



Synthèse de charbons actifs de biomasses riches en éléments minéraux possédant une activité catalytique dans la réaction de transestérification éthanolique des huiles végétales

MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU
MASTER D'INGENIERIE
OPTION: **Energie et procédés Industriels**

Présenté et soutenu publiquement le 03/10/2014 par

MAHAMAT SALEH Abdel-khadir

Travaux dirigés par: **Dr Sylvie MOURAS**

Dr Igor OUEDRAOGO

**Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburant
(LBEB)**

Jury d'évaluation du stage :

Président: **Dr H. KAROUI**

Membres et correcteurs : **Dr Sylvie MOURAS**

Dr Igor OUEDRAOGO

Promotion 2013/2014

DEDICACES

Je dédie ce mémoire de fin d'étude à:

- Allah, le tout puissant pour avoir guidé mes pas depuis ma naissance
- Mon père ABDEL-KHADIR Brahim et ma mère DJAWAHIR Mahamat Saleh qui n'ont ménagé aucun effort pour me mettre sur le droit chemin et pour m'avoir toujours soutenu durant mes longues études.
- A mon Oncle MAHAMAT Khalil Boukhari pour m'avoir donné son appui durant mes études.
- A mon Frère ABDEL-SADICK Abdel-khadir et ma sœur KHADIDJA Abdel-khadir pour leur conseil et leur orientation durant mes études.
- A mes Oncles MAHAMAT Khalil Boukhari, ANNOUR Brahim, MAHAMAT Hassan Abdel-Aziz ,HABIB Abdel-aziz, ADDALIL Ousman et OUMAR Mahamat Youssouf pour m'avoir donnés leur appui durant mes études.
- A tous mes amis singulièrement ADOUM Mahamat Tahir, ABBAS Harine Abdel-Aziz, OUSMAN Rachid, MAHAMAT AZOURKHANI Alio, YOUSOUF Abakarqu'ils soient assurés de ma profonde amitié et ma profonde sympathie.
- Mes pensées vont aussi à l'endroit de tous mes frères,sœurset anciens camarades qui n'ont pas eu la chance de continuer leurs études.

Enfin, je remercie toute personne ait m'aider de près ou de loin à la réalisation de ce travail, et que j'ai involontairement oublié de citer leurs noms.

REMERCIEMENTS

Je présente mes sentiments de gratitude à :

Docteur Joël BLIN, Responsable du LBEB pour m'avoir accepté au sein de ce laboratoire en vue de la réalisation de ces travaux de fin de Cycle Master.

Mes encadreurs, Docteur Sylvie MOURAS et Docteur Igor OUEDRAOGO, pour leur encadrement, leur disponibilité, et surtout leurs encouragements tout au long de ce travail. L'ensemble du personnel de LBEB, en particulier monsieur CHANGOTADE, monsieur ABDEL-AZIZ, docteur DAOUDA et PAUL KOUTEU pour leur implication dans la phase bibliographique, monsieur ERICK NOUMI pour avoir fait la conception du tube d'expérimentation, monsieur SIDIBE Sayon et TANOH Severin pour tout leur conseil. Toute la promotion master énergie 2013-2014 pour l'ambiance partagée.

Tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réussite de ce stage de fin de formation.

Résumé

Le biodiesel produit par transestérification des huiles végétales avec du méthanol n'est pas totalement renouvelable car le méthanol est d'origine fossile, il est non renouvelable et toxique. L'utilisation de bio-éthanol à la place du méthanol est plus avantageux puisqu'il est renouvelable et non toxique. D'autre part, la catalyse homogène basique en milieu alcalin est sensible à la présence des acides gras libres et de l'eau, qui diminue les rendements de réaction. Pour éviter ces désavantages les catalyseurs hétérogènes (solides) sont explorés. Dans ce travail, l'objectif est d'étudier si des charbons actifs de la biomasse (coque de karité) comme catalyseur hétérogène peuvent présenter une activité catalytique pour la réaction de transestérification éthanolique des huiles végétales.

Les charbons sont préparés par pyrolyse puis activation physique des coques de karité broyées. Différentes conditions de pyrolyse et d'activation sont explorées avec 10% de catalyseur dans le mélange réactionnel: Un rendement en ester de près de 30% a pu être obtenu avec un des charbons. Le lien entre les propriétés du charbon (surface spécifique, quantité d'inorganiques etc.) et son activité catalytique sont discutés. Les conditions de pyrolyse et d'activation de cette coque de karité doivent être approfondies pour améliorer son efficacité catalytique.

Mots clés :

- Transesterification éthanolique
- Catalyseur hétérogène
- Charbons actifs
- Pyrolyse
- Activation physique (CO₂)
- Porosité
- Huiles végétales
- Inorganiques

Abstract

Biodiesel produced by transesterification of vegetable oils with methanol is not completely renewable because methanol is coming from fossil fuel, and it is toxic and non-renewable. The use of ethanol instead of methanol is more advantageous as it is renewable and non-toxic. Moreover, the basic alkali homogeneous catalysis is sensitive to the presence of free fatty acids and water, which reduces the reaction yields. To avoid these disadvantages heterogeneous catalysts can be used. The aim of this work is to study whether activated carbon from biomass (Sheanutshell) as a heterogeneous catalyst may have a catalytic activity for vegetable oil ethanolysis.

The charcoals are prepared by pyrolysis and physical activation of grounded Shea nut shells. Different parameters of pyrolysis and activation are explored. An ester yield of nearly 30% is obtained with 10% of carbon catalyst for one of the prepared charcoals.

The relationship between carbon properties (surface area, quantity of inorganic etc.) and its catalytic activity are discussed. The study of pyrolysis parameters and activation of this Shea nut shell must go further in order to improve its catalytic efficiency.

Key words:

Ethanolic transesterification; heterogeneous catalyst; activated carbon; Pyrolysis; Physical activation (CO₂); Porosity; vegetable oil; inorganics

Liste des abréviations

ATG: Analyse Thermogravimétrique

Belwet : Belem Wend Tiga

BET : Brunauer Emmet et Teller

CACK : Charbon Actif Coque de Karité

CCK : Charbon Coque de Karité

CCM : Chromatographie sur Couche Mince

GC : Chromatographie en phase Gazeuse

HV : Huile Végétale

2iE: Institut International d'Ingénierie

IRTF: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

LBEB : Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburant

mc : masse charbon

mca : masse charbon activé

MPa : Méga Pascal

R : Rendement en charbon

SOMMAIRE

DEDICACES/REMERCIEMENTS.....	ii
Résumé	iv
Abstract.....	v
Liste des abréviations	v
Liste des tableaux.....	ix
Listes des figures.....	ix
Listes des équations	x
1. Introduction	1
1.1 Contexte et enjeux	1
1.2. Introduction de l'étude	3
2. Objectif de l'étude, méthodologie et organisation du travail.....	6
2.1 Objectifs de l'étude	6
2.2. Méthodologie et organisation du travail	6
CHAPITRE 1 : PARTIE THEORIQUE	8
1. Etude Bibliographique	8
1.1. Généralités sur la production du biodiesel par transesterification.....	8
1.2.0 Les catalyseurs utilisés pour la réaction de transesterification.....	10
1.2.1. La catalyse enzymatique	11
1.2.2. Catalyseur homogène	12
1.2.3. Catalyseur Hétérogène	13
1.2.4. Catalyseurs d'oxyde métallique	14
1.2.5. Catalyseurs solides issus de la biomasse.....	15
1.3. Charbons actifs.....	15
1.3.1. Composition de la biomasse.....	17
1.3.2. Préparation du charbon actif :	18
1.3.3. Utilisation du charbon actif	18
1.3.4. Pyrolyse de la biomasse	19

1.3.6. Activation physique.....	21
1.3.7. Activation Chimique	22
1.3.8. Conclusion de deux procédés d'activation.....	24
1.4. Porosité.....	25
1.4.1. Surface spécifique	25
1.5. Conclusion étude bibliographique/Intérêt du catalyseur solide et des biocarburants	26
CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE	27
1. MATERIELS ET METHODES	27
CHAPITRE 3: RESULTATS ET INTERPRETATION	41
1. Résultats	41
1.2. Pyrolyse	41
1.3.Activation	42
1.4.Pyrolyse oxydante	43
1.5. Surface spécifique des différents charbons activés	43
1.6. Efficacité des charbons actifs utilisés pour la réaction de transestérification d'huile végétale.	46
1.7. Chromatographie sur couche mince(CCM)	47
1.8 Chromatographie phase gazeuse	48
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	51
Bibliographie	52
ANNEXE.....	56

Liste des tableaux

Tableau 1: facteurs ayant une influence sur le processus de pyrolyse.....	20
Tableau 2: charbons actifs produits par pyrolyse et activation physique	22
Tableau 3: teneur en inorganiques des biomasses utilisées	27
Tableau 4: Composition d'acides gras majoritaires d'huile de jatropha curcas ..	27
Tableau 5: Conditions de pyrolyse de différents échantillons	29
Tableau 6: Conditions d'activation de différents échantillons	31
Tableau 7: Proportion des solutions pour l'analyse de la GC	38
Tableau 8: Rendement des charbons préparés à 800°C	41
Tableau 9: Perte de masse de charbons activés à 900°C.....	42
Tableau 10: Perte de masse des charbons pyrolysés à	43
Tableau 11: Rendement en matière organique et surfaces spécifiques.....	45
Tableau 12: Réactivité du charbon observé après l'analyse de la CCM (Pyrolyse et activation)	46
Tableau 14: Réactivité du charbon observé après l'analyse de CCM (Pyrolyse oxydante)	47
Tableau 15: Pourcentage en ester éthylique de deux échantillons.....	49

Listes des figures

Figure 1: Représentation de la structure poreuse de charbon actif (Extrait de THERMYA SA).....	17
Figure 2: Processus de deux types d'activation	23
Figure 3: Coque de Karité avant broyage	28
Figure 4: Tube métallique dans lequel ils sont introduits	29
Figure 5: De gauche à droite bouteille d'azote (ou CO ₂), four à moufle avec le tube métallique à l'intérieur	30
Figure 6: Dispositif de réaction de transesterification	32
Figure 7: Dispositif de filtration.....	34
Figure 8: Dispositif de l'évaporation	34
Figure 9: Dispositif de l'évaporation	34
Figure 10: Plaque CCM.....	35
Figure 11: Courbe d'étalonnage pour quantification des esters éthyliques.....	37
Figure 12: Chromatographe en phase gazeuse couplé à l'ordinateur d'acquisition de données	38

Figure 13: analyseur de surface et de porosité couplé à l'ordinateur d'acquisition de données	40
Figure 14: Resultat plaque CCM.....	48

Listes des équations

Équation 1: Réaction de transesterification de triglycérides avec un alcool (R-OH)	9
Équation 2: Fonction d'étalonnage interne du composé x.....	37
Équation 3: Détermination des teneurs en constituants du biodiesel.....	39

1. Introduction

1.1 Contexte et enjeux

Depuis trois à quatre décennies, la communauté internationale se préoccupe de l'environnement: la question de pollution en tout genre, le réchauffement climatique et les économie d'énergies. L'assainissement et la préservation de l'environnement [1], ainsi que la recherche de nouvelles sources d'énergies propres et renouvelables sont devenus la priorité du 21^{ème} siècle. A cette situation s'ajoute la vulnérabilité énergétique compte tenu d'une part, de la prédominance du pétrole dans les approvisionnements et d'autre part, de la limitation des gisements en combustibles fossiles.

L'alternative à cette situation semble être le recours aux énergies renouvelables face à l'utilisation des énergies fossiles. Les incertitudes qui planent sur la demande et les approvisionnements constituent un argument de taille quant à la diversification de ces approvisionnements notamment vers des ressources locales dont l'utilisation rationnelle se base sur le développement technologique [2]. Cette solution n'est pas cependant unique mais présente néanmoins des avantages liés notamment à la disponibilité, la neutralité en termes d'émissions de gaz à effet de serre et une certaine indépendance énergétique vis-à-vis des combustibles classiques.

Ces contraintes énergétiques et environnementales ont poussé plusieurs pays à mettre en œuvre des programmes production et de promotion de biocarburants surtout pour le transport. Les biocarburants s'avèrent être des alternatives intéressantes du fait de leur potentiel à substituer les combustibles fossiles. Les Etats-Unis sont devenus récemment le premier fabricant mondial d'éthanol-carburant, dont la production ne cesse de croître: une nouvelle unité industrielle de production d'éthanol est construite chaque mois. Cette volonté de

développement s'appuie actuellement sur deux enjeux: le soutien à l'agriculture nationale et plus précisément aux producteurs de maïs, et surtout la volonté de réduire la dépendance énergétique vis-à-vis de pays tiers.

Ainsi pour la lutte contre le réchauffement climatique des lois sont signés par les Etats-Unis imposant la réduction de 30% des émissions de gaz à effet de serre de véhicules d'ici 2016 [3]. Le Brésil, longtemps le premier pays producteur d'éthanol-carburant, continue d'accroître, depuis le début des années 1970, la fabrication d'éthanol à partir de canne à sucre. Les principales raisons de cette progression sont liées à l'amélioration de l'indépendance énergétique et au soutien de l'agriculture du pays. L'Europe a proposé au début des années 2000 un plan d'action pour la promotion des biocarburants dans les transports routiers. En 2003, une directive européenne indique que les consommations de biocarburants devront représenter, en 2010, 5,75% (% calculé sur la base des contenus énergétiques des produits) des utilisations totales d'essences et de gazole [1,3]. En France, pays précurseur dans le domaine de la fabrication de biocarburants, le gouvernement impose un pourcentage de 7% en 2010, taux d'incorporation qui devra continuer d'augmenter ensuite [4]. L'Europe fait un effort important pour favoriser les actions de recherche et développement de nouvelles filières de fabrication de biocarburants à partir de biomasse lignocellulosique. Les Etats-Unis ont lancé des programmes de recherche très significatifs dans ce même domaine et pour la mise en œuvre de nouvelles spécifications et réglementations applicables aux formulations futures de carburants, comme les mélanges d'essences avec 10 et 85% d'éthanol, et les mélanges de gazole avec des teneurs en biodiesel plus importantes que 5%. Des pays, tels que la Chine, l'Inde, la Thaïlande, la Malaisie, et bientôt certains pays d'Afrique commencent à intervenir pour contribuer à l'accroissement de l'utilisation des biocarburants. Ces derniers présentent l'avantage sur les

carburants conventionnels d'être écologiques (moins polluants) et d'être mieux repartis (des ressources de proximité).

