



# **SYNTHESE DE BIODIESEL A PARTIR DES DISTILLATS D'ACIDES GRAS DE L'HUILE DE PALME**

**MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU  
MASTER EN INGENIERIE  
OPTION : GENIE ENERGETIQUE ET ELECTRIQUE**

---

Présenté et soutenu publiquement le par

**Ama Natalie KOUAKOU**

---

Travaux co-dirigés par :

**Dr Igor OUEDRAOGO**

Enseignant chercheur 2iE

**Kouakou KOFFI**

Chef de service Utilités SANICie

Jury d'évaluation du stage :

Présidente : **Dr Marie SAWADOGO**

Membres : **Dr Edem K. N'TSOUKPOE**

**Dr Igor OUEDRAOGO**

**Promotion [2014/2015]**

## DÉDICACES

### *Je dédie ce mémoire*

- *A la gloire de Dieu, le Père Tout Puissant*
- *A ma mère KOUADIO Yah, pour son attention, son encadrement et ses conseils.*
- *A mon feu père KOUAKOU Joseph, pour son encouragement à toujours chercher le meilleur.*
- *A mon époux DJEVIE Kouamé, pour son amour, son soutien et sa patience.*
- *A mes enfants adorés DJEVIE Christ Vianney Olivier et DJEVIE Affoué Arielle Maëra*
- *A mes frères et sœurs*
- *A mes proches parents, amis et connaissances*

## REMERCIEMENTS

*Au terme de notre formation de master d'ingénierie option énergie nous tenons à exprimer notre sincère reconnaissance à tout le corps professoral de la fondation 2iE, qui par la qualité de leur enseignement, encadrement nous avons pu terminer avec succès cette formation en ingénierie.*

*En l'occurrence à Dr Igor OUEDRAOGO, notre encadreur de stage 2iE, pour son encadrement, sa disponibilité et ses conseils tout au long de ce mémoire.*

*Au Dr Ahmed BAGRE chef de département énergie.*

*Au Dr SIDIBE Sayon chef du Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburant.*

*Au Dr SORO MOUSSA enseignant chercheur au Laboratoire Energie Solaire et Economie d'Energie.*

*A Mr ODILON technicien du Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburant.*

*Nos remerciements vont également à l'endroit de SANIA<sup>Cie</sup> :*

*Mr SOULEYMANE directeur de l'usine.*

*Mr LOROUGNON chef de département Maintenance et Utilités, pour nous avoir acceptés au sein de son département et pour ses conseils et son soutien.*

*Mr KOFFI Kouakou David, Mr YAO Léonce, nos tuteurs de stages pour leurs conseils fructueux, leurs disponibilités*

*Nous remercions aussi :*

*Mr KAPONGO Chef de département Contrôle Qualité*

*Mr N'DA Ludovic chef de service électricité ; Mr KOUAYATE Mamadou*

*Que tous ceux qui, de près ou de loin ont contribué à la réussite de ce mémoire et dont les noms n'auraient pas été cités trouvent en quelques mots l'expression mes sincères remerciements.*

## RESUME

Le travail a consisté à synthétiser du biodiesel éthylique à partir du distillat d'acide gras d'huile de palme en utilisant deux types de catalyseurs hétérogènes acides. Les supports solides tels que le charbon actif et la silice ont été préparés par la méthode d'imprégnation à l'acide sulfurique. Les premiers tests d'estérification ont révélés une meilleure activité catalytique de la silice imprégnée par rapport à celle du charbon imprégné. La conversion des acides gras libres du distillat en esters d'éthyle en présence de silice sulfatée a été optimisée à travers l'influence des paramètres tels que le temps, le ratio molaire DAGP/éthanol, la quantité de catalyseur. Un taux de conversion maximal de **97.5%** a été obtenu dans les conditions optimales suivantes : température de réaction **70°C**, ratio DAGP/éthanol **1 :8, 10%** en poids de catalyseur, temps de réaction **90 minutes**. Le biodiesel obtenu a été caractérisé, plusieurs de ses propriétés physico-chimiques respectent les normes internationales. Cependant l'indice d'acide (**25 mg KOH/g**) est élevé par rapport à la valeur limite (**0.8 mg KOH/g**) prescrite dans la norme ASTM D 6751-02.

Mots clés :

- 1 – Industrie agro-alimentaire
- 2 – Huile de palme brute
- 3 – Distillat d'acide gras
- 4 – Biodiesel
- 5 – Catalyseur
- 6 – Acides gras libres

## ABSTRACT

This work consisted to synthesize ethyl ester fatty acid from palm fatty acid distillate using two types of heterogeneous acid catalysts. The solid supports such as activated coal and silica were prepared by the sulfuric acid impregnation method. The first tests of esterification revealed that the catalytic activity of the impregnated silica was better than the impregnated coal. The conversion of free fatty acids in the distillate of ethyl esters in the presence of sulfated silica was optimized through the influence of parameters such as time, molar ratio PDFFA / ethanol, and the quantity of catalyst. A maximum conversion rate of **97.5%** was performed under the following optimum conditions: Reaction temperature **70°C**, the ratio PDFFA / ethanol **1: 8, 10%** by weight of catalyst and **90 minutes** of reaction time. The biodiesel produced was characterized, and many of these physicochemical properties abide by the international standards. However the acid value (**25 Mg KOH/g**) is higher than the limit value which is **0.8 Mg KOH/g** prescribed in ASTM D 6751-02.

### Key Words :

- 1 – food industry
- 2 – palm oil
- 3 – fatty acid distillate
- 4 – Biodiesel
- 5 – Catalyst
- 6 – fatty acid free

---

## LISTE DES ABBREVIATIONS

HPB :	Huile de palme brute
DAGP :	Distillat d'acide gras de palme
AGL :	Acide gras libre
CCM :	Chromatographie sur couche mince

---

## LISTES DES TABLEAUX

<b>Tableau 1</b> : composition chimique de l'HPB .....	5
<b>Tableau 2</b> : composition en acide gras de l'huile de palme .....	8
<b>Tableau 3</b> : Caractéristiques générales des distillats d'acides gras de la Malaisie.....	8
<b>Tableau 4</b> : Comparaison catalyseur homogène et hétérogène .....	14
<b>Tableau 5</b> : Propriétés des distillats d'acides gras de palme.....	32
<b>Tableau 6</b> : profile des acides gras du distillat d'acides gras de palme .....	33
<b>Tableau 7</b> : propriétés du biodiesel .....	42

## LISTES DES FIGURES

<b>Figure 1:</b> Formules semi-développées acide palmitique et acide stéarique .....	7
<b>Figure 2:</b> formule semi développée d'un triglycéride .....	7
<b>Figure 3:</b> Equation de réaction des triglycérides en catalyse basique .....	10
<b>Figure 4:</b> Equation de réaction AGL avec l'alcool en catalyse acide .....	11
<b>Figure 5:</b> mécanisme de la réaction d'estérification .....	11
<b>Figure 6 :</b> Mécanisme de fixation de l'acide sulfurique sur la silice.....	15
<b>Figure 7:</b> Mécanisme d'estérification des acides gras en présence de l'acide sulfurique de silice .....	16
<b>Figure 9:</b> Coquille de palmiste broyée .....	20
<b>Figure 8:</b> Distillat d'acide gras de palme .....	20
<b>Figure 10:</b> Chromatographe en phase gazeuse .....	29
<b>Figure 11:</b> Composition des acides gras libres du DAGP .....	33
<b>Figure 12:</b> Influence de la quantité de catalyseur acide sulfurique .....	34
<b>Figure 13:</b> influence du type de catalyseur.....	35
<b>Figure 14:</b> Influence du temps de réaction .....	37
<b>Figure 15:</b> Influence du ratio molaire DAGP/Ethanol .....	38
<b>Figure 16:</b> Influence de la quantité de catalyseur .....	39
<b>Figure 17:</b> Ester Ethyle d'Acide Gras (biodiesel synthétisé).....	40
<b>Figure 18:</b> Composition chimique du biodiesel synthétisé .....	40

## TABLE DES MATIERES

DEDICACES .....	i
REMERCIEMENT .....	ii
RESUME.....	iii
ABSTRACT .....	iv
LISTE DES ABREVIATIONS .....	v
LISTES DES TABLEAUX.....	vi
LISTES DES FIGURES.....	vii
TABLE DES MATIERES .....	viii
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : GENERALITES .....	3
I.1 SANIA <sup>Cie</sup> .....	3
I.1.1 Histoire de l'entreprise .....	3
I.1.2 Organigramme de l'entreprise.....	3
I.1.3 Présentation du département d'accueil.....	4
I.1.4 Présentation du procédé de production de l'huile alimentaire .....	4
I.2 BIOCARBURANT .....	9
I.2.1 Biodiesel.....	9
I.2.2 Synthèse bibliographique .....	18
I.2.3 Méthodologie adoptée .....	19
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES .....	20
II.1 MATERIELS .....	20
II.1.1 Matière première végétale .....	20
II.1.2 Consommables .....	21
II.1.3 Matériel de laboratoire : .....	21
II.2 METHODES .....	22
II.2.1 Méthodes pour la caractérisation des distillats d'acides gras.....	22

II.2.2	Méthode pour la préparation du catalyseur et mesure de l'acidité.....	24
II.2.3	Méthode pour la synthèse du biodiesel .....	26
II.2.4	Caractérisation du biodiesel .....	29
CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSION .....		31
III.1	CARACTERISATION DU DISTILLAT D'ACIDE GRAS ET DES CATALYSEURS .....	31
III.1.1	Caractérisation du distillat.....	31
III.1.2	Caractérisation des catalyseurs.....	33
III.2	SYNTHESE DU BODIESEL .....	34
III.2.1	Synthèse du biodiesel en catalyse homogène.....	34
III.2.2	Synthèse du biodiesel en hétérogène.....	35
III.2.2.1	Comparaison de la performance des catalyseurs.....	35
III.2.2.2	Etude de l'influence des différents paramètres de réactions .....	36
III.2.3	Etude de la réutilisation du catalyseur $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	39
III.3	CARACTERISATION DU BODIESEL .....	39
CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....		43
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....		45
ANNEXE .....		I



## INTRODUCTION

L'utilisation de l'huile végétale comme source de matière première pour l'énergie est considérée comme l'une des solutions à la crise énergétique [1]. Les biocombustibles tels que le bioéthanol et le biodiesel sont considérés comme une alternative appropriés aux combustibles traditionnels. Mais l'utilisation des matières végétales comestibles pose un problème de concurrence entre l'industrie alimentaire et l'industrie des biocombustibles [2]. Pour surmonter ce problème les producteurs de biocarburants ont trouvé comme solution l'utilisation des huiles non-alimentaires, les huiles végétales usées, les graisses animales et surtout les déchets industriels contenant de l'huile comme les distillats d'acides gras de l'huile de palme.

SANIA<sup>Cie</sup> est une entreprise agro-alimentaire spécialisée dans la transformation de l'huile de palme brute en huile alimentaire. L'oléine produite est utilisée essentiellement dans l'industrie agro-alimentaire (l'huile de palme alimentaire et la margarine). Les sous-produits, la stéarine et les acides gras issus de cette transformation sont utilisés par les industries cosmétiques. SANIA<sup>Cie</sup> produit environ 300 000 tonnes d'huile raffinée par an. C'est la raffinerie la plus grande de l'Afrique. Elle peut traiter par jour 1500 tonnes d'huile de palme brute et 1200 tonnes d'huile raffinée. Les distillats d'acides gras représentent environ 5% de l'huile de palme brute traité par jour, soit environ 75 tonnes par jour. Ces distillats sont composés d'environ 92% d'acides gras libres. C'est pourquoi d'autres industries les utilisent pour la fabrication de savon. Mais aujourd'hui avec le problème de stockage de ces distillats qui entraînent souvent l'arrêt de la raffinerie, les coûts trop élevés de l'énergie électrique et la fluctuation du marché, SANIA<sup>Cie</sup> envisage d'autres voies de valorisation de ces produits dérivés, notamment, la production de biodiesel à partir des acides gras libres pour l'alimentation des groupes électrogènes et chaudières de son usine. C'est dans ce contexte que se situe notre étude.

L'objectif principal visé dans cette étude est de mettre au point une méthode de conversion des distillats d'acides gras de palme en biodiesel. Les objectifs spécifiques qui découlent de cet objectif général sont :

- La caractérisation des distillats d'acides gras de palme.
- La synthèse du biodiesel à partir des catalyseurs hétérogènes acides
- La caractérisation du produit final obtenu dans les conditions optimales.

---

Ce manuscrit comportera trois parties :

- Une étude bibliographique (chapitre I) étudiant les propriétés physicochimiques des distillats d'acides gras de palme, les différentes méthodes de synthèse de biodiesel à partir du distillat d'acide gras de palme, les différents types de catalyseurs hétérogènes acides et leurs préparations.
- Une partie expérimentale (chapitre II) regroupant les techniques, les méthodes utilisées pour les différentes caractérisations et la synthèse du biodiesel.
- Une dernière partie « résultats et discussion » (chapitre III) présentant tous les résultats obtenus, leurs analyses et interprétations.

# CHAPITRE I : GENERALITES

## I.1 SANIA<sub>CIE</sub>

### I.1.1 Histoire de l'entreprise

SANIA<sub>Cie</sub> est une entreprise agro-alimentaire spécialisée dans la transformation d'huile de palme brute en huile alimentaire. Elle a été fondée en juin 2008. Basée en Côte d'Ivoire plus précisément en zone industrielle de Vridi, rue du textile, elle est l'une des dix (10) filiales du groupe SIFCA qui est un acteur majeur de l'industrie agricole en Afrique de l'Ouest. SANIA<sub>Cie</sub> est représentée à 50,5 % par le groupe NAUVU et à 49,5% par le groupe SIFCA. C'est une société anonyme au capital de 44,1 milliards de FCFA employant plus de 400 personnes, M. Jean-Louis KODO en est le directeur général.

Les activités principales de l'entreprise sont :

- La transformation de l'huile de palme brute en huile de palme raffinée
- La commercialisation de trois marques d'huile de table : DINOR, PALME D'OR, DORA.
- La production et la commercialisation de deux marques de margarines : Saint-Avé et DELICIA.
- La commercialisation des sous-produits issus du raffinage : la stéarine et les acides gras

### I.1.2 Organigramme de l'entreprise

Outre la direction générale, SANIA<sub>Cie</sub> est organisé en huit directions:

- la Direction d'Usine
- la Direction des Ressources Humaines
- la Direction Commerce
- la Direction Marketing
- la Direction Administrative et Financière
- la Direction Contrôle de Gestion
- la Direction Projets
- la Direction Achats et Logistique

### **I.1.3 Présentation du département d'accueil**

Pour mon stage, j'ai été accueillie au département MAINTENANCE ET UTILITES qui relève de la direction d'usine. Ce département qui a pour chef, M. LOROUGNON comprend les services suivant :

- le service mécanique ;
- le service des utilités ;
- le service électricité ;
- le service méthode.

Mon stage s'est déroulé au service des utilités. Ce service a pour mission de mettre à la disposition de l'usine l'énergie nécessaire pour un meilleur rendement de la production. Il comprend deux ateliers dénommés respectivement Chaudière et Biomasse, et Traitement des Eaux.

- L'atelier Chaudière et biomasse a pour objectif principal la production de vapeur et d'air comprimé pour toute l'usine.
- L'atelier traitement des eaux a trois missions essentiellement : il assure le traitement des eaux qui alimentent les chaudières, le traitement des effluents avant le rejet et aussi la distribution des eaux dans toute l'usine

### **I.1.4 Présentation du procédé de production de l'huile alimentaire**

L'huile de palme brute (HPB) contient environ 5% d'acides gras libres et ces acides gras sont extraits lors du processus de raffinage de l'huile de palme brute. Ainsi, dans cette partie du document, il s'agira de décrire les grandes étapes du procédé de raffinage afin de savoir comment les acides gras sont extraits et stockés.

#### **I.1.4.1 Approvisionnement de l'huile de palme brute**

L'huile de palme brute (HPB) est utilisée comme matière première pour la production de la margarine, de l'huile alimentaire, et des sous-produits dérivés (la Stéarine et les acides gras). Elle est fournie principalement par PALMCI qui est l'une des filiales du groupe SIFCA. PALMCI extrait l'huile de palme brute depuis ces plantations de palmier à huile et la transporte dans de grosses citernes jusqu'à SANIA. Le stockage se fait dans des cuves T201, T202 ou T203 d'une capacité de 1700 tonnes chacune. Ces cuves sont dotées de serpentins de réchauffages qui permettent de maintenir la température entre 40 et 50°C pour faciliter le transfert ultérieur à

l'usine de production. La composition chimique de l'huile de palme brute est donnée par le tableau 1.

