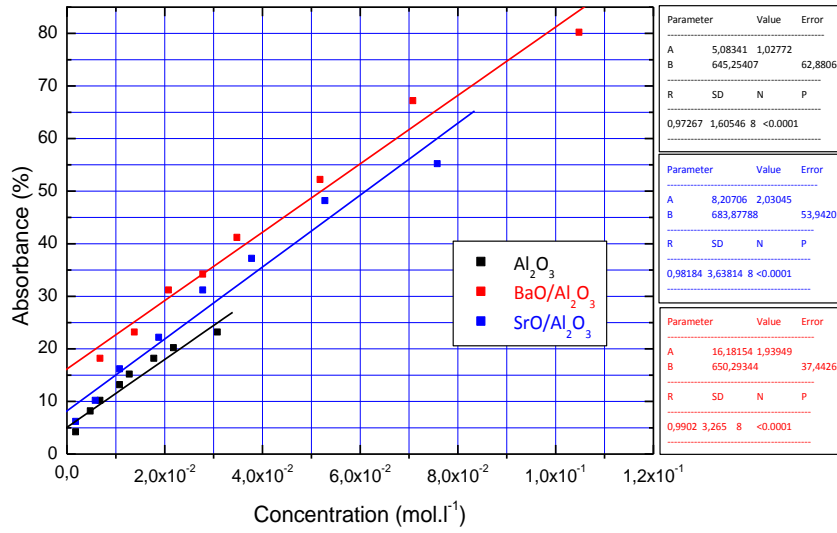


Figure IV-3: Absorbance (à 410 nm) en fonction de la concentration du glycérol produit sur Al₂O₃, BaO/Al₂O₃ et SrO/Al₂O₃

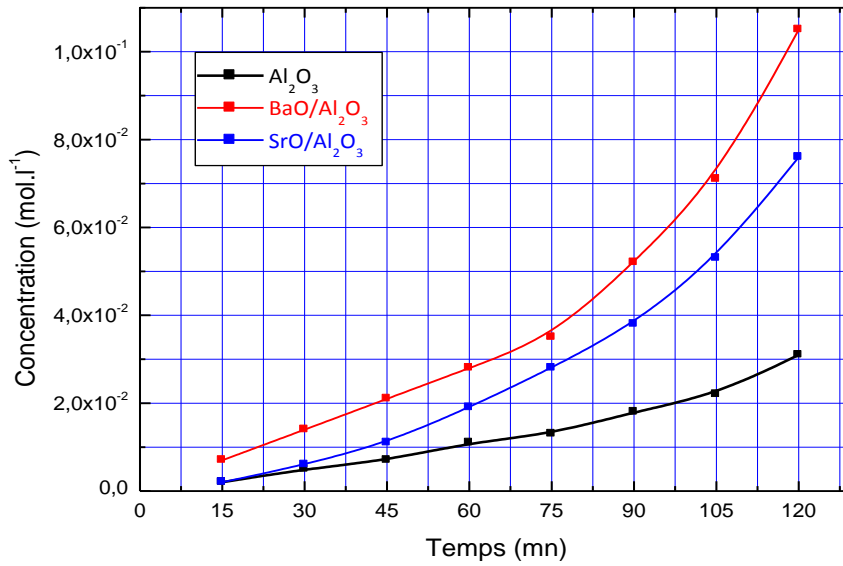


Figure IV-4: Concentration du glycérol produit par transestérification de l'huile de tournesol sur Al₂O₃, BaO/Al₂O₃ et SrO/Al₂O₃