1.2. Introduction de l'étude

Trois (3) principales filiales constituent les biocarburants dits de 1^{ère} génération il s'agit du biodiesel; du bioéthanol et du biogaz. Le biodiesel qui s'accommode bien aux moteurs diesel est produit par transestérification des huiles végétales avec un alcool à chaîne courte du type méthanol ou éthanol. Industriellement, la technique la plus utilisée pour la production du biodiesel consiste à transestérifier les huiles végétales avec du méthanol en présence de catalyseurs chimiques homogènes basiques (la soude le plus souvent) [2,5]. Le méthanol utilisé est d'origine fossile et toxique ce qui donne un biocarburant non totalement renouvelable. Pour remédier à cela, des nouvelles alternatives sont explorées, à l'instar de la transestérification des huiles végétales avec de l'éthanol et en catalyse hétérogène/solide pour obtenir un biodiesel d'origine renouvelable. Le bioéthanol présente plusieurs avantages: il est produit dans les pays du Sud par fermentation de végétaux riches en sucre, il est non toxique et d'origine renouvelable. L'utilisation de l'éthanol pour la production de biodiesel est donc une option intéressante pour tendre vers un procédé plus écologique. De nombreux travaux ont été réalisés sur la transestérification éthanolique en catalyse homogène alcaline. Si de hauts rendements en esters peuvent être obtenus (plus de 95%, analogue à ceux obtenus avec le méthanol), ils nécessitent une très bonne optimisation des paramètres de réaction. Cependant la catalyse homogène en milieu alcalin présente le désavantage d'être sensible à la présence d'acides gras libres et d'eau, notamment celle contenue dans le bioéthanol ($\approx 5\%$) dont la déshydratation complète est consommatrice d'énergie. Pour éviter ces désavantages, d'autres voies de catalyse sont explorées, notamment la catalyse hétérogène, qu'elle soit enzymatique, solide acide ou solide basique.

L'usage de catalyseurs solides hétérogènes permet d'éviter un certain nombre de problèmes liés à la purification du biodiesel et qui sont caractéristiques de la catalyse homogène. Les catalyseurs solides ont l'avantage par simple filtration d'être récupérables; ainsi ils pourront être réutilisés. L'option d'utiliser des catalyseurs solides issus de la biomasse permet de se diriger vers un procédé de production du biodiesel encore plus écologique et facilement accessible du fait de la disponibilité locale de la biomasse.

Parmi ceux-ci, les solides carbonés semblent avoir une bonne réactivité vis-à-vis des réactions d'estérification. Les catalyseurs solides semblent prometteurs pour remplacer les catalyseurs homogènes liquides parce qu'ils sont moins corrosifs, faciles à manipuler et à séparer, réutilisables et génèrent moins de déchets toxiques. L'utilisation de la catalyse hétérogène dans les réactions de transesterification permet d'éviter la saponification indésirable, permet la simplification des processus et offre une réduction des coûts de traitement en éliminant les étapes supplémentaires requises par les catalyseurs homogènes liquides [2,4]. On entend par charbon actif, tout charbon ayant subi une préparation particulière et qui de ce fait possède à un haut degré la propriété de fixer et de retenir les fluides amenés à son contact [6]. Il peut être produit à partir de matières premières riches en carbone (le bois la tourbe, le charbon minéral, le lignite, la coque de noix de coco). Le choix de la matière première sera essentiellement dépendant des possibilités d'approvisionnement locales permettant des prix de revient compétitifs. Le laboratoire Biomasse Energie et Biocarburant du 2iE conduit des recherches sur la transesterification éthanolique par catalyse hétérogène. Il conduit également des recherches sur la pyrolyse de biomasse et la caractérisation des charbons issus de divers résidus de biomasse, pour différents usages. C'est dans ce cadre que ce stage a été effectué dont le thème est « Synthèse de charbons actifs de biomasses riches en éléments

minéraux possédant une activité catalytique dans la réaction de transesterification éthanolique des huiles végétales pour la production de biodiesel ».

2. Objectif de l'étude, méthodologie et organisation du travail

2.1 Objectifs de l'étude

L'objectif global de ce travail est de mettre en œuvre un catalyseur solide à base de résidus de la biomasse pour la production du biodiesel. L'objectif spécifique est de :

- ✓ Définir les conditions de synthèse (en termes de pyrolyse et activation pour optimiser l'activité de charbons).
- ✓ Définir la quantité de catalyseur nécessaire pour obtenir une activité catalytique.

2.2. Méthodologie et organisation du travail

Pour atteindre les objectifs fixés, différents étapes ont été suivies successivement.

Etude bibliographique

Dans cette partie nous allons étudier l'état de l'art dans les différents domaines touchant au sujet de stage à savoir :

- Les Huiles végétales
- Les catalyseurs solides pour la transestérification éthanolique des huiles végétales dans la production du biodiesel
- La Pyrolyse et activation sous CO₂ de biomasse et la caractérisation des charbons
- Les Mécanismes d'activation des catalyseurs hétérogènes

Expérimentations

Toutes les expérimentations ont été réalisées au sein du LBEB, et sont réparties en trois grands points :

- Synthèse de charbon végétal à partir de la biomasse sélectionnée.
- Caractérisation des charbons obtenus en termes de porosité et de surface spécifique ainsi que la quantité d'inorganiques présents
- Test d'efficacité de ces charbons à l'échelle du laboratoire sur les réactions de transestérification.

Traitement des résultats

Il s'agit d'un exercice d'analyse, d'interprétation et de discussion des résultats expérimentaux obtenus.

CHAPITRE 1: PARTIE THEORIQUE

1. Etude Bibliographique

1.1. Généralités sur la production du biodiesel par transesterification

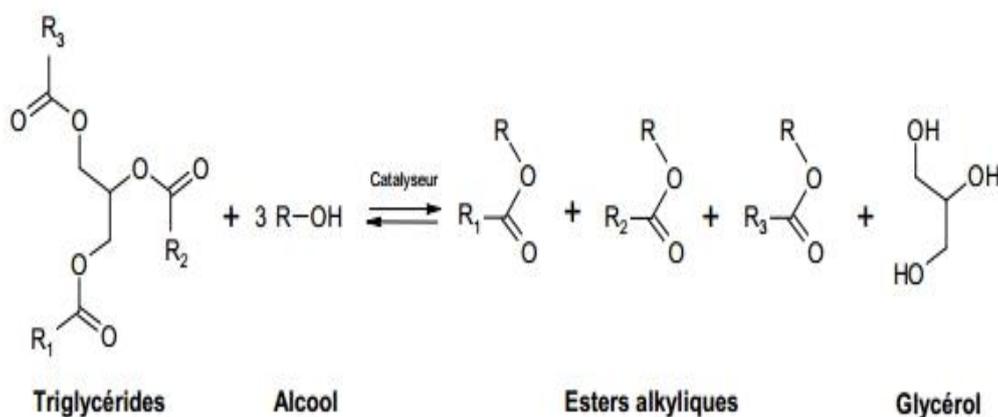
Le biodiesel est une source prometteuse d'énergie qui est propre et biodégradable. En comparaison avec les combustibles fossiles, le biodiesel a potentiellement moins d'émission de gaz à effet de serre et d'impact sur l'environnement. En ce qui concerne son utilisation comme carburant, il a non seulement une bonne viscosité, et un indice de cétane élevé[5], mais il est en plus, biodégradable, non toxique et pratiquement exempt de soufre et aromatiques[1,6]. Le biodiesel est constitué des esters monoalkyles d'acides gras à longue chaîne dérivés de ressources renouvelables, telles que les huiles végétales ou les graisses animales[7].

Les esters d'acides gras peuvent être préparés à partir d'huile végétale, contenant majoritairement des triglycérides, selon deux voies de production: l'estérification d'acides gras obtenue par hydrolyse des triglycérides ou la transestérification directe de l'huile végétale, qui est la voie de synthèse la plus largement employée dans l'industrie. Les matières premières utilisées dans les deux cas sont principalement des huiles végétales de tournesol, de colza, de soja, de jatropha ou de palme[8]. D'autres matières riches en triglycérides peuvent également être employées comme les graisses animales ou même les huiles de frites usagées qui sont ainsi recyclées avec la réaction de transestérification[8,9].

La transestérification est une réaction chimique catalytique entre l'huile et un alcool (méthanol, éthanol, ...) en présence d'un catalyseur, et dont les produits sont un mélange d'esters d'une part et du glycérol (glycérine) d'autre part[10]. Le mélange d'esters constitue le biodiesel. Le glycérol peut être valorisé; en

effet, l'une des valorisations possibles est la synthèse de monoglycérides (ou mono esters de glycérol). Les mono glycérides issues du glycérol peuvent être ajoutées au biodiesel d'une part; d'autre part ils ont un intérêt particulier dans la synthèse de médicaments, de produits cosmétiques [11], de détergents, savons, etc. La réaction de transesterification est une réaction réversible: pour la rendre complète, un excès d'alcool dans le milieu est nécessaire. Le méthanol et l'éthanol sont des alcools généralement utilisés. Le méthanol qui provient majoritairement des produits pétroliers n'est pas écologique. Dans le but de tendre vers un procédé plus écologique, l'éthanol est préférable du fait de sa production à partir de la biomasse. Ce dernier est produit par fermentation de sucres (glucose ou fructose $C_6H_{12}O_6$) extraits de plantes sucrières (betterave, canne à sucre...) à l'aide de levures ou bien par hydrolyse enzymatique (amylase) de l'amidon contenu dans les céréales (blé, maïs, ...) précédant l'étape de fermentation.

L'équation générale de la réaction de transesterification des triglycérides s'effectue selon la réaction suivante:



Équation 1: Réaction de transesterification de triglycérides avec un alcool (R-OH)

Avec R₁, R₂ et R₃ des groupements alkyles présents dans les acides gras [12].

La stœchiométrie de la réaction montre que le nombre de moles d'alcool doit être le triple de celui des triglycérides. La littérature montre que le rapport huile/alcool est très variable [10] selon la nature de l'huile et du catalyseur utilisé est souvent supérieur à 3:1 pour obtenir un bon rendement de réaction. La réaction de transestérification exige un certain nombre de conditions qu'il faut suivre tout au long de la réaction. Les paramètres à suivre sont entre autres, le ratio molaire alcool/huile, la température de la réaction et la proportion massique du catalyseur par rapport à l'huile. Le ratio molaire utilisé pour la production d'esters éthyliques varie selon la littérature de 5:1 à 30:1 alors que la température se situe dans la gamme de 60°C à 80°C [13,14]. Quant à la proportion massique du catalyseur; elle varie entre 2% à 10%. Le catalyseur est l'un des paramètres important dans la réaction de transestérification, ce qui nécessite une attention particulière qui est le thème central de ce travail.

1.2. Les catalyseurs utilisés pour la réaction de transesterification

Le catalyseur se définit comme une substance (solide, liquide, gaz) qui augmente ou diminue la vitesse d'une réaction chimique; il participe à la réaction mais est régénéré à la fin de la réaction. Il ne fait donc partie ni des réactifs ni des produits et n'apparaît donc pas dans l'équation bilan [15]. En plus de modifier la vitesse de réaction, le choix d'un catalyseur peut reposer sur d'autres paramètres:

- ✓ la sélectivité: un catalyseur sélectif favorise la formation du produit désiré par rapport aux produits secondaires. Par exemple, quand on utilise l'argent métallique pour catalyser la réaction de formation de l'oxyde d'éthylène, à partir d'oxygène et d'éthylène, cette réaction est accompagnée par la formation plus favorable thermodynamiquement de CO₂ et H₂O;

- ✓ la durée de vie: le catalyseur doit pouvoir demeurer intact après plusieurs cycles de réaction

La catalyse de la réaction de transestérification peut être homogène, hétérogène, ou enzymatique. Le catalyseur est généralement un acide ou une base au sens de Bronsted et/ou de Lewis (c'est-à-dire, dans le cas des acides, une molécule susceptible d'accepter un doublet électronique [16]).

1.2.1. La catalyse enzymatique

Dans une catalyse enzymatique, les catalyseurs sont des enzymes, c'est-à-dire des protéines élaborées par un organisme vivant, qui accélèrent les réactions dans les organismes vivants [17]. Leur pouvoir catalytique est important et leur sélectivité très grande. Les catalyses enzymatiques sont indispensables à la survie des milieux vivants, en raison de leur très forte sélectivité et de leur très grande vitesse d'évolution des réactions biologiques [18]. Leur utilisation permet d'éviter la formation des savons dans la réaction de transestérification malgré les acides gras libres et la teneur en eau dans l'huile végétale et facilite aussi la purification du biodiesel et du glycérol.

Des catalyseurs enzymatiques [17,19] microbiens tels que les lipases ont été étudiés dans les réactions de méthanolyse et d'éthanolyse. Ces sont des enzymes généralement utilisées pour catalyser des réactions d'hydrolyse de triglycérides en milieu aqueux. Elles sont également capables de catalyser les réactions d'estérification et de transestérification avec un alcool en milieu non-aqueux [20]. Les enzymes microbiennes pour lesquelles il y'a des applications industrielles, mais ces enzymes nécessitent des hautes pressions, elles sont très coûteuses pour être utilisées dans la production du biodiesel. Ainsi, il existe des multiples travaux sur les enzymes végétales, qui sont plus simples à produire. L'immobilisation des enzymes sur des supports ou matrice appropriées

permettrait leur réutilisation, leur stabilité, ce qui reviendrait à réduire leur coût pour favoriser leur utilisation dans la production du biodiesel à moindre coût [21].

Les paramètres réactionnels tels que le pH, le rapport molaire huile/alcool et la température ont été étudiés pour optimiser les différents procédés de catalyseurs enzymatiques [17, 22, 23].

