



**MODÉLISATION PHÉNOMÉNOLOGIQUE D'UN RÉACTEUR  
DE TRANSESTÉRIFICATION POUR LA PRODUCTION  
DE BIODIESEL COMME COMBUSTIBLE  
POUR LES MOTEURS DIESEL**

**MÉMOIRE POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME  
D'INGÉNIEUR DE L'ÉQUIPEMENT RURAL**

présenté et soutenu publiquement le [Date] par

**Edem Kokouvi N'TSOUKPOE**

**Travaux dirigés par : Dr. Yao AZOUMAH**

**Dr. Joël BLIN**

Enseignants chercheurs

UTER GEI, Laboratoire LBEB

*Jury d'évaluation du stage :*

Président : Prénom NOM

Membres et correcteurs : Prénom NOM

Prénom NOM

Prénom NOM

**Promotion 2007/2008**

*« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne.  
La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait  
pourquoi. Si la pratique et la théorie sont réunies, rien ne  
fonctionne et on ne sait pas pourquoi. »*

[ -Albert Einstein- ]

## Remerciements

Il m'est hélas irréaliste de vouloir remercier ici tous ceux qui directement ou indirectement, depuis l'école maternelle, ont contribué à mon accession au grade d'Ingénieur à travers ce mémoire. Je leur exprime ma profonde gratitude.

Parmi tous ceux qui m'ont soutenu je veux nommer :

en premier lieu la Bienheureuse Marie toujours Vierge, Mère de notre Dieu et Seigneur, Jésus-Christ, Redemptoris Mater, Mère de l'Eglise, Ma Mère, pour ses tendres soins maternels et sa perpétuelle intercession auprès de son divin Fils pour moi son fils,

mes géniteurs, M. **N'TSOUKPOE K. Mawouena** et Mme **N'TSOUKPOE Abia** née **KOLOU**, eux qui depuis les premiers instants de mon existence se sont attelées à mon éducation au prix de nombreux sacrifices,

mes oncles **N'TSOUKPOE K. A. Nestor**, **TOVIAWOU K. Grégoire** qui en réalité ne sont pas simplement mes parents mais aussi mes papas,

mes enseignants du primaire notamment Mme **MISSEOU A. Geneviève** et M. **GBENYEDJI A.S. K. Laurent**, eux qui ont été des adjuvants d'une bonne formation de base en ma faveur,

mes enseignants du collège, M. **PRINCE-AGBODJAN Francis**, Mme **BONIN Margueritte Marie**, Mme **HOUNDO Suzanne**, M. **EKPE L. Elom** et M. **ADJALLE François Xavier** : ils ont joué un rôle important dans mon orientation scolaire,

Mme **SODJI**, mon enseignant de Français au lycée, elle qui m'a appris le raisonnement,

MM. **AMUZU K. George**, **DAISHER A. Lambert** et feu **KAVEGE K.N. Bubuto**, ces hommes qui à divers moments m'ont soutenu ou continue de me soutenir d'une manière ou d'une autre,

MM. **TRAORE Frédéric**, **KOUAME Kouassi** et **WETHE Joseph** pour ne citer que quelques-uns de ces enseignants qui, au-delà de leur rôle de maîtres, se sont intéressés d'une manière particulière à ma réussite,

tous les enseignants du 2iE, je suis le fruit de l'effort de chacun,

tout spécialement l'**ANONYME Oublié**, tout celui que je n'ai pu nommer malgré son soutien sans cesse renouvelé à ma personne.

Je ne pourrais manquer d'associer au succès de ce travail mes encadreurs, exceptionnels encadreurs, qui se sont montrés très disponibles et ce, de façon volontariste, quoique toujours occupés par les cours et autres activités liées à leur charge d'enseignants-chercheurs : Dr. **AZOUMAH Yao** et **BLIN Joël**.

Que Dieu vous le rende au centuple !

## Dédicace

*A Jean-Paul II,*

*Messenger de paix,*

*Premier Apôtre de la nouvelle Évangélisation*

## LISTE DES TABLEAUX & FIGURES

### Tableaux

Tableau 1. Comparaison de la catalyse homogène et de la catalyse hétérogène.....	17
Tableau 2. Tableau synoptique de la revue bibliographique.....	26
Tableau 3. Résumé des caractéristiques des trois modèles retenus.....	33
Tableau 4. Comparaison des différents modes de séparation du glycérol et de l'ester .....	Annexe II

### Figures

Figure 1. Comparaison des graphiques publiés par Komers avec les graphiques générés dans MATHEMATICA®.....	36
Figure 2. Comparaison des graphiques publiés par Nouredini avec les graphiques générés dans MATHEMATICA®.....	37
Figure 3. Etude de l'influence de la température sur la transestérification avec le modèle de Nouredini.....	38
Figure 3. Etude de l'influence du ratio molaire n sur la transestérification avec le modèle de Nouredini.....	39
Figure 4. Etude de l'influence du ratio molaire p sur la transestérification avec le modèle de Nouredini.....	40
Figure 5. Schéma d'un réacteur de type batch à catalyse homogène.....	Annexe II

## **LISTE DES ABREVIATIONS**

**AGL** : Acide gras libre

**BD** : Biodiesel

**DG** : Diglycérade

**EAHV** : Esters Alkyliques d’Huile Végétale

**GL** : Glycérol/Glycérine

**HV** : Huile Végétale

**LBEB** : Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburants

**MG** : Monoglycérade

**SV** : Savon

**TG** : Triglycérade

**USDA**: United States Departement of Agriculture

## GLOSSAIRE

**Acide gras** : Lipide formé d'une chaîne hydrocarbonée plus ou moins longue comportant un groupe acide carboxylique à une extrémité et un groupe méthyl à l'autre extrémité.

**Acide gras libre** : Acide gras non estérifié ; ils ne sont pas sous formes d'ester de glycérol. Présents dans les huiles végétales en très faible quantité, leur concentration devient considérable dans les graisses ou dans les huiles usées.

**Canola (huile de)** : De « Canada oil », nom commercial de l'huile de colza, spécialement des variétés de colza cultivées au Canada. Elle possède des qualités nutritionnelles élevées.