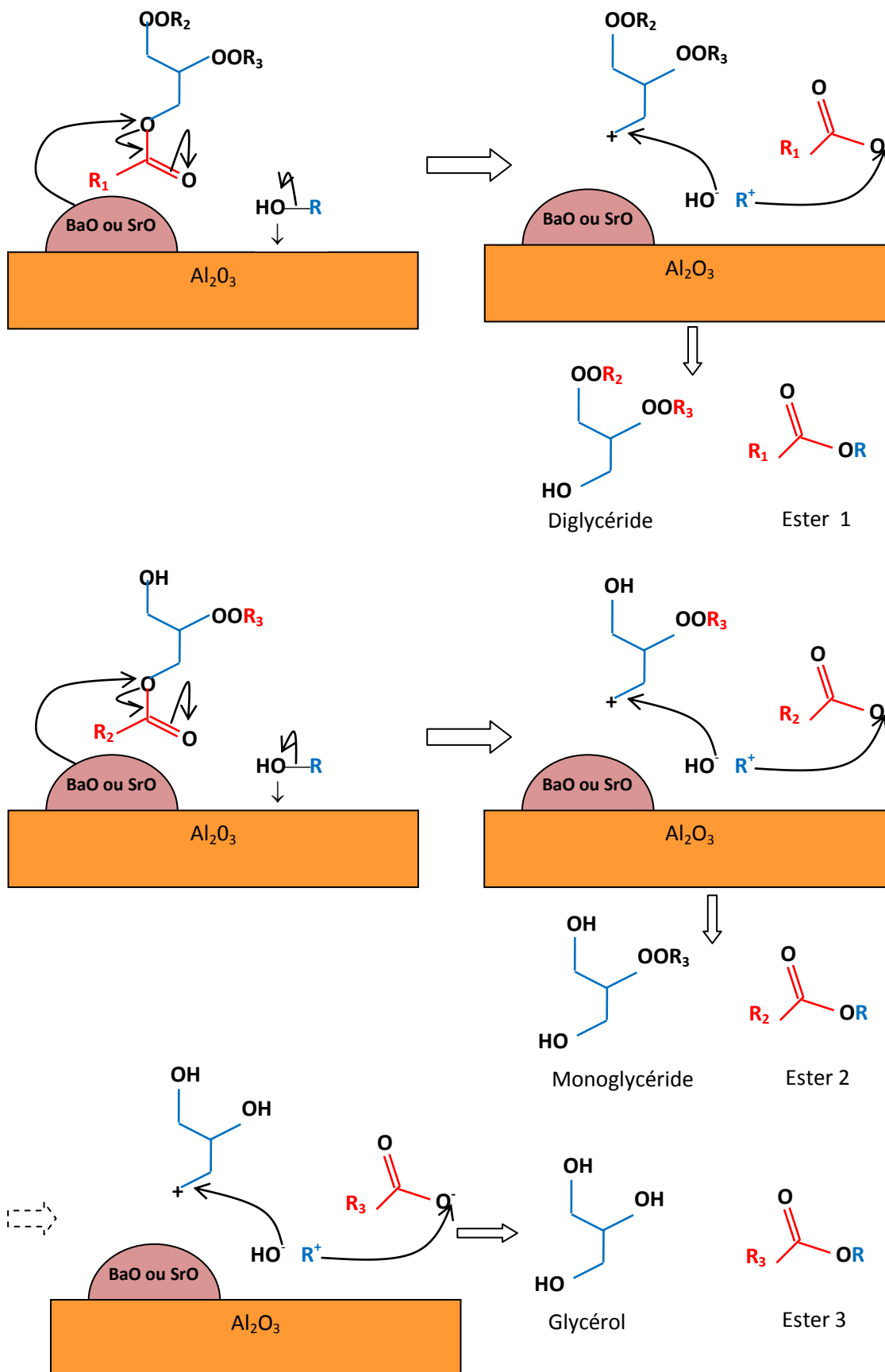


Figure IV-5 : Mécanisme possible de transestérification de l'huile sur $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

VII. Conclusion :

L'éthanololyse de l'huile de tournesol en présence des Al_2O_3 , SrO/Al_2O_3 et BaO/Al_2O_3 est très faible par rapport à la présence de NaOH. En effet les taux de conversion de l'huile en esters (biodiesel) en catalyse hétérogène sur les trois solides sont très faibles par rapport à celui obtenu en catalyse homogène (figure IV-6). Ce résultat peut s'expliquer par :

- La faible température (200°C) [32-35 et 85]
- Le rapport solide/huile est faible ($C/H=0.54\%$) par rapport à celui de la réaction homogène (NaOH/huile =1%)

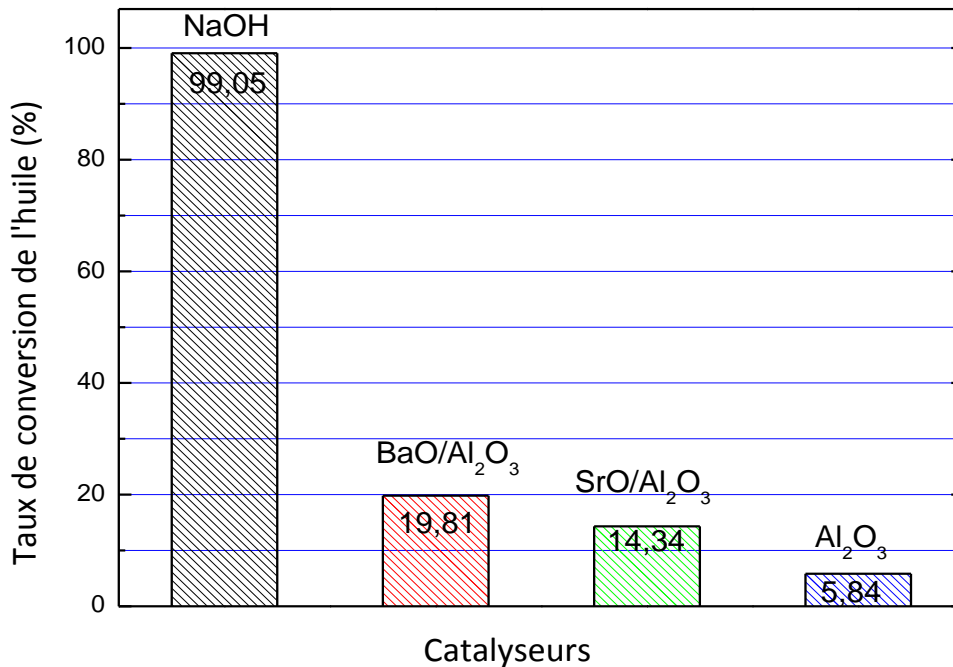


Figure IV-6: Taux de conversion de l'huile de tournesol en esters (biodiesel) avec différents catalyseurs

Conclusion générale

Les priorités du monde ont toujours été l'eau, l'alimentation et les énergies. Actuellement, la communauté internationale se préoccupe du réchauffement climatique, de la pollution en tout genre (hydrique, atmosphérique et des sols), et l'économie des énergies. Pour préserver l'environnement, il existe plusieurs sortes d'énergies propres et renouvelables recherchées : solaire, éolienne, géothermique, électrique, biologique,

Les bioénergies c'est-à-dire les énergies obtenues de la biomasse, notamment les biocarburants, ont attiré l'attention de beaucoup de chercheurs et d'industriels. Le biodiesel, utilisé dans beaucoup de pays, présente des caractéristiques proches de celle du petrodiesel mais contient moins de polluants. Néanmoins, ce biocarburant est moins compétitif du point de vue économique. Pour palier à ce handicap, la recherche est orientée vers de nouveaux modes de production en particulier la catalyse hétérogène.

La transestérification des huiles végétales est une réaction catalytique constituée par trois étapes réversibles consécutives au cours desquelles les triglycérides sont convertis en glycérol en un mélange de trois esters : le biodiesel. L'éthanololyse, qui donne des esters éthyliques huiles végétales (EEHV), est peu étudiée en particulier en catalyse hétérogène.

Cette étude rapporte la transestérification hétérogène de l'huile de tournesol sous alumine ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$) promus au baryum et au strontium pour obtenir des esters éthyliques (EEHV). $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont des catalyseurs acido-basiques, $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ est un catalyseur acide.

L'huile de tournesol utilisée a été distillée et caractérisées par différentes techniques : densimétrie, viscosimétrie, UV-VIS, FTIR, CPG et HPLC. Les différents résultats obtenus ont montré que huile de tournesol est classique c'est-à-dire linoléique (62-70% d'acide C18 :2w6) de une masse volumique de $0,92 \text{ g.cm}^{-3}$ et de viscosité de $54,6 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ à 20°C .