1.2.2. Catalyseur homogène

Une catalyse est homogène lorsque le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs [24]. La transformation, globalement lente, est remplacée par plusieurs réactions successives rapides.

La réaction est d'autant plus rapide que la concentration du catalyseur est grande. Il existe deux types de catalyseurs homogènes qui sont les catalyseurs acides (H_2SO_4 ; HCl etc...) et les catalyseurs basiques ($NaOH$ et KOH). Les catalyseurs acides ont l'avantage de donner un rendement élevé de transestérification et d'être insensible à la présence d'acides gras libres. Par contre leur réaction est relativement lente et se déroule à des températures qui peuvent aller au-delà de $100^\circ C$, elle exige un ratio molaire alcool/huile qui va jusqu'à 30:1, rendant difficile la récupération du glycérol. Quant aux catalyseurs basiques, ils présentent l'avantage d'avoir une durée de réaction plus courte (4000 fois moins que les catalyseurs acides [18,19] ne nécessitent pas un ratio massique élevé au maximum 1.5% et permettent à la réaction de se dérouler à une basse température (moins de $85^\circ C$). Un problème majeur de leur usage est la formation de savon en présence d'acides gras libres.

Les catalyseurs basiques homogènes sont les plus utilisés dans les procédés industriels de transestérification pour la production de biodiesel, principalement

en raison de leur efficacité à des températures relativement modérées et de leur coût moins élevé que les catalyseurs hétérogènes et surtout enzymatiques. Les catalyseurs acides homogènes sont un peu moins utilisés car ils peuvent être à l'origine de problèmes de corrosion [25]. Le développement de nouveaux catalyseurs, de type hétérogène, semble être une solution appropriée pour résoudre les problèmes rencontrés avec les catalyseurs homogènes dans le cas de la transestérification éthanolique.

1.2.3. Catalyseur Hétérogène

Une catalyse est hétérogène lorsque le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs. Généralement, le catalyseur est à l'état solide et les réactifs à l'état gazeux, ou plus rarement, à l'état liquide. Lors d'une catalyse hétérogène, on distingue trois étapes [2,3] :

- l'adsorption pendant laquelle certains des réactifs se fixent à la surface du catalyseur;
- la réaction chimique qui se déroule à la surface du catalyseur;
- la désorption pendant laquelle les produits de la réaction quittent la surface du catalyseur.

Dans une catalyse hétérogène, la réaction est d'autant plus rapide que la surface du catalyseur est plus grande [7]. Des catalyseurs hétérogènes (solides) peuvent aussi être utilisés dans le cadre de réactions de transestérification d'huiles végétales. Leur intérêt principal est leur séparation aisée du milieu réactionnel, par simple filtration, ainsi que leur durée de vie plus ou moins élevée selon le catalyseur. La possibilité de réutiliser des catalyseurs hétérogènes dans plusieurs cycles de réaction présente un avantage non négligeable pour la production de biodiesel à l'échelle industrielle. Le procédé résultant serait, à terme, plus sûr,

moins coûteux et plus respectueux de l'environnement [21] car on n'a pas besoin de l'acide ni de l'eau dans leur processus de séparation.

Les catalyseurs hétérogènes actifs dans les réactions de transestérification les plus étudiés sont les oxydes métalliques (métaux de transition), et les oxydes de métaux alcalino-terreux ou alcalins. Le choix du type de catalyseur est fonction de la matière première, des conditions opératoires, de l'activité du catalyseur, du coût et de sa disponibilité. L'inconvénient majeur de catalyseurs tels que les oxydes métalliques, les alcalino-terreux sont leurs exigences de conditions sévères de réaction (température et pression élevées) dans certains cas et de hautes températures pour la préparation et la modification des phases actives. D'où le développement des catalyseurs solides inorganiques poreux support d'oxydes. L'avantage du catalyseur solide inorganique est dû au fait qu'il est disponible et à moindre coût, est stable à de hautes pressions et températures, a une longue durée de vie, et est facilement régénéré[24]. L'utilisation de résidus de biomasse comme catalyseur pour la transestérification serait donc une solution intéressante pour palier à des conditions sévères rencontrées avec les autres catalyseurs solides. A partir de ces résidus de biomasse, des matériaux fortement carbonés peuvent être produits. Ils peuvent être obtenus par préparation de charbon actif qui est un matériau très poreux en fonction du précurseur (nature de la biomasse) et du processus d'activation. Dans le cadre de ce travail les précurseurs utilisés sont des biomasses dont la composition en inorganique initiale (dont Ca, Mg, K) peut donner une bonne activité catalytique.

1.2.4. Catalyseurs d'oxyde métallique

Beaucoup d'oxydes métalliques sont testés comme catalyseurs dans les réactions de transestérification pour la production de biodiesel. Un rendement de 85% de

biodiesel fut obtenu avec le BaO en 14 min pendant que le PbO donna un rendement de 84% en 85min[25]. Des travaux effectués sur les coquilles de déchets de *Turbonilla striatula* et gâteau déshuilée de *Mesua ferrea* Linseeds[24,25] en utilisant le CaO comme catalyseur a montré une activité élevée et un rendement très élevé jusqu'à 96% a été atteint en 6h. Les travaux de Sharma et al [8] montrent que les coques des œufs de poule furent calcinés à 900°C pour obtenir le CaO pour enfin servir de catalyseur d'une réaction de transestérification qui donne un rendement de 95% avec un ratio molaire alcool / huile de 8:1 et un temps de réaction de 2.5h.

1.2.5. Catalyseurs solides issus de la biomasse

Beaucoup de catalyseurs solides provenant de la biomasse ont été l'objet de test de transestérification. Ces catalyseurs peuvent être répartis en deux grands groupes à savoir les hydrates de carbone et les charbons actifs, à ceux-ci s'ajoutent les sous-produits de combustion des carapaces d'insecte (chitosane) de coquille d'œuf ou des résidus animaux. La pyrolyse du glucose à 400°C suivi d'une sulfonation sous azote donne du charbon actif qui utilisé en proportion de 10% dans le mélange réactionnel permet de réaliser la transestérification méthanolique; elle fut réalisée par Zong en 2006 [26] puis par Lou en 2008[5] pour des rendements respectifs de 90% et 80%. Cependant très peu de chercheurs se sont intéressés à la transestérification éthanolique en utilisant ce type de catalyseurs. Antvelink a exploité la paille de maïs pyrolysée et activée [27] pour catalyser des réactions d'éthanolise d'huile de soja. Il a trouvé un rendement de l'ordre de 95%.

1.3. Charbons actifs

Le charbon actif est une dénomination généralement utilisée pour caractériser des matériaux inertes à structure carbonée possédant une surface spécifique très

développée et un haut degré de porosité[28].Ce sont des carbones que l'on a activés afin d'accroître leur pouvoir adsorbant. Ce dernier a subi une préparation particulière et de ce fait possède à un haut degré la propriété de fixer et de retenir les fluides amenés à son contact [26,27]. Les matières premières servant de précurseurs sont d'origines variées: dérivés lignocellulosiques (les bois [1], les coques de noix de coco [2], les coques d'amandes de noisettes et de noix, la pulpe de pomme [29], les noyaux d'abricot [30], les noyaux de pêches ainsi que les noyaux d'olives [31],certains polymères [32], les noyaux de dattes [31,33],, ainsi que les charbons minéraux. La surface spécifique du charbon actif est généralement comprise de 500 à 3000 m²g⁻¹ [34]. Les propriétés adsorbantes de charbon actif sont essentiellement attribués à leur grande surface, une réactivité de surface élevée; l'effet d'adsorption universel, ainsi que la taille de pores favorable qui rendent la surface interne accessible[35].Le charbon actif est préparé par carbonisation et activation de ces matériaux précurseurs afin d'augmenter sa porosité et de développer sa surface spécifique.Ces deux caractéristiques lui confèrent un pouvoir adsorbant marqué. En effet, le charbon actif est l'un des meilleurs adsorbants les plus utilisés dans plusieurs domaines [36].

En général, la réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit poreux de masse inférieure [11]. Cette perte de masse indique le degré d'activation (ou taux d'activation) habituellement appelé « burn-off» [37].

$$\text{Burn - off}(\%) = \frac{(\text{masse initiale} - (\text{masse}_{\text{initiale}} - \text{masse}_{\text{finale}}))}{\text{masse initiale}} * 100$$

Le taux de « burn-off » augmente avec la durée de la réaction d'activation. Les paramètres importants qui déterminent la qualité et le rendement des charbons

actifs sont la température finale et le temps de séjour à la température finale [17].

NB: Presque tous les matériaux contenant une forte teneur en carbone fixe peuvent potentiellement être activés [12].

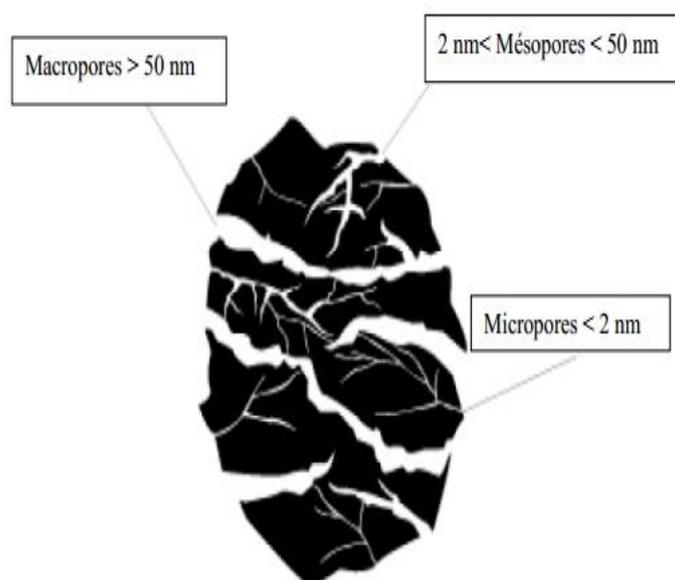


Figure 1: Représentation de la structure poreuse de charbon actif (Extrait de THERMYA SA)

1.3.1. Composition de la biomasse

Une paroi cellulaire végétale est constituée essentiellement de quatre composants: la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et des pectines. La cellulose est une structure polymérique linéaire composée d'unités de glucose (entre 300 et 3000) liés par des liaisons. Il a été montré par Tang et Bacon [24] que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine subissent une décomposition thermique dans un domaine de températures bien défini.

Il existe plusieurs types de biomasses parmi lesquels il y'a les bois, les déchets agricoles, déchets de la biomasse herbacés. Ces biomasses sont constituées

principalement des métaux alcalins, alcalino-terrestres tels que le potassium, le calcium, et le magnésium etc... La composition de ces inorganiques varie suivant la biomasse, par exemple pour l'écorce de l'eucalyptus, l'oxyde de calcium est le composé principal, suivi de l'oxyde de silice, de magnésium et de l'alumine, d'autres éléments présents sont en très faible proportion. Par ailleurs les biomasses telles que la coque de karité est plus riche en potassium [20, 23].

1.3.2. Préparation du charbon actif :

Le charbon actif peut être obtenu à partir de toute matière carbonée. La nature du précurseur est majoritairement déterminante de la qualité du charbon préparé. Également, le mode d'élaboration du charbon définit ses performances [12,14]. L'augmentation du temps de séjour réduit la teneur en matières volatiles, et augmente la teneur en carbone fixe progressivement. En général, le charbon actif doit posséder à la fois une grande surface spécifique et une grande porosité, ce qui permet une grande capacité d'adsorption. Il existe deux principales voies d'activation: L'activation physique et l'activation chimique. L'activation physique se compose donc de deux étapes: la carbonisation du produit de départ à température élevée, suivi de l'activation du charbon proprement dite; qui consiste à calciner le charbon sous l'atmosphère du gaz oxydant

Dans l'activation chimique, la matière première est imprégnée avec un agent d'activation (base ou acide fort) et chauffée dans une atmosphère inerte. L'étape de carbonisation et l'étape d'activation procèdent simultanément et des pores sont développés par déshydratation et d'oxydation [22].

1.3.3. Utilisation du charbon actif

Les charbons actifs sont utilisés dans la plupart des procédés industriels. Ils interviennent dans les industries chimiques, pharmaceutiques et agro-

alimentaires pour purifier les produits. Les charbons actifs destinés à l'adsorption des gaz, comme ceux qui sont utilisés dans les cartouches de masque à gaz, comportent un réseau très développé de micro-pores. Pour la récupération des solvants, les charbons utilisés sont ceux qui ont des micropores plus larges. En effet, si l'adsorption a lieu en phase vapeur, les micropores doivent être assez gros pour que la rétention soit faible et la désorption soit aisée. La matière première utilisée est souvent le bois. Dans le cas de l'adsorption en phase liquide qui permet par exemple de décolorer certaines solutions, ce sont les mésopores qui jouent le rôle le plus important. La nature de la surface est également un facteur déterminant du pouvoir adsorbant, principalement vis-à-vis des électrolytes. Le charbon actif peut être utilisé dans plusieurs applications [23,25] telles que la réduction des contaminants dangereux, la récupération de métaux précieux, la purification de sang, la décoloration des sucres [28], la récupération de solvants volatils, la fixation de colorants et le traitement des gaz appuis de catalyseur, dans les vêtements de protection chimiques et autres. Par ailleurs l'élaboration des charbons actifs avec des matières non classiques, à savoir les déchets végétaux, et plus précisément la biomasse sèche, apparaît intéressant tant du point de vue économique qu'environnemental.

1.3.4. Pyrolyse de la biomasse

La pyrolyse est l'une des principales voies de conversion énergétique de la biomasse. Elle est la première étape dans la plupart des procédés de conversion de la biomasse, telles que la carbonisation, la gazéification ou la combustion. C'est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées (entre 400 et 800°C) sous atmosphère inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils (liquides et gazeux) [35,36]. Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement

carboné, avec une microporosité rudimentaire (surface spécifique d'environ 5 à 6 m²/g [37]) qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation.