**Catalyseur** : Substance qui participe à la réaction mais il ne fait partie ni des produits, ni des réactifs et n'apparaît donc pas dans l'équation-bilan de cette réaction. Il contribue à la diminution de l'énergie d'activation ce qui augmente la vitesse de réaction.

**Diglycéride** : Glycéride comportant deux acides gras.

**Energie d'activation** : Quantité d'énergie nécessaire pour initier un processus chimique spécialement une réaction. Elle est indépendante de la température. Unité : kJ/mol de réactif.

**Estérification** : Réaction entre un acide carboxylique  $R-COOH$  et un alcool  $R'-OH$  conduisant à la formation d'un ester  $R-COO-R'$  et d'eau.

**Glycéride** : Lipide simple provenant de l'estérification du glycérol avec un ou plusieurs acides gras.

**Huiles usagées** : Huiles déjà utilisées pour la cuisine par exemple, les huiles provenant des cuisines de restaurants.

**Monoglycéride** : Glycéride comportant un acide gras.

**Ratio molaire A/B** : nombre de mole de l'espèce chimique A divisé par le nombre de moles de l'espèce chimique B.

**Saponification** : Réaction inverse de l'estérification, la saponification est l'hydrolyse d'un ester. En milieu basique, elle transforme l'ester en savon (ion carboxylate + alcool). En milieu acide, la saponification produit des acides carboxyliques et des alcools.

**Triglycéride** : Glycéride comportant trois acides gras. Ce sont les principaux constituants des huiles végétales.

# SOMMAIRE

Remerciements .....	iii
Dédicace .....	iv
<b>LISTE DES TABLEAUX &amp; FIGURES</b> .....	<b>v</b>
<b>LISTE DES ABREVIATIONS</b> .....	<b>vi</b>
<b>GLOSSAIRE</b> .....	<b>vii</b>
<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>1</b>
<b><i>I- Introduction</i></b> .....	<b>3</b>
<b>I.1. CONTEXTE</b> .....	<b>3</b>
<b>I.2. OBJECTIFS ET INTÉRÊTS DE L'ÉTUDE</b> .....	<b>4</b>
<b>I.3. DEMARCHE &amp; ORGANISATION DE TRAVAIL</b> .....	<b>5</b>
<b>I.4. CADRE D'ACCUEIL ET DE TRAVAIL : BRÈVE PRÉSENTATION DU LBEB</b> .....	<b>6</b>
<b><i>II- Synthèse bibliographique</i></b> .....	<b>7</b>
<b>II.1. LA RÉACTION DE TRANSESTÉRIFICATION</b> .....	<b>7</b>
II.1.1. Introduction.....	7
II.1.2. L'équation chimique de la réaction de transestérification.....	7
II.1.3. Le mécanisme de la réaction de transestérification.....	7
II.1.4. Les propriétés de la réaction de transestérification .....	8
II.1.5. Les facteurs influençant la réaction de transestérification .....	9
II.1.6. Les réactions parasites observables lors de la réaction de transestérification .....	11
<b>II.2. LES PROCÉDÉS DE PRODUCTION DE BIODIESEL PAR TRANSESTÉRIFICATION</b>	<b>12</b>
<b>II.3. LES ÉTUDES DE LA CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DE TRANSESTÉRIFICATION</b> .....	<b>13</b>
II.3.1. Introduction.....	13
II.3.2. Brefs rappels de cinétique chimique .....	13
II.3.3. Bibliographie .....	14
<b><i>III. La modélisation d'un réacteur de transestérification</i></b> .....	<b>18</b>
<b>III.1. ANALYSE DE LA BIBLIOGRAPHIE ET CHOIX DU MODÈLE</b> .....	<b>18</b>
<b>III.2. PRÉSENTATION DES MODÈLES DE LA CINÉTIQUE DE TRANSESTERIFICATION</b>	

<b>RETENUS.....</b>	<b>22</b>
<b>III.3. LE MODELE SYNTHETIQUE NOUREDDINI - KOMERS .....</b>	<b>26</b>
<b>III.4. IMPLÉMENTATION D'UN MODÈLE DE RÉACTEUR DE TRANSESTÉRIFICATION .....</b>	<b>28</b>
III.4.1. Introduction .....	28
III.4.2. Contrôle de la modélisation faite dans MATHEMATICA® avec les données expérimentales .....	28
III.4.3. Simulation et utilisation du modèle .....	31
<b><i>V- Conclusions et perspectives.....</i></b>	<b>34</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>36</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>40</b>
<b>RÉSUMÉ .....</b>	<b>75</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>75</b>

## I.1. CONTEXTE

La montée du prix du pétrole est sans doute une des caractéristiques majeures du contexte économique mondial de ces dernières années. Pour un prix moyen de moins de 20\$ de 1985 à 2000, le prix du baril a été multiplié par six en huit ans soit autour de 130\$ en fin mai 2008. Et nul ne s'attend à une chute prochaine des cours quand on sait que ces douze derniers mois, de mai 2007 à mai 2008, le prix de l' « or noir » a doublé.

Une autre grande question de ces dernières années est celle du réchauffement climatique. Le changement climatique est essentiellement attribué à l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre, notamment le CO<sub>2</sub>. On admet que le rejet de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère est surtout dû à la combustion que cela soit dans le transport ou l'industrie.

C'est donc dans une conjoncture mondiale marquée par des inquiétudes sur la hausse des cours du baril du pétrole et la recherche de solutions visant la préservation de l'environnement que les biocarburants sont devenus très attractifs dans beaucoup de pays. Les biocarburants sont en effet perçus comme une alternative durable au problème aussi bien de la montée des prix des énergies fossiles que de leur raréfaction. En plus il est admis que seuls les biocarburants, encore appelés « les carburants verts », constituent dans les transports aujourd'hui, l'alternative aux carburants d'origines fossiles si l'on veut réduire les émissions de gaz à effet de serre [1]. En effet, les biocarburants encore appelés agrocarburants, peuvent être produits à partir de sources renouvelables comme les céréales ou toute matière pouvant être convertie en sucre (maïs, blé, amidon, canne à sucre,...), les oléagineux (palmier à huile, coton, arachide, soja, colza, jatropha, etc.), les déchets celluloseux ou le bois, les algues, etc.