BaO/Al₂O₃ et SrO/Al₂O₃ ont été synthétisés par imprégnation de nitrates strontium et de baryum et calcination sous air à 450°C. Ils ont été caractérisés par volumétrie (BETN₂), thermogravimétrie (TG), microscopie à balayage (MEB) et microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX). Les résultats de la TG et de l'EDX ont montré que ces catalyseurs sont anhydres et constitués pratiquement de 20% en masse d'oxydes SrO (3,53% atomes Sr) ou BaO (3,37% atomes Ba). La volumétrie par adsorption de l'azote (BETN₂ et BJH) a montré que les catalyseurs sont très poreux ($d_m < 100 \text{ \AA}$) et que BaO/Al₂O₃ et SrO/Al₂O₃ possèdent, respectivement, une surface spécifique BET de 108,53 et 117,77 m².g⁻¹.

SrO/Al₂O₃, BaO/Al₂O₃ et γ -Al₂O₃ ont été appliqués à la transestérification de l'huile de tournesol en présence d'éthanol séché. Les résultats cinétiques et de conversion de l'huile en biodiesel sont comparés à l'éthanololyse en présence de NaOH. Celle-ci s'est avérée très rapide à 70°C avec un taux conversion de l'huile qui atteint 99,05 en 30 min. En catalyse hétérogène à 200°C, les résultats ont montré que SrO/Al₂O₃, BaO/Al₂O₃ et Al₂O₃ sont très peu actifs avec des taux de conversion respectifs de 14,34, 19,81 et 5,84 %. Ces taux relativement faibles ont été expliqués par une température de réaction (200°C) insuffisante. Les courbes cinétiques hétérogènes étaient complexes avec deux étapes distinctes qui se succèdent vers 75 min.

***Références
bibliographiques***

- [1] : IEA (2009), «Bioenergy – A sustainable reliable energy source», *World Energy Outlook*
- [2] : J. C. Verchin, (2004), «Dossier biogaz », Supplément *Energie plus n°322 mars*
- [3] : A. Damien, (2002), «guides du traitement des déchets», chap. 6.2, Dunod France
- [4] J. Poulleau, (2002), «Caractérisation des biogaz, Mesures sur sites» INERIS DR0-02-27158-AIRE-n°316b
- [5]: F. Maramba, (1978), «Biogaz and waste –The Phillipine experience», MetroManila, p. 43
- [6]: A. Barnett, (1978) “Biogas technology in the third world” p. 51, Imp Ottawa
- [7]: B. Kaltwasser, (1980), “biogas” wesbaden FRG, pp. 35-36
- [8]: www.cf.ac.uk/archi/research/cost8/case/sweden.html
- [9]: www.sortirdunucleaire.org/rezo2001/p34.htm
- [10]: www.zeus-europe.org/stock.html
- [11] : Denis M. Marie G. et Schmitt J. (2008), « Genèse des bus au gaz naturel et biométhane à Lille » ; projets Therm et Biogasmax
- [12] : G. Pahl, (2008), “Biodiesel : growing a new energy economy”, Chelsea Green Publishing
- [13]: Rapport sur le développement dans le monde, (2008), « L’agriculture au service du développement ». *Publié sur le site de la Banque mondiale*, 4 août 2008
- [14] : F.O. Licht Consulting Company, 17 Juillet 2007
- [15] : J. Barrault, S. Bancquart, Y. Pouilloux , (2004), « Selective glycerol transesterification over mesoporous basic catalysts” *Comptes Rendus Chimie, vol.7, (6 – 7), 593 - 599.*
- [16] : Rieger M. M. (1990). “Glyceryl stearate, chemistry and use”. *Cosmetics and Toiletries, 105, pp. 51-7.*
- [17] : Conceicao M.M., Candeia R.A., Silva F.C., Bezerra,A.F., Jr., Fernandes V.J., and Souza A.G., (2007), “Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11, pp. 964–975.*
- [18] : Kulkarni M.G., Dalai A.K., and Bakhshi N.N.,(2007), “Transesterification of canola oil in mixed methanol/ethanol system and use of esters as lubricity additive”. *Bioresource Technology, 98, pp. 2027–2033.*
- [19]: Altin R. C., Etinkaya S., and Yücesu H.S., (2001), “The potential of using vegetable oil fuel for diesel engines”. *Energy Conversion and Management, 42, pp. 529–538.*

- [20]: Ropkins K., Quinn R., Beebe J., Li H., Daham B., Tate J., Bell M., and Andrews G., (2007), "Real-world comparison of probe vehicle emissions and fuel consumption using diesel and 5% biodiesel (B5) blend". *The Science of the Total Environment*, 376, pp. 267–284.
- [21]: F. Gunstone «The chemistry of oils and fats », (2004) *Blackwell Publishing, Oxford, UK*.
- [22] : G. Vaitilingom, «Enjeux et perspectives des biocarburants pour l’Afrique » Conférence Internationale, Ouagadougou, Burkina Faso, 27-29 novembre 2007
- [23] : Ballerini D., (2006), « les biocarburants – Etats des lieux, perspectives et enjeux du développement » *IFP Publications, Editions Technip, Paris, ISBN :978-2-7108-0869-5*
- [24] : Lotero E., Liu Y., Lopez D. E , Suwannakarn K., Bruce D.A., Goodwin J.G., (2005), "synthesis of biodiesel via acid catalysis", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, pp. 5353 -5363
- [25]: Fernando S., Karra P., Hernandez R., and Johan S.K., (2007), "Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality". *Energy*, 32, pp. 844–851.
- [26]: Zhou W. and D.G.B. Boocock, (2006), "Phase distributions of alcohol, glycerol, and catalyst in the transesterification of soybean oil." *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 83, pp. 1047-1052.
- [27]. M.J. Goff, N. S. Bauer, S. Lopes, W. R. Sutherlin, and G. J. Suppers, (2004), "Acid-catalyzed alcoholysis of soybean Oil." *J. Am. Oil Chem.Soc.*, 81, pp. 415-420.
- [28]: Nouredдини H. and D. Zhu, (1997), "Kinetics of Transesterification of Soybean Oil". *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74, pp. 1457-1463.
- [29]: Antunes W. M., C. O. Veloso, and C. A. Henriques, (2008), "Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids". *Catal. Today*, 133-135, pp. 548-554.
- [30]: Liu X., H. Hea, Y. Wang, S. Zhua, and X. Piao, (2008), "Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst". *Fuel*, 87, pp. 216-221.
- [31]: Zhou W., S. K. Konar, and D.G.B. Boocock, (2003), "Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils". *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 80, PP. 367-371.
- [32]: Arzamendi G., E. Arguinarena, I. Campo, S. Zabala, and L.M. Gandi, (2008), "Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil". *Catalysis Today*, 133-135, pp. 305-313.
- [33]: Demirbas A., (2007), "Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide". *Energy Conversion and Management*, 48, pp. 937-941.
- [34]: Bambase M.E. Jr., N. Nakamura, J. Tanaka, and M. Matsumura, (2007), "Kinetics of hydroxide-catalyzed methanolysis of crude sunflower oil for the production of fuel-grade methyl esters". *J. Chemical Technol. Biotechnol.*, 82, pp. 273-280.