Dans l'étude de la pyrolyse, il existe une série de facteurs externes (cf. Tableau 1) qui vont influencer le processus de pyrolyse ainsi que d'autres qui dépendent uniquement de la nature du matériau de départ.

Tableau 1: facteurs ayant une influence sur le processus de pyrolyse

Variables externes (propres à toutes les pyrolyses)	Variables internes (propres au matériau)
• Vitesse de chauffage (°C/min)	• Décomposition thermique des composants chimiques (°C)
• Température finale (°C)	• Conductivité thermique (J m ⁻¹ s ⁻¹ C ⁻¹) : taille de particule
• Temps de résidence (h ou min)	• Traitements préalables réalisés dans le matériau original

Pour des vitesses de chauffage douces on obtient, en général, peu des composés volatils et on retient, dans une certaine mesure, la structure originale. Le contraire est observé à mesure que la vitesse de chauffage augmente. La température finale détermine la perte de masse et l'aspect de la surface du charbon. Pour déterminer la température finale idéale, on tient compte des trois paramètres suivants :

1. Il existe une température de pyrolyse pour chaque matériau à partir de laquelle [19,21] le rendement massique (ci-dessous) reste constant.
2. La température finale minimale pour des matériaux végétaux est donnée par la température à laquelle se forment les couches polyaromatiques.
3. Le volume du produit présente une microporosité maximale à une température fixe, mais différente pour chaque matériau.

$$\text{Rendement} = \frac{\text{masse}_{\text{finale}}}{\text{masse}_{\text{initiale}}} * 100$$

1.3.6. Activation physique

L'activation physique consiste à faire la gazéification partielle des charbons à haute température en présence d'un gaz oxydant. Le matériau obtenu à la fin du processus est du charbon actif. Ce charbon ne présente pas d'impuretés liées à l'agent d'activation.

En résumé, l'activation physique dépend des facteurs suivants :

1. Les caractéristiques du matériau de départ: le contenu en cendres et en volatiles ;
2. Les conditions de la pyrolyse ;
3. Le gaz utilisé et sa composition ;
4. La température et le temps d'activation qui doit être fonction du gaz oxydant utilisé.

L'activation physique peut se faire aussi en une seule étape (c'est-à-dire pyrolyse et gazéification de façon consécutive dans le même réacteur). L'avantage de cette méthode est la diminution du temps opérationnel et de l'énergie consommée [25,29]. Dans ce cas seul l'agent activant (CO₂ ou Vapeur d'eau) est utilisé. Le tableau 2 synthétise quelques résultats sur les charbons actifs obtenus par activation physique.

Tableau2: charbons actifs produits par pyrolyse et activation physique

Biomasse	Pyrolyse (°C)	Activation (°C)	Rendement en masse de charbon actif pendant l'activation (%)	Surface spécifique (m ² /g)	References
Déchets de bois	700	800	62	760	[26]
Cellulose	700	900	50	760	[26]
Bagasse de canne à sucre	450	750	20	440	[26]
Pastille cellulose	800	900	10 (10h d'activation)	1800	[26]
Pastille cellulose	800	900	14(6h d'activation)	1100	[24]
Coquille de palme	700	900	20 (4h d'activation)	560	[27]
Coquille de pistache	600	900	8 (4hd'activation)	560	[24]
Bagasse olive	500	900	9 (45min)	523-1106	[26]
Coque de caoutchouc	600	880	30.5 (1h)	948	[27]

1.3.7. Activation Chimique

Ce procédé d'activation se réalise en une seule étape. Elle est réalisée après la phase de préparation par imprégnation avec un composé déshydratant. Ce traitement de la biomasse est effectué afin de permettre la formation de la porosité lors de l'activation thermique. Ce dernier est ajouté en grande quantité, puis éliminé par lavage. Après imprégnation du matériau avec l'agent chimique, il est porté à une température de 400-750°C [30].

Cette activation se base essentiellement sur les paramètres à savoir:

- 1 le taux d'imprégnation chimique ;
- 2 la durée d'activation ;
- 3 la température d'activation

L'avantage de l'activation chimique est qu'il y'a une seule étape d'activation, une température d'activation plus basse, un temps d'activation plus courts, un rendement élevé et une meilleure structure poreuse. Cependant le processus implique une récupération et un recyclage complexe de l'agent activant, ce qui génère une décharge liquide qui nécessite un traitement des effluents[38].

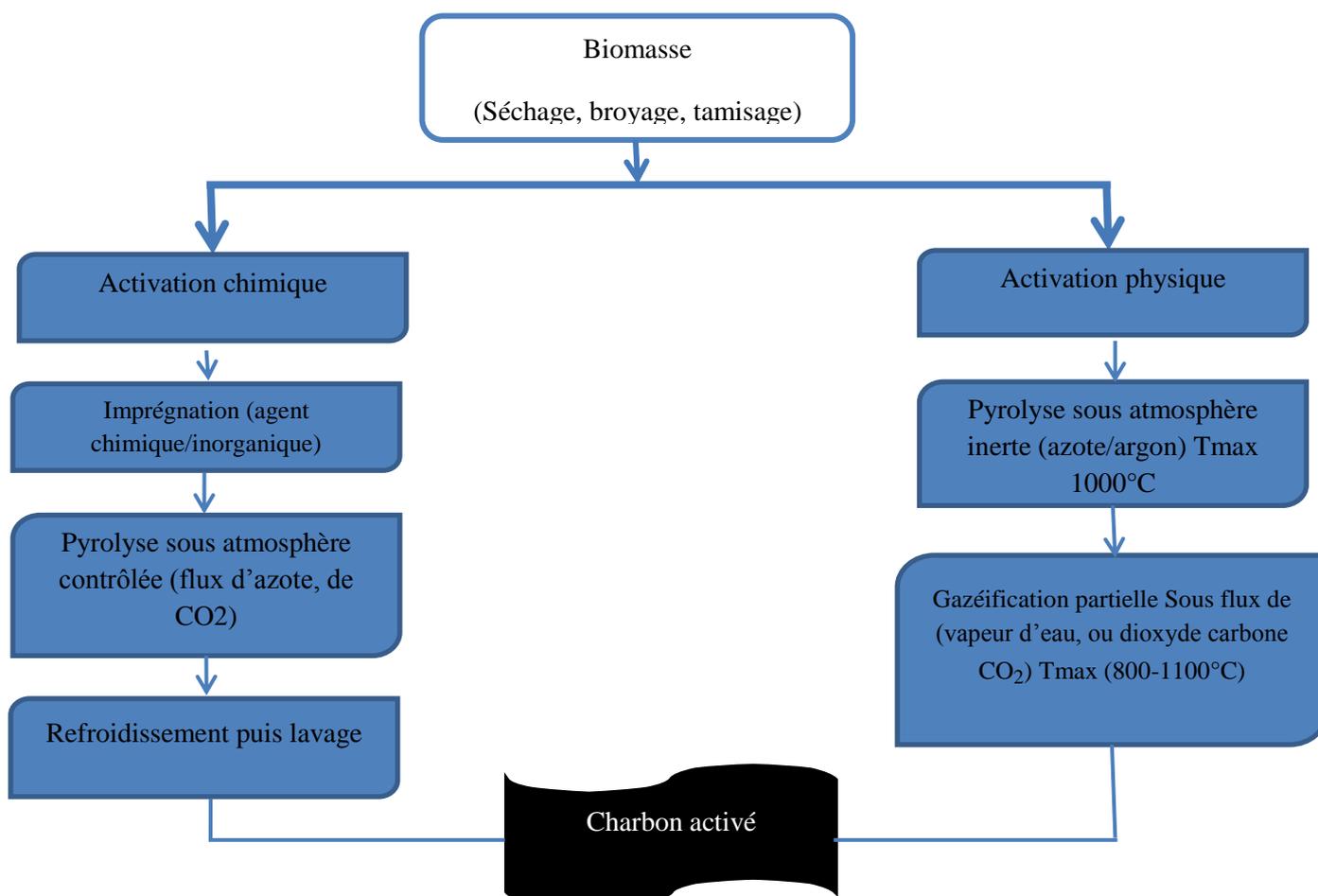


Figure 2: Processus de deux types d'activation

1.3.8. Conclusion de deux procédés d'activation

Il existe deux méthodes d'activation de charbons:

- 1 l'activation physique
- 2 l'activation chimique

La synthèse de charbons actifs par activation chimique est réalisée en une seule étape alors que l'activation physique nécessite deux étapes distinctes (pyrolyse suivie de l'activation). Dans l'activation chimique, l'imprégnation et le lavage par la suite éliminent les inorganiques naturellement contenus dans le matériau de départ, surtout dans le cas de l'utilisation d'un agent d'activation acide. D'autre part suivant le degré d'imprégnation et les conditions de pyrolyse, l'accessibilité aux mésopores et aux macropores est plus prononcée[22], la taille de pore est plus élevée, ainsi de grandes surface spécifique sont régulièrement obtenues. Par contre en activation physique, la surface spécifique est relativement plus faible, le type de pore est conditionné par la nature du gaz activant utilisé. La structure et la distribution de la taille des pores sont également influencées par la composition du matériau (lignine, cellulose, hémicellulose).

Dans le but de travailler avec du charbon actif contenant des inorganiques présents dans le matériau de départ, nous optons l'activation physique afin de mettre en évidence le rôle de ces inorganiques dans la catalyse de transestérification. En effet, lors d'une activation chimique, les agents activants généralement utilisés sont également des catalyseurs de transestérification (sels alcalins ou alcalino-terreux) et restent en partie présents dans la matrice carbonée.

1.4. Porosité

La porosité se réfère donc à l'espace qu'occupe les pores dans un adsorbant poreux [39]. Dans un charbon activé on peut trouver des pores de différentes tailles .

Selon la définition de l'IUPAC la porosité est classifiée de la manière suivante :

- ✓ Micropores: largeur inférieure à 2 nm.
- ✓ Mésopores: largeur entre 2 nm et 50 nm.
- ✓ Macropores: largeur supérieure à 50 nm.

Seuls les micro- et les mésopores contribuent à la capacité d'adsorption des charbons activés. Les micropores et mésopores sont produits par des burn-off inférieurs à 50%. Au-delà de ce degré d'activation les macropores se forment au détriment des micro- et mésopores [25,26].

1.4.1. Surface spécifique

La surface spécifique est la surface réelle d'un adsorbant, elle tient compte de la surface des pores, on l'exprime en $m^2:g^{-1}$ et représente la caractéristique principale d'un adsorbant poreux [40]. Elle est la surface totale (accessible à la molécule d'azote) par unité de masse de charbon. Les charbons actifs possèdent souvent une aire spécifique élevée, ce qui implique une capacité d'adsorption importante. L'application de l'équation de Braunauer- Emmet et Teller; aux isothermes d'adsorption de N_2 et CO_2 respectivement à -196 et $25^\circ C$ sur les matériaux adsorbant, permet la détermination de cette aire spécifique [32].

NB: La méthode BET est généralement applicable pour les solides poreux à forte surface spécifique. Dans le cas contraire, on utilise la méthode DUBININ [34].

1.5. Conclusion étude bibliographique/Intérêt du catalyseur solide et des biocarburants

Il ressort de cette étude bibliographique que des charbons actifs peuvent être des bons catalyseurs pour la réaction de transesterification éthanolique des huiles végétales. Ces catalyseurs sont produits à partir des résidus des biomasses disponibles dans la sous-région. Leur utilisation comme catalyseurs hétérogènes est très intéressante du point de vue économique et environnemental. Aussi la teneur en inorganique est un aspect fondamental dans le choix de la biomasse à utiliser, car les sels métalliques ainsi que des cendres de certaines biomasses peuvent permettre d'obtenir de bons résultats lors de la réaction de transesterification éthanolique en catalyse hétérogène. Compte tenu des inorganiques présents dans les biomasses que nous voulons garder pour la suite de notre travail, l'activation physique est préconisée.

En effet pour donner un bon rendement, ces catalyseurs doivent être soigneusement préparés en respectant un certain nombre de conditions tels que la température de pyrolyse (700°C-800°C) et l'activation (900°C), les autres paramètres tels que la vitesse de chauffe, temps de séjour seront développés dans la suite de notre étude.

CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

1. MATERIELS ET METHODES

La biomasse utilisée pour la préparation de nos charbons est la coque de karité. Notre choix a été fait sur cette biomasse compte tenu de sa disponibilité dans la sous-région et la composition de ses inorganiques dans laquelle le potassium est prépondérant ce qui est un paramètre important dans le cas de notre étude. Cette coque de karité était disponible au sein du laboratoire Biomasse Energie et Biocarburant (LBEB), et provient d'un site de production de beurre de Karité du Burkina Faso, dont elle constitue un résidu.

Tableau 3: teneur en inorganiques des biomasses utilisées

Biomasse	Teneur en inorganiques	Elément majoritaire	Reference
Coque de karité	De l'ordre de 6	Potassium	[8]

L'huile de Jatropha utilisée est produite par Belwet (Burkina Faso), les propriétés de cette huile sont les suivantes:

- Indice d'acide: 4.72mg KOH/g d'huile
- Acidité: 4.64% d'acide gras libre

Le tableau ci-dessous présente les composés majoritaires des acides gras de l'huile de Jatropha [6,40].

Tableau 4: Composition d'acides gras majoritaires d'huile de jatropha curcas

Acides gras	Nombre de carbone : liaison	Taux (%)
Acides oleique	C18 :1	34.3-45%

Acides linoléique	C18 :2	29.0-44.2%
Acides palmitique	C16 :0	14.1-15.3%
Acides stéarique	C18 :0	3.7-9.8%

L'alcool utilisé pour la réaction de transestérification est l'éthanol absolu (99,8%), de densité 0,789 et de température d'ébullition 70°C à 80°C. Les gaz utilisés sont: l'azote (99,9%) et le dioxyde de carbone (99,99%) pour réaliser la pyrolyse de la biomasse et l'activation des charbons respectivement.

Préparation du charbon actif

✚ Préparation de la biomasse

La coque de karité disponible est non broyée. Elle a été dans un premier temps triée pour enlever les impuretés et les cailloux, puis lavée, séchée à l'air libre pendant une journée puis dans l'étuve pendant une journée à une température de 70°C. Après séchage, le broyage et le tamisage ont été réalisés pour obtenir une granulométrie de 0,4- 0,8mm.