**Tableau 1:** composition chimique de l'HPB

Composition chimique	Pourcentage ou teneur
Triglycérides (%)	94 - 97
Diglycérides (%)	2 - 3
Monoglycerides (%)	0.1
Eau (%)	0.1 – 0.3
Acides gras libres (%)	1 – 5
Tocophérol (ppm)	800
Carotènes (ppm)	400 – 850
Fer (mg/kg)	0.1 – 0.3
Cuivre (mg/kg)	0.01

Source : SANIA<sup>Cie</sup>

### I.1.4.2 Raffinage de l'huile de palme brute

Le procédé de production de l'huile alimentaire se déroule en deux grandes étapes : l'étape de raffinage et l'étape de fractionnement

#### 1. Etape de raffinage

L'objectif principal du raffinage est d'éliminer les acides gras, les phospholipides et les impuretés contenus dans la HPB pour avoir une huile de qualité sur le marché.

Il existe deux types de raffinage : le raffinage chimique et le raffinage physique.

Le raffinage chimique consiste à éliminer les acides gras par neutralisation avec une solution basique, la plupart du temps la soude. Par contre dans le raffinage physique les acides gras sont éliminés par distillation à haute température.

A SANIA<sup>Cie</sup> le type de procédé utilisé est le raffinage physique qui comporte trois (03) grandes étapes :

- Le prétraitement de l'HPB qui consiste à sécher et ensuite à précipiter les gommages et métaux contenus dans l'HPB avec soit l'acide citrique ou de l'acide phosphorique
- Le blanchissement de l'huile qui consiste à faire passer l'huile prétraitée dans de la terre décolorante pour éliminer les gommages, les  $\beta$ -carotènes et les impuretés
- La distillation qui consiste à éliminer les acides gras de l'huile décolorée et dégommée

Dans la dernière étape **les acides gras** sont extraits à haute température (220 °C à 260 °C) avec un vide poussé (2 à 3 mbar) et une injection directe d'une petite quantité de vapeur dans les équipements de types désodoriseur. Ces derniers sont équipés d'un condenseur pour récupérer les acides gras distillés. Le chauffage est assuré par de la vapeur à haute pression passant dans les échangeurs et le vide est réalisé par un système d'éjecteurs de vapeur.

## 2. Etape de fractionnement

Le fractionnement est un procédé physique qui consiste en une cristallisation partielle et une étape de séparation solide-liquide.

Lors de la première étape, la graisse en fusion est refroidie pour cristalliser les triglycérides à haut point de fusion appelée **stéarine**. Pendant la seconde étape (filtration) les cristaux sont séparés mécaniquement de la phase liquide (les triglycérides à point de fusion bas) appelé oléine. Avec le pressage des plaques à air comprimé (6 bar), est obtenu un rendement en Oléine de **70 à 75 %** commercialisé en tant que **huile de table**. Et un rendement en Stéarine de **25 à 30%**, utilisé dans la margarinerie et la savonnerie.

### I.1.4.3 Sous-produits dérivés du raffinage

Les produits dérivés du raffinage sont les acides gras et la stéarine qui est valorisée par SANIA<sup>Cie</sup> dans la production de la margarine. Par contre il n'existe pas encore de procédé à SANIA<sup>Cie</sup> permettant la valorisation des acides gras. Ces acides gras représentent environ 4 à 5% de la quantité d'huile de palme brute traité par jour. Ils sont en général vendus à d'autres industries spécialisées dans le domaine de la savonnerie. Mais quand l'offre est supérieure à la demande, il se pose un énorme problème de stockage qui peut conduire à l'arrêt total de la raffinerie. C'est pourquoi aujourd'hui il serait intéressant de trouver d'autres voies de valorisation de ces déchets de raffinage. L'une des voies de valorisation serait la production de biocarburant (biodiesel) pour l'alimentation des moteurs diesels, d'autant plus que SANIA<sup>Cie</sup> possède six (06) groupes électrogènes et a besoin d'énergie électrique pour faire fonctionner son unité de production.

### I.1.4.4 Distillats d'Acides gras (AG)

Les acides gras sont des acides carboxyliques, dont la molécule est constituée d'une chaîne linéaire d'atomes de carbone variant entre 8 et 22, d'atomes d'hydrogènes liés aux atomes de carbones et groupement acide à l'extrémité, de formule chimique brute RCOOH (avec R représentant la chaîne carbonée)

La figure 1 montre la formule semi développée de l'acide palmitique et l'acide stéarique [3].

Acide palmitique  
C 16:0



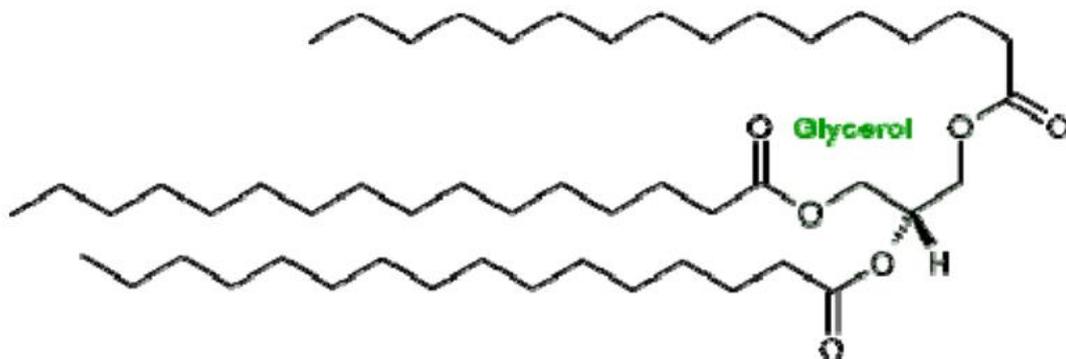
Acide stéarique  
C 18:0



**Figure 1:** Formules semi-développées acide palmitique et acide stéarique  
**Source :** [www.medatice-grenoble.fr](http://www.medatice-grenoble.fr)

Les acides gras sont des produits de la dégradation des huiles végétales ou des graisses animales. Ils résultent de l'hydrolyse des triglycérides contenus dans les huiles végétales et animales. Et leur teneur varie selon les conditions de stockage de l'huile. Le pourcentage d'acides gras peut varier de 0.5 jusqu'à 60 % ou même plus pour les huiles acides [4].

Les triglycérides sont de longues molécules, des tri-esters dont l'hydrolyse conduit au glycérol et trois acides gras. La figure 2 montre une molécule de triglycéride.



**Figure 2:** formule semi développée d'un triglycéride  
**Source :** [www.medatice-grenoble.fr](http://www.medatice-grenoble.fr)

Les acides gras diffèrent entre eux par le nombre de carbones de la chaîne alkyl pouvant être ramifié ou linéaire, le nombre de liaison insaturé, leur position. On distingue trois catégories d'acides gras : les saturés, les mono-saturés et les polyinsaturés.

Les saturés ne possèdent que des liaisons simples entre les carbones, on a : les acides myristides (14 carbones), les acides palmitiques (16 carbones), les acides stéariques (18 carbones) etc. Les mono-insaturés possèdent une seule double liaison dans la chaîne carbonée, il s'agit des acides Oléiques (18 carbones). Et les polyinsaturés possèdent plusieurs insaturations, qui se composent de : l'acide linoléique (18 atomes de carbones : 2n-6) et de l'acide linoléique (18 carbones : 3n-3) [3].

Les acides gras de l'huile de palme brute sont composés d'environ 50% d'acides gras saturés, 40% d'acides gras mono-insaturés et 10% d'acides gras polyinsaturés.

Les tableaux 2 et 3 donnent la composition chimique et les propriétés physico-chimiques des distillats d'acides gras de palme [5,6].

**Tableau 2** : composition en acide gras de l'huile de palme

Acides gras libre de palme	Pourcentage
<b>Acide gras saturé</b>	<b>50%</b>
Myristique (C14)	0.7 %
Palmitique (C16)	40.4 %
Stéarique (C18)	5.9%
<b>Les acides gras mono-insaturés</b>	<b>40%</b>
Acides Oléique	42 %
<b>Les acides gras polyinsaturés</b>	<b>10%</b>
Acides linoléique	9.1 %
Acides $\alpha$ -linoléique	0.3%

Source : SANIA<sup>Cie</sup>

**Tableau 3** : Caractéristiques générales des distillats d'acides gras de la Malaisie

	Valeur	Gamme
La teneur en insaponification (%)	1,61	1,0-2,5
Indice de saponification (mg KOH/g)	209,5	200,3-215,4
Le point de fusion (°C)	46,7	46,0-48,3
Densité à 50°C	0,8725	0,8640-0,8880
Teneur en eau (%)	0,104	0,03-0,24
Indice d'iode, Wijs (g/100 g)	54,8	46,3-57,6

Source : Bonnie et Mohtar (2009)

D'après le tableau 2, l'acide palmitique et l'acide oléique sont les composants majoritaires du distillat d'acides gras de palme. Le tableau 3, montre que les acides gras ont un point de fusion élevé (46.7°C) supérieur à la température ambiante, ce qui justifie leur forme solide à la température ambiante. Ils possèdent aussi d'autres propriétés physico-chimiques [7] telles qu'une forte stabilité et un haut pouvoir calorifique.

Le distillat d'acide gras a un faible coût et est non-alimentaire, il constitue donc une excellente

matière première pour la production de biodiesel. A Sumatra, en Indonésie, il a été mis en place une usine de biodiesel, utilisant le distillat d'acide gras de palme comme matière première.

## I.2 BIOCARBURANT

**Le biocarburant** est un carburant d'origine végétal issu de la conversion de la biomasse. Aujourd'hui, compte tenu des problèmes énergétiques et environnementaux, il représente le seul carburant capable de remplacer convenablement le carburant fossile sans modification des moteurs actuels. Il est utilisé de nos jours dans plusieurs domaines pour production d'électricité, pour l'alimentation des moteurs diesels, et aussi les moteurs à essences [8]. Dans bon nombre de pays aujourd'hui, la loi autorise le mélange avec le carburant fossile pour l'alimentation des véhicules. On distingue les biocarburants de première génération et les biocarburants de deuxième génération et de troisième génération.

**Le biocarburant de première génération** est obtenu par transformation d'une seule partie de la plante. On utilise essentiellement les parties de la biomasse qui stockent le sucre (betterave et canne à sucre), l'amidon (blé, maïs), ou l'huile (palme, colza, tournesol, jatropha). Il comporte la filière bioéthanol, qui utilise les plantes sucrières ou amylacées et la filière biodiesel, qui utilise les plantes oléagineuses ou les graisses animales et végétales également riche en acides gras. La technologie est simple et très bien maîtrisée. Mais l'inconvénient, est que la plupart de l'huile servant de matière première est utilisée pour l'alimentation [3].

**Le biocarburant de seconde génération** n'utilise plus les organes de réserves, mais les plantes entières. On valorise la lignine et la cellulose des plantes qui sont contenues dans toutes les cellules végétales. Il y a deux filières de productions possibles : la filière biochimique de production d'éthanol cellulosique et la filière thermochimique de production de carburant diesel de synthèse [3]. La production de biocarburant de deuxième génération nuit moins aux productions à visées alimentaires. Les carburants sont produits avec des techniques avancées, qui sont encore au stade de la démonstration industrielle.

**Le biocarburant de troisième génération** est obtenu à partir des microalgues, est aussi appelé algocarburant. Ces carburants de troisième génération sont encore à la phase de recherche [4].

### I.2.1 Biodiesel

Le **biodiesel** est un biocarburant issu de la modification chimique des huiles végétales. Ces huiles naturelles contenant des triglycérides vont subir une réaction chimique avec les alcools primaires pour donner un composé chimique connu sous le nom d'ester d'alkyl qui est le biodiesel [10]. Le biodiesel est actuellement le seul carburant de remplacement disponible avec un bilan

énergétique global du cycle de vie positif [11]. La présence d'oxygène dans le biodiesel améliore la combustion et réduit la formation du monoxyde de carbone et les émissions tout en augmentant légèrement les émissions en NOx. Le biodiesel est considéré comme renouvelable car le carbone dans l'huile végétale ou la graisse provient principalement du dioxyde de carbone dans l'air. Il est considéré comme contribuant moins au réchauffement climatique par rapport au carburant fossile [12]. C'est un carburant de qualité utilisable dans tous les moteurs diesel, ses propriétés sont très proches de celui du diesel fossile : aucune modification du moteur n'est nécessaire [13]. Surtout dans les moteurs stationnaires comme les groupes électrogènes. Les moteurs diesel qui fonctionnent au biodiesel ont une faible émission de monoxyde de carbone, d'hydrocarbures imbrulés, les particules et les polluants atmosphériques toxiques que les moteurs diesel qui fonctionnent avec le carburant fossile [12].

Les principaux moyens pour produire le biodiesel sont [14]

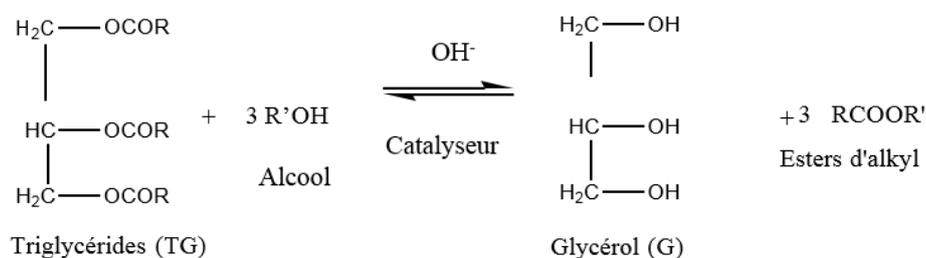
- Le craquage thermique ou pyrolyse de l'huile végétale
- La microémulsion
- La transestérification des triglycérides
- L'estérification des acides gras

Les deux grands procédés utilisés en industrie sont : la transestérification des triglycérides et l'estérification des acides gras.

### I.2.1.1 Transestérification des triglycérides (TAG)

La transestérification est une réaction chimique au cours de laquelle un triglycéride est mis à réagir avec un alcool en présence de catalyseur pour former des esters et du glycérol. Un triglycéride possède une molécule de glycéride sur laquelle sont fixés trois acides gras à longue chaînes [15].

L'équation de réaction avec NaOH comme catalyseur basique est donnée par la figure 3.



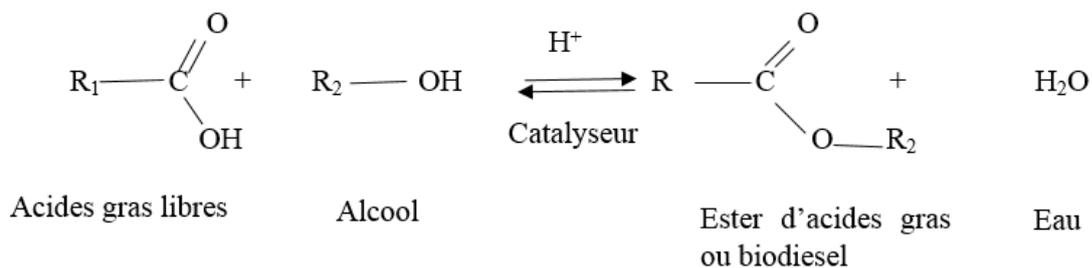
**Figure 3:** Equation de réaction des triglycérides en catalyse basique

Cette technologie, la plus utilisée pour produire le biodiesel, présente des limites avec les huiles

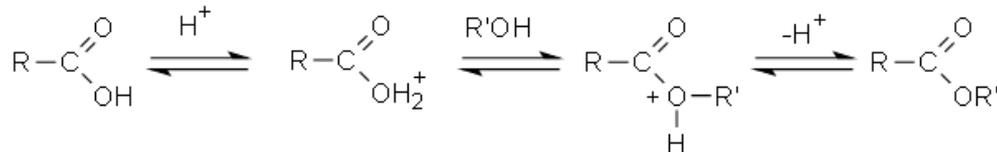
végétales ou animales à forte teneur en acides gras, la réaction de transestérification conduira à la réaction de saponification. Et aussi la plupart des huiles composées majoritairement de triglycérides sont à usage alimentaire. D'où l'intérêt du développement du procédé de production de biodiesel par estérification d'acide gras libres.