- [35]: Stamenkovic, O. S., Z. B. Todorovic, M. L. Lazic, V. B. Veljkovic, and D. U. Skala (2008) Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures. *Bioresour. Technol.*, 99, pp. 1131-1140.
- [36]: Meneghetti, S. M. P., M. R. Meneghetti, C. R. Wolf, E. C. Silva, G. E. S. Lima, M. de A. Coimbra, J. I. Soletti, and H. V. Carvalho, (2006), "Ethanolysis of castor and cottonseed oil: A systematic study using classical catalysts. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 83, pp. 819- 822.
- [37]: Hernandez-Martyn, E. and C. Otero (2008) "Different enzyme requirements for the synthesis of biodiesel: Novozym 435 and Lipozyme_TL IM". *Bioresour. Technol.*, 99, pp. 277-286.
- [38]: Barakos N., S. Pasiadis, and N. Papayannakos, (2008), "Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over an HT2 hydrotalcite catalyst". *Bioresour. Technol.*, 99, pp. 5037-5042.
- [39]: Kusdiana, D. and S. Saka, (2001), "Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol". *Fuel*, 80, pp. 693-698.
- [40]: Leclercq, E., A. Finiels, and C. Moreau, (2001), "Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts". *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 78, pp. 1161-1165.
- [41]: Jitputti, J., B. Kitiyanan, P. Rangsunvigit, K. Bunyakiat, L. Attanatho, and P. Jenvanitpanjakul, (2006), "Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts". *Chemical Eng. J.*, 116, pp. 61-66
- [42]: Yunus R., A. Fakhru I-Razia, T. L. Oib, D. R. A. Biaka, and S.E. Iyukea (2004) "Kinetics of transesterification of palm-basedmethyl esters with trimethylolpropane". *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 81, pp. 497-503.
- [43]: Donato A. G., Aranda A.E., Rafael T. P., Santos A.E., Neyda C. O. Tapanes, A.E Andre Luis Dantas, R. Octavio Augusto, C. Antunes, (2008) "Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reactionfor Biodiesel Production from Palm Fatty Acids". *Catal. Lett.*, 122, pp. 20 – 25
- [44]: Narvaez, P. C., S. M. Rincon, and F. J. Sanchez, (2007), "Kinetics of palm oil methanolysis". *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 84, pp. 971-977.
- [45]: Darnoko, D. and M. Cheryan, (2000), "Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor". *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77, pp. 1263 - 1267.
- [46] : Reis, S. C. M. dos, E. R. Lachter, R. S. V. Nascimento, J. A. Rodrigues Jr., and M. G. Reid, (2005), "Transesterification of Brazilian vegetable oils with methanol over ion-exchange resins". *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 82, pp. 661-665.
- [48]: Xu, G. Z., B. L. Zhang, S. Y. Liu, and J. Z. Yue, (2006), "Study on immobilized lipase catalyzed transesterification reaction of Tung Oil". *Agri. Sci. China*, 5, pp. 859-864.

- [49]: Tamalampudi S., M.R. Talukder, S. Hamad, T. Numata, A. Kondo, and H. Fukuda, (2008), "Enzymatic production of biodiesel from Jatropha oil: A comparative study of immobilized-whole cell and commercial lipases as a biocatalyst". *Biochemical Eng. J.*, 39, pp. 185-189.
- [50]: Encinar J.M., Gonzalez J.F., and Rodriguez Reinares A., (2007), "Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization". *Fuel Processing Technology*, 88, pp. 513 - 522.
- [51]: Garcia, E., F. Ferrari, T. Garcia, M. Martinez, and J. Aracil, (2001), "Optimization of the enzymatic esterification of diglycerol and lauric acid". *J. Surfac. Detergents*, 4, pp. 257-262.
- [52]: Kusdiana, D. and S. Saka, (2001), "Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol". *Fuel*, 80, pp. 693-698.
- [53]: Song E. S., J. W. Lim, H. S. Lee, and Y. W. Lee, (2008), "Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol". *J. Supercritical Fluids*, 44, pp. 356-363.
- [54]: M. Balat, (2008), "Biodiesel Fuel Production from Vegetable Oils via Supercritical Ethanol Transesterification". *Energy Sources, Part A*, 30, pp.429-440
- [55]: Wen D., H. Jiang, and K. Zhang, (2009), "Review: Supercritical fluids technology for clean biofuel production". *Prog. Nat. Sci.*, 19, pp. 273-284.
- [56]: Talukder M. M. R., C. W. Jin, B. V. N. Thi, M. F. Ng, and Y. L. S. M. Yeo, (2009), "Novozym 435 for production of biodiesel from unrefined palm oil: Comparison of methanolysis methods". *J. Mol. Catal. B: Enzymatic*, 60, pp. 106-112.
- [57]: Garcia C. M., S. Teixeira, L. L. Marciniuk, and U. Schuchardt, (2008), "Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia". *Bioresour. Technol.*, 99, pp. 6608-6613.
- [58] Sanaz S., Ngoh Gek Cheng, and Rozita Y., (2010), "An Overview on Transesterification of Natural Oils and Fats". *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15, pp. 891-904
- [59]: Bancquart S.; Vanhove C., Pouilloux Y., Barrault J., (2001) "Glycerol transesterification with methyl stearate over solid basic catalysts. I. Relationship between activity and basicity". *Appl. Catal. A-Gen.*, 218 (1-2), pp. 1-11
- [60]: Gryglewicz, S., (1999), "Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts". *Bioresour. Technol.*, 70, pp. 249-253
- [61]: Wang L., J. Yang, (2007), "Transesterification of soybean oil with nano-mgo or not in supercritical and subcritical methanol". *Fuel*, 86, pp. 328-333.
- [62]: Liu X. J., He H. Y., Wang, Y. J., Zhu, S. L. (2007), "Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst". *Catal. Commun.*, 8, pp. 1107-1111.