Au niveau du Continent noir, les enjeux sont de taille. On est conscient que « l'accès à l'énergie n'est pas une condition suffisante pour assurer un processus de développement durable et atteindre les objectifs de ce Millénaire mais c'est une condition indispensable. »[2]. Le développement du continent passera par la maîtrise de l'énergie. Les biocarburants contribueront à la réduction de la dépendance énergétique vis-à-vis des produits pétroliers, à atténuer les difficultés nées de l'augmentation du coût du pétrole et de la raréfaction des ressources fossiles et à développer une nouvelle agriculture pour la production locale de source d'énergie propre.

Il existe plusieurs filières de production de biocarburants parmi lesquelles la filière biodiesel occupe une place significative, les propriétés physico-chimiques de ce biocarburant étant presque identiques à celles du gazole.

Ces dix dernières années, la recherche scientifique a eu un regain d'intérêts pour l'étude de la transestérification, réaction chimique permettant de produire le biodiesel à partir d'huiles végétales et d'alcools. Toutefois, la plupart des études de la cinétique de la transestérification sont faites à partir du méthanol, produit pétrolier, ce qui rend la filière toujours dépendante du pétrole.

Le laboratoire LBEB (Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburant) du 2iE ambitionne de faire de la recherche appliquée sur le biodiesel, avec un accent particulier sur l'utilisation de l'éthanol qui est l'alcool traditionnellement disponible et facilement accessible dans la sous-région. Le biodiesel ainsi obtenu est alors non seulement 100% d'origine végétale mais également facilement productible dans nos contrées. Pour se lancer dans les productions en masse, il est indispensable que les technologies de productions soient développées et optimisées. Ce mémoire vise à apporter une contribution pour ce faire.

## **I.2. OBJECTIFS ET INTÉRÊTS DE L'ÉTUDE**

En collaboration avec le Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD), l'Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE) projette de mettre en place un réacteur pilote de transestérification pour étudier la synthèse de biodiesel à partir de biomasses disponibles dans nos milieux. Le choix d'un réacteur de production de biodiesel et surtout son optimisation vis-à-vis des capacités de production adaptée au contexte africain nécessite une fine connaissance des différents phénomènes physico-chimiques qui interviennent dans ces procédés. Aussi le coût non négligeable engendré par l'expérimentation de ces procédés appelle-t-il à proposer des méthodes alternatives pouvant renseigner au préalable sur l'opportunité que présentent ces procédés.

Le présent travail vise à mettre au point un modèle de simulation des phénomènes mis en jeu dans un réacteur de transestérification en utilisant le logiciel MATHEMATICA® afin:

- ➡ d'optimiser le dimensionnement d'un réacteur pilote (volume, température de réaction...);
- ➡ de simuler des expérimentations à partir de nouveaux réactifs et catalyseurs;
- ➡ de prédire le comportement du système réactionnel en fonction des conditions opératoires (température, stœchiométrie, catalyseur, intensité d'agitation, etc.) ce qui réduit le nombre et donc le coût exorbitant des expérimentations.

### **I.3. DEMARCHE & ORGANISATION DE TRAVAIL**

L'objectif ultime de ce travail étant la mise au point d'un modèle de simulation d'une réaction chimique, en l'occurrence la transestérification, nous avons organisé notre travail en quatre (4) étapes successives :

- ➡ Inventaire des réactions qui ont lieu dans un réacteur de transestérification avec un accent sur la réaction de transestérification ;
- ➡ Inventaire des modèles de réacteurs de transestérification type batch: recherche bibliographique ;
- ➡ Modélisation des phénomènes de transferts de chaleur et de masse ainsi que la cinétique chimique d'un réacteur pilote de transestérification après analyse des modèles rencontrés dans la littérature ;
- ➡ Mise au point d'un programme de simulation du modèle à partir de MATHEMATICA®.

Le présent rapport qui sanctionne trois mois de travaux comprend trois (3) grandes parties :

- ➡ une synthèse bibliographique sur la réaction de transestérification et les études faites sur la cinétique de cette réaction dans la littérature avec un accent sur les modèles ;
- ➡ une partie consacrée à la modélisation d'un réacteur de transestérification après analyse des modèles existants ;
- ➡ des simulations des modèles retenus et implémentés dans MATHEMATICA®.

#### **I.4. CADRE D'ACCUEIL ET DE TRAVAIL : BRÈVE PRÉSENTATION DU LBEB**

Le Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburants (LBEB) est un laboratoire de recherche appliquée créé en 2006 au sein de l'Unité Thématique d'Enseignement et de Recherche Génie Energétique et Industriel (UTER GEI) par l'Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE) en partenariat avec le Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD). Avec ses deux autres laboratoires de l'UTER GEI à savoir « Conversion de l'Energie » et « Economie d'Energie et Environnement », le LBEB s'intègre dans une perspective globale de conversion des énergies renouvelables et l'optimisation des procédés de conversion de ces énergies par la cogénération/trigénération.

L'objectif général du Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburants du 2iE est de contribuer au développement durable en Afrique par le développement de technologies novatrices pour la production d'énergies décentralisées grâce à la mise en valeur des biomasses et biocarburants.

Actuellement, l'équipe de recherche de l'UTER GEI se compose de :

➡ cinq (5) enseignants-chercheurs : Pr. Yézouma COULIBALY, Dr. Joël BLIN, Dr. Yao AZOUMAH, M. Francis SEMPORE, M. Ahmed BAGRE

➡ trois (3) doctorants : M. Sayon SIDIBE, M. Innocent COMPAORE, Mlle Mireille BARBIER

➡ trois (3) ingénieurs de laboratoire : M. Henry KOTTIN, M. Fon JULIUS, M. François-Xavier COLLARD

➡ huit (8) stagiaires de Master : M. Djonkamla MALOUM, M. Edem N'TSOUKPOE, M. Francis SOBGUI, M. Ibra Fall WADJI, M. Koissy YOBOUET, M. Lamine BA, Mlle Joanna LOMPO, M. Yaovi TOMETY.