Figure3: Coque de Karité avant broyage

✚ Pyrolyse de la biomasse

La pyrolyse a été effectuée dans un tube en acier préfabriqué, qui est posé horizontalement dans un four à moufle, le tube a un diamètre intérieur de 110

mm, une hauteur de 24cm et comporte une entrée et une sortie de faible diamètre permettant le balayage de l'intérieur du tube avec l'azote (voir photo ci-après).



Figure 4: Tube métallique dans le quel les biomasses sont introduites

Un thermocouple est fixé au tube pour le suivi de l'évolution de la température à l'intérieur du tube. Le balayage d'azote se fait tout au long de la réaction. En fin de réaction (quand la production de fumée diminue), le tube métallique est tourné dans le four, et remis à chauffer. Ceci permet de mélanger les particules de biomasse et, de favoriser le contact de l'échantillon avec le gaz pour obtenir un charbon assez homogène.

Les conditions de pyrolyse utilisées sont fixées suite à l'étude bibliographique et sont décrites dans le tableau ci-après :

Tableau 5: Conditions de pyrolyse de différents échantillons

Echantillons	T° de carbonisation (°C)	Vitesse de chauffe (°C/min)	Durée du palier de carbonisation	Gaz utilisé pour le balayage du tube
Echantillon 1	700	15	1h	Azote
Echantillon 2	800	15	1h	Azote
Echantillon 3	900	15	1h	Dioxyde de carbone CO ₂
Echantillon 4	800	15	1h	Azote

Echantillon 5	900	15	1h	Dioxyde de carbone CO ₂
---------------	-----	----	----	------------------------------------

Dans ce cas la pyrolyse et l'activation ont été réalisées à la suite sans interruption entre les deux et sous atmosphère de CO₂



Figure 5: De gauche à droite bouteille d'azote (ou CO₂), four à moufle avec le tube métallique à l'intérieur

Activation physique

L'activation physique se fait dans le même équipement (four à moufle + tube) que la pyrolyse, mais cette fois-ci en utilisant un gaz activant (oxydant) qui est le dioxyde de carbone. Pour ce faire, une masse de $50\text{g} \pm 0,1\text{mg}$ de charbon est pesée et placée dans le tube métallique, le processus d'activation démarre avec l'ouverture de la bouteille du gaz activant, la mise sous tension du four, le programme est lancé suivant les conditions d'activation fixées ci-après.

Tableau 6: Conditions d'activation de différents échantillons

Echantillons	T° (°C)	Vitesse de chauffe (°C/min)	Durée du palier de carbonisation	Gaz oxydant
Echantillon1	900	15	2h	CO ₂
Echantillon2	900	15	2h	CO ₂
Echantillon3	900	15	2h	CO ₂
Echantillon4	900	15	2h	CO ₂
Echantillon5	900	15	2h	CO ₂

NB : après pyrolyse ou activation, l'échantillon est sorti du four le lendemain à une température supérieure à 100°C et pesé, puis conservé à l'étuve ou au dessiccateur jusqu'à utilisation. Lorsque la pyrolyse et l'activation ne sont pas faites en continue, après pyrolyse de tous les échantillons, la bouteille d'azote est remplacée par celle du dioxyde de carbone pour l'opération d'activation.

Matériels utilisés pour la préparation de charbons

- Broyeur
- Tamis de 400 et 800µm
- Four à moufle
- Tube en acier
- Balance analytique
- Creuset en porcelaine
- Thermocouple

✚ Réaction de transestérification

La réaction de transestérification permet, dans le cadre de ce travail de tester l'efficacité de différents catalyseurs préparés précédemment. Le dispositif expérimental de la réaction de transestérification est présenté ci-après.



Figure 6:dispositif de réaction de transestérification

Dans le ballon sont introduits l'éthanol (8 ml, éthanol) et les catalyseurs (1g, 2g ou 3g), ainsi qu'un barreau aimanté pour assurer l'agitation du milieu réactionnel. Le ballon est chauffé à reflux au bain marie pendant 10 min sous agitation, ensuite est ajoutée de l'huile de jatropha (10 g), le tout est chauffé sous agitation à pression atmosphérique pendant 4h. La température du bain marie est de 70°C (la température d'ébullition de l'éthanol et comprise entre 70-78°C). Ce choix a été motivé par l'objectif de mettre au point un procédé à des températures modérées pour une plus grande facilité de mise en œuvre et un moindre coût opérationnel (énergétique). Le ratio molaire éthanol/huile végétale utilisé est 12:1: suivant la littérature avec un tel ratio les rendements de transestérification peuvent être importants. Dans le cadre de notre travail nous avons fait varier les quantités de catalyseur utilisées par rapport à la masse d'huile 10%,20% et 30%, afin de mesurer l'influence du ratio catalyseur/huile.

Conditions de l'essai:

- Vitesse d'agitation 600tr/min
- Température 70°C
- Température du refroidisseur 23°C
- durée de la réaction 4h

Matériels utilisés

- Ballons de 100 ml
- Barreaux aimantés
- Plaque chauffante
- Réfrigérant
- Refroidisseur
- Colliers de serrage

Filtration de la solution de transestérification

Le catalyseur solide est séparé de la solution de transestérification par un système de filtration sous vide. La solution de la réaction de transestérification est versée dans un entonnoir en verre fritté, celui-ci étant fixé sur le flacon laveur à l'aide du cône de filtration. L'ensemble est maintenu par une pince fixée sur un support. La fiole à vide est raccordée à la pompe à vide et au flacon laveur. Une fois la filtration terminée, l'excès d'éthanol qui se trouve dans la solution est évaporé.



Figure 7: Dispositif de filtration

✚ Evaporation

L'évaporation consiste à séparer l'éthanol du mélange, avant de faire la chromatographie en phase gazeuse qui permet de déterminer le rendement de la réaction. Dans un ballon à fond rond, est introduite la solution filtrée (environ 20 ml), le ballon est fixé sur le rota-vapor (évaporateur rotationnel) et plongé dans un bain marie à une température de 70°C, l'éthanol s'évapore et est récupéré via un réfrigérant dans un second ballon pour être utilisé ultérieurement. La fin de l'évaporation a lieu quand on n'observe plus de gouttelettes au niveau du condenseur.



Fig 8: Dispositif de l'évaporation

✚ Chromatographie sur couche mince (CCM)

Une fois que l'évaporation est terminée, une analyse par chromatographie sur couche mince est réalisée afin d'apprécier la réactivité du catalyseur. Le mélange réactionnel est utilisé à l'état brut. Cette analyse consiste à faire migrer des produits disposés sur une plaque CCM dans trois solvants polaires différents (hexane 16 ml, diethyl éther 4 ml, acide acétique 0,2 ml), dans une cuve CCM pour identifier les produits en présence. Sur la plaque CCM sont disposés les différents produits préalablement dilués (1 ml d'hexane et 0,1 ml de solution à diluer) à l'aide d'un tube capillaire. Le schéma ci-dessous montre une plaque prête pour l'analyse.

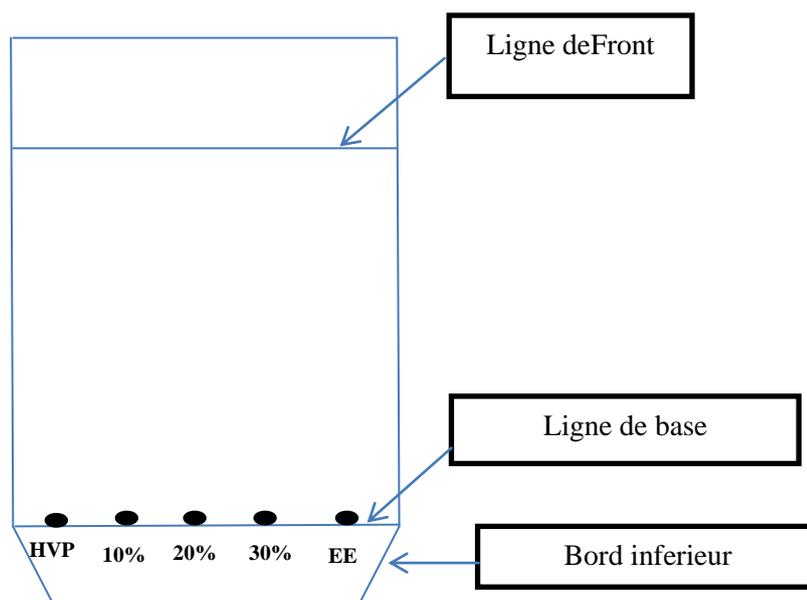


Figure 10: Plaque CCM

L'écart entre les différents points est de 1 cm, la ligne de front et celle de base sont mesurées à 1,5 cm partant de la limite extérieure. Les spots à l'extrémité gauche et droite sont respectivement le biodiesel (ester éthylique) et l'huile végétale de référence (huile de jatropha). La plaque est introduite dans la cuve CCM et est retirée lorsque la migration de solvant atteint la ligne de front. La

plaque séchée quelques minutes est plongée dans la solution révélateur. Après quelques minutes d'égouttage, elle est mise à l'étuve. Lorsque les tâches deviennent visibles, on sort la plaque et suivant la référence frontale de chaque spot une interprétation est faite, la hauteur de migration étant caractéristique d'un produit donné.

NB : la manipulation se fait sous la hotte aspirante.

La quantification du biodiesel obtenu est réalisée par chromatographie en phase gazeuse. Une filtration de l'échantillon et une élimination de l'éthanol résiduel sont nécessaires au préalable.

Chromatographie en phase gazeuse (GC)

Le produit à analyser passe à travers une colonne capillaire grâce à un solvant vecteur. Les composants du produit à analyser sont plus ou moins retenus dans la colonne suivant leur propriété. Le temps de rétention dans la colonne est caractéristique de chaque composé chimique. On peut donc ainsi identifier les composés chimiques présents dans le mélange mais aussi les quantifier.

Méthode de quantification interne

Pour identifier et quantifier les produits, on utilise des solutions étalons de différents esters susceptibles d'être présents dans le mélange (ici l'oléate d'éthyle). On utilise également un étalon interne, l'heptadécane, à cause des pertes variables dans l'injecteur (surtout en mode split) et du manque de précision des faibles volumes injectés. Les échantillons et les solutions d'étalonnage sont préparés selon la norme EN NF 14105 pour aboutir à des concentrations d'environ 10 mg/ml. L'étalonnage interne est réalisé avec une masse mEI (mg) constante de l'étalon interne. Les fonctions d'étalonnage obtenues par l'analyse GC des solutions d'étalonnage sont modélisables par des

régressions linéaires. Les masses de composés x, m_x (mg) sont calculées à partir de la masse d'étalon interne suivant l'équation ci-dessous où a et b sont des constantes.

$$\frac{m_x}{m_{EI}} = a * \frac{A_x}{A_{EI}} + b^2$$

Équation 2: Fonction d'étalonnage interne du composé x

La fonction d'étalonnage est considérée comme correcte dans la gamme d'étalonnage choisie, lorsque le coefficient de corrélation R^2 est supérieur ou égal à 0,95. Les résultats des droites d'étalonnage sont déterminés par le logiciel de traitement de données Star (Varian). Chaque produit (étalon, étalon interne, échantillon) est pesé (environ 0,25g) et introduit dans une fiole jaugée de 10ml, ensuite complété jusqu'au trait de jauge avec l'hexane, ce qui correspond à la première dilution qui est trop concentrée. Une deuxième dilution consiste à obtenir une solution non saturée pour l'analyse GC. La courbe d'étalonnage utilisée pour la détermination du rendement en ester éthylique est représentée ci-après.

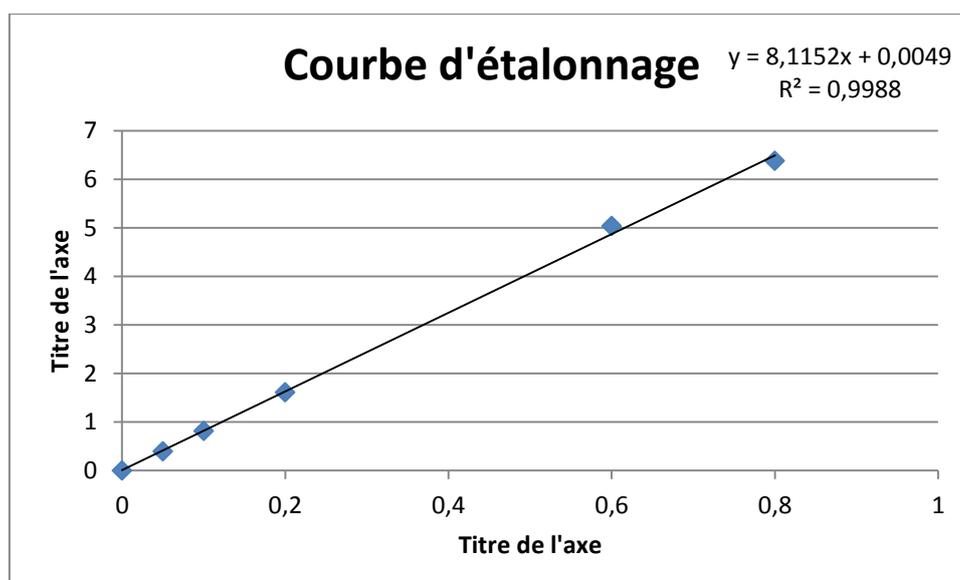


Figure 11: Courbe d'étalonnage pour quantification des esters éthyliques

Préparation et analyse des échantillons

Les échantillons sont préparés dans les mêmes conditions que les solutions d'étalonnage selon la norme EN NF14105, pour aboutir à une concentration d'environ 10 mg/ml. La masse de l'échantillon auquel est ajouté mEI est ensuite dissous dans 10 ml d'hexane, ce qui correspond à une dilution de 1/100. Les quantités des produits utilisés (étalons et échantillons) et le dispositif expérimental pour la chromatographie en phase gazeuse sont représentés ci-dessous.