### I.2.1.2 Estérification des acides gras libres

La réaction d'estérification des acides gras libres consiste en la réaction d'un alcool et des acides gras libres des huiles végétales ou graisses animales en présence de catalyseur acide pour former les esters d'acide gras (biodiesel) et l'eau. La figure 4 et la figure 5 montrent respectivement l'équation de la réaction en catalyse acide et le mécanisme de la réaction entre AGL et l'alcool.



**Figure 4:** Equation de réaction AGL avec l'alcool en catalyse acide



**Figure 5:** mécanisme de la réaction d'estérification

C'est un procédé très bien maîtrisé avec de meilleurs rendements en une heure de réaction, des rendements allant de **91.27 à 98.85 %** [1]. C'est une réaction qui est influencée par plusieurs paramètres dont (le type d'alcool ; le ratio molaire matière première/alcool ; la température de réaction ; la durée de réaction ; le type de catalyseur et le ratio massique matière première/catalyseur)

### I.2.1.3 Paramètres importants de la réaction d'estérification

Les paramètres qui influencent la réaction d'estérification sont : le type d'alcool, le ratio molaire matière première/alcool, la température de réaction, la durée de la réaction, le type de catalyseur, et le ratio massique matière première/catalyseur

## 1. Influence du type d'alcool

L'alcool est l'un des réactifs déterminant dans la synthèse des huiles végétales en biocarburant. Le type d'ester d'alcool d'acide gras produit est fonction du type d'alcool utilisé. Par exemple la synthèse avec le méthanol donne des esters méthyles d'acides gras ou avec l'éthanol permet d'obtenir des esters éthyloxy d'acides gras. Ainsi le méthanol, l'éthanol, le propanol et le butanol sont des alcools qui peuvent être utilisés dans la synthèse des biodiesel. Le méthanol est l'alcool le plus utilisé dans la production de biodiesel à cause de ces propriétés physico-chimiques. Cependant, c'est un réactif neurotoxique qui de plus présente une empreinte carbone négative car il est principalement issu de l'industrie pétrochimique. Ainsi pour des raisons de santé, sécurité et d'environnement, les procédés de production de biodiesel développés actuellement tendent à favoriser l'utilisation d'éthanol qui est un alcool faiblement toxique, mais surtout qui peut être facilement obtenu par la fermentation de biomasse végétale riche en sucre et amidon. L'éthanol étant issu de la conversion de biomasse son empreinte carbone ( $\text{CO}_2$ ) est presque nulle comparée au méthanol. L'utilisation de l'éthanol à la place du méthanol permet l'obtention d'un biodiesel 100% d'origine végétale. L'autre avantage avec l'utilisation de l'éthanol pour la synthèse de biodiesel est que ce dernier est plus soluble dans l'huile que le méthanol, de plus améliore plus l'indice de cétane et le point d'écoulement des esters obtenus. En contrepartie, le biodiesel est lui aussi plus miscible dans le milieu réactionnel et donc plus difficile à séparer.

## 2. Influence du ratio molaire huile/alcool

La réaction d'estérification est une réaction d'équilibre qui est réversible, la stœchiométrie de la réaction implique une mole d'alcool pour une mole d'acides gras afin d'obtenir une mole d'ester et une mole d'eau. Cependant, un excès d'alcool est recommandé pour favoriser la réaction dans le sens de formation des esters [17]. Par exemple la production de biodiesel à partir des acides oléiques avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $120^\circ\text{C}$  nécessite un ratio molaire de 1 :8 [12].

## 3. Influence du ratio massique huile/catalyseur

Le ratio massique huile/catalyseur est très important, il influence considérablement le taux de conversion. Dans la plupart des travaux un pourcentage de 5 à 10% permet d'avoir au plus en une heure un taux de conversion de 98% [12].

## 4. Influence de la température de réaction

La température de réaction est un paramètre qui gouverne la vitesse de la réaction. La réaction étant endothermique, lorsque la température augmente la vitesse de la réaction augmente. Cette réaction peut se dérouler à la température ambiante mais il faut des temps de réaction très long

[12,11]. En catalyse acide la température de réaction peut atteindre 120°C [12].

## 5. Influence de la durée de la réaction

La durée de la réaction dépend des trois paramètres cités plus haut, à savoir le ratio molaire huile/alcool, le ratio massique huile/catalyseur et la température de réaction. Cependant des travaux ont montré que la réaction d'estérification des acides gras peut atteindre un taux de conversion allant de 95% à 98% en 57 minutes [12].

## 6. Influence du type de catalyseur

Le type de catalyseur est très déterminant, car il influence considérablement la réaction. Le temps de réaction est fonction de la nature et de l'efficacité du catalyseur [4]. Dans le cas d'une réaction de transestérification, la catalyse basique est beaucoup plus utilisée car elle est plus rapide que catalyse acide, la réaction est complète au bout d'une heure. Par contre dans le cas d'une réaction d'estérification des acides gras libres, la catalyse acide est la plus recommandée. En outre la catalyse basique conduira à une réaction de saponification [21].

### I.2.1.4 Catalyseurs

Un catalyseur est une espèce chimique qui permet d'augmenter la vitesse d'une réaction mais qui n'apparaît pas dans l'équation de cette réaction. Le catalyseur influe uniquement sur la cinétique de la réaction chimique considérée. Il n'est pas consommé et se retrouve inaltéré à la fin de la réaction. On distingue trois types de catalyseurs : le catalyseur homogène, le catalyseurs hétérogène et le catalyseur enzymatique.[20]. Une catalyse est dite homogène lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase. Par contre lorsque les réactifs et le catalyseur forment plusieurs phases on parle d'une catalyse hétérogène.

### 1. Catalyse acide

Les procédés de synthèse du biodiesel par estérification des acides gras avec un alcool qui se développent aujourd'hui, utilisent principalement des voies catalytiques chimiques acides homogènes ou hétérogènes.

**La catalyse acide en phase homogène** utilisant des acides minéraux tels que l'acide sulfurique l'acide ortho phosphorique, l'acide chlorhydrique ou des acides organiques tels que les acides sulfoniques [6,19,15], est souvent citée parmi les procédés catalytiques de production de biodiesel par estérification des AGL. Pourtant, celle-ci est rarement utilisée à cause des risques élevés de corrosion des installations industrielles. L'autre difficulté en catalyse acide en phase homogène est la séparation du catalyseur du biodiesel. L'élimination du catalyseur dans le biodiesel s'effectue généralement par le lavage des esters à l'eau ce qui a pour conséquence la

production de grandes quantités d'eaux usées hautement acide qui peuvent avoir un impact écologique négatif si elles ne sont pas traitées. Le lavage à l'eau du biodiesel suppose également une étape complémentaire de séchage qui peut se révéler être très énergivore.

Une alternative à la catalyse acide homogène est **la catalyse acide en phase hétérogène** qui utilise des catalyseurs solides acides. Cette voie catalytique est de plus en plus testée et représente une alternative prometteuse pour l'estérification des AGL en toute sécurité. Non seulement les catalyseurs acides solides (les résines échangeuses d'ions, la zircone sulfatée, les zéolithes, les argiles, le charbon ou la silice imprégné) [4] sont moins corrosifs vis-à-vis des équipements comparé aux catalyseurs acides en phase homogène, mais en plus ces derniers sont plus faciles à séparer des produits. Par simple filtration, le catalyseur est éliminé du biodiesel avec la possibilité d'être récupérés, régénérés puis réutilisés. Ils sont reconnus pour leurs efficacités à transestérifier les triglycérides et à estérifier les acides gras, ce qui augmente le rendement de la réaction [23]. D'un point de vue économique et environnemental, la catalyse hétérogène permet d'abaisser les coûts de production du biodiesel tout en minimisant les problèmes liés à la production d'eaux usées.

Toutefois, la plupart des catalyseurs hétérogènes acides sont souvent sujets à des problèmes d'inactivation. L'inactivation peut subvenir à la suite de lessivage des agents actifs (lixiviation) avec le temps ou d'empoisonnement à la suite du contact au CO<sub>2</sub> ou de l'eau. Le tableau 4 donne les avantages et les inconvénients des deux types de catalyseurs.

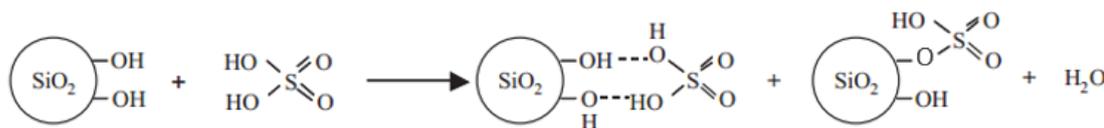
**Tableau 4** : Comparaison catalyseur homogène et hétérogène

	<b>CATALYSEUR HOMOGENE ACIDE</b>	<b>CATALYSEUR HETEROGENE ACIDE</b>
<b>SEPARATION</b>	Difficile et coûteux	Facile
<b>MECANISME</b>	Facile	Difficile
<b>PROPRIETES</b>	Condition douce	Condition vigoureuse
	Réaction est sélective	Réaction non sélective
	Peut être modifiée	Ne peut pas être modifié
<b>REUTILISABILITE</b>	Non réutilisable	Potentiellement réutilisable
<b>PURIFICATION</b>	Complexe et coûteuse	Facile
<b>CARACTERE CORROSIF</b>	Très corrosif	Moins corrosif
<b>ENVIRONNEMENT</b>	Production de déchets élevés	Production de moins de déchets
	Non respectueux de l'environnement	Respectueux de l'environnement
<b>INDUSTRIE</b>	Moins utilisé	Très utilisé

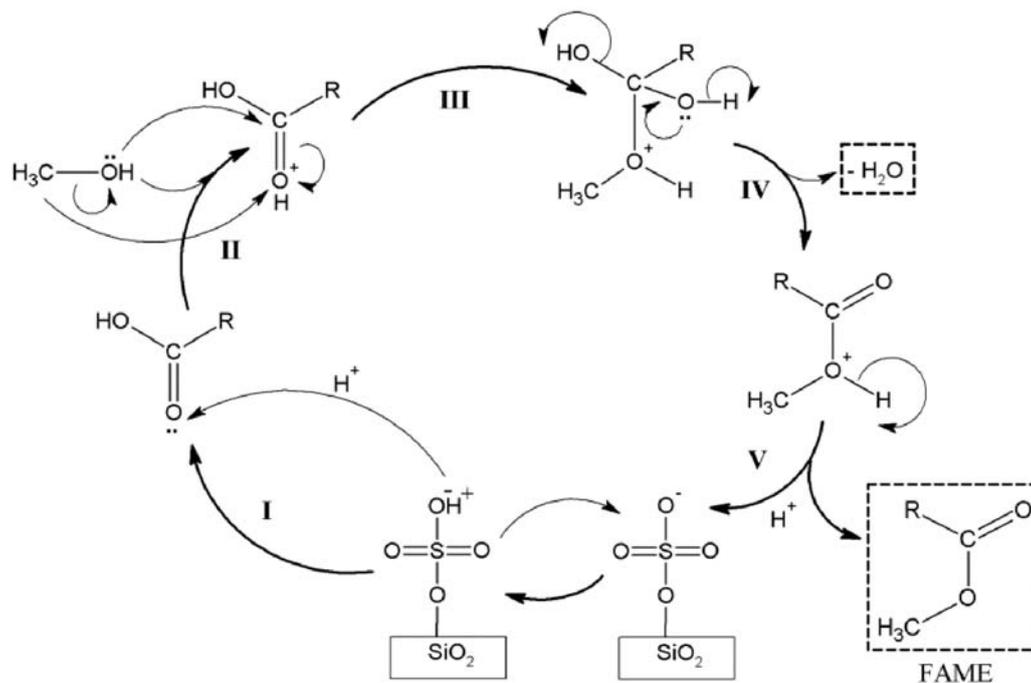
Les supports pouvant être utilisés en catalyse hétérogène sont : le charbon actif, la silice, la zircone, la zéolithe, l'argile etc. dans ce document il sera exposé le cas de la silice et du charbon actif.

### 1.1 Cas de l'acide sulfurique supporté sur la silice ( $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ )

**Le gel de silice** est un matériau poreux, qui a permis de concevoir un nouveau type de catalyseur acide solide par greffage du groupement  $\text{SO}_3\text{H}$  à la surface des pores de la silice [24]. Ce catalyseur possède une grande surface spécifique, et des pores de grandes tailles et volumiques, ce qui rend les sites actifs facilement accessibles [25,21]. L'acide sulfurique supporté sur la silice est un catalyseur puissant, stable, avec une forte activité catalytique. En plus il possède une grande capacité à donner du proton, raison pour laquelle il est utilisé dans plusieurs travaux pour des réactions organiques. Autres avantages : son coût faible, sa disponibilité, son efficacité et sa simple séparation [26,20]. Avec des rendements très élevés allant de 97% à 99% à partir 90 minutes, avec des températures de réactions variant de  $60^\circ\text{C}$  à  $80^\circ\text{C}$  [18,19,20]. Le mécanisme de la fixation de l'acide sulfurique sur la silice [21] est donné par la figure 6. Aussi, la figure 7 présente le mécanisme de la réaction entre l'acide gras avec l'alcool en présence de l'acide sulfurique de silice [28].



**Figure 6** : Mécanisme de fixation de l'acide sulfurique sur la silice (Mukesh et al 2008)



**Figure 7:** Mécanisme d'estérification des acides gras en présence de l'acide sulfurique de silice (Shah 2013)

## 1.2 Cas du charbon actif imprégné à l'acide sulfurique

**Un charbon actif** est un matériau riche en carbone qui est essentiellement de nature amorphe, ayant un grand degré de porosité et une grande surface spécifique par le procédé de fabrication et de traitement. La fonction essentielle du charbon actif est d'éliminer les composés chimiques par adsorption dans les liquides ou en phase gazeuse [29]. Les propriétés qui caractérisent un charbon actif sont : le volume des pores et la surface spécifique. La nature du précurseur utilisé et le mode préparation du charbon actif influencent ces propriétés physiques [30]. Les propriétés chimiques, qui sont des propriétés acido-basiques de surface sont très importantes et semblent même prévaloir sur les propriétés physiques dans le cas de l'adsorption de composés organiques en phase aqueuse. La chimie de surface du charbon actif résulte de l'existence d'hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le chlore, le soufre et le phosphore. La production du charbon actif dépend de la matière première utilisée et des conditions de préparations tels que : la carbonisation, le temps et la température d'activation. Toute matière carbonée peut être utilisée pour la production de charbon actif. Toutefois les déchets agricoles sont les plus utilisés car offrent l'avantage d'être disponible partout et peu coûteux. La valorisation des déchets tels que ceux issus des industries connaît une évolution exponentielle. La coquille de palmiste est un abondant déchet solide provenant des usines agro-alimentaires qui produisent de l'huile alimentaire à partir de l'huile de palme brute. Au cours de l'extraction une énorme quantité de

coque de noyau de palme est générée, ce qui peut engendrer des problèmes environnementaux considérables. D'où l'une des solutions est de les utiliser comme matière première pour la production de charbon actif. Ce charbon actif peut être utilisé comme matériau pour l'enlèvement des odeurs indésirables, la couleur, le goût, des impuretés des eaux usées domestiques ou industrielles et surtout à cause de sa grande surface spécifique et le volume important des pores qui sont développés au cours des étapes de préparation, le charbon actif peut être imprégné à l'acide sulfurique pour servir de catalyseur solide acide [31].

La préparation du charbon actif se fait en deux grandes étapes qui sont : l'étape de carbonisation et l'étape d'activation.

**L'étape de carbonisation** consiste à transformer la matière première en charbon carbonisé. Pendant cette étape le matériau subit en un traitement thermique entre 400 à 800°C, sous un courant continu d'un gaz inerte, favorisant ainsi l'élimination des matières volatiles par pyrolyse de la matière organique de façon à ne conserver qu'un squelette carboné [32]. Les hétéroatomes sont éliminés et le matériau devient très riche en carbone.

**L'étape d'activation** consiste en un traitement chimique du matériau carbonisé pour développer la porosité, et augmenter la surface spécifique. Il y a aussi la création des fonctions de surfaces généralement oxygénées qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées durant le processus d'adsorption. On peut distinguer l'activation par voie chimique et l'activation par voie physique.