## II- SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

### II.1. LA RÉACTION DE TRANSESTÉRIFICATION

#### II.1.1. Introduction

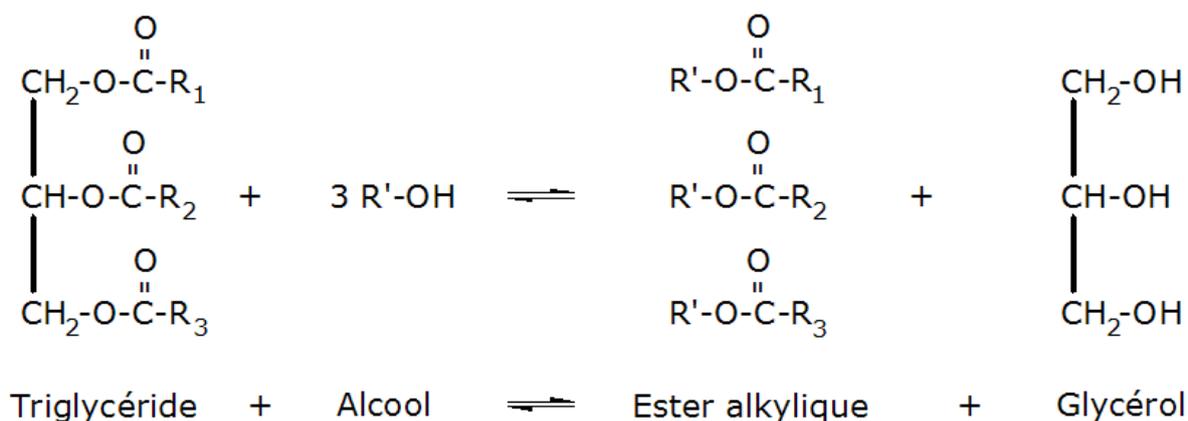
La transestérification ou alcoololyse est la réaction chimique qui permet d'obtenir le biodiesel, un ester alkylique d'huile végétale. On fait réagir des huiles végétales avec un alcool en présence d'un catalyseur. On peut utiliser à la place de l'huile végétale des graisses animales ou les huiles à base de microalgues. Quant aux alcools, ce sont surtout le méthanol et l'éthanol qui sont les plus utilisés, le premier étant toutefois de loin l'alcool le plus employé en la matière à cause de son coût [3] et des bons rendements obtenus lors de la synthèse du biodiesel.

Le passage d'état d'huile végétale à celui d'ester alkylique d'huile végétale (EAHV) permet d'améliorer différentes propriétés des huiles végétales (HV) pour des applications comme carburant : réduction de la masse moléculaire au tiers de celle de l'huile, réduction de la viscosité d'un facteur de huit, réduction de la densité et augmentation de la volatilité.

#### II.1.2. L'équation chimique de la réaction de transestérification

Les huiles végétales sont essentiellement des triglycérides qui sont constituées de trois acides gras associés au du glycérol sous forme d'un triester. Leur réaction avec l'alcool conduit à des esters alkyliques d'huiles végétales et au glycérol.

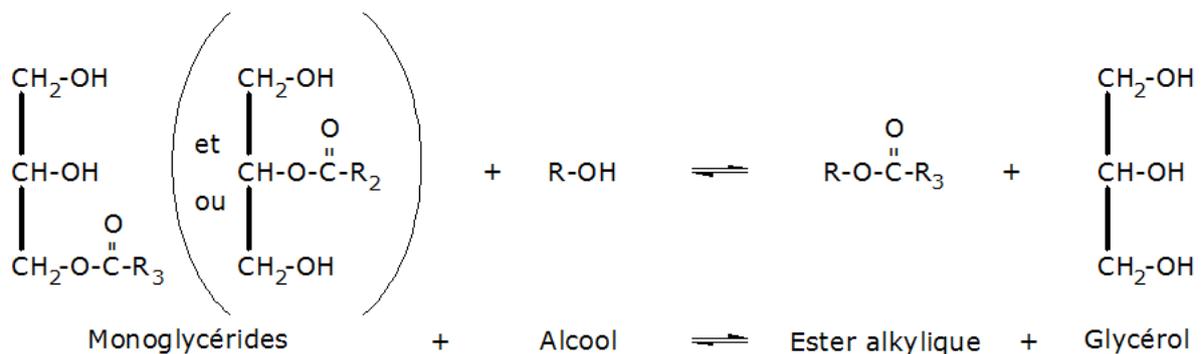
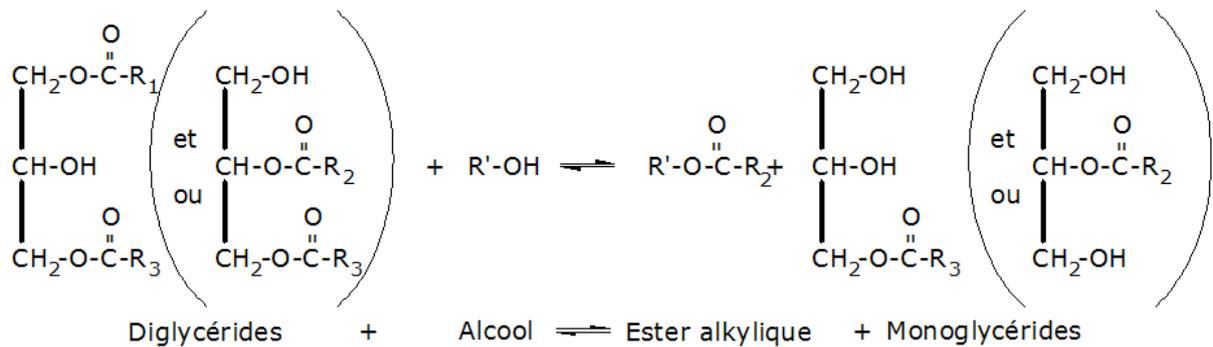
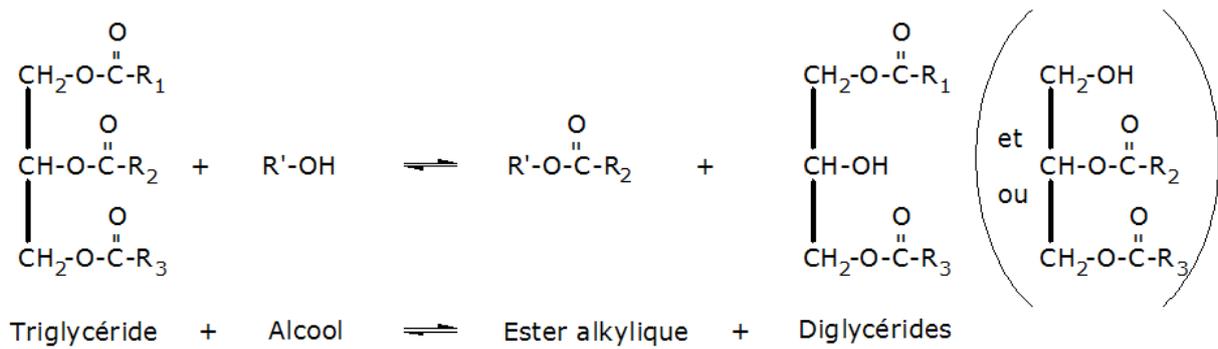
L'équation de la réaction s'écrit (1) :