- [63]: Babu N.S., R. Sree, P.S.S. Prasad and N. Lingaiah, (2008), "Room-temperature transesterification of edible and non-edible oils using a heterogeneous strong basic Mg/La catalyst". *Energy Fuels*, 22, pp. 1965-1971.
- [64]: **Kawashima A., Matsubara K. and Honda K., (2008)**, "Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production". *Bioresour. Technol.*, 99, pp. 3439-3443.
- [65]: Yan S., H. Lu and B. Liang, (2008). "Supported CaO catalysts used in the transesterification of rapeseed oil for the purpose of biodiesel production". *Energy Fuels*, 22, pp. 646-651.
- [66]: Kim H.J., Kang B.S., Kim M.J, Park Y.M., Kim D.K., Lee J.S., Lee K.Y., (2004), "Tranesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst". *Catal. Today* 93, pp. 315.
- [67]: MacLeod C.S., Harvey A.P., Lee A.F., Wilson K., (2008), "The influence of Cs-salts composition on the pH and conductivity". *Chem. Eng. J.*, 135, pp. 63
- [68]: Xie W., Huang X., (2006), "Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst". *Catal. Lett.*, 107, pp. 53 - 59
- [69]: D. Cruz A, Kulkarni M.G., Meher L.C., Dalai A.K., (2007), " Synthesis of biodiesel from canola oil using heterogeneous base catalyst". *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 84, pp. 937 - 943
- [70]: Xie W., Li H., (2006), "Alumina-supported potassium iodide as a catalyst for biodiesel production from soybean oil". *J. Mol. Catal. A Chem.*, 255, pp. 1
- [71]: Li E., Rudolph V., (2008), "The production costs of diesel fuel from petroleum". *Energy Fuels*, 22, pp. 145
- [72]: Albuquerque M.C.G., Jimenez-Urbistondo I., Santamaria-Gonzalez J., Merida-Robles J.M., Moreno Tost R., Rodriguez Castellon E., Jimenez Lopez A., Azevedo D.C.S, Cavalcante C.L. Jr, Maireles Torres P., (2008), *J. Appl. Catal. A Gen.*, 334, pp. 35
- [73]: Macala G.S., Robertson A.W., Johnson C.L., Day Z.B., Lewis R.S., White M.G., Iretski A.V., Ford P.C., (2008), *Catal. Lett.*, 122, pp. 205
- [74]: Furuta S., Matsubishi H., Arata K., (2004), "Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure". *Catal. Commun.*, 5, pp. 721
- [75]: Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, J. Kim, W.J.N. Fernando, (2009), "Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review", *Applied Catalysis A, General*, issue 1-2, pp. 1-10.
- [76]: Brito A., Borges M.E., Otero N., (2007), "Zeolite Y as a heterogeneous catalyst in biodiesel fuel production from used vegetable oil". *Energy Fuels*, 21, pp. 3280

- [77]: Shu Q., Yang B., Yuan H., Qing S., Zhu G., (2007), "Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La³⁺." *Catal. Commun.*, 8, pp. 2159.
- [78]: Darbha Srinivas and Jitendra K. Satyarthi, (2011), "Biodiesel Production from Vegetable Oils and Animal Fat over Solid Acid Double-Metal Cyanide Catalysts ". *Catal. Surv. Asia*, 15, pp. 145 - 160
- [79]: Boonyawan Yoosuk, Parncheewa Udomsap, Buppa Puttasawat, Pawnprapa Krasae, (2010), "Improving transesterification activity of CaO with hydration technique". *Bioresource Technology* 101, pp. 3784 - 3786
- [80]: Bernhard M.E. Russbueltdt, Wolfgang F. Hoelderich, (2010), "New rare earth oxide catalysts for the transesterification of triglycerides with methanol resulting in biodiesel and pure glycerol". *Journal of Catalysis* 271, pp. 290 - 304
- [81]: A.P. Singh Chouhan, A.K. Sarma, (2011), "Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, pp. 4378 - 4399
- [82]: Wei Xue, You-Chun Zhou, Bao-An Song, Xia Shi¹, Jun Wang, Shi-Tao Yin, De-Yu Hu, Lin-Hong Jin, Song Yang, (2009), «Synthesis of biodiesel from *Jatropha curcas* L. seed oil using artificial zeolites loaded with CH₃COOK as a heterogeneous catalyst ». *Natural Science*, 1, pp. 55-62
- [83]: Veljkovic, V. B., O. S. Stamenkovic, Z. B. Todorovic, M. L. Lazic, and D. U. Skala (2009) "Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide". *Fuel*, 88, pp. 1554-1562.
- [84]: M.P Yurawecz and K.M. Morebouse, (2001), "Silver-ion HPL of conjugated linoleic acid isomers". *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 103, pp. 609 – 613.
- [85] H. Azizian and J. K. G. Kramer, (2005), "A rapid method for the quantification of fatty acids in fats and oils with emphasis on *trans* fatty acids using fourier transform near infrared spectroscopy (FT-NIR).", *Lipids*, 40, N°8, pp. 855-867
- [86]: Mitchell, M. D., Vannice, M. A., (2001), "Adsorption and catalytic behavior of palladium dispersed on rare earth oxides", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 64 (1), pp. 88-96.
- [87]: Nikolova-Damyanova B., Christie W.W. and Herslof B.G., (1993), "High-performance liquid chromatography of fatty acid derivatives in the combined silver ion and reversed-phase modes." *J. Chromatography, A*, 653, pp. 15-23.
- [88]: Nikolova-Damyanova,B., Momchilova,S. and Christie,W.W. , (2000), "Silver ion high-performance liquid chromatographic separation of conjugated linoleic acid isomers, and other fatty acids, after conversion to p-methoxyphenacyl derivatives." *J. High Resolut. Chromatography*, 23, 348-352.