**L'activation par voie chimique**, la carbonisation et l'activation se déroule en une seule étape. Elle consiste à imprégner le matériau avec un agent activant chimique. Le mélange est ensuite calciné à une température modérée (400 à 700 °C) par rapport à l'activation physique [29]. Les réactifs les plus utilisés sont :  $ZnCl_2$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $NaOH$ ,  $AlCl_3$ ,  $K_2CO_3$  et  $KOH$  [33]. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de faire une économie d'énergie, un gain en temps et surtout le mécanisme est simple à réaliser. Cependant, le charbon obtenu en fin de réaction n'est pas 100% pur.

**L'activation physique** se fait en deux étapes. La première consiste à la carbonisation préalable du matériau à des températures comprises entre 400 à 700°C sous atmosphère de gaz inerte (azote ou hélium) puis la seconde étape est celle de l'activation sous l'action des agents oxydant comme la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou bien la combinaison des deux à des températures de 800 à 1000°C [34]. Les agents oxydants permettent d'éliminer sélectivement les atomes de carbone les moins liés au réseau créant ainsi des pores [35].

Le charbon actif a été utilisé comme support catalyseur acide pour la production de biodiesel. Il a été obtenu un taux de conversion de 93.8 % dans les conditions de réactions suivantes : en 12

heures de réactions, ratio molaire méthanol/huile de 30 :1 et 15% en poids de catalyseur [36].

## 2. Catalyseur basique

Les catalyseurs basiques sont les plus utilisés pour la production de biodiesel. On distingue les catalyseurs basiques homogènes et les catalyseurs basiques hétérogènes.

Les homogène (NaOH, KOH et NaOMe) sont préférables aux hétérogènes (CaO, MgO, CaZrO<sub>3</sub>). En raison de leurs faibles coûts, et du temps de réaction qui est plus court. Ces catalyseurs sont mieux adaptés pour les réactions de transestérification. Le principal avantage de la transestérification basique par rapport à la catalyse acide ou enzymatique est le temps de réaction, la transestérification basique est très rapide (0.5 à 9h) [2]. Cependant, un grand nombre de travaux a montré qu'ils ne sont pas appropriés pour l'estérification les matières grasses ou les huiles contenant une forte teneur en acides gras. Ces derniers peuvent détruire le catalyseur en réagissant avec pour former du savon [4].

## 3. Enzymatique

Les enzymes sont des molécules biologiques agissant comme catalyseur, ce sont des protéines. Ils sont utilisés comme catalyseur pour la production de biodiesel. Elles possèdent l'avantage d'être biodégradable et sélectives [38], ce qui augmente le rendement de la réaction. Autres avantages : la réaction se passe dans les conditions douces (faible température, pression) et par conséquent permet de faire une économie d'énergie. Ces catalyseurs offrent aussi l'opportunité de travailler dans un milieu aqueux ou non aqueux. Cependant, leur utilisation est pour l'instant limitée par la difficulté à être recycler.

### I.2.2 Synthèse bibliographique

L'étude bibliographique a montré que la réaction d'estérification des acides gras est possible en catalyse homogène acide (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCl) [40]. Mais, la difficulté majeure avec cette catalyse se trouve au niveau de la séparation. D'où l'usage des catalyseurs hétérogènes acides (les résines échangeuses d'ions, la zircone, les zéolithes, les argiles, les charbons et la silice supportée) [41], pour surmonter cette difficulté. De plus, ces catalyseurs permettent de développer des procédés respectueux de l'environnement. Cependant la réaction se déroule dans les conditions sévères. L'alcool le plus utilisé est le méthanol [28,29] à cause de ces propriétés physico-chimiques. Mais, il est aussi possible d'utiliser l'éthanol [3,31].

Le but de ce travail est de trouver une méthode pour la conversion des acides gras de l'huile de

palme brute en biodiesel. Pour atteindre cet objectif, nous avons choisi comme alcool l'éthanol, car il possède l'avantage de provenir d'une source renouvelable, qui peut être obtenu par la fermentation de la canne à sucre, est plus soluble dans les acides gras, et surtout améliore l'indice de cétane et le point d'écoulement des esters obtenus. Aussi nous allons tester en estérification deux types de catalyseurs hétérogènes acides tels que : l'acide sulfurique supporté sur la silice et le charbon actif issu des coquilles de palmistes imprégné à l'acide sulfurique également. Le plus performant des deux sera utilisé pour la réaction d'optimisation. L'acide sulfurique, le charbon et le gel de silice sont disponibles partout, à moindre coût et surtout avec un mécanisme simple de préparation.

### I.2.3 Méthodologie adoptée

L'étude bibliographique nous a permis de choisir les catalyseurs à tester en estérification, l'alcool, de définir les conditions de préparations des catalyseurs et les conditions d'estérifications. La suite du document va se focaliser sur la phase expérimentale, qui est subdivisée en cinq (05) étapes :

- Première étape : caractérisation des distillats acides gras
- Deuxième étape : préparation du catalyseur acide sulfurique de silice et charbon actif imprégné à l'acide sulfurique.
- Troisième étape : synthèse du biodiesel en catalyse homogène acide avec l'éthanol
- Quatrième étape : synthèse du biodiesel en catalyse hétérogène acide avec l'éthanol
- Cinquième étape : caractérisation du biodiesel obtenu.

Enfin nous terminerons par une analyse des résultats obtenus.

## CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

Les travaux ont été réalisés dans deux cadres :

- Le laboratoire SANIA

La première partie de cette étude, la caractérisation du distillat d'acide gras a été réalisée dans le laboratoire SANIA, qui est un laboratoire de contrôle qualité. Il dispose de tous les équipements, matériels, et appareils nécessaires au contrôle régulier des produits issus du raffinage.

- Le laboratoire de Biomasse, Energie et de Biocarburant (LBEB)

Le reste des travaux de cette étude a été réalisés dans ce laboratoire de 2iE. C'est un laboratoire qui a été créé depuis 2006 grâce à la collaboration entre 2iE et CIRAD avec l'appui de l'Union Européenne et la France.

Les principaux domaines d'expertise du LBEB sont :

- Caractérisation des biomasses africaines comme combustibles ;
- Biocarburants de première génération : les huiles végétales et le biodiesel
- Biocarburant de seconde génération et hydrogène
- Production de charbons activés
- Dimensionnement d'unités de pilotes de transformation des produits agroalimentaires alimentées en biomasse énergie (couplage solaire).

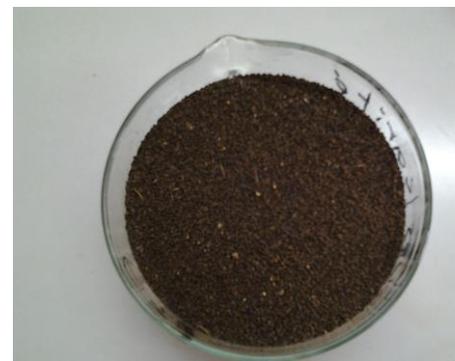
### II.1 MATERIELS

#### II.1.1 Matière première végétale

Les distillats d'acides gras servant de matière première pour la production de biodiesel proviennent de l'entreprise SANIA<sup>cie</sup>. Les coquilles de palmistes proviennent de LBEB. Ces matières végétales sont montrées sur les figures 8 et 9



**Figure 9:** Distillat d'acide gras de palme



**Figure 8:** Coquille de palmiste broyée

### II.1.2 Consommables

Les consommables proviennent de chez Cobel, entreprise de vente de produits chimique, sise à BOBO-DIOULASSO et du laboratoire LBEB. Ce sont :

Acide sulfurique (96%) ;

Gel de silice pour chromatographie

; Ethanol absolu PA (99.5%) ;

Méthanol pur PA (99.5%) ;

Hexane PA

Ether Di-éthylique;

Acide chlorhydrique (37%) ;

Hydroxyde de potassium (85%).

### II.1.3 Matériel de laboratoire :

- Balance à peser à 0.1 mg près
- Etuve qui maintient une zone uniforme de 105°C à 110°C
- Four à moufle
- Dessiccateur
- Béchers
- Ballon 25 ml
- Hotte chimique
- Fiole
- Eprouvette
- Plaque chauffante
- entonnoir
- réfrigérants
- Cristalliseur
- Papier filtre

## II.2 METHODES

### II.2.1 Méthodes pour la caractérisation des distillats d'acides gras

#### II.2.1.1 La teneur en eau et matière volatiles

La teneur en eau et matières volatiles se définit comme le pourcentage d'eau et matières volatiles contenues dans le corps gras. La méthode utilisée pour la détermination de la teneur en eau et des matières volatiles est celle décrite dans la norme NF T 60 -201 Novembre 1984 applicable à l'huile de palme brute et ses dérivés. Elle consiste à prélever une prise d'essai dans un cristalliseur. Cette prise d'essai est pesée à 0.1 mg près, puis chauffée à l'étuve à la température de  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  ; ce jusqu'à élimination complète d'eau. Ensuite la prise d'essai est refroidie au dessiccateur, et enfin pesée à 0.1 mg près.

#### II.2.1.2 Indice d'acide

L'indice d'acide, c'est le nombre de milligramme d'hydroxyde de sodium nécessaire pour neutraliser les acides gras libres dans un gramme de corps gras. Le but de la manipulation est la détermination de la quantité d'acides gras libres contenue dans la matière grasse selon la méthode prescrite dans la norme ISO 660 : 1996 (F) applicable à toutes les huiles oléagineuses. Le principe consiste à dissoudre la prise d'essai qui est fonction de l'acidité présumée dans l'isopropanol neutralisé avec l'hydroxyde de potassium 0,1 N et à ajouter quelque goutte de phénolphtaléine (indicateur coloré). Ensuite, la fiole est placée sur une plaque chauffante à  $40^\circ\text{C}$  et la solution est titrée avec une solution d'hydroxyde de sodium à 0,25 N afin de neutraliser les acides gras libres contenus dans l'échantillon.

#### II.2.1.3 Indice de peroxyde

L'indice de peroxyde, est le nombre de microgramme actif du peroxyde contenu dans un gramme de produit et oxydant l'iodure de potassium avec libération d'iode Le but de cette manipulation est la détermination de l'indice de peroxyde du corps gras (acides gras) d'origine végétale. Le protocole utilisé pour la détermination de l'indice de peroxyde est celui prescrit par la norme NF T 60 – 220 Décembre 2007. La méthode consiste à peser une quantité de matière grasse et à y ajouter un certain volume de chloroforme, d'acide acétique et d'iodure de potassium saturé puis fermer aussitôt la fiole pendant une minute. Ensuite on y additionne une quantité d'eau distillée puis l'empois d'amidon (indicateur coloré). On fait un titrage avec une solution de thiosulfate jusqu'à disparition totale de la teinte bleu noir.

#### **II.2.1.4 Indice d'iode**

L'indice d'iode représente le nombre de gramme d'iode absorbé par 100 grammes de corps gras. C'est l'indicateur du degré d'insaturations des acides gras. La quantité d'iode fixée dépend en effet du nombre d'insaturations. L'objectif de la manipulation est de déterminer l'indice d'iode des acides gras issus de l'huile de palme brute. La méthode utilisée est issue de la norme NF ISO 3961 : Avril 2009 (F), applicable au corps gras d'origines animales et végétales. Le principe consiste à additionner à la prise d'essai, le solvant (cyclohexane acide acétique glacial), le réactif de Wijs. Puis placer la solution obtenue à l'obscurité pendant un certain de temps, ajouter du potassium d'iodure, et diluer avec de l'eau distillée. Enfin, titrer avec du thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon.

#### **II.2.1.5 Indice de saponification**

L'indice de saponification est le nombre de milligramme d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaire pour saponifier 1 gramme de matière grasse. La manipulation a pour but de déterminer l'indice de saponification des acides gras dérivés de l'huile de palme brute. La manipulation consiste à ajouter à la prise d'essai de l'hydroxyde de potassium éthanolique. Ensuite faire bouillir au bain pendant une heure. Enfin titrer avec l'acide chlorhydrique en présence de phénolphthaléine (indicateur coloré).

#### **II.2.1.6 Point de fusion**

Le point de fusion est la température à laquelle la matière grasse se liquéfie. La méthode utilisée pour la détermination du point de fusion des acides gras est celle prescrite dans la norme NF ISO 6321. C'est une méthode applicable uniquement aux huiles végétales et animales. Cette méthode consiste à relier trois tubes capillaires ouverts des deux côtés par un adhésif, puis à les immerger dans un échantillon très fluide de matière grasse jusqu'à ce que la matière grasse remonte au même niveau dans les tubes. Ces tubes sont ensuite placés dans une enceinte climatisée à 100°C pendant 16 h. On fait un bain d'eau glacée dont la température est en dessous de la température du point de fusion présumé. On place le thermomètre sur le statif muni du porte tube capillaire positionné au-dessus du bain avec le réservoir du thermomètre immergé. Les tubes sont retirés de l'enceinte climatique, et ensuite placés sur le porte tube avec la colonne de matière grasse immergé dans le bain. On chauffe le bain sous une certaine température, tout en homogénéisant, jusqu'à ce que le fluide remonte dans le tube capillaire. Enfin on relève les températures.

### **II.2.1.7 Teneur en phosphore**

La teneur en phosphore est l'équivalent en phosphatique présent dans les gommés des huiles végétales. La manipulation a pour objet de déterminer le pourcentage de phosphore contenu dans les acides gras de palme. La méthode utilisée est conforme à la norme NF T 60-228.

La méthode consiste à carboniser complètement sur une plaque chauffante la prise d'essai sous l'oxyde de zinc. Puis à placer l'échantillon carbonisé dans un four à 575°C pour le transformer en cendre. Ensuite on additionne de l'eau distillée et de l'acide chlorhydrique et on fait bouillir pendant 5 minutes. La solution obtenue est filtrée et diluée. On prélève une certaine quantité à laquelle on ajoute une quantité de sulfate d'hydrazine et du molybdate de sodium. Cette solution obtenue est chauffée dans un bain d'eau à 75°C pendant 10 minutes. On la refroidit encore et on la dilue. Enfin on prélève une quantité pour mesurer au spectrophotomètre UV à 650 nm.

Ainsi on détermine la teneur en phosphore de l'échantillon et le blanc par rapport à la droite de calibrage.

## **II.2.2 Méthode pour la préparation du catalyseur et mesure de l'acidité**

### **II.2.2.1 Catalyseur acide sulfurique de silice**

- **Préparation de la solution d'acide sulfurique (8.94 mol/l)**

Dans une fiole de 100 ml, 10 ml d'eau distillée, et 50 ml d'acide sulfurique sont ajoutés et complétés avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

- **Préparation du catalyseur acide sulfurique de silice**

La méthode consiste à peser 10 g de silice dans un bécher. Puis à y ajouter 100 ml d'une solution aqueuse H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50%). Le mélange est agité à la température ambiante pendant 30 min puis filtré, et séché à 150 °C pendant 15 h dans un four. Enfin il est refroidi à la température ambiante dans un dessiccateur.

### **II.2.2.2 Catalyseur charbon actif**

Le catalyseur à base d'acide sulfurique supporté sur charbon actif est obtenu en deux étapes. La première consiste à préparer, à partir de coque de palmiste, un charbon actif par activation chimique avec du KOH. La seconde consiste à imprégner le charbon actif obtenu avec l'acide sulfurique.

### **1. Broyage des coquilles de palmistes et tamisage**

Les coques de palmistes sont broyées après enlèvement de la pulpe et nettoyage à l'eau. Le tamisage a été fait à 400-800  $\mu\text{m}$ .

### **2. Imprégnation à KOH**

L'imprégnation consiste à prélever 20 g de coquille de palme broyées et tamisées, puis à les immerger dans une solution de KOH (85%) de volume deux fois le volume de l'échantillon. Enfin le mélange est chauffé à 90°C pendant 24h. Les coques sont ensuite filtrées, lavées et séchées en étuve à 103°C.

### **3. Pyrolyse**

L'échantillon est placé dans un tube en acier inoxydable, puis mis au four à une température de 800°C pendant 2h. Ensuite il est refroidi à la température ambiante, et lavé avec de l'eau distillée puis de l'acide chlorhydrique à 0.1 M, jusqu'à ce que l'eau de lavage ait un PH de 7. Enfin il est séché à l'étuve à 103°C pendant 2 à 4 heures.

### **4. Imprégnation à H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Le charbon actif a été sulfoné en utilisant un ratio charbon actif/acide sulfurique de 1 g de charbon actif pour 16 ml d'acide sulfurique. Le mélange a été séché à 150°C pendant 8 h. Ensuite lavé avec l'eau distillée chaude jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage soit égal à 3. Enfin le charbon est séché à l'étuve pendant une nuit.