(1) Equation bilan de la réaction de transestérification

#### II.1.3. Le mécanisme de la réaction de transestérification

La formation des EAHV se fait en plusieurs étapes : le triglycéride est d'abord transformé en diesters alkyliques (diglycérides) puis en monoesters alkyliques (monoglycérides). On peut illustrer ce mécanisme par le schéma suivant (2):



(2) Les différentes étapes de la transformation d'un triglycéride en glycérol

#### II.1.4. Les propriétés de la réaction de transestérification

La réaction de transestérification est une réaction lente, limitée et athermique.

##### ➡ Une réaction lente

L'estérification de 250g d'huile de colza avec 72g d'éthanol nécessite environ 120 minutes à 65°C. Pour faire réagir 250g d'huile de soja et 50g de méthanol, c'est-à-dire le même ratio molaire que dans l'exemple précédent, il faudra environ 60 minutes.

##### ➡ Une réaction limitée

La transestérification est une réaction réversible et donc limitée. On est donc amené à déplacer l'équilibre par l'ajout d'un excédent d'alcool dans le but d'augmenter le rendement.

### ➡ *Une réaction athermique*

Comme les réactions d'estérification, la transestérification n'a pas besoin d'énergie pour se produire, ce qui ne signifie nullement que la variation de la température n'a pas un effet sur elle. Elle ne dégage pas non plus d'énergie.

#### **II.1.5. Les facteurs influençant la réaction de transestérification**

Certains facteurs peuvent jouer sur la vitesse de la réaction et la composition du mélange à l'équilibre. Il s'agit entre autre de la catalyse, de la température, de la composition initiale du milieu, de la nature des réactifs...

### ➡ *La catalyse*

La réaction de transestérification s'effectue en présence d'un catalyseur qui permet ainsi, sans intervenir dans le bilan, d'atteindre rapidement l'état d'équilibre.

On peut opter soit pour la catalyse homogène soit pour la catalyse hétérogène. Les caractéristiques des deux voies de catalyse sont résumées dans le Tableau 1.

En catalyse acide, l'acide donne un proton au groupe carbonyle de l'ester pour le rendre plus réactif tandis que dans la catalyse basique, le même effet est obtenu par l'arrachage d'un proton à l'alcool par la base [4]. Les mécanismes des catalyses acide et basique avec les équations chimiques sont donnés à l'Annexe I.

La technique des catalyseurs basiques en milieu homogène est la plus employée parce ce qu'elle est la moins coûteuse et peut se dérouler à de basses températures et pressions [5]. Il y a également des technologies qui utilisent la catalyse enzymatique avec un temps de réaction assez long ou le chauffage par micro-onde avec des temps de réaction très courts. Pour ce qui concerne la catalyse hétérogène, la recherche est toujours en voie et certains produits comme le  $ZnAl_2O_4$  sont mis au points par l'Institut Français du Pétrole (IFP) [5]. Le Centre National de Recherche Scientifique (CNRS) ainsi que l'Institut de Recherche sur la Catalyse (IRC) proposent également d'autres produits [6].

Au regard des conditions de température et de pression sévères exigées par la catalyse hétérogène (180°C à 200°C, 40 à 60 bars [5]) la catalyse homogène est préférée car elle s'adapte bien aux conditions de laboratoire et des Petites et Moyennes Entreprises (PME).

### ➡ *La température*

Comme précédemment souligné, la réaction est athermique ce qui suppose que la température est théoriquement sans effet sur la composition du mélange à l'état d'équilibre. L'augmentation de la température permet toutefois d'atteindre plus rapidement cet état [3,7-10].

**Tableau 1. Comparaison de la catalyse homogène et de la catalyse hétérogène**

	Catalyse homogène	Catalyse hétérogène
Description	Catalyseur soluble dans le milieu réactionnel avec des catalyseurs surtout basiques : NaOH, KOH, NaOCH <sub>3</sub> , NaOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , etc.	Catalyseur totalement insoluble dans le milieu réactionnel : ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> , etc.
Avantages	Vitesses de réaction élevées Conditions douces de températures (25°C à 85°C) et de pression (atmosphérique en batch) Faibles coûts du catalyseur Dimensions des équipements relativement plus faibles d'où leur moindre coût Diminution des coûts opératoires Dépenses en consommables pour la neutralisation de la glycérine Catalyseur perdu après la réaction (lavage, neutralisation)	Pas de saponification Facile séparation des produits Ecologique : disparition des rejets polluants Rendements de synthèse élevés Elimination des sels dans les produits non nécessaire d'où réduction des coûts de production et glycérine d'excellente pureté (sans sels)
Inconvénients	Séparation catalyseurs/produits (étapes de neutralisation et de lavage) plus difficiles : Diminution du taux de conversion des HV en EAHV Processus de purification du glycérol plus difficiles Formation de savons	Températures et de pressions d'activation élevées : 180°C à 200°C, 40 à 60 bars [5]. Sensibilité aux acides libres

➔ ***La composition initiale du milieu***

La réaction étant équilibrée, la mise en excès d'un des réactifs, en l'occurrence l'alcool, permet de déplacer la réaction dans un sens et d'obtenir par conséquent un meilleur rendement. Ainsi, lorsque le ratio molaire ROH/HV augmente, le rendement de la réaction ainsi que sa vitesse augmente [3,8-9,11-13]. La quantité de catalyseur également a un effet sur la vitesse de la réaction [8-9].