- [89]: A. Mehta, A. M. Oeser and M. G. Carlson, "Rapid quantitation of free fatty acids in human plasma by high-performance liquid chromatography." *J. Chromatography B*, 719, 1-2, pp. 9 – 23.
- [90] : C. Kellersmann, L. Lehmann, W. Francke, H. Steinhart ; (2006), « Syntheses of conjugated linoleic acids », in *Advances in Conjugated Linoleic Acid Research* 3, pp. 27-43, Authors: Martin P. Yurawecz; John K. G. Kramer; Ola Gudmundsen; Michael W. Pariza; Sebastiano Banni; Editor: Verlag AOCs Press, Champaigne.
- [91] : M. Collomb, P. Malke, M. Spahni, U. Bütikofer et R. Sieber, (2002), "Dosage des acides trans et linoléique conjugués dans la matière grasse du lait par chromatographie gaz – liquide », *Mitt., Lebensmen. Hyg.*, 93, pp. 459 – 480.
- [92]: P. Delmonte, J. A. G. Roach, M. M. Mossoba, G. Losi and M. P. Yurawecz, (2004), "Synthesis, isolation, and GC analysis of all the 6,8-to 13,15-*cis/trans* conjugated linoleic acid isomers". *Lipids*, 39, N°2, pp. 185-191.
- [93]: Alves,S.P. and Bessa,R.J.B., (2009), "Comparison of two gas-liquid chromatograph columns for the analysis of fatty acids in ruminant meat.", *J. Chromatography A*, 1216, pp. 5130-5139.
- [94]: A. Zabala, M. P. Portillo, V. Navarro, M. T. Macarulla, L. J. R. Barron, A Fernández-Quintela, (2007), «Quantitative gas chromatographic method for the analysis of cis-9, trans-11 and trans-10, cis-12 isomers of the conjugated linoleic acid in liver." *J. Chromatography B*, 855 2, pp. 152 - 158.
- [95] : Xiancai Lia, Quanhong Hua, Yifeng Yanga, Yan Wanga, Fei Heb (2012) «Studies on stability and coking resistance of Ni/BaTiO₃–Al₂O₃ catalysts for lower temperature dry reforming of methane (LTDRM) " *Applied Catalysis A: General* 413– 414 163– 169
- [100]: Corma A., Iborra S., Miquel S. and Primo J. (1998) «Catalysts for the production of fine chemicals: Production of food emulsifiers, monoglycerides, by glycerolysis of fats with solid base catalysts" *Journal of Catalysis* 173 (2), 315 – 321.
- [101]: S. Bancquart, Y. Pouilloux, J. Barrault, (2002) «Modélisation cinétique de la transestérification du glycérol en présence de catalyseurs de sélectivité variable » *Oléagineux, Corps Gras, Lipides ; Fondamental*, 9, (2), 163-168,
- [102] : Butterfield R., (1969) « Kinetic rate constants determined by digital computer » *Journal of the American Oil Chemists Society*, 46, (9), 429 – 431.
- [103]: Dufek E., Butterfield R. and Frankel E, "Esterification and transestérification of 9(10)-carboxystearic acid and its methyl esters. Kinetic studies", (1972), *Journal of the American Oil Chemists Society*, 49, (5), 302 – 306.

Références bibliographiques

[104]: Cotes A. C. and Wanzel L. A., (1974) "Kinetics of transesterification of castor oil. *Latin American Journal of Chemical Engineering*, 4, 125 – 141.

[105]: Freedman B., Butterfield R. and Pryde E. H., (1986), "Transesterification kinetics of soybean oil" *Journal of the American Oil Chemists Society*, 63, (10), 1375 –1380.

[106]: Hamed Berna, Thèse de doctorat, 9 Décembre 2009, Université Claude Bernard – Lyon1 (France)

Liste des tableaux

- Tableau I-1 : Composition chimique moyenne du biogaz
- Tableau I- 2 : Classification des huiles végétales selon l'indice d'iode
- Tableau I-3 : Teneurs (%) en acides gras de quelques huiles végétales
- Tableau I-4 : Structures chimiques des acides gras cités au tableau I-3
- Tableau I-5 : Caractéristiques de quelques huiles végétales
- Tableau I-6 : Conditions optimales de la méthanolyse de quelques huiles végétales.
- Tableau I-7 : Exemples de catalyseurs solides utilisés pour le biodiesel
- Tableau I-8 : Ordre cinétique et énergies d'activation de méthanolyse de l'huile de palme et l'huile de tournesol
- Tableau II-1 : Principales impuretés des précurseurs
- Tableau III-1: Résultats des mesures volumétriques d'adsorption de l'azote sur BaO/Al_2O_3
- Tableau III-2: Résultats des mesures volumétriques d'adsorption de l'azote sur SrO/Al_2O_3
- Tableau III-3 : Composition élémentaire (% atomique) des catalyseurs
- Tableau IV-1: production de glycérol par transestérification homogène de l'huile de tournesol avec NaOH sous une température de 70°C