## **II.2.2.3 Mesure de l'acidité du catalyseur**

### **1. Préparation de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl 0.1 N**

Dans une fiole de 500 ml, 100 ml d'eau et 4 ml d'acide chlorhydrique concentré (densité 1.18 g/ml, pureté 37%, et masse volumique 36,46 g/mol), sont ajoutés et complétés avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

### **2. Préparation de la solution d'hydroxyde de sodium NaOH 0,1 N**

2 g de pastilles de soude (NaOH pour analyse) sont pesés et dissout dans environ 250 ml d'eau distillée, complétés exactement à 500 ml avec de l'eau distillée.

### 3. Mesure de l'acidité des catalyseurs

1 gramme de catalyseur est prélevé, auquel sont ajoutés 150 ml d'une solution de soude de 0.1 N. La solution est agitée à 145 rpm à la température ambiante pendant toute une nuit. Enfin, la solution obtenue est filtrée. 10 ml sont prélevés et titrés avec une solution HCl 0.1 N.

#### II.2.3 Méthode pour la synthèse du biodiesel

##### II.2.3.1 Méthode de synthèse en catalyse homogène avec l'éthanol en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

10 g de distillat d'acide gras sont pesés et placés dans un ballon de 50 ml équipé d'un réfrigérant à reflux. 17,3 ml d'éthanol sont ajoutés, tel que le rapport molaire Ethanol/DAGP est de 1 :8. Puis on ajoute 0.3 ml d'acide sulfurique. Ensuite le mélange est chauffé à 70°C, pendant 60 minutes, sous agitation 200 rpm. Enfin, il est refroidi et l'excès d'éthanol est éliminé par évaporation. Le reste du mélange est transféré dans une ampoule à décanter, puis lavé avec l'eau distillée pour éliminer les résidus d'acides, après séché à l'étuve à 105°C.

##### II.2.3.2 Méthode de synthèse en catalyse hétérogène avec l'éthanol en présence SiO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

1 g de catalyseur est pesé et placé dans un ballon de 50 ml équipé d'un réfrigérant à reflux. 10 g de distillat d'acides gras de palme et 17,3 ml d'éthanol sont ajoutés à température ambiante sans agitation ; cela correspond à un rapport molaire alcool/huile de 8 :1. Le mélange est chauffé à 70°C pendant 60 minutes de sous agitation de 200 rpm. Le mélange brut est ensuite refroidi et le catalyseur est séparé du produit par filtration. Ensuite l'excès d'alcool est éliminé par évaporation. Le reste du mélange est transféré dans une ampoule à décanter pour éliminer les impuretés. Enfin il est séché à l'étuve à 105°C.

##### II.2.3.3 Préparation des différentes solutions pour la CCM (Chromatographie sur Couche Mince)

La chromatographie sur couche mince est la plus simple des méthodes chromatographiques. Elle consiste à placer sur une feuille (papier, silice ou autre) une goutte du produit à analyser et de la laisser éluer en la trempant dans un solvant ou un mélange de solvant (appelé éluant). L'éluant diffuse le long du support. La tache migre sur la feuille plus ou moins loin sur la plaque selon la nature des interactions qu'elle subit de la part du support et de l'éluant.

## 1. Préparation de l'éluant

La solution d'éluant est un mélange de solution Hexane-Ether éthylique-Acide acétique dans les ratios respectifs (8 :2 :0,1).

## 2. Préparation de la solution révélatrice

La solution révélatrice est un mélange de l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) commercial (85%) - Sulfate de cuivre ( $CuSO_4$ )-Méthanol-l'eau distillée, dans les proportions respectives (8 :10 :5 :78).

## 3. Préparation de la plaque CCM

Nous prenons l'exemple d'une plaque où seront déposées quatre (04) taches :

Découper une plaque aux dimensions 8cm\*5cm, tracer au crayon un trait à 1 cm du bas de la plaque. Ensuite sur ce trait tracer 4 petits points à 1 cm de distance où seront déposées les taches. Enfin déposer à l'aide d'un capillaire les solutions sur chaque point

## 4. Préparation de la cuve

Une cuve de chromatographie se compose de la cuve et du couvercle.

L'éluant est préparé en respectant les proportions du mode opératoire. Il est versé sur une hauteur de 5 mm dans le fond de la cuve puis la cuve est fermée avec le couvercle pour limiter l'évaporation. Un papier filtre peut éventuellement être placé verticalement dans la cuve de façon à saturer l'atmosphère en vapeur de solvant.

## 5. Protocole pour réaliser la CCM :

L'échantillon (environ 50-100  $\mu$ l) est dissous dans l'hexane (dilution 1/10), avant d'en déposer environ 20 $\mu$ l à environ 1 cm du bord inférieur de la plaque de silice à l'aide d'un capillaire. Laisser sécher. Une gamme d'étalon d'esters éthyliques est préparée et déposée sur la plaque, en faisant quatre dépôts. La plaque est plongée dans la cuve contenant l'éluant. L'éluant migre jusqu'à ce que son niveau ait dépassé les 2/3 de la longueur de la plaque. Puis la plaque est sortie de la cuve et laissée à sécher. Une fois sèche, la plaque est immergée dans le révélateur pendant 5 secondes. Enfin, elle est retirée et égouttée avec du papier absorbant, puis placée dans le four préchauffé environ 150°C pendant 10 minutes. Au bout de 10 min, la plaque est sortie du four et la lecture peut être faite.

### II.2.3.4 Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode séparative qui s'applique à des échantillons gazeux ou susceptibles d'être volatilisés par élévation de la température. Cette méthode permet de faire une analyse qualitativement et quantitativement des mélanges complexes de gaz ou de composés qui peuvent être volatilisés sans être décomposés. Le principe de la méthode repose sur la différence d'affinité des composés pour la phase stationnaire et pour la phase mobile. Le chromatographe gaz Varian 450 permet d'analyser le biodiesel en déterminant la totalité des esters méthyliques d'acide gras et des esters méthyliques d'acide linoléique conformément à la norme EN-14103. La norme EN-14103 est utilisée pour vérifier que la teneur en esters du biodiesel est supérieure à 90% et que la teneur en acide linoléique est comprise entre 1% et 15%. Varian 450-GC est composé d'une seringue, d'un injecteur, d'une colonne, d'un four, et d'un détecteur. La figure N° montre le chromatographe utilisé pour l'analyse du biodiesel dans ce travail.

#### 1. Préparation de la solution d'heptadécanoate d'éthyle

Dans une fiole de 25 ml, peser 0.25 g d'heptadécanoate d'éthyle, puis compléter avec de l'hexane jusqu'au trait de jauge.

#### 2. Préparation de l'échantillon pour CPG

Dans une fiole de 10 ml, prélever 100 $\mu$ l de l'échantillon de biodiesel. Ensuite ajouter 1 ml de la solution éthyle heptadécanoate puis compléter avec de l'hexane jusqu'au trait de jauge. Enfin 1 $\mu$ l de cette solution est injecté dans le CPG à travers la seringue.

#### 3. Conditions

Injecteur : 250°C, split 100 ml/min

Détecteur : 250°C, FID

Gaz porteur : Hélium, 12 psi (83 kpa)

La figure 10 montre le chromatographe du LBEB qui a servi à analyser les biodiesels synthétisés.



**Figure 10:** Chromatographe en phase gazeuse

## II.2.4 Caractérisation du biodiesel

La caractérisation a été faite au laboratoire de TOTAL en partenariat avec LBEB

### II.2.4.1 Détermination du point éclair

Le point éclair a été déterminé selon la méthode prescrite par la norme ASTM D3828, avec l'appareil Staflash Séries 3 modèle 33000. La méthode consiste à injecter 4 ml d'échantillon dans la chambre à combustion. Puis de sélectionner le chronomètre de chauffage (2 min). Parallèlement allumer la flamme. Enfin passer la flamme dans la chambre de combustion. Le point éclair est la température à laquelle il n'y a pas eu d'éclair plus 10°C.

### II.2.4.2 Viscosité

La viscosité a été mesurée à 40°C selon la méthode ASTM D7279, avec l'appareil Omnitek S-Flow 3000.

### II.2.4.3 Densité

La densité du biodiesel a été mesurée par l'appareil (Anton Paar D4500M). Elle a été mesurée selon la méthode ASTM D 4052-09.

#### **II.2.4.4 Teneur en humidité**

La teneur en eau est déterminée selon le protocole prescrit par la norme D2867-70. L'échantillon est séché à une température de 105°C et maintenu à cette température jusqu'à obtention d'une masse constante. La teneur en humidité est calculée à partir de la masse perdue de l'échantillon.

#### **II.2.4.5 Teneur en cendre**

Les cendres sont les résidus de combustion à l'air du biocombustible. La teneur en cendre est déterminée par la méthode prescrite par la norme EN 14775. L'échantillon est chauffé à l'air à un premier palier de 250°C puis à un second palier de 550°C. Il est maintenu à cette température jusqu'à obtention d'une masse constante. Le pourcentage des cendres est calculé à partir de la masse du résidu après incinération rapportée à la masse sèche de l'échantillon initial avant combustion.

#### **II.2.4.6 Pouvoir calorifique**

La détermination du pouvoir calorifique a été faite selon la norme EN 14918. Elle consiste à faire la combustion d'une prise d'essai de masse déterminée en présence d'oxygène dans une bombe calorimétrique plongée dans un volume d'eau connu. Le pouvoir calorifique supérieur déterminé dans ces conditions, c'est-à-dire à volume constant, se calcule à partir de la mesure de l'élévation de température constatée, de l'eau. Le pouvoir calorifique inférieur est déterminé par calcul à partir du pouvoir calorifique supérieur et de la connaissance de la teneur en hydrogène dans le combustible.

#### **II.2.4.7 Acidité**

L'acidité du biodiesel a été déterminée selon la méthode prescrite dans la norme. NFT 60-204, applicable aux huiles végétales carburant et aux biodiesels. Elle consiste à mettre en solution une prise d'essai du biocarburant dans un mélange de solvant puis à titrer des acides gras libres présents à l'aide d'une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium.

## CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSION

### III.1 CARACTERISATION DU DISTILLAT D'ACIDE GRAS ET DES CATALYSEURS

#### III.1.1 Caractérisation du distillat

La caractérisation avait pour but de déterminer les paramètres physico-chimiques du distillat d'acides gras de l'huile de palme et de les comparer avec ceux des huiles végétales carburants. Les résultats des différents paramètres physiques sont consignés dans le tableau 5.

L'**acidité** des distillats d'acides gras de palme est de 91.05%. cette valeur est légèrement inférieur à la valeur (97%) trouvée par Ira et al (2013) dans la caractérisation des distillats d'acides gras de l'industrie Padang [1]. L'indice d'acide est de 199.53 mg NaOH/g du distillat, cette valeur est 66 fois supérieure à la valeur limite maximale (3 mg KOH/g) recommandée pour qu'une huile puisse être utilisée comme carburant dans le moteur diesel.

L'**indice d'iode** est le paramètre qui permet de déterminer le degré d'insaturation d'une huile ou d'une graisse. Il a été trouvé un indice d'iode de 51.05 mg I/g. Cette valeur est assez proche de l'indice d'iode du distillat d'acide gras de la Malaisie (54,8 mg.I/g), qui est l'un des pays grand producteur de l'huile de palme brute.

Le **point de fusion** de 46,7°C, montre que le distillat d'acides gras de palme fige en deçà de 46.7°C, ce qui signifie qu'à la température ambiante il se présente sous forme solide.

Leur utilisation ou leur transformation chimique nécessite donc un préchauffage pour diminuer la viscosité et/ou les passer sous forme liquide.

La **teneur en phosphore** indique la présence de phospholipides dans l'huile ou la graisse. Il est un paramètre important dans la qualité de l'huile végétale carburant. Les phospholipides se polymérisent dans le moteur sous l'effet de la chaleur, ce qui engendre des dépôts qui obstruent les injecteurs et s'accumulent sur les parois de la chambre de combustion. Il a été noté une teneur en phosphore de 0.01%, qui est deux fois supérieur à la valeur limite maximale (0.005%) autorisée pour qu'une huile soit utilisée en substitue du gasoil.

La **teneur maximale en eau** recommandée est de 0.075% pour qu'une huile végétale puisse être utilisée dans le moteur. En effet, une forte teneur en eau pourrait favoriser la corrosion du réservoir, des filtres et surtout l'hydrolyse des triglycérides. Dans ce travail, il a été obtenu une teneur en eau et en matières volatiles de 0.21%, qui est supérieur à la valeur limite maximale.

Le pouvoir calorifique d'un combustible est la quantité de chaleur produite par sa combustion, à pression constante et dans les conditions dites normales de température et de pression (0°C et

sous une pression de 1013 mbar). Le pouvoir calorifique du DAGP est de 35,012 kJ/kg. Cette valeur est proche des pouvoirs calorifiques des huiles carburants qui sont d'environ 39 kJ/kg ; par contre, il est inférieur au pouvoir calorifique du gasoil (environ 43.8 kJ/kg).

Par conséquent le distillat d'acides gras de palme ne répond pas aux normes des huiles utilisables en substitution du gasoil dans les moteurs diesels. Son utilisation directe peut entraîner de grave problème de corrosion. Pour surmonter ce problème, l'une des solutions est de l'estérifier pour produire des esters d'acides gras (biodiesel).

**Tableau 5** : Propriétés des distillats d'acides gras de palme

Propriétés	Valeur	Comparaison avec valeurs limites des huiles végétales carburant	Méthode de mesure
Teneur en eau et matières volatiles (%)	0.21	0.075 max	ISO 6883
Acidité (%)	91.05	-	-
Indice d'acide (mg NaOH/g)	199.53	3	ISO 660
Indice peroxyde mEq/kg	1.24	-	-
Indice d'iode	51.05	95-125	ISO 3961
Indice de saponification	201.74	-	-
Indice d'ester	2.21	-	-
Point de fusion (°C)	46,7	-	-
Teneur en phosphore	0.01%	0.005 max	ISO 10540-1
Pouvoir calorifique (J/g)	35012	-	-
Densité (kg/m <sup>3</sup> )	-	900 -960	ISO 6883

**Source** : Guide Technique pour l'Utilisation d'huile végétale carburant dans les moteurs diesels stationnaires.

Concernant la composition chimique, le distillat d'acides gras a été analysé en chromatographie en phase gazeuse (CPG) pour déterminer les différents acides gras libres qui le composent. Le pourcentage des différents acides gras libres présent dans le distillat est donné dans le tableau 6. Le résultat de cette analyse a révélé que le DAGP est composé de trois acides gras libres majoritaires : l'acide palmitique avec (54%), l'acide oléique (45%) et l'acide linoléique (1%).

La figure 11 montre le chromatogramme du distillat d'acide gras.