➔ ***La nature des réactifs***

Le méthanol a une meilleure réactivité que l'éthanol mais sa solubilité est moindre d'où une limitation du rendement due au transfert de masse. L'éthanol est plus soluble mais moins

réactif que le méthanol ce qui a un impact positif sur le rendement mais négatif sur la vitesse [3]. Cet avantage sur le rendement se trouve par ailleurs affecté par le fait que le mélange obtenu après la réaction faite avec l'éthanol forme une forte émulsion et pose donc des difficultés lors de la séparation. Une technique suggère de mélanger éthanol et méthanol pour profiter des avantages de chacun des d'eux. Il faut noter également que la cinétique obtenue avec une huile varie en fonction de la nature de l'huile quoique le mécanisme demeure inchangé. Par exemple l'huile de coco réagit plus rapidement avec le méthanol que l'huile de soja [14]. L'acidité du catalyseur (base ou acide), de même que sa nature propre influence aussi la vitesse voire le rendement de la réaction [5,14-15].

#### ➡ *L'intensité de l'agitation*

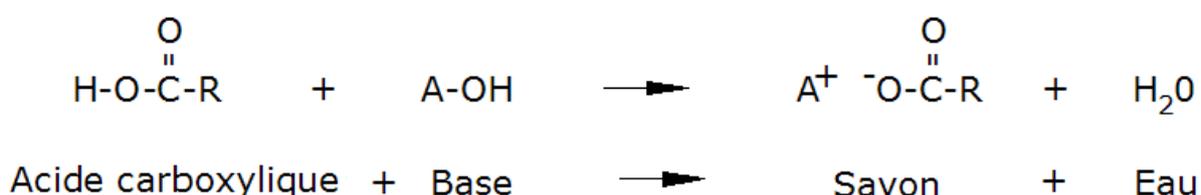
Il est connu dans les réactions chimiques que l'agitation a un effet positif sur la vitesse dans la mesure où elle favorise l'homogénéité du milieu et donc le contact entre les différents réactifs. Ceci est d'autant plus utile pour la transestérification pour la simple raison que les réactifs ne sont pas totalement miscibles : l'homogénéisation s'avère donc très intéressant pour cette réaction [11,15].

#### ➡ *La pression*

En catalyse homogène, une variation de la pression n'a aucun effet sur l'état d'équilibre de la réaction étant donné que tous les réactifs et les produits sont des liquides. La pression s'avère nécessaire en catalyse hétérogène où la réactivité en dépend.

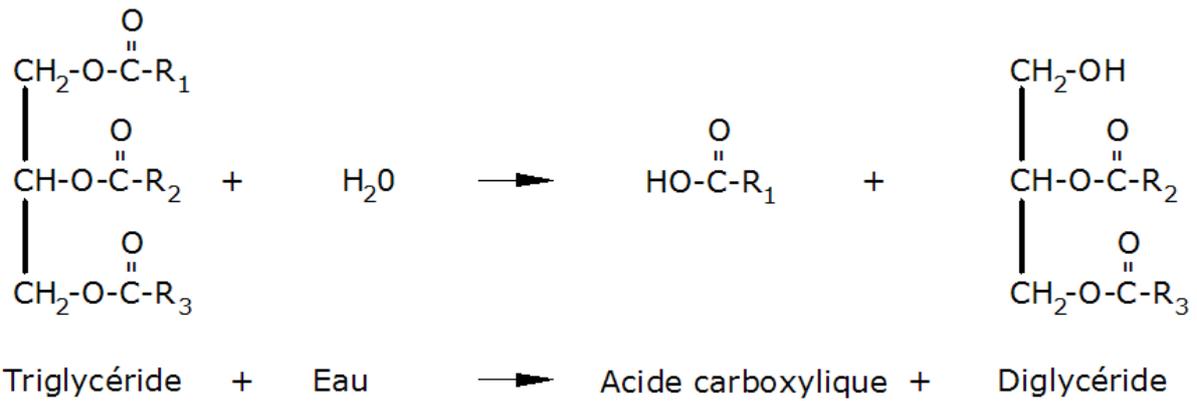
### **II.1.6. Les réactions parasites observables lors de la réaction de transestérification**

Les huiles végétales constituées essentiellement des triglycérides comprennent dans une faible quantité d'acides, d'eau et d'acides gras libres. Ces acides gras vont réagir avec les bases contenues dans le catalyseur pour donner des savons qui tendent à se solidifier à la température ambiante. L'équation de cette réaction de saponification s'écrit (3):



(3) Equation de la réaction de saponification d'un acide gras

Une autre réaction qu'on peut observer est l'hydrolyse des triglycérides lorsque la température monte. Cette hydrolyse est due à l'eau présente dans l'huile qui transforme les triglycérides en glycérides et en acides gras [4]. Et ces acides gras vont alimenter la réaction indésirable précédente. L'équation (4) rend compte de l'hydrolyse des triglycérides.



#### (4) Hydrolyse des triglycérides

D'autres réactions comme I.4 et I.5 (Annexe I) influencent négativement le rendement de la transestérification sans toutefois être utile au mécanisme de la réaction.

La présence donc d'une grande quantité d'eau ou de catalyseur a pour effet de favoriser la formation d'acides gras (4) qui vont réagir avec le catalyseur pour donner des savons (3). Pour limiter toutes ces réactions non souhaitables, on préfère directement utiliser les alcoolates de sodium ou de potassium [4].