Tableau 7: Proportion des solutions pour l'analyse de la GC

Etalon ou échantillon	Masse d'échantillon(g) utilisée pour la dilution
Heptadecane	0
Oléate d'éthyle	0
Echantillon1	0.100
Echantillon2	0.1119
Echantillon3	0.1029
Echantillon4	0.1082
Echantillon5	0.1031
Echantillon6	0.1076



Figure 12 : Chromatographe en phase gazeuse couplé à l'ordinateur d'acquisition de données

Calcul du rendement massique en esters éthyliques de la réaction de transestérification

La détermination du pourcentage massique de composé x est donnée par l'équation ci-dessous. Où m_x est donné par le logiciel Star (varian) à partir des droites d'étalonnage précédentes.

$$\% = \frac{m_x}{m_{ech}}$$

Équation 3: Détermination des teneurs en constituants du biodiesel

Caractérisation de la surface spécifique

La caractérisation de la surface spécifique et de la porosité consistent en un phénomène d'adsorption et de désorption de molécules de gaz ou de liquide sur les surfaces du solide à analyser. Ce phénomène se passe à basse pression à la température de l'azote liquide (-196°C). La surface spécifique est obtenue par calcul de l'aire de la monocouche formée par adsorption des molécules de gaz sur les surfaces du solide suivant la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Le remplissage consécutif des pores par les molécules de gaz d'abord les micropores puis la condensation dans les mésopores permet d'obtenir le volume et la taille des pores. Un analyseur de surface spécifique et de porosité « micromeritics ASAP 2020, Surface Area and Porosity Analyser » (figure 13) est utilisé dans ce travail. Cet appareil est relié avec un ordinateur d'acquisition des données, fonctionne avec plusieurs gaz: l'hélium est utilisé pour créer les conditions d'équilibre avant le début des analyses, l'azote liquide pour favoriser les conditions d'analyse qui se passe à -196°C et l'azote gazeux pour réaliser les mesures de la surface et de la porosité des matériaux.

Pour l'analyse, environ 1mg d'échantillon est introduit dans le tube d'échantillon qui est préalablement lavé et séché à l'étuve à 105°C. La première étape consiste en un dégazage de l'échantillon sous vide à une pression de

2mbar pendant 4 heures avec une vitesse de montée en température de 10°C/min pour atteindre 300°C. Ceci permet d'éliminer des impuretés (matières volatiles, gaz, humidité), encore présentes dans l'échantillon avant de passer à l'analyse proprement dite. L'analyse peut se faire en une seule étape: analyse complète (durée plus longue) qui donne la surface spécifique et la porosité, ou en deux étapes: BET standard (durée réduite en fonction de la surface spécifique de l'échantillon), puis analyse complète. La surface spécifique est déterminée par la méthode de BET (Brunauer, Emmett, et Teller) [38].



Figure 13: analyseur de surface et de porosité couplé à l'ordinateur d'acquisition de données

Tableau 8: Teneur en inorganiques de différents échantillons

	SiO ₂	P	K	Ca	Mg	Na
Echantillon1	0	0.064	0.983	0.206	0.115	261.190
Echantillon2	0	0.047	0.887	0.191	0.109	215.897
Echantillon3	0.120	0.058	0.759	0.248	0.126	243.346
Echantillon4	0.130	0.045	0.631	0.293	0.144	183.941

CHAPITRE 3: RESULTATS ET INTERPRETATION

1. Résultats

Au cours de ce stage, nous avons effectué plusieurs expérimentations à savoir : la synthèse de catalyseur à base de biomasse de la coque de karité et la caractérisation des charbons obtenus, puis la mise en œuvre de la réaction de transestérification catalysée par le charbon synthétisé. L'objectif est d'obtenir un catalyseur pour la réaction de transestérification.

Pour la préparation des charbons, nous avons expérimentés deux protocoles de pyrolyse/activation :

- ✓ Pyrolyse de la biomasse sous azote, puis activation du charbon obtenu sous CO₂ en deux étapes distinctes ;
- ✓ Pyrolyse et activation de la biomasse en continu et entièrement sous CO₂, on parlera de pyrolyse oxydante.

1.2. Pyrolyse

Le tableau ci-après présente les rendements de deux échantillons pyrolysés à 800°C, avec une vitesse de montée en température 15°C/min, et un temps de séjour 1 heure.

Tableau 9: Rendement des charbons préparés à 800°C

	Echantillon1	Echantillon3
m1	150.011	150.00
m2	38.03	40.6
R	25.35%	27.066

Les quantités de biomasse pour ce processus sont les mêmes ainsi que les conditions de pyrolyse. Cette différence de 1.7% est très faible et montre que les

conditions de pyrolyse dans le four sont reproductibles. Elle est dû aussi d'une part à la variabilité naturelle de la biomasse et d'autre part aux pertes pendant la récupération du charbon dans le tube après pyrolyse.

Les conditions de pyrolyse ainsi que les équipements (débitmètre) peuvent influencer ce rendement, mais nous n'avons pas fait une étude sur l'influence du débit d'azote sur les caractéristiques des charbons obtenus.

1.3.Activation

Le tableau ci-après présente les pertes en masse de charbons activés à 900°C, avec une vitesse de montée en température 15°C/min, et un temps de séjour: 1h et 2h.

Tableau 10: Perte de masse de charbons activés à 900°C

	Echantillon1(1h)	Echantillon3 (2h)
mC	38g	40g
mCA	22.7g	23.6
Perte de masse (%)	41.4	58.13

Nous observons que les deux pertes de masse sont supérieures à 30%. La perte de masse du premier échantillon1 est logiquement plus faible que celui de l'échantillon3, dont le temps d'activation est plus long. En effet, l'activation sous CO₂ équivaut à une gazéification de la biomasse, c'est-à-dire une transformation en plusieurs réactions chimiques des macromolécules de la biomasse en gaz CO et H₂. Cette transformation a une cinétique très lente. La porosité est ainsi obtenue par perte de matière.

Ainsi le rendement en matière global pour obtenir le charbon actif à partir de la biomasse est de 10,5% pour le premier échantillon et de 15,7 pour le troisième échantillon.

1.4. Pyrolyse oxydante

Le tableau ci-dessous présente les pertes de masses des charbons pyrolysés sous CO_2 à $900^\circ\text{C}/\text{min}$ et avec une vitesse de montée en température de $15^\circ\text{C}/\text{min}$

Tableau 11: Perte de masse des charbons pyrolysés à

	Echantillon2 (1h)	Echantillon4(2h)
m1	150.002	150
m2	21.4	20.9
R	14.26%	13.9%

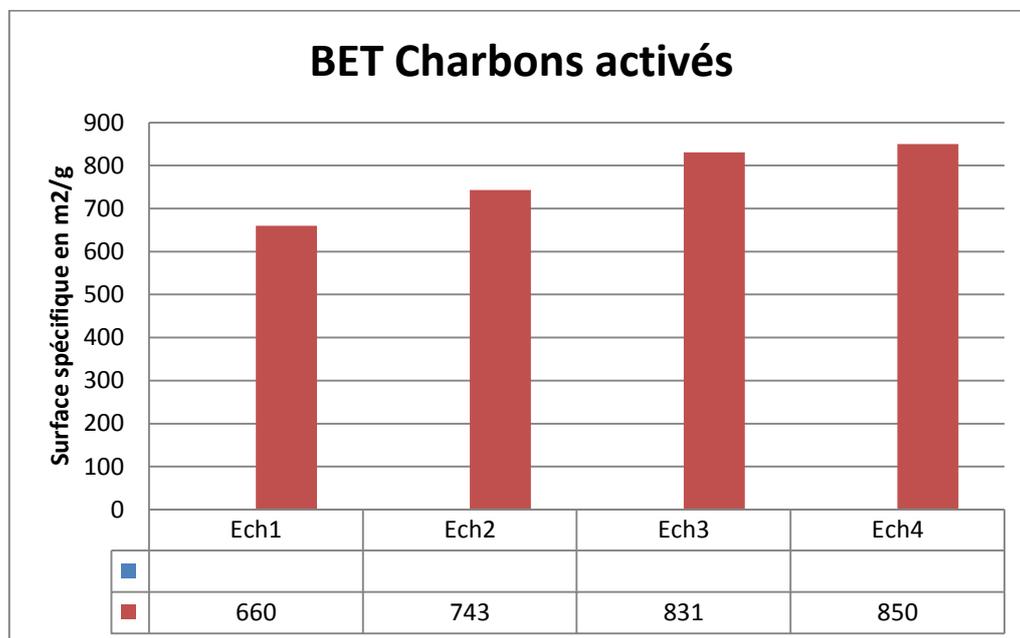
On remarque que la perte en masse du premier échantillon(2) est légèrement inférieure à celle du deuxième échantillon. Cette différence s'explique par le fait que les temps de séjour de deux échantillons n'ont pas été les mêmes : l'échantillon2 est pyrolysé avec un temps de séjour de 1h alors que l'échantillon4 avec de séjour de 2h.

NB : Lors de notre stage, nous avons aussi mesuré les températures dans le tube par un thermocouple afin de suivre le comportement thermique lors de la calcination de la biomasse. La différence entre la température de consigne et la température réelle du tube est de 8°C . La vitesse de chauffe du four est de l'ordre de 7 à $11^\circ\text{C}/\text{min}$.

1.5. Surface spécifique des différents charbons activés

Les surfaces spécifiques des charbons actifs ont été déterminées avec l'analyseur de surface spécifique et de porosité par la méthode de BET. Cette analyse a été

effectuée après un dégazage de l'échantillon pendant 4heures. Les résultats obtenus de cette dernière sont présentés par l'histogramme ci-dessous.



L'analyse BET des différents échantillons de charbons actifs permet de déterminer la surface spécifique. Les résultats diffèrent selon les échantillons et les conditions de dégazage. En faisant varier les températures de pyrolyse et d'activation, les surfaces spécifiques évoluent entre 660.m²/g à 850 m²/g. Nous observons un grand écart entre le charbon pyrolysé sous Azote et activation avec du CO₂ pendant une heure et celui du charbon pyrolysé en continu sous CO₂, ainsi que pour les charbons pyrolysés et activés pendant 2h.

La surface spécifique croit avec la température de carbonisation [41], le charbon préparé 900°C avec un temps de séjour de 2heures présente une surface spécifique de 850 m²/g. Cette valeur dépasse largement celle du charbon préparé à 900°C avec un temps de séjour 1h.

Nous pouvons déduire que cette différence est due au fait que le temps de séjour est différent d'une part et les conditions opératoires n'ont pas été les mêmes d'autre part, car l'échantillon 1 et 3 ont été pyrolysés avant d'être activés alors que l'échantillon 2 et 4 ont subi une pyrolyse oxydante.

Tableau 12: Rendement en matière organique et surfaces spécifiques

	SiO ₂	P	K	Ca	Mg	Na
660 m ² /g	0	0.064	0.983	0.206	0.115	0.026
743 m ² /g	0	0.047	0.887	0.191	0.109	0.216
831 m ² /g	0.120	0.058	0.759	0.248	0.126	0.024243
850 m ² /g	0.130	0.045	0.631	0.293	0.144	0.018

Le 1^{er} échantillon était pyrolysé avec de l'azote avant d'être activé avec CO₂ et le 2^{ème} échantillon était pyrolysé en continu avec du CO₂. Nous constatons que les deux premiers échantillons ont presque la même quantité de Mg, et K, mais la quantité de phosphore(P), Calcium(Ca) varie d'un échantillon à un autre ainsi que les surfaces spécifiques. Les deux derniers échantillons ont la même quantité de Calcium (Ca), Magnésium(Mg), Phosphore (P), et Potassium mais les quantités de sodium sont bien différentes donc nous pouvons dire que la pyrolyse oxydante diminue la quantité de sodium.

Par ailleurs tous les charbons pyrolysés en continu avec du CO₂ ont de surfaces spécifiques plus grandes que les charbons pyrolysés avant d'être activés mais leur réactivité sont faibles. Il est aussi important de regarder de près les quantités des inorganiques après activation de ces échantillons. L'augmentation de la température influence la composition en pourcentage massique des inorganiques dans le matériau. Ainsi la température du traitement d'une biomasse sera définie en fonction de son application d'une part, et d'autre part des inorganiques qui doivent être conservés. Par exemple le pourcentage massique du potassium décroît quand le temps de séjour augmente, tandis que celui du calcium croît avec

le temps de séjour [39]. Donc le temps de séjour de traitement du matériau affecte sa composition chimique.

1.6. Efficacité des charbons actifs utilisés pour la réaction de transestérification d'huile végétale.

Pour avoir une idée sur l'efficacité catalytique du charbon obtenu, une réaction de transestérification a été faite, les paramètres utilisés et le mode opératoire sont décrits dans la partie expérimentale. Une fois que cette transestérification est terminée après 4h, une chromatographie sur couche mince est faite et les résultats sont consignés dans les tableaux ci-dessous. Ainsi une bonne réactivité a été observée à 10% et à 20% pour le premier échantillon et à 30% pour le second échantillon après analyse par chromatographie sur couche mince. Par contre avec la biomasse qui a subi une pyrolyse oxydante une faible réactivité a été à 30% a été observée. Les résultats sont récapitulés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 13: Réactivité du charbon observé après l'analyse de la CCM (Pyrolyse et activation)

	Réactivités		
	10%	20%	30%
Charbon 1(1h)	Moyenne	Faible	Nulle
Charbon 3 (2h)	Moyenne	Moyenne	Nulle

Dans ce tableau nous avons les réactivités de deux charbons pyrolysés avec un temps de séjour 1h, et activés sous différents temps de séjour à savoir : Charbon1 (1h) et charbon3 (2h). D'après les résultats obtenus, on observe une légère amélioration de la réactivité dû à l'augmentation du temps de séjour.