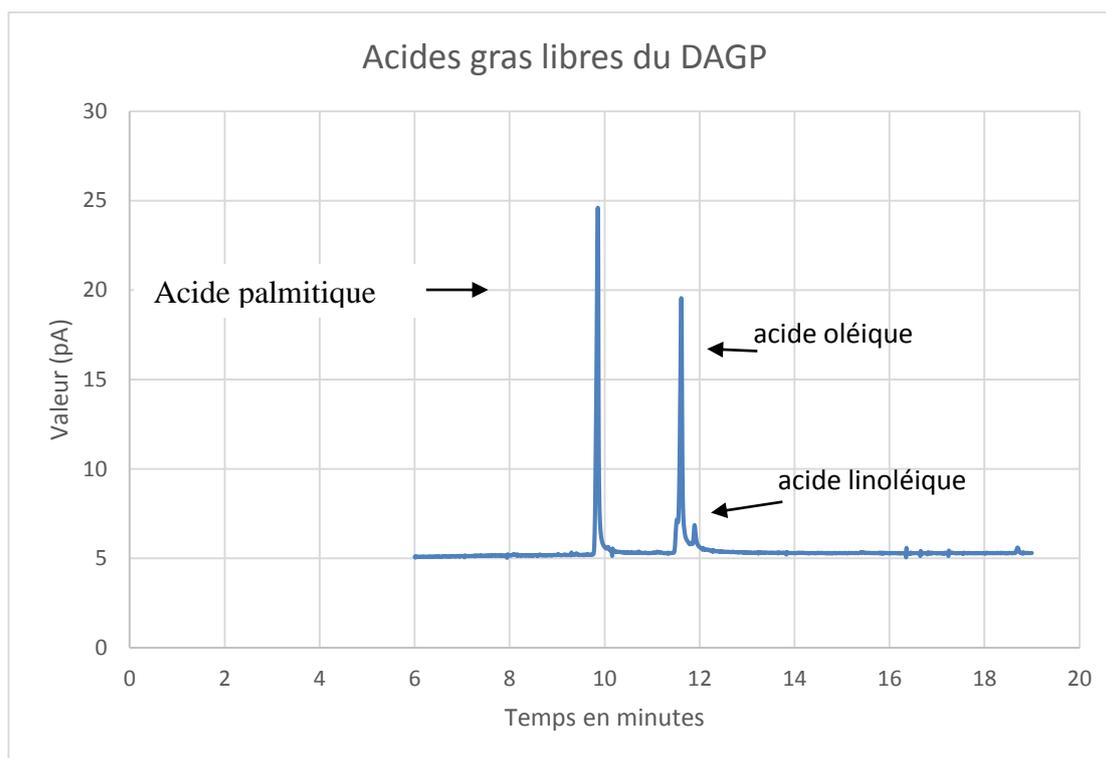


Figure 11: Composition des acides gras libres du DAGP

Tableau 6 : profile des acides gras du distillat d'acides gras de palme

Acides gras	Formule brute	Structure carbone	Composition (%)
Acide palmitique	$C_{16}H_{32}O_2$	$C_{16}:0$	54
Acide Oléique	$C_{18}H_{34}O_2$	$C_{18}:1$	45
Acide Linoléique	$C_{18}H_{32}O_2$	$C_{18}:0$	1

### III.1.2 Caractérisation des catalyseurs

L'acidité du catalyseur a été déterminée par volumétrie avec une solution de soude (NaOH) de 0.1 N. Les calculs ont donné un nombre de mole d'ion sulfate fixé par gramme de catalyseur silice sulfatée de **0.0085 mol/g** de catalyseur acide sulfurique supporté sur la silice. Pour le catalyseur charbon actif imprégné à l'acide sulfurique il a été fixé un nombre de mole de **0.00135 mol/g** de catalyseur charbon actif.

## III.2 SYNTHÈSE DU BIODIESEL

Cette partie de l'étude ne pouvait débuter sans évaluer l'activité catalytique de l'acide sulfurique sur l'estérification des acides gras du distillat avec l'éthanol. Ensuite, deux catalyseurs hétérogènes ont été synthétisés par imprégnation d'acide sulfurique sur de la silice et du charbon actif. Ces catalyseurs ont été aussi testés sur la réaction d'estérification. Enfin, le catalyseur le plus performant a été investigué à travers l'influence de plusieurs paramètres.

### III.2.1 Synthèse du biodiesel en catalyse homogène

L'étude a consisté à déterminer la quantité d'acide sulfurique permettant d'obtenir un meilleur rendement en ester. Les différents paramètres comme le temps de réaction, la température de réaction, le ratio molaire DAGP/ethanol ont été fixés respectivement à 60 minutes, 70°C, 1:8. Le pourcentage de catalyseur a été varié à 2%, 3% et 5%. La figure 12 montre la variation du taux de conversion en fonction de la quantité de catalyseur utilisée. Il a été observé que le taux de conversion augmente de 58.9% à 87.3% avec l'augmentation du pourcentage d'acide sulfurique de 2% à 5% dans le milieu réactionnel. Cela peut être justifié par l'augmentation du nombre de sites actifs dans le milieu réactionnel. Des résultats similaires ont été observés dans des études antérieures [26]. D'autre part, ces taux de conversion sont relativement inférieurs à ceux obtenus par transestérification méthanolique du distillat d'huile de palme. Un optimum d'ester méthylique de 93% a été obtenu en présence de 2% d'acide sulfurique (Chongkhong *et al.*, 2007). Ceci peut s'expliquer par le fait que le méthanol possède une chaîne plus courte que l'éthanol, ce qui le rend plus réactif. Voir annexe 3 pour les résultats de la synthèse.

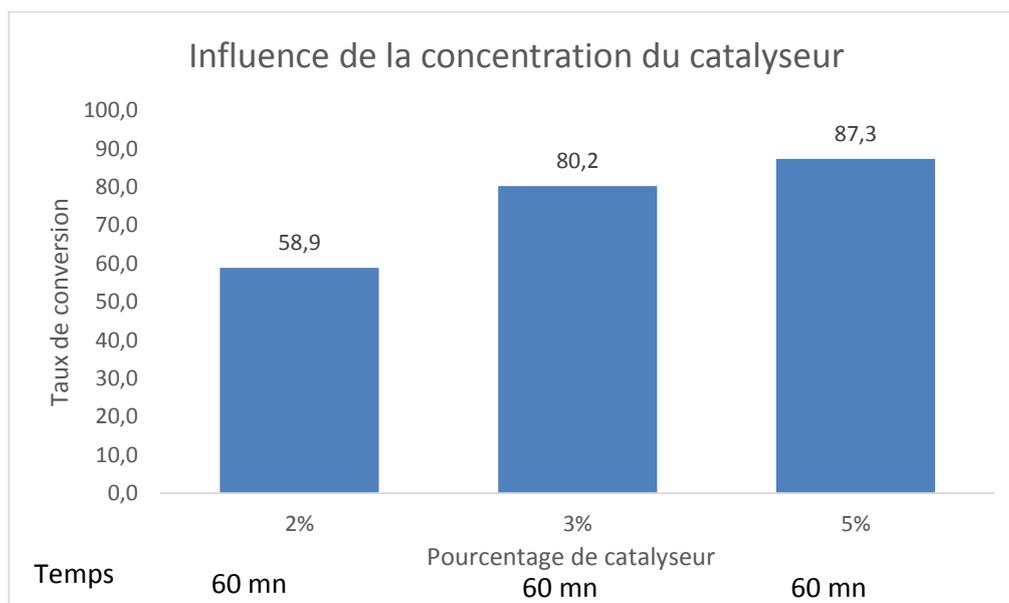
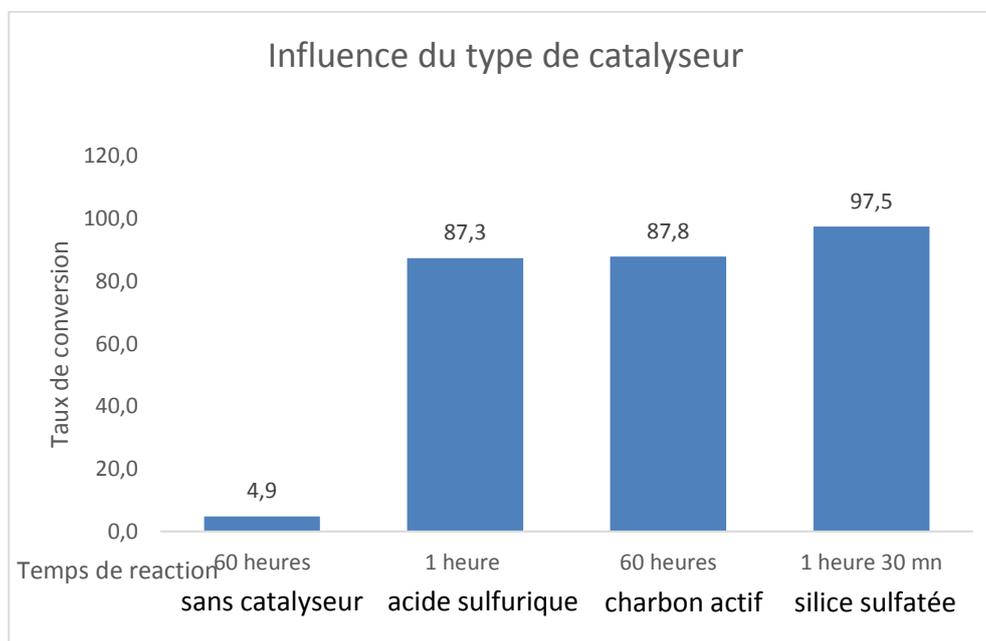


Figure 12: Influence de la quantité de catalyseur acide sulfurique

## III.2.2 Synthèse du biodiesel en hétérogène

### III.2.2.1 Comparaison de la performance des catalyseurs



**Figure 13:** influence du type de catalyseur

Le choix du type de catalyseur pour la réaction d'estérification est très important. Dans le but de choisir le catalyseur le plus efficace pour la conversion des DAGP, les réactions avec les deux catalyseurs et sans catalyseur ont été testées dans les mêmes conditions, à savoir 10% en poids de catalyseur par rapport au DAGP, température de réaction de 70°C, ratio molaire DAGP/éthanol de 1:8, pression atmosphérique. L'avancement de la réaction a été suivi par CCM avant d'être quantifié par CPG. La figure 13 montre le taux de conversion en fonction du type de catalyseur. Il a été trouvé un rendement de 4,9 % en 60 heures pour la réaction sans catalyseur, ce qui montre l'importance des catalyseurs dans la synthèse du biodiesel. D'autres parts les réactions avec le charbon actif sulfaté et la silice sulfatée ont donné des taux de conversions respectifs de 87,8% et 97,5% après respectivement 60 heures et 1 heure 30 minutes de réaction. L'efficacité du catalyseur silice sulfatée (meilleur rendement en un temps très court) peut être attribuée au fait qu'elle est plus acide (0.0085 mol/g de catalyseur) que le catalyseur charbon actif (0,00135 mol/g de catalyseur).

La réaction d'estérification a été testée en catalyse homogène (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et en catalyse hétérogène (SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). La catalyse homogène a donné un rendement maximal de 87,3% avec 5% en poids du catalyseur acide sulfurique avec l'éthanol à 70°C pendant une heure de réaction. Cependant en catalyse hétérogène, il a été obtenu un rendement de 97,5% en une heure et demi à 70°C.

Cette valeur de rendement en ester obtenu avec la silice sulfatée est en accord avec la valeur que Shah *et al* (2013) ont obtenu avec des conditions de réactions 70 °C, un ratio molaire de 1:15, et 4% en poids de silice sulfatée. Il est à noter que le catalyseur supporté a été plus efficace en estérification que l'acide sulfurique. Par conséquent, dans la suite de ce travail, l'optimisation de la réaction d'estérification des DAGP avec l'éthanol sera réalisée avec le catalyseur silice sulfatée.

### **III.2.2.2 Etude de l'influence des différents paramètres de réactions**

Voir annexe 4 pour les résultats du taux de conversion pour la synthèse en hétérogène

#### **1. Influence du temps de réaction**

La cinétique d'une réaction chimique est l'un des paramètres importants pour une production au niveau industriel. Les résultats de l'étude de l'influence du temps de réaction sont représentés par la figure 14°. Ces résultats montrent bien que le taux de conversion augmente de 83,3% à 97,5% avec l'augmentation du temps de réaction de 60 à 90 minutes. Au-delà de 90 minutes de réaction, le taux de conversion décroît significativement. Ceci pourrait être attribué à la présence d'eau, sous-produit de la réaction d'estérification dans le milieu réactionnel, Cette présence d'eau peut favoriser la réaction inverse. Car tout catalyseur acide qui catalyse une réaction dans le sens direct, est capable de catalyser la réaction dans le sens inverse. De ce fait, le temps de réaction retenu pour la suite de notre travail est de 90 minutes.

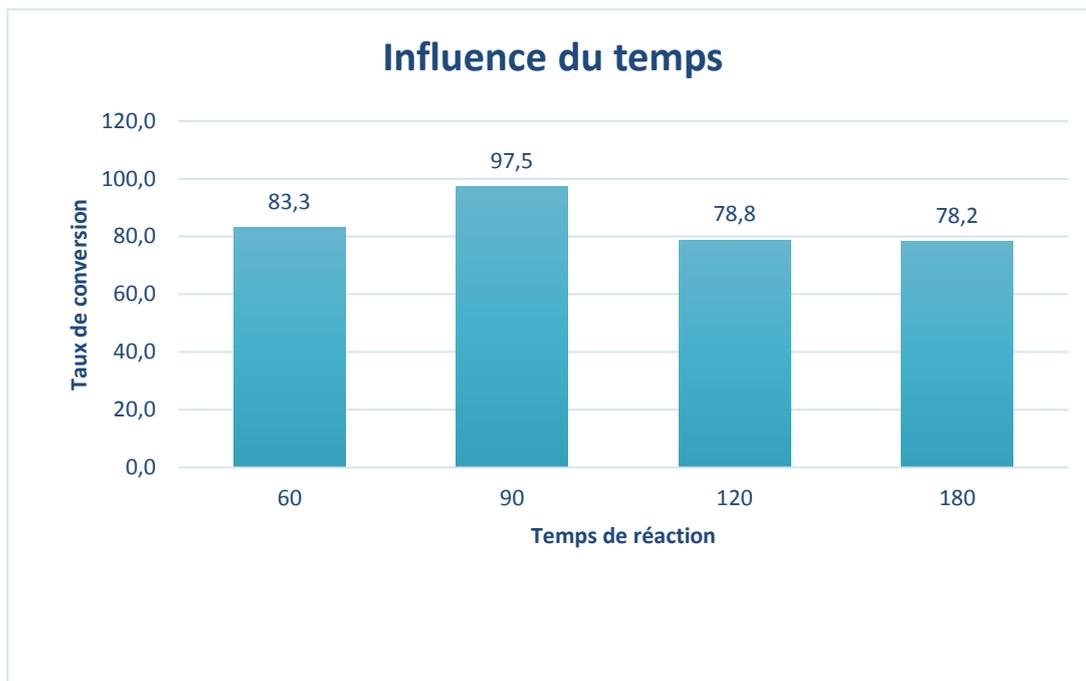
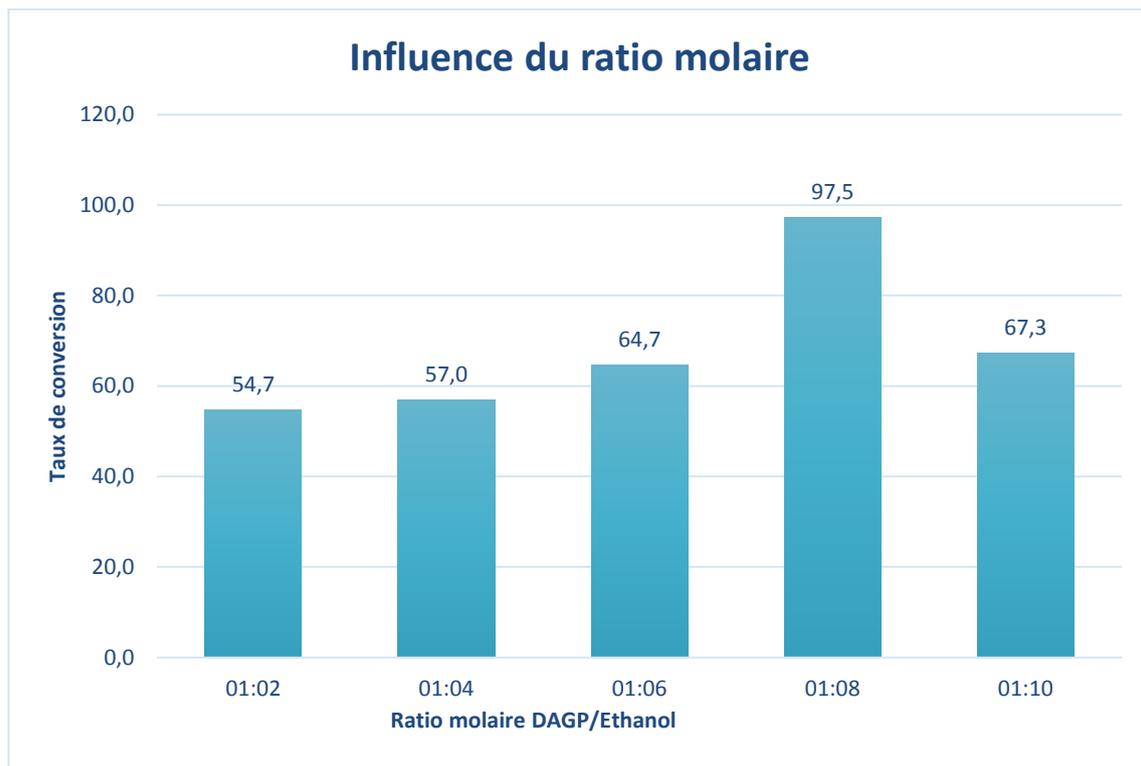