## II.2. LES PROCÉDÉS DE PRODUCTION DE BIODIESEL PAR TRANSESTÉRIFICATION

Les EAHV sont produits aussi bien par voie continue que par voie discontinue. Les principales étapes de la production de biodiesel par un réacteur batch sont : la transestérification, la séparation des phases et le lavage et le séchage.

*Cette partie consacrée aux procédés de production du biodiesel est développée en détail à l'Annexe II.*

Le processus le plus courant dissout d'abord le catalyseur dans l'alcool. Ce mélange est ajouté à l'huile végétale déjà introduite dans le réacteur. Le milieu réactif est ensuite porté à une température de 25 à 85 °C. Les produits obtenus à la fin de la réaction sont séparés en EAHV et en glycérol. L'étape de séchage vise à réduire la quantité d'eau présente dans l'EAHV pour le conformer à la teneur admissible d'eau dans le biodiesel.

Le mémoire sur « Analyse et dimensionnement des procédés de production des carburants du futur : les procédés d'estérification » [16] justifie le choix d'un réacteur type batch à catalyse homogène pour les laboratoires et Petites et Moyennes Entreprises (PME). La justification se base notamment sur le fait que les petites unités requièrent en général un processus en discontinu.

## II.3. LES ÉTUDES DE LA CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DE TRANSESTÉRIFICATION

### II.3.1. Introduction

La modélisation d'un réacteur chimique consiste à représenter théoriquement les processus ou phénomènes qui s'y déroulent et ce, dans des conditions de pression et de température correspondant à leur ambiance normale afin de prédire le comportement du système sous certaines conditions. Cette représentation peut concerner aussi bien la réaction qui se déroule dans le réacteur comme les transferts de matière et de chaleur, la cinétique chimique, les distributions de temps de séjour ... L'intérêt du modèle mathématique réside dans l'économie qu'il permet. En effet, on peut faire des simulations sur l'influence de la variation de tel ou tel autre paramètre uniquement à partir du modèle sans passer ou avant de passer à l'expérimentation. En particulier le présent travail vise à développer des outils de modélisation de la transestérification qui vont contribuer au dimensionnement et à l'optimisation d'un réacteur de transestérification, de simuler des expérimentations à partir de nouveaux réactifs et de prédire le comportement du système réactionnel en fonction des conditions opératoires ( température, stœchiométrie, catalyseur, intensité d'agitation, etc.) ce qui réduit le nombre, la taille et donc le coût des expérimentations.

Pour ce qui est d'un réacteur de transestérification, seuls les phénomènes de transferts de matière et la cinétique chimique feront l'objet de notre étude. L'étude des phénomènes de transferts de chaleur ne présente pas d'intérêt, la réaction étant athermique comme souligné au chapitre précédent.

### II.3.2. Brefs rappels de cinétique chimique

*Cette partie est plus détaillée à l'annexe III.*

#### ➡ Mécanismes – Vitesse de réaction - Cinétique réactionnelle

La cinétique chimique est la science qui étudie les réactions chimiques, leur mécanisme et leur vitesse. Le **mécanisme** d'une réaction est le chemin que suit la réaction.

La **vitesse d'une réaction** est donnée par rapport à une espèce chimique qui peut être un réactif ou un produit. En considérant l'équation (5) :



la vitesse de réaction se définit par :

$$v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{d[D]}{dt} \quad (6)$$

En général, la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration des réactifs élevée à une certaine puissance :

$$v = k [A_1]^{n_1} \cdot [A_2]^{n_2} \cdot [A_3]^{n_3} \dots [A_i]^{n_i} \quad (7)$$

On peut ainsi écrire par exemple pour la réaction (5) :

$$v' = \frac{d[A]}{dt} = k [A]^{n_1} \cdot [B]^{n_2} \quad (8)$$

k est la constante de vitesse, fonction uniquement de la température.

$n_i$  est l'ordre partiel par rapport au réactif  $A_i$

$n = \sum n_i$  est l'ordre globale de la réaction.

Si  $n_i = 1$ , on dit que la réaction est du premier ordre par rapport au réactif  $A_i$ .

Si  $n_i = 2$ , on dit que la réaction est du second (ou 2<sup>ème</sup>) ordre par rapport au réactif  $A_i$ .

De même, considérant toute la réaction, si  $n = 2$  on dit que la réaction est du second ordre.

### ➡ **Loi d'Arrhenius**

La constante de vitesse k augmente avec la température suivant la loi dite d'Arrhenius :

$$k = A \cdot \exp(-E_a / RT) \quad (9)$$

A = constante d'action ou facteur pré-exponentielle d'Arrhenius

$E_a$  = énergie d'activation de la réaction

R = constante universelle des gaz parfaits, T = température absolue

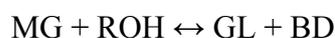
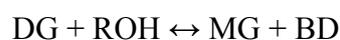
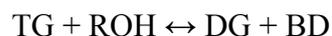
Pour se faire une idée de l'influence de la température, il faut noter que k double de valeur pour une augmentation de température de 10°C.

### **II.3.3. Bibliographie**

La description de la cinétique chimique de la réaction de transestérification est demeurée longtemps très controversée avec des différences remarquables que cela soit sur l'ordre de la réaction comme sur les constantes de vitesse. Quoique les études cinétiques des réactions de transestérification demeurent rares, les mécanismes aujourd'hui proposés convergent de plus en plus et s'adaptent mieux à l'expérimentation.

Le tableau 2 (page 26) donne une vue synthétique de la partie qui suit.