Tableau 14: Réactivité du charbon observé après l'analyse de CCM (Pyrolyse oxydante)

	Réactivités		
	10%	20%	30%
Charbon 2(1h)	Nulle	Nulle	Faible
Charbon 4 (2h)	Nulle	Faible	Faible

Dans ce tableau nous avons les réactivités de deux charbons pyrolysés en continu avec du CO₂ avec un temps de séjour: Charbon2 (1h) et charbon4 (2h). Nous remarquons que les réactivités sont les mêmes à 10% et 30%, mais à 20% il y'a une petite réactivité dans le charbon4 (2h) ce qui n'a pas été dans le cas du charbon Cette réactivité est dû au temps de séjour.

1.7. Chromatographie sur couche mince(CCM)

Le résultat de la CCM de biodiesel catalysé avec les différents charbons préparés sont représentés ci- dessous. A l'extrême droite se trouve l'ester éthylique qui est le biodiesel de référence, à l'extrême gauche l'huile végétale utilisée (huile de Jatropha) qui est la référence des triglycérides. Les six spots représentent les solutions de transesterification avec différentes masses de catalyseurs. Pour l'échantillon 3, il y a deux tâches situées au même niveau que celle de l'ester éthylique, alors que pour l'échantillon4, il y a une seule tâche, une plus fine au même niveau que celle de l'ester éthylique et une autre très légère au niveau. Ce qui permet de dire que le premier échantillon3 a donné une bonne réactivité à 10% et 20% et le deuxième échantillon4 une réactivité faible à 30%

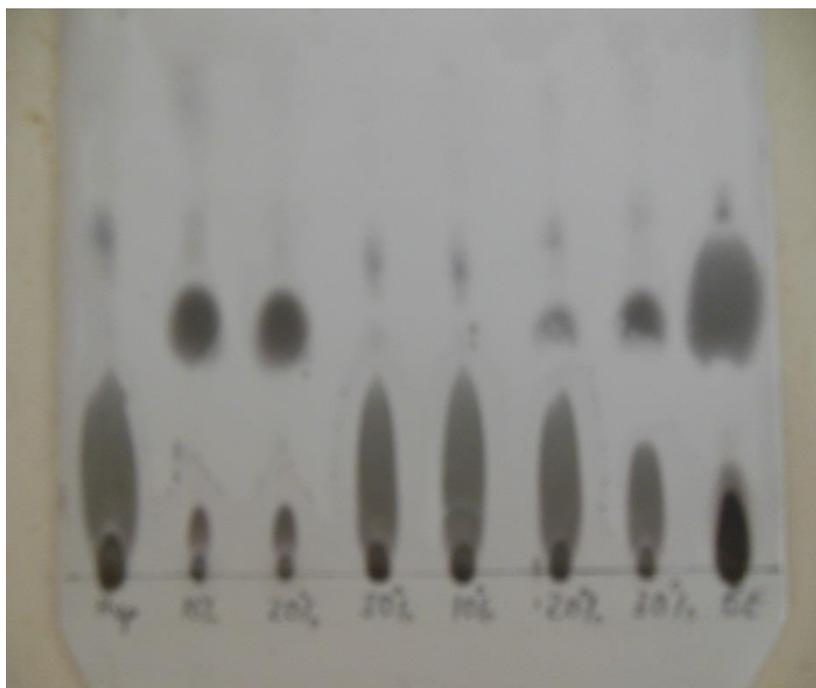


Figure 14: Resultat d'analyse par CCM des produits de réaction de transesterification avec les différents charbons préparés.

1.8 Chromatographie phase gazeuse

L'évaluation du rapport des aires des esters éthyliques par rapport aux aires des triglycérides nous permet de classer les échantillons pour leur activité catalytique pour la transestérification éthanolique. Les résultats quantitatifs de l'analyse des produits du mélange réactionnel après transestérification montrent un rendement en biodiesel de 29.489% pour le premier échantillon. Le calcul de ce rendement est basé sur le rapport de proportionnalité entre la concentration des produits et l'Aire correspondante. En observant la réactivité en transestérification des charbons activés de ces biomasses (voir tableau ci-dessous), il en ressort que l'activité catalytique est en rapport avec les propriétés du charbon actif telles que la porosité et la qualité des inorganiques.

Le Résultat de l'analyse par chromatographie sur couche mince(CCM) montre que le charbon pyrolysé et activé pendant 2h a une reactivité plus grande que celui de l'échantillon qui a été pyrolysé en seule étape pendant 2h,mais Par

contre d'après l'analyse sur le BET c'est le charbon qui la plus grande surface spécifique. Par ailleurs même en terme de pourcentage en inorganiques (Ca, K et Mg) c'est aussi le charbon² qui contient le plus.

Tableau 15: rendement en en ester éthylique des échantillons 2 et 4 obtenus dans les milieux réactionnels

Echantillon	% massique en ester éthylique dans les biodiesels
E3(10%)	29,5
E3(20%)	12
E3(30%)	1
E4(10%)	3
E4(20%)	4
E4(30%)	5

La surface spécifique du charbon activé pendant 2h sous CO₂ est de 831m²/g et celle du charbon pyrolysé en continu sous CO₂ est 850m²/g. Les investigations ont montré que la pyrolyse conduit à des charbons qui ont une faible surface spécifique et l'activation améliore la taille de pores [22]. Ainsi il est important de regarder de près la quantité des inorganiques qui constituent ces échantillons et la porosité de ces charbons actifs. L'augmentation de la température influence la composition en pourcentage massique des inorganiques dans le matériau. Ainsi la température du traitement d'une biomasse sera définie en fonction de son application d'une part, d'autre part des inorganiques qui doivent être conservés. Par exemple, le pourcentage massique du potassium décroît quand le temps de séjour augmente, tandis que celui du calcium croît avec le temps de séjour. Donc le temps de séjour affecte la composition chimique.

Les biomasses riches en Ca,K (sites actifs) sont précurseurs pour la catalyse de la transestérification éthanolique.[47]. La coque de karité est majoritairement composée de K et Ca, donc le potassium semble être un inorganique favorisant la transestérification.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce travail a pour objectif de voir si les charbons actifs de coque de karité peuvent être de bons catalyseurs de transestérification et quelles propriétés doivent avoir ces charbons. Ceci pour produire du biodiesel dans les pays du Sud par transestérification éthanolique en catalyse hétérogène. Le catalyseur hétérogène utilisé est le charbon activé à partir de la biomasse végétale (coque de Karité). Notre travail a consisté à produire ces charbons activés à partir de coque de karité. Ces charbons ont été activés par voie physique, en deux étapes: premièrement la pyrolyse en présence d'un gaz inerte l'azote, et deuxièmement la gazéification partielle en présence d'un gaz activant le dioxyde de carbone. La transestérification éthanolique a été faite avec ce catalyseur suivant le procédé décrit dans la partie expérimentale. Cette biomasse (coque de karité) a montré une activité catalytique moyenne. L'utilisation des charbons activés sous différentes conditions a permis d'obtenir de bons rendements de conversion des triglycérides en esters d'environ 30%.

Les constituants organiques tels que les Calcium, le Potassium (sites actifs) sont réputés avec une activité catalytique. Les charbons (pyrolysés et activés) ont une activité catalytique meilleur que ceux des charbons pyrorlysés en une seule étape. La pyrolyse oxydante donne une surface plus grande que la pyrolyse et activation. Ce charbon activé qui a présenté une activité catalytique moyenne nécessite plus d'approfondissement afin de mieux déterminer les paramètres de pyrolyse et d'activation permettant d'augmenter l'activité catalytique.

Bibliographie

- [1] Mesbahi,D.,La transestérification hétérogène de l'huile de tournesol sous alumine, Production du biodiesel EEHV, Magister, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, (2012):p99.
- [2] Schuffenecker, L. ,Scacchi.G, Proust.B, Foucaut.J-F. , Martel.L, Bouchy.M, Thermodynamique et cinétique chimiques, a Short History of Chemistry,(1991): p.351.
- [3] Jordi,R., Marguerite, R.,Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale, Biomass and Bioenergy, (1999): p. 151.
- [4] Hak-Joo, K. , Bo-Seung,K., Min-Ju,K., Young,M.,Deog-Keun,K., Jin,L., Kwan,L. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst, Energy and fuels, 93-95, (2004):p.315-320.
- [5] Saeid,B., Mohamed, K. , Abdul Aziz,A., Nik,M.,Nik,S.,Potassium hydroxide catalyst supported on palm shell activated carbon for transesterification of palm oil, Fuel Processing Technology 91, (2010): p. 1378–1385.
- [6] Olivera,S.,Stamenkovic,C.,Velic,V.,Veljkovic,B.,The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives; Review article; Fuel 90, (2011) :p. 3141–3155.
- [7] Richard,R. ,Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs: transposition du batch au continu,Thèse, Université de Toulouse, (2011): p. 271.
- [8] Sonfack,C. , Evaluation de l'activité catalytique de charbon et charbon actif de biomasse cendreuse dans les réaction de transesterification éthanolique des huiles végétales pour la production de biocarburants.Memoire de master 2iE, (2013): p. 53.
- [9] Dakouo,K., Evaluation de catalyseurs solides issus de la biomasse pour la production d'esters ethyliques, Mémoire de master 2iE,(2011):p. 59
- [10]Minori, U. et al, Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil,Journal Agricol Food,59, (2011):p. 2501-2510.

- [11] Partington, J., *A Short History of Chemistry*. Ed. Dover, Bioresource and Bioenergy, (1989): p. 196-213.
- [12] Abdelkader, B., Nazim D., Mouhamed, A., Mouhamed, S., *les journées Internationales sur les Matériaux poreux*, *The Scientific World Journal*, (2010): p. 154.
- [13] Diana, C.S., Azevedo, S., Cassia, J., Araujo, S., Moisés B., Eurico A., Torres, B., Emerson, D., Jaguaribe, F., Cavalcante, L., *Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride*, *Microporous and Mesoporous Materials* 100, (2007): p. 361–364.
- [14] Gueye, M., *Synthèse et Etude des Charbons Actifs Pour le Traitement des Eaux Usées d'une Tannerie*, *Memoire de master 2iE*, (2009): p61
- [15] Hakan, D., Iknur, D., Belgin, K., Fatma, T., *Production of activated carbon olive bagasse by physical activation*, *Chemical Engineering Research and Design*, 89, (2011): p.206-213
- [16] Alexandre, P., *Etude de la pyrolyse de composés lignocellulosiques de Lorraine*, thèse, Institut polytechnique de Lorraine, (2007): p. 140.
- [17] Barka, N., *Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif*, *Mémoire de Master* (2004): p. 45.
- [18] Ting, Y. and Aik C., *Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 267, (2003): p. 408–417.
- [19] Bouchemal, N., Merzougui, Z., Addoun, F., *Adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs à base de noyaux de datte*, *Journal de la Société Algérienne de Chimie*, 21(1), (2011): p. 1-14.
- [20] Amphol, A., Paitip, T., Woranan, N., *Preparation and characteristics of agricultural waste activated carbon by physical activation having micro- and mesopores*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 82, (2008): p. 279–285.

- [21] Soumia,E. , Effet du traitement de la surface du charbon actif sur l'adsorption des micropolluants des eaux,Mémoire de master (Université cadi Ayyad), (2009): p. 44.
- [22] Romero-Anaya,A.J. ,Ouzzine,M. , Lillo-Rodenas,M. ,Linares-Solano,A., Spherical carbons,Synthesis,characterizationand activation processes,Engineering Journal, Carbon 68 (2014): p. 296–307.
- [23] Chiche,P.,Coue,J.,Durif,S. et Pregermain,S. ,Developpement de la texture poreuse des cokes de houille au cours de la gazeification par la vapeur d'eau,Carbon Vol 7,(1969): p. 297-305.
- [24] Aik,C., Ting, Y., Properties of pistachio-nut-shell activated carbons subjected to vacuum pyrolysis conditions, Carbon 42, (2004): p. 219–238.
- [25] Ricardo,C.,Activated carbon manufacture,structure&proprieties, Activated carbon and related technology 34,(2011): p. 54.
- [26] Elena, F. , Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse,Université de Neuchatel, (2002): p. 147.
- [27] Donni, A., Mohd,A.A. , Wan,M. ,Ashri, W. and Kheireddine,A., Activated carbon from palm shell,anagricultural waste, using K₂CO₃, Influence of activation time on peore development, Solid State Science and Technology, Vol. 15,(2007): p. 0128-7389.
- [28] Long-Yue,M., Soo-Jin,P., MgO-templated porous carbons-based CO₂ adsorbents produced by KOH activation, Materials Chemistry and Physics 137, (2012): p. 91-96.
- [29] Mouhamed,L. ,Adsorption de métaux lourds dans des eaux usées par des charbons actifs préparés à partir de biomasses,Mémoire de master,2iE, (2008): p. 55.
- [30] Shengfu,Z.,Feng,Z., Chenguang,B. , Liangying,W., Chong,Z. , Thermal behavior and kinetics of the pyrolysis of the coal used in the corexprocess, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 104 (2013): p. 660–666.

- [31] Rodriguez,P. and Molina.M, Activated Carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation;Journal of Environmental Chemical Engineering, 30, No7 (1992): p. 1111-1118.
- [32] Marco,K. ,Peter,S. ,Jonson,G. ,and Markus,k., Dynamic molecular of plant biomass-Derived black Carbon (Biochar), Environment Science Technology,44,(2010): p. 1247-1253.
- [33] Schuchardt,U., Ricardo,S., and Rogério, M.,Transesterification of Vegetable Oils, a Review,JournalBrazil Chemical. Society., Vol. 9, No. 1, (1998): p. 199-210.
- [34] Julien,O.,Lydie, C. , Evaluation de charbons actifs en poudre(CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Mémoire de master,Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne (2010): p. 62.
- [35] Gérard, A, Procédés; Pyrolyse-Gazéification de déchets solides, Bioressource Technology,(2004): p. 131.
- [36] Saeid,B. , Mohamed, K. et al,Potassium hydroxide catalyst supported on palm shell activated carbon for transesterification of palm oil, fuel processing technology 91, (2010): p. 1378-1385.
- [37].Renato,C.,Synthèse,caractérisation et étude des propriétés thermodynamiques d'hydrogénation de nanocomposites matériaux poreux/métaux-alliages,Thèse,Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, (2008): p. 189.
- [38] Frank,T., Etude de performances des charbons actifs préparés à partir de biomasse tropicales pour l'élimination du chrome et Diuron en milieu aqueux, Mémoire de master 2iE, (2012): p. 52.
- [39] Yury, G. and al,Importance of pore size in high-pressure hydrogen storage by porous,International journal of hydrogen energy , (2006): p. 6314-6319.
- [40] Yves,B., The renewal of ideas about biomineralisations,Energy Review 3,(2004): p.617-628.