Figure 14: Influence du temps de réaction

## 2. Influence du ratio molaire distillat d'acide gras/éthanol

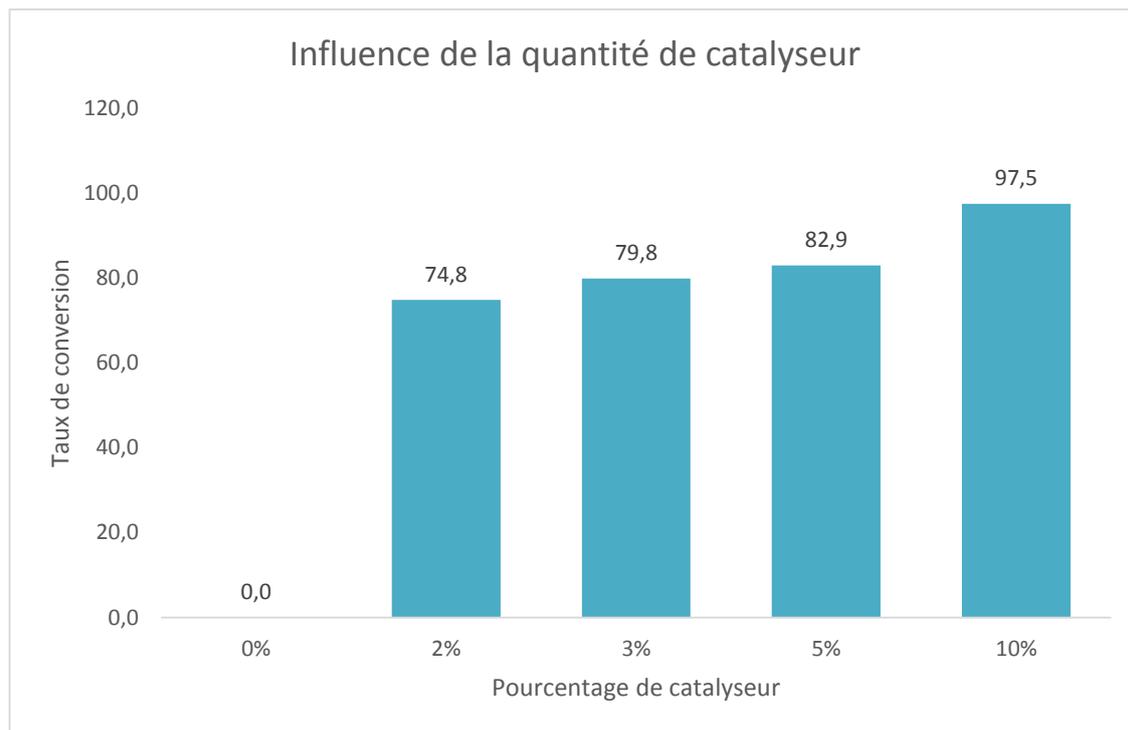
L'effet du ratio molaire sur le taux de conversion du distillat d'acides gras est illustré par la figure 15. La Figure montre que l'augmentation du rapport molaire acide gras/éthanol permet d'augmenter la vitesse de la réaction de façon significative en présence du catalyseur. Une augmentation du taux de conversions de 54.7% à 97.5% est considérée lorsque le ratio molaire passe de 1 :2 à 1 :8. Cependant, au-delà de ces ratios (i.e. 1 :10), le taux de conversion diminue à 67.3%. Cette diminution pourrait s'expliquer par le fait que la concentration du catalyseur dans le milieu réactionnel baisse par rapport au volume total des réactifs, ce qui entrave l'accès des sites actifs par les triglycérides (Li et al, 2013). Cela conduit à une réduction de la vitesse de réaction. Pour limiter ces effets, le ratio molaire 1 :8 a été retenu pour la suite des tests.



**Figure 15:** Influence du ratio molaire DAGP/Ethanol

### 3. Influence de la quantité du catalyseur $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$

L'influence de la quantité de catalyseur sur le taux de conversion est présentée par la figure 16. Comme le montre la figure, le taux de conversion augmente de 74,8 à 97,5 avec l'augmentation de la quantité du catalyseur en 90 minutes de réaction. Cependant, on note un taux de conversion d'acide gras nul (0%) en absence de catalyseur, après 90 minutes de réaction. Selon Shah (2013) l'augmentation du taux de conversion traduit le fait qu'il y a une augmentation du nombre de sites actifs disponibles dans le milieu réactionnel. Il ressort de cette étude que le pourcentage de catalyseur correspondant au taux de conversion optimal est 10%.



**Figure 16:** Influence de la quantité de catalyseur

Les paramètres de réaction tels que la température, le temps, le ratio molaire DAGP/ éthanol influencent considérablement le taux de conversion. Les conditions pour obtenir un taux de conversion maximal de 97.5% avec le catalyseur que nous avons synthétisé sont : température de réaction de 70°C, temps de 90 minutes, ratio molaire DAGP/éthanol de 1:8 et quantité de catalyseur de 10% en poids par rapport au DAGP.

### III.2.3 Etude de la réutilisation du catalyseur $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$

Pour vérifier la réutilisabilité du catalyseur acide (silice sulfatée), le catalyseur a été séparé du milieu réactionnel par filtration sous vide, lavé à l'acétone et à l'hexane pour éliminer les impuretés, et séché à l'étuve à 105 °C pendant 5 heures. Le catalyseur a été réutilisé pour une autre réaction d'estérification dans les conditions optimales. Le résultat montre un faible taux de conversion, ce qui montre que le catalyseur a été désactivé lors de la première réaction. Selon Shah et al. (2013) la faible activité peut être attribuée au blocage des sites acides par certains adsorbants intermédiaires et surtout un possible lessivage des sites actifs dans le milieu réactionnel.

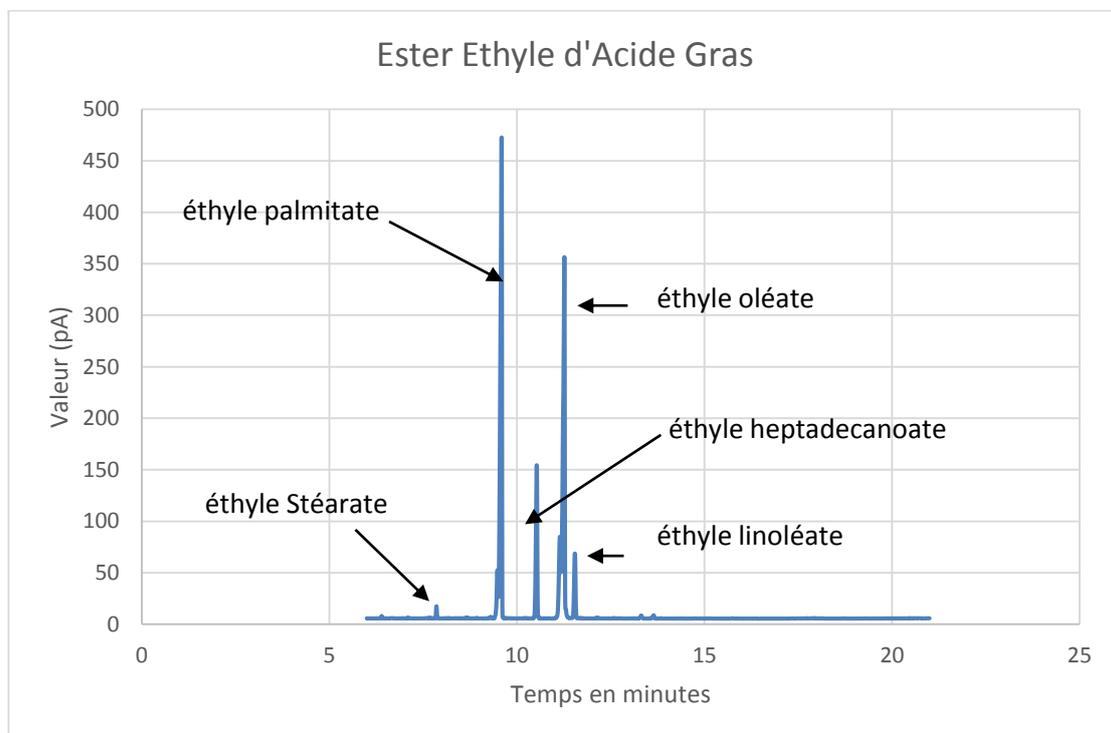
## III.3 CARACTERISATION DU BIODIESEL

Le biodiesel obtenu dans les conditions optimales à partir de distillat d'acide gras de palme est présenté par la figure 17. Il a été analysé en chromatographie en phase gazeuse (CPG). Le profil

des différents esters d'acides gras obtenu est montré sur la figure 18.



**Figure 17:** Ester Ethyle d'Acide Gras (biodiesel synthétisé)



**Figure 18:** Composition chimique du biodiesel synthétisé

Les propriétés physiques du biodiesel ont été déterminées, les résultats sont résumés dans le tableau 7.

**La densité** du biodiesel, déterminée à 15°C, est de 872,6 kg/m<sup>3</sup>. Ce résultat est conforme à la

norme ASTM D6751-02 fixée à 870-900 kg/m<sup>3</sup>. Elle est dans la limite de celle du gasoil de la SONABHY, qui est compris entre 820 – 890 kg/m<sup>3</sup>.

**La viscosité** du biodiesel (5.888 mm<sup>2</sup>/s) mesurée à 40°C, est de loin plus faible que la viscosité des DAGP, qui sont à l'état solide à 40°C. D'autres parts, elle est conforme à la norme ASTM D6751-02 (1,9-6) et proche à la viscosité du gasoil SONABHY (1,6 -5,9).

**Le point d'éclair** du biodiesel (170°C) est conforme à la norme ASTM D6751-02 qui fixe la température minimale 130 °C. Cependant, il est supérieur à celui du gasoil SONABHY (61 °C) ; ce qui est un avantage considérable pour le stockage.

**Le pouvoir calorifique inférieur** (PCI) obtenu (35.4 kJ/kg) est proche des pouvoirs calorifiques des biodiesels. Cependant relativement inférieur à celui du gasoil qui est de 45 kJ/kg au minimum.

**La teneur en eau** du biodiesel est fixée à 0.03%, selon la norme ASTM D6751-02. La valeur 0.7811% obtenue est supérieure à la valeur limite prescrite. Cette teneur en eau du biodiesel peut être corrigée en prolongeant le temps séchage.

**L'indice d'acide** du distillat d'acides gras était environ 199 mg de KOH/g. La réaction d'estérification a permis de réduire jusqu'à 25,8 mg KOH/g. Toutefois l'indice d'acide résultant est encore élevé par rapport à la valeur limite recommandée par la norme ASTM D6751-02. Par contre il est sensiblement égal aux indices d'acides de la littérature sur l'estérification des distillats d'acides gras de palme. Par exemple Ira et al (2013) ont trouvé des valeurs d'indice d'acides comprise entre 24,6 et 4,71 mg KOH/g. Ceci est dû au fait que le biodiesel contient encore des acides gras libres et l'acide sulfurique résiduel provenant du catalyseur. Selon Chongkhong et al (2007) les résidus d'acide gras libre et les restes de catalyseurs peuvent être abaissés par l'addition d'un processus de neutralisation avec NaOH (3M).

En résumé, le biodiesel obtenu a révélé des caractéristiques conformes à la norme ASTM D6751 et proches de celles du gasoil. Cependant, l'indice d'acide est élevé par rapport à la norme. D'où la nécessité d'un post-traitement supplémentaire du biodiesel pour se rapprocher des spécifications de la norme.

**Tableau 7:** propriétés du biodiesel

Propriétés	Unité	biodiesel	ASTM D6751-02	Diesel (SONABHY)
Densité	kg/m <sup>3</sup>	872,6	870-900	820-890
Viscosité à 40°C	mm <sup>2</sup> /s	5,888	1,9-6	1,6 -5,9
Point éclair	°C	170	130 min	> 61
Teneur en soufre	%	0,1344	-	< 1,0
Teneur en cendre	%	0.001	0,02 max	-
teneur en eau	%	0,7811	0,03 max	-
Indice d'acide	mg KOH/g	25,82	0,8 max	-
Pouvoir calorifique	J/g	35 382		> 45,0

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce travail a permis d'une part de déterminer les caractéristiques physico-chimiques du distillat d'acides gras de palme, en vue de son utilisation comme carburant. Il ressort de cette caractérisation que l'indice d'acide, qui est de **199.3 mg KOH/g**, est très élevé par rapport à la valeur limite fixée de **3 mg KOH/g** pour qu'une huile végétale puisse être utilisée comme carburant dans les moteurs diesel. Par conséquent le distillat d'acide gras malgré son pouvoir calorifique (**35012 J/g**) intéressant ne peut pas être utilisé directement dans les groupes électrogènes. La solution palliative proposée en vue de réduire l'indice d'acide est l'estérification pour convertir les acides gras libres en esters d'acides gras, en utilisant l'éthanol comme alcool en présence du catalyseur acide sulfurique supporté sur silice. Les résultats ont montré que les conditions optimales utilisées sur la base de la littérature (**10%** en poids de silice sulfatée, ratio DAGP/éthanol **1 :8**, température **70°C**, temps de réaction **60 minutes**, sous agitation de **200 rpm**) a permis d'avoir un taux de conversion **83,3%**. Dans le souci d'optimiser le taux de conversion les différents paramètres influençant la réaction (le taux de catalyseur, le ratio DAGP/éthanol, le temps de réaction) ont été étudiés. Les produits obtenus ont été analysés en chromatographie en phase gazeuse. Il a été obtenu comme taux de conversion maximal **97.5%** dans les conditions de réactions suivantes : la température de réaction **70°C**, le temps de réaction **90 minutes**, le ratio molaire DAGP/éthanol **1 :8**, **10%** en poids de catalyseur. Ce rendement obtenu est sensiblement égal au rendement obtenu par Shah et al (2013) qui est de **97,16 %** dans les conditions optimales (température **70°C**, le ratio molaire huile/méthanol **1 :15**, pourcentage de silice sulfaté **4%**, temps de réaction **90 minutes**) dans l'estérification des huiles acides avec le méthanol en présence de l'acide sulfurique de silice. Enfin le biodiesel obtenu dans les conditions optimales a été caractérisé. La plupart de ces propriétés (la densité **872,6 kg/m<sup>3</sup>**, la viscosité **5,888 mm<sup>2</sup>/s**, le point d'éclair **170 °C**, la teneur en souffre **0,1344%**, la teneur en cendre environ **0%**) sont conformes à la norme ASTM D6751-02. Son pouvoir calorifique a été légèrement amélioré, il est passé de **35012 J/g** à **35 382 J/g**. Cependant l'indice d'acide est passé de **199 mg KOH/g** à **25 mg KOH/g**, mais malgré cette baisse considérable elle est largement supérieure à la valeur limite (**0.8 mg KOH/g**) fixée par la norme ASTM D 6751. Le biodiesel obtenu nécessite donc une neutralisation avant d'être injecté dans les moteurs des groupes électrogènes. Ainsi l'objectif principal qui était de trouver une méthode pour la conversion des acides gras en biodiesel a été atteint. Ce projet est un projet prometteur, l'entreprise SANIA gagnerait à approfondir davantage cette solution. En particulier :

- ✚ Réutilisation du catalyseur acide sulfurique supporté sur silice.