Liste des figures

- Figure I-1 : Filières de conversion de la biomasse en bioénergies selon les différents procédés : biochimique, thermochimique et physicochimique
- Figure I-2 : biométhanisation des déchets en fonction de la température
- Figure I-3 : Réaction de synthèse de l'ETBE
- Figure I-4 : variation de composition éthanol - eau en fonction de la température et de la pression.
- Figure I-5 : Variations de la masse volumique et de la tension de vapeur de l'éthanol en fonction de la température.
- Figure I-6 : Variation de la capacité calorifique molaire de l'éthanol en fonction de la température.
- Figure I-7 : filière du bioéthanol
- Figure I- 8: Production de biocarburants dans le monde en 2006 ; Bioéthanol 40.10^9 litres et biodiesel $6,5.10^9$ litres
- Figure I-9 : filière du biodiesel
- Figure I-10: Pourcentage de production mondiale des huiles (~132 Mt) en 2010
- Figure I-11: Formules chimiques de TG, DG, MG et G
- Figure I-12: Réaction de transestérification de triglycéride
- Figure I-13a : Réaction d'hydrolyse de triglycéride
- Figure I-13b : Réaction d'hydrolyse basique de triglycéride
- Figure I-14 : Mécanisme d'alcoolyse homogène de l'huile
- Figure I-15 : Représentation graphique de la relation BJH
- Figure II-1 : Schéma de l'appareil volumétrique BET
- Figure II-2: SEM de type JEOL5510 muni d'une sonde EDX

- Figure II-3 : Schéma de l'appareillage de transestérification
- Figure II-4 : Photomètre Spekol 10
- Figure II-5a: Spectre d'absorption du glycérol ($C = 10^{-3}M$) dans de l'éthanol
- Figure II-5b: Absorption du glycérol en fonction de la concentration à $\lambda_{\max} = 410 \text{ nm}$.
- Figure III-1: Courbe de distillation de l'huile de tournesol "fleural"
- Figure III-2: Viscosité cinématique de l'huile de tournesol "fleural" en fonction de la température
- Figure III-3 : Spectre FTIR de l'huile de tournesol «fleural» de Cevital
- Figure III-4 : Spectre UV-Vis de l'huile de tournesol «fleural»
- Figure III-5 : Chromatogrammes HPLC (A) et CPG (B) de l'huile de tournesol «fleural».
- Figure III-6 : Distribution des tailles des pores de BaO/Al_2O_3
- Figure III-7 : Distribution des tailles des pores de SrO/Al_2O_3
- Figure III-8 : Courbe thermogravimétriques des catalyseurs BaO/Al_2O_3 et SrO/Al_2O_3
- Figure III-9: Micrographie MEB et spectre EDX de BaO/Al_2O_3
- Figure III-10: Micrographie MEB et spectre EDX de SrO/Al_2O_3
- Figure IV-1 : Absorbance (à 410 nm), en fonction de la concentration (valeurs après dilution dans de l'éthanol), du glycérol produit à $70^\circ C$ avec NaOH comme catalyseur
- Figure IV-2: Concentration du glycérol produit par transestérification homogène de l'huile de tournesol avec NaOH sous une température de $70^\circ C$
- Figure IV-3: Absorbance (à 410 nm) en fonction de la concentration du

glycérol produit sur Al_2O_3 , $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Figure IV-4: Concentration du glycérol produit par transestérification de l'huile de tournesol sur Al_2O_3 , $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Figure IV-5 : Mécanisme de la réaction hétérogène

Figure IV-6 : Taux de conversion de l'huile de tournesol en esters (biodiesel) avec différents catalyseurs

Intitulé du sujet :

La transestérification hétérogène de l'huile de tournesol sous alumine : production de biodiesel EEHV.

Mots clés : Huile de tournesol – Ethanol – Transestérification – Alumine – Strontium – Baryum - biodiesel.

Les bioénergies c'est-à-dire les énergies obtenues de la biomasse, notamment les biocarburants, ont attiré l'attention de beaucoup de chercheurs et d'industriels. Le biodiesel, utilisé dans beaucoup de pays, présente des caractéristiques proches de celle du petrodiesel mais contient moins de polluants. Néanmoins, ce biocarburant est moins compétitif du point de vue économique. Pour palier à ce handicap, la recherche est orientée vers de nouveaux modes de production en particulier la catalyse hétérogène.

La transestérification des huiles végétales est une réaction catalytique constituée par trois étapes réversibles consécutives au cours desquelles les triglycérides sont convertis en glycérol en un mélange de trois esters : le biodiesel. L'éthanololyse, qui donne des esters éthyliques huiles végétales (EEHV), est peu étudiée en particulier en catalyse hétérogène.

Cette étude rapporte la transestérification hétérogène de l'huile de tournesol sous alumine ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$) promus au baryum et au strontium pour obtenir des esters éthyliques (EEHV). $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont des catalyseurs acido-basiques, $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ est un catalyseur acide.

L'huile de tournesol utilisée a été distillée et caractérisées par différentes techniques : densimétrie, viscosimétrie, UV-VIS, FTIR, CPG et HPLC. Les différents résultats obtenus ont montré que huile de tournesol est

classique c'est-à-dire linoléique (62-70% d'acide C18 :2w6) de une masse volumique de $0,92 \text{ g.cm}^{-3}$ et de viscosité de $54,6 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ à 20°C .

$\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ont été synthétisés par imprégnation de nitrates strontium et de baryum et calcination sous air à 450°C . Ils ont été caractérisés par volumétrie (BETN_2), thermogravimétrie (TG), microscopie à balayage (MEB) et microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX). Les résultats de la TG et de l'EDX ont montré que ces catalyseurs sont anhydres et constitués pratiquement de 20% en masse d'oxydes SrO (3,53% atomes Sr) ou BaO (3,37% atomes Ba). La volumétrie par adsorption de l'azote (BETN_2 et BJH) a montré que les catalyseurs sont très poreux ($d_m < 100 \text{ \AA}$) et que $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ possèdent, respectivement, une surface spécifique BET de 108,53 et $117,77 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

$\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ont été appliqués à la transestérification de l'huile de tournesol en présence d'éthanol séché. Les résultats cinétiques et de conversion de l'huile en biodiesel sont comparés à l'éthanololyse en présence de NaOH. Celle-ci s'est avérée très rapide à 70°C avec un taux conversion de l'huile qui atteint 99,05 en 30 min. En catalyse hétérogène à 200°C , les résultats ont montré que $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et Al_2O_3 sont très peu actifs avec des taux de conversion respectifs de 14,34, 19,81 et 5,84 %. Ces taux relativement faibles ont été expliqués par une température de réaction (200°C) insuffisante. Les courbes cinétiques hétérogènes étaient complexes avec deux étapes distinctes qui se succèdent vers 75 min.