ANNEXE

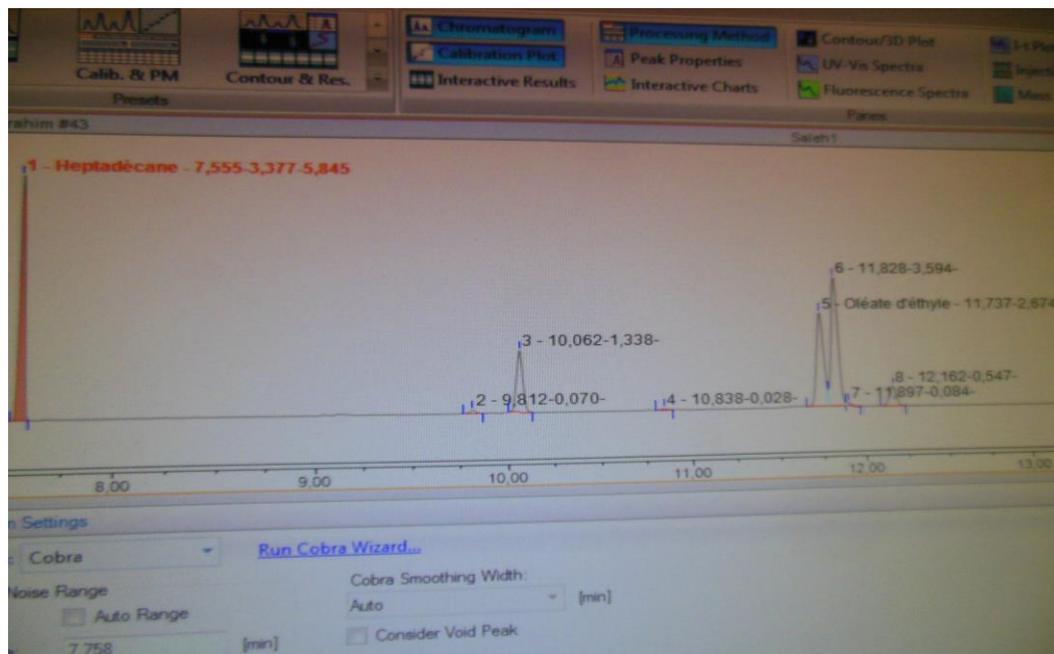


Figure 15: chromatogramme d'esters éthyliques de l'échantillon3 (10%)

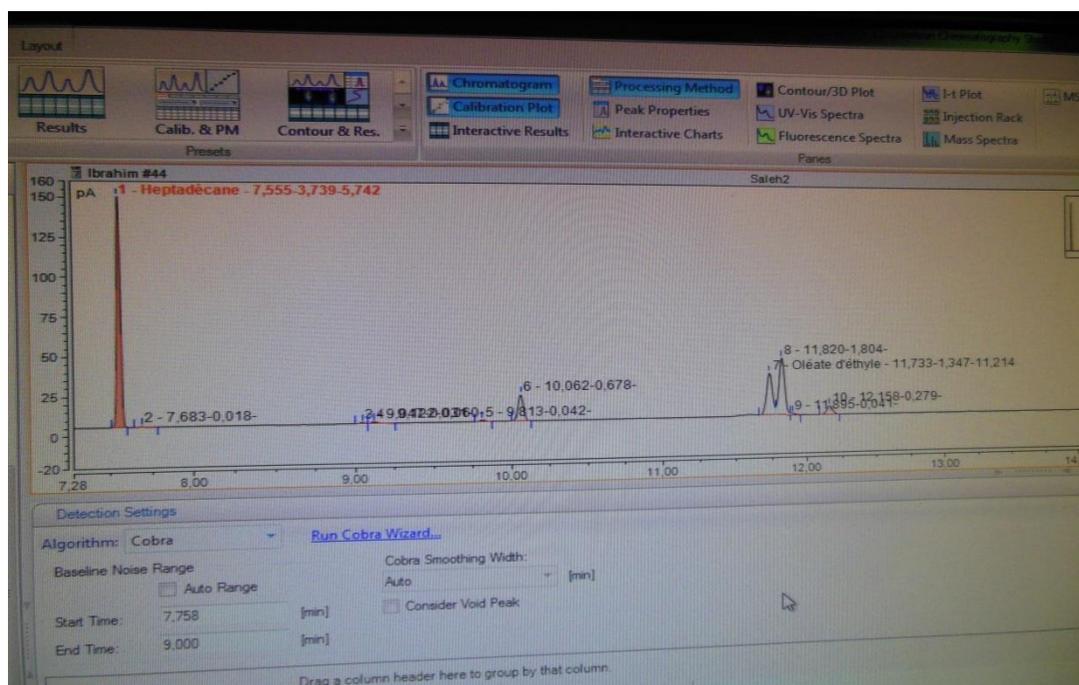


Figure 16: Chromatogramme d'esters éthyliques de l'échantillon3 (20%)

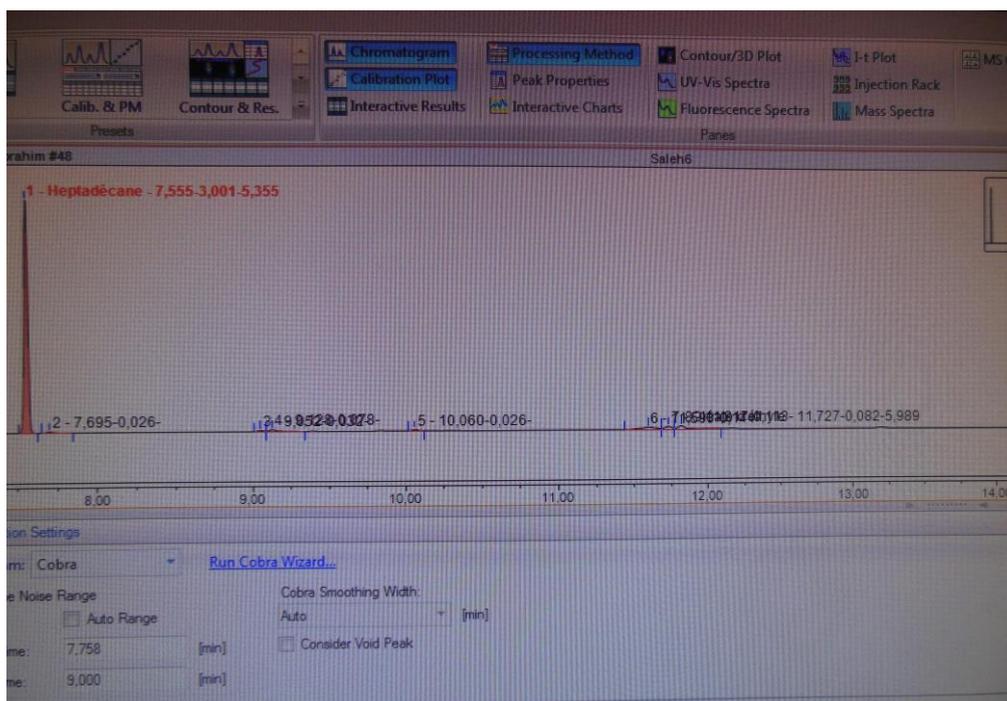


Figure 17: chromatogramme d'esters éthyliques de l'échantillon3(30%)

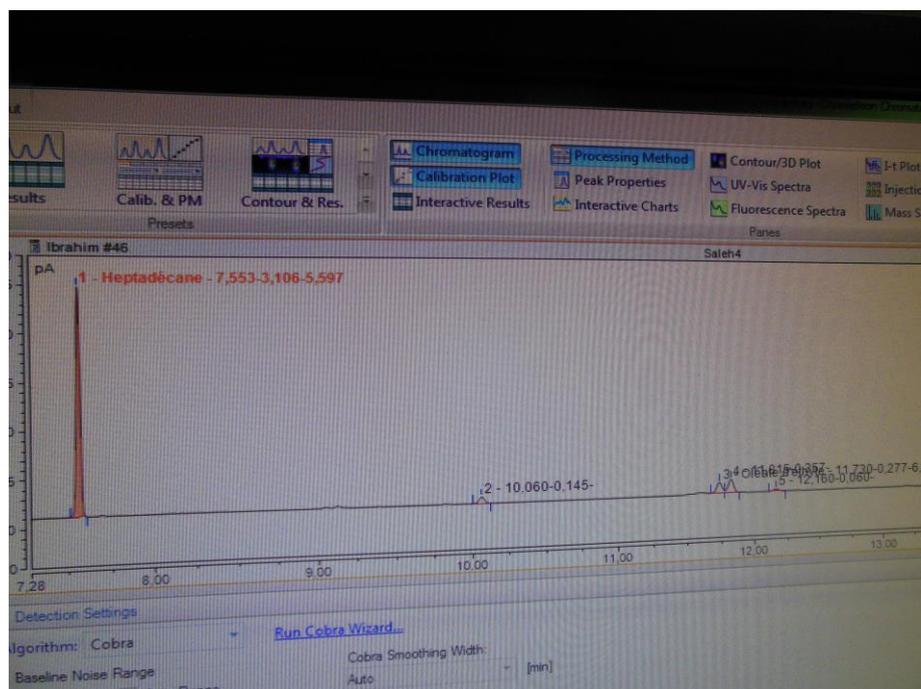


Figure 18: Chromatogramme d'esters éthyliques de l'échantillon4(10%)

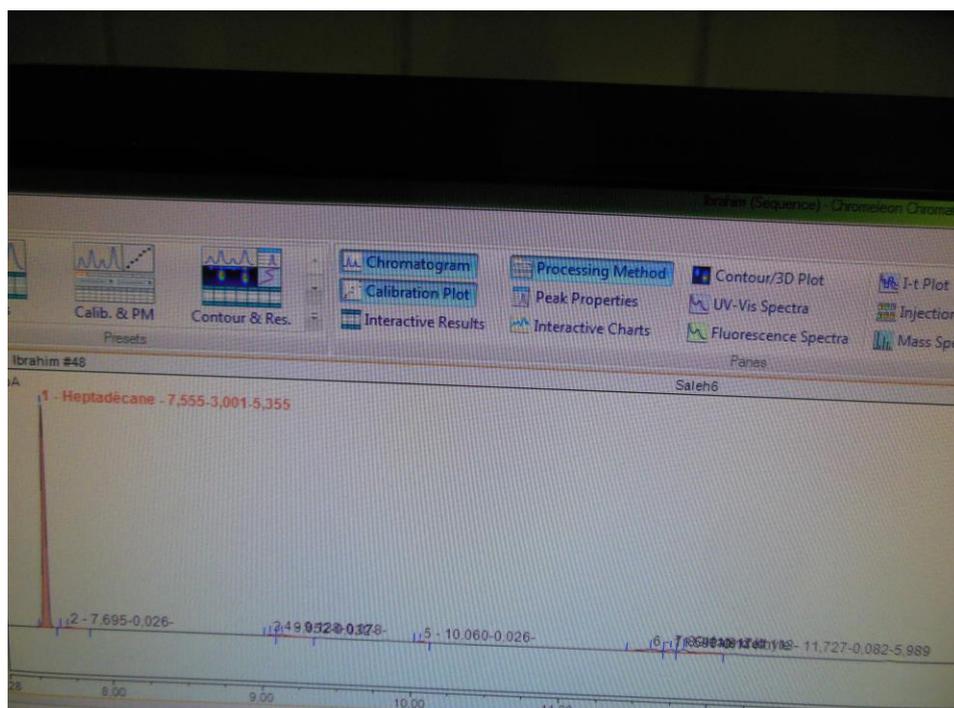


Figure 19: chromatogramme d'esters éthyliques de l'échantillon4(20%)

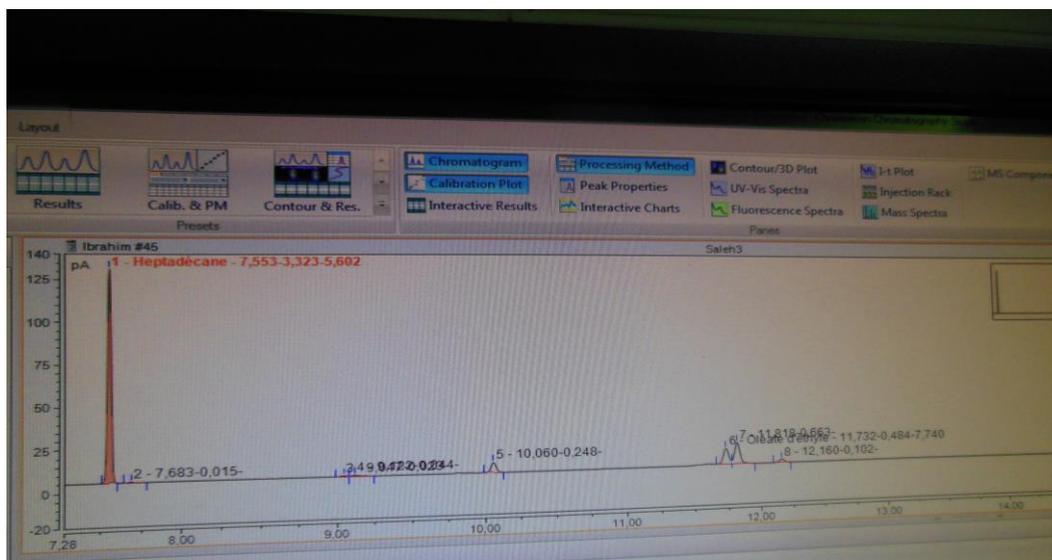


Figure 20: Chromatogramme d'esters éthyliques de l'échantillon4 (30%)