- 
- ✚ Etude économique qui pourrait comprendre la production du biodiesel et l'installation d'une unité de production.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

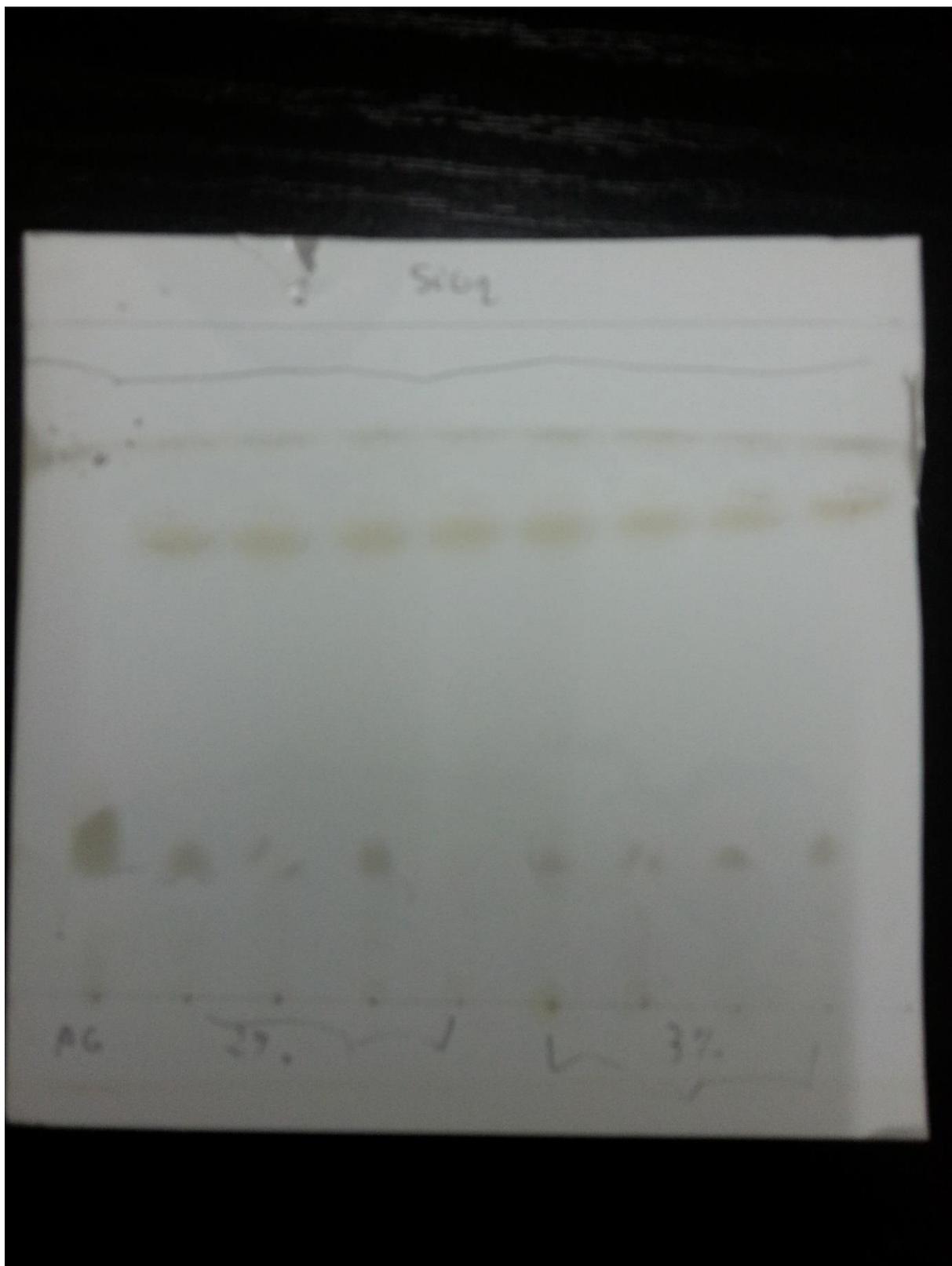
- [1] I. D. Rahmi and N. Neswati, "The Influence of Molar Ratio of Methanol to PFAD and Esterification Reaction Time towards Biodiesel Characteristics Palm Fatty Acids Distillate Produced," *Int. J. Adv. Sci. Eng. Inf. Technol.*, vol. 3, no. 5, pp. 09–13, 2013.
- [2] M. D. P. Rodriguez De Rodriguez, "Production de biodiesel à partir d'une huile modèle de microalgues par voie de catalyse enzymatique hétérogène," 2014.
- [3] "Hininger Favier Isabelle P01," *Scribd*. [Online]. Available: <https://fr.scribd.com/doc/255453789/Hininger-Favier-Isabelle-P01>. [Accessed: 15-Jun-2015].
- [4] B. Hamad, "Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique," Université Claude Bernard-Lyon I, 2009.
- [5] J.M LECERF, "Huile de palme aspect nutritionnelle," 2012.
- [6] Cheah, "Palm fatty acid distillate biodiesel: Next-generation palm biodiesel," *Inf. - Int. News Fats Oils Relat. Mater.*, vol. 21, pp. 264–266, 2010.
- [7] Campbell MARGARET, *Fatty Acids for Food and Fuel*.
- [8] ALAZARD, TOUX Nathalie , BALLERINI Daniel, *Technip. Biocarburants*
- [9] J. Bush, *Biodiesel-fr*, 2010.
- [10] J. Sheehan, T. Dunahay, J. Benemann, and P. Roessler, "Look Back at the U.s. Department of Energy's Aquatic Species Program: Biodiesel from Algae; Close-Out Report," National Renewable Energy Lab., Golden, CO. (US), NREL/TP-580-24190, Jul. 1998.
- [11] A. A. Kiss, *Process Intensification Technologies for Biodiesel Production: Reactive Separation Processes*. Springer Science & Business Media, 2014.
- [12] R. Karale, B. Manu, and S. Shrihari, "Catalytic use of laterite iron for degradation of 2-aminopyridine using advanced oxidation processes," *Int. J. Sci. Eng. Res.*, vol. 4, no. 5, pp. 207–210, 2013.
- [13] E.Salzano, A.Basco, M.Disien " biodiesel" 2010
- [14] E. S. C. Fábio G. Lepri, "Determination of Trace Elements in Vegetable Oils and Biodiesel by Atomic Spectrometric Techniques---A Review," *Appl. Spectrosc. Rev. - APPL SPECTROSC REV*, vol. 46, no. 3, pp. 175–206, 2011.
- [15] T. Background, "Transesterification of oil"
- [16] L. C. Meher, D. Vidya Sagar, and S. N. Naik, "Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 10, no. 3, pp. 248–268, juin 2006.

- [17] B. Freedman, E. H. Pryde, and T. L. Mounts, "Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 61, no. 10, pp. 1638–1643, Oct. 1984.
- [18] M. Canakci and J. Van Gerpen, "Biodiesel production via acid catalysis," *Trans. ASAE-Am. Soc. Agric. Eng.*, vol. 42, no. 5, pp. 1203–1210, 1999.
- [19] M. K. Yadav, A. V. Kothari, D. G. Naik, and V. K. Gupta, "Morphological silica-supported acid catalyst for esterification of aliphatic fatty acid," *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 2, no. 3, pp. 181–187, Sep. 2009.
- [20] A. R. Khataee and S. G. Pakdehi, "Removal of sodium azide from aqueous solution by Fenton-like process using natural laterite as a heterogeneous catalyst: Kinetic modeling based on nonlinear regression analysis," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, no. 5, pp. 2664–2672, Sep. 2014.
- [21] B. Hamad, R. O. Lopes de Souza, G. Sapaly, M. G. Carneiro Rocha, P. G. Pries de Oliveira, W. A. Gonzalez, E. Andrade Sales, and N. Essayem, "Transesterification of rapeseed oil with ethanol over heterogeneous heteropolyacids," *Catal. Commun.*, vol. 10, no. 1, pp. 92–97, Oct. 2008.
- [22] J. P. Thielemann, F. Girgsdies, R. Schlögl, and C. Hess, "Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 2, pp. 110–118, Feb. 2011.
- [23] D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Direct Syntheses of Ordered SBA-15 Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Groups," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 8, pp. 2448–2459, août 2000.
- [24] K. A. Shah, J. K. Parikh, and K. C. Maheria, "Optimization Studies and Chemical Kinetics of Silica Sulfuric Acid-Catalyzed Biodiesel Synthesis from Waste Cooking Oil," *BioEnergy Res.*, vol. 7, no. 1, pp. 206–216, Aug. 2013.
- [25] G. Perin, G. Álvaro, E. Westphal, L. H. Viana, R. G. Jacob, E. J. Lenardão, and M. G. M. D'Oca, "Transesterification of castor oil assisted by microwave irradiation," *Fuel*, vol. 87, no. 12, pp. 2838–2841, Sep. 2008.
- [26] K. A. Shah, J. K. Parikh, B. Z. Dholakiya, and K. C. Maheria, "Fatty acid methyl ester production from acid oil using silica sulfuric acid: Process optimization and reaction kinetics," *Chem. Pap.*, vol. 68, no. 4, pp. 472–483, Oct. 2013.
- [27] R. C. Bansal and M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*. CRC Press, 2005.
- [28] T.J.Bandosz "reactive adsorption of ammonia on modified activated carbons - 2007.
- [29] A. SE, C. E. Gimba, A. Uzairu, and Y. A. Dallatu, "Preparation and characterization of activated carbon from Palm Kernel shell by chemical activation," *Res. J. Chem. Sci. ISSN*, vol. 2231, p. 606X, 2013.
- [30] R.-L. Tseng, "Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, no. 3, pp. 1020–1027, août 2007.

- [31] A. Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E. K. Lhadi, and M. Bensitel, "Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium)."
- [32] S. K. Theydan and M. J. Ahmed, "Optimization of preparation conditions for activated carbons from date stones using response surface methodology," *Powder Technol.*, vol. 224, pp. 101–108, juillet 2012.
- [33] D. C.-A. D. Lozano-Castelló, "Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte," *Carbon*, vol. 41, no. 9, pp. 1765–1775, 2003.
- [34] F. Ezebor, M. Khairuddean, A. Z. Abdullah, and P. L. Boey, "Oil palm trunk and sugarcane bagasse derived solid acid catalysts for rapid esterification of fatty acids and moisture-assisted transesterification of oils under pseudo-infinite methanol," *Bioresour. Technol.*, vol. 157, pp. 254–262, Apr. 2014.
- [35] P. N. B. Hernández, J. R. A. Santamaría, and L. A. Rios, *Biodiesel: Producción, calidad y caracterización*. Universidad de Antioquia, 2009.
- [36] N. Brun, A. Babeau-Garcia, M.-F. Achard, C. Sanchez, F. Durand, G. Laurent, M. Birot, H. Deleuze, and R. Backov, "Enzyme-based biohybrid foams designed for continuous flow heterogeneous catalysis and biodiesel production," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 8, pp. 2840–2844, Aug. 2011.
- [37] S. Chongkhong, C. Tongurai, P. Chetpattananondh, and C. Bunyakan, "Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate," *Biomass Bioenergy*, vol. 31, no. 8, pp. 563–568, août 2007.
- [38] J. R. Kastner, J. Miller, D. P. Geller, J. Locklin, L. H. Keith, and T. Johnson, "Catalytic esterification of fatty acids using solid acid catalysts generated from biochar and activated carbon," *Catal. Today*, vol. 190, no. 1, pp. 122–132, août 2012.
- [39] M. Amrani, "Simulation du procédé de fabrication du biodiesel à partir des graisses jaunes," in *Revue des énergies renouvelables*, 2007, pp. 295–299.
- [40] G. D. Machado, F. L. P. Pessoa, M. Castier, D. A. G. Aranda, V. F. Cabral, and L. Cardozo-Filho, "Biodiesel Production by Esterification of Hydrolyzed Soybean Oil with Ethanol in Reactive Distillation Columns: Simulation Studies," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 27, pp. 9461–9469, juillet 2013.

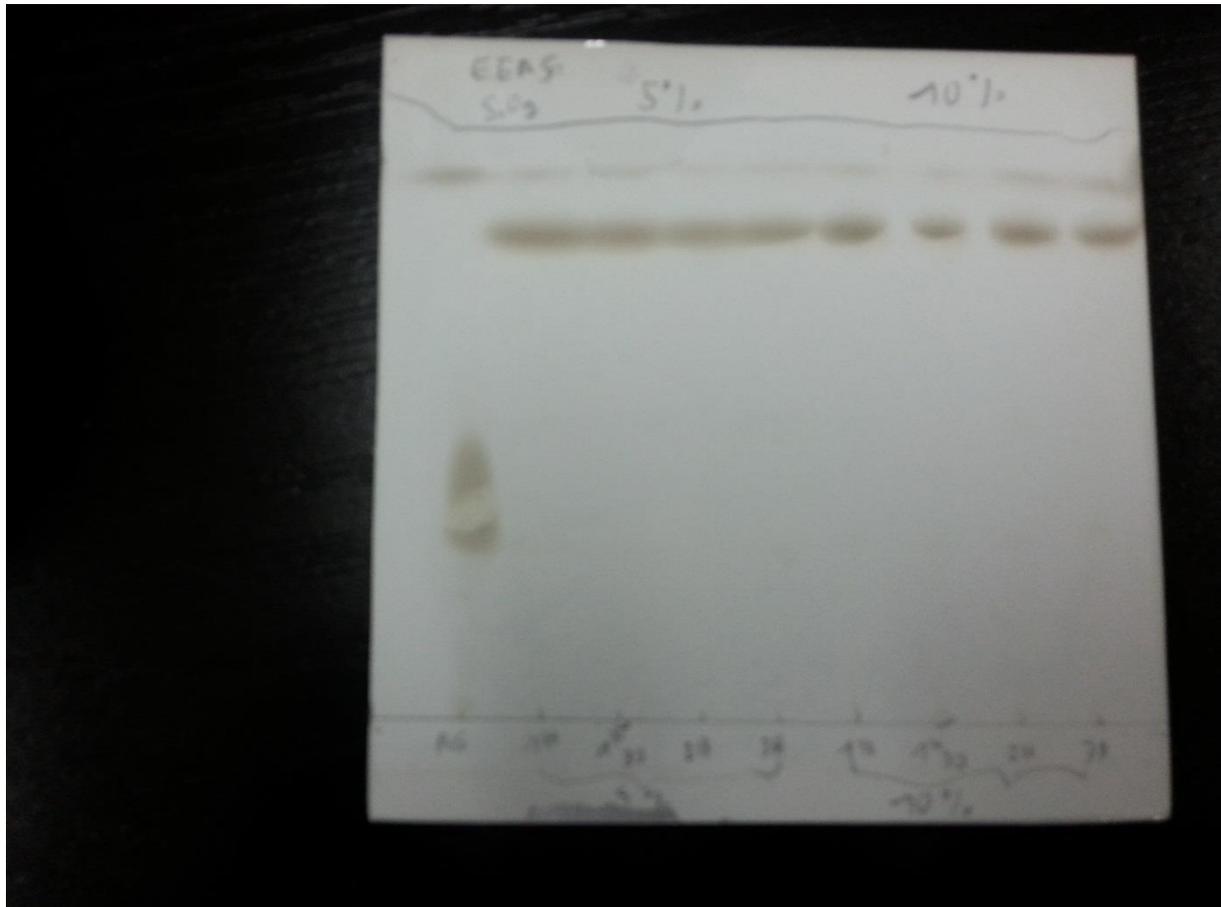
## ANNEXE

<b>Annexe 3</b> : synthèse en homogène avec l'acide sulfurique .....	V
<b>Annexe 4</b> : résultat de la synthèse avec $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	V
<b>Annexe 5</b> : Catalyseur acide sulfurique supporté sur la silice .....	VI
<b>Annexe 6</b> : Catalyseur charbon actif imprégné à l'acide sulfurique .....	VIII
<b>Annexe 7</b> : Etape de synthèse du biodiesel .....	IX
<b>Annexe 8</b> : Etape d'évaporation .....	IX
<b>Annexe 9</b> : Etape de décantation .....	IX
<b>Annexe 10</b> : Etape de chauffage .....	IX
<b>Annexe 11</b> : Biodiesel du distillat d'acide gras .....	IX



**Annexe 1:** place CCM pour la synthèse du biodiesel avec l'acide sulfurique de silice à 2% et 3% de catalyseur

**Annexe 2 :** Plaque CCM pour la synthèse du biodiesel avec l'acide sulfurique de silice à 5% et 10%



**Annexe 3** : synthèse en homogène avec l'acide sulfurique

% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ethanol (ml)	Temps (minutes)	Taux de conversion
5%	17,3	60	87,3
5%	17,3	90	73,7
3%	17,3	90	80,2
3%	17,3	120	78,1
2%	17,3	90	58,9
2%	17,3	120	71,5

**Annexe 4** : résultat de la synthèse avec SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

catalyseur SiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en (g)	Ethanol (ml)	Température (°C +-5)	temps (minutes)	taux de conversion
10%	17,3	70	60	83,3
10%	17,3	70	90	<b>97,5</b>
10%	17,3	70	120	78,8
10%	17,3	70	180	78,2
5%	17,3	70	60	62,6
5%	17,3	70	90	82,9
5%	17,3	70	120	73,8
5%	17,3	70	180	81,2
3%	17,3	70	90	79,8
3%	17,3	70	180	79,1
2%	17,3	70	90	74,8
2%	17,3	70	180	76,2

**Annexe 5 : Catalyseur acide sulfurique supporté sur la silice**



**Annexe 6 : Catalyseur charbon actif imprégné à l'acide sulfurique**

**Annexe 7** : Etape de synthèse du biodiesel



**Annexe 8** : Etape d'évaporation



**Annexe 9** : Etape de décantation



**Annexe 10** : Etape de chauffage



**Annexe 11** : Biodiesel du distillat d'acide gras