ملخص

يختص هذا العمل بدراسة تفاعل أسترة الزيوت النباتية بواسطة محفزات متجانسة وغير متجانسة، هذا التفاعل يتألف من ثلاث خطوات متتالية ومتعكسة. بعد آخر خطوة نتحصل على خليط أسترات: الديزل الحيوي. تم تقطير زيت عباد الشمس المستخدم الذي كثافته 0.92 غ/سم³ ولزوجته 54.6 مم²/ثا في 20 درجة مئوية. أظهرت التقنيات UV-Vis, FTIR, CPG و HPLC أن هذا الزيت كلاسيكي أي لينولييك (يحتوي على 62-70% من حمض C18: 2w6).

بواسطة التشرب تم تحضير المحفزات بخلط أكسيد الألمنيوم ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$) مع السترونتيوم والباريوم بعد عملية المعالجة الحرارية إلى 450 درجة مئوية تحت الهواء. تمت دراسة خصائص المحفزات بتقنيات فيزيائية مختلفة (MEB, TG, BETN₂ و EDX) وأظهرت النتائج التوموغرافية (TG) والحجمية (volumetry) بأن هذه المحفزات $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ و $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ خالية من الماء ومكونة من جزيئات صغيرة ودقيقة جداً ($d_m < 100 \text{ \AA}$) ولديها مساحة نوعية تقدر بـ 117,77 م²/غ و 108,53 م²/غ على التوالي. كما كشفت تقنية MEB-EDX بأن هذه المحفزات تتألف من 20% من الكتلة لكل من SrO (3,53% ذرات السترونتيوم) و BaO (3,37% ذرات الباريوم). أستعملت كل من $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ و $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ و Al_2O_3 في تحويل زيت عباد الشمس بواسطة الإيثانول إلى وقود الديزل الحيوي عند 200 درجة مئوية بتفاعل الأسترة. أظهرت النتائج الحركية بأن هذه المحفزات قليلة النشاط بحيث نسبة التحويل الخاصة لكل منها هي على التوالي 14,34% ، 19,81% و 5,84%. بالمقارنة مع النتائج الحركية بواسطة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) التي بلغت نسبة تحويله إلى 99,05 في 30 دقيقة وعند 70 درجة مئوية.

المنحنيات الحركية كانت معقدة مع المرحلتين المتتابعين عند الدقيقة 75. الكلمات المفتاحية: زيت عباد الشمس - الإيثانول - الأسترة - أكسيد الألمنيوم - السترونتيوم - الباريوم - الديزل الحيوي.

Résumé

La transestérification d'huiles végétales est une réaction catalytique homogène et hétérogène, elle est constituée par trois étapes consécutives et réversibles. Après la dernière étape on obtient un mélange d'esters : le biodiesel.

L'huile de tournesol, de commerce, utilisée a été distillée. Celle -ci présente une masse volumique de 0,92 g.cm⁻³ et une viscosité de 54,6 mm².s⁻¹ à 20°C. Les analyses par UV-VIS, FTIR, CPG et HPLC ont montré que cette huile de tournesol est classique c'est-à-dire linoléique (62-70% d'acide C18 :2w6).

Des catalyseurs à base d'alumine ont été obtenus par imprégnation de strontium et de baryum et calcination sous air à 450°C. Ils ont été caractérisés par différentes techniques (BETN₂, TG, MEB et EDX). La thermogravimétrie et la volumétrie BET ont montrés que $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont anhydres, très poreux ($d_m < 100 \text{ \AA}$) et ont respectivement 117,77 et 108,53 m².g⁻¹ de surfaces BET. Les analyses par MEB et EDX ont montrés que ces catalyseurs sont constitués de 20% en masse de SrO (3,53 % atomes Sr) ou de BaO (3,37% atomes Ba).

$\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et Al_2O_3 ont été appliqués à la transestérification de l'huile de tournesol en présence d'éthanol. Les résultats cinétiques et de conversion de l'huile en biodiesel sont comparés à l'éthanolise en présence de NaOH. Ces résultats ont montré qu'à 200°C $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et Al_2O_3 sont très peu actifs avec des taux de conversion respectifs de 14.34, 19.81 et 5.84 %. Alors qu'avec NaOH ce taux atteint 99,05 en 30 min sous 70°C. Les courbes cinétiques hétérogènes étaient complexes avec deux étapes distinctes qui se succèdent vers 75 min.

Mots clés : Huile de tournesol – Ethanol – Transestérification – Alumine – Strontium – Baryum - biodiesel

Abstract

The transesterification of vegetable oils is a homogeneous and heterogeneous catalytic reaction; it is composed by three consecutive and reversible steps. After the last step a mixture of esters is obtained: The biodiesel.

The used sunflower oil was distilled. At 20 ° C, this oil has 0.92 g.cm⁻³ of density and 54.6 mm².s⁻¹ of viscosity. UV-Vis, FTIR, GC and HPLC analyses have shown that this sunflower oil is classic i.e. linoleic (62-70% acid C18: 2w6).

Based on alumina catalysts were obtained by impregnation of strontium and barium and calcinated under air at 450 °C. They were characterized by different techniques (BETN₂, TG, SEM and EDX). Thermogravimetry and volumetry showed that $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ are anhydrous, very porous ($d_m < 100 \text{ \AA}$) and have 117.77 and 108.53 m².g⁻¹ BET surfaces respectively. SEM and EDX analyses showed that these catalysts contain 20% mass of SrO (3.53% atoms Sr) and BaO (3.37% Ba atoms).

$\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and Al_2O_3 were applied to the transesterification of sunflower oil in the presence of ethanol. Conversion of oil to biodiesel and kinetic results are compared with the

ethanolysis in the presence of NaOH. At 200 °C these results have shown SrO/Al₂O₃, BaO/Al₂O₃ and Al₂O₃ have a lower activity with respective conversion rates of 14.34, 19.81 and 5.84%. While with NaOH this rate reached 99.05 in 30 min at 70°C. Heterogeneous kinetic curves were complex with two distinct steps which follow at 75 min.

Key words: Sunflower oil - Ethanol - Transesterification