On s'accorde à reconnaître que les études de Freedman *et al* [3, 12, 17-18] sont les premières publications de résultats de travaux sur la cinétique de la transestérification des huiles végétales. C'était en 1984. Il propose une modélisation basée sur une réaction en trois étapes :



(10) *Mécanisme de la transestérification d'après Freedman*

Selon Freedman, toutes ces réactions sont globalement du second ordre dans les deux sens mais les réactions directes relèvent du pseudo-premier ordre si le rapport des concentrations molaires alcool/triglycérides est très élevé [7]. En effet, dans ces conditions, on peut supposer que la concentration de l'alcool est constante et que la cinétique ne dépend donc que de la concentration en triglycérides. Les données expérimentales ne confirmant pas le modèle théorique, Freedman formule l'hypothèse d'une réaction dite de « shunt » dans laquelle les trois chaînes ester du triglycéride sont simultanément attaquées par l'alcool ce qui conduit à une réaction d'ordre 4 ( $[TG][ROH]^3$ ). Il poursuit ses recherches et transestérifie l'huile de soja avec du butanol et du méthanol entre 20°C et 60°C. Pour le butanol, il conclut que les réactions directes sont du second ordre pour le rapport ROH/HV 6:1 et du pseudo-premier ordre pour le rapport 30:1. Quant au méthanol, Freedman trouve que le rapport 6:1 conduit à une réaction d'ordre 4 alors qu'on a une réaction du pseudo-premier ordre lorsque le rapport ROH/HV est de 30:1. En plus, il conclut que le meilleur ratio molaire ROH/HV est 6:1 car aller au-delà ne fera qu'augmenter le coût de récupération de l'alcool sans contribuer à une augmentation du rendement. Freedman utilise la loi empirique d'Arrhenius pour déterminer les constantes de vitesse.

En 1990, Mittelbach et Trathnigg [19] observent un système à deux phases pour les deux premières minutes, suivi d'une phase de 5 à 10 minutes où on obtient un mélange des réactifs. On retrouve à nouveau un système à deux phases lorsqu'une quantité importante de glycérine est formée : ce sont les trois régimes de la transestérification. Ils sont à l'origine de la forme sigmoïdale de la courbe de production du biodiesel. En outre Mittelbach constate, contrairement aux résultats de Freedman, que la conversion des triglycérides ne relève pas du second ordre. Il ressort par ailleurs que si la température a un effet sur la vitesse de la réaction, elle demeure sans conséquence sur la conversion.

Boocock et al. [20] travaillent en 1995 sur la méthanolyse et la butanolyse de l'huile de soja. La vitesse de la butanolyse est très élevée par rapport à celle de la méthanolyse (plus de quinze fois), ceci étant dû à la légère miscibilité du méthanol avec les huiles.

Se basant sur les travaux de Freedman, Nouredini et Zhu [11] intègrent, en 1997, l'intensité de l'agitation dans l'étude de la transestérification de l'huile de soja. Ils n'obtinrent pas de corrélation avec la réaction d'ordre 4 indiquée par Freedman mais confirme le second ordre pour le rapport ROH/HV de 6:1 et le pseudo-premier ordre pour le rapport 30:1. Ils modifièrent la formule d'Arrhenius en posant  $k = AT^n \cdot \exp(-E_a / RT)$  avec  $n = 0$  puis  $n = 1$ .

La même année, STAMENKOVIĆ et al. [10] étudient la cinétique de la méthanolyse de l'huile de tournesol entre 10°C et 30°C. Il en ressort une corrélation impressionnante avec le modèle

du second-ordre.

Toujours en 1997, Diasakou et al. [21] étudient la cinétique de la transestérification sans catalyseur à de hautes températures, à 220°C et 235°C. Ils montrent que dans ces conditions, les réactions inverses sont insignifiantes.

En 1999, Bikou et al. [13] trouvent que la réaction de transestérification de l'éthanol avec l'huile de coton est du troisième ordre par rapport à l'alcool. Ils suggèrent par ailleurs que l'eau a pour effet de déplacer vers la gauche les trois réactions du modèle de Freedman (10) puis montrent que la diminution du ratio molaire ROH/HV équivaut à la diminution du taux de conversion des triglycérides.

Darnoko et Cheryan [12] observent, en 2000, que la transestérification relève du pseudo-second ordre en travaillant sur l'huile de palme mais est de la forme :  $-d[\text{TG}]/dt = k[\text{TG}]^2$ . Estimant que le ratio molaire optimal ROH/HV est de 6:1, comme la plupart de ses prédécesseurs, il trouve qu'il n'y a pas beaucoup d'intérêt à aller au-delà d'une température de 60°C puisque au-delà de cette valeur l'influence de la température sur la vitesse de conversion n'est plus significative.

Ce n'est qu'en 2002 que Komers et al. [22] vont proposer un modèle qui prend en compte des réactions compétitives qui ont lieu durant la transestérification à savoir la formation du méthanolate, le méthanolise et la saponification (11-13). Komers traite également de l'influence de l'eau et du catalyseur sur la réaction de transestérification. Un autre aspect intéressant du modèle proposé par Komers est la prise en compte des acides gras libres initialement dans l'huile. En effet, pour les huiles végétales usagées, la concentration en acides gras libres est non négligeable. Le coefficient de vitesse du modèle de Komers est fonction de la loi d'Arrhenius. Le modèle de Komers est décrit au paragraphe suivant.

La même année, Zhou et al. [23] examinent l'action du ratio molaire ROH/HV, de la concentration du catalyseur et de la température sur la transestérification en travaillant sur l'éthanolise de l'huile de tournesol et de canola dans une réaction monophasique (utilisation d'un solvant). Une concentration massique de 1% en potasse nécessita 15 min à 23°C pour atteindre l'état d'équilibre contre 2 min seulement à 60°C.

En 2004, Leevijit et al. étudient la transestérification du méthanol et de l'huile de palme [18]. Ils aboutissent à une modélisation mathématique avec des réactions relevant du second ordre, celles du pseudo-second ordre ne permettant pas de prédire les rendements à tout instant durant la réaction. Ils réussirent à éliminer les effets de limitation de transfert de masse par l'agitation.

En 2005, Vincente et al. [9] travaillant sur la méthanolise de l'huile de tournesol,

s'intéressent à différents facteurs influençant le rendement de la transestérification. Ils établissent qu'entre la température, le ratio molaire ROH/HV et la concentration initiale du catalyseur, c'est le dernier facteur qui est le plus influent sur le rendement de la réaction. En effet, le catalyseur favorise la réaction de saponification et la dissolution de l'ester méthylique dans le glycérol. L'augmentation de la température produit le même effet contrairement au ratio ROH/HV qui n'aurait pas d'influence significative sur le rendement ce qui semble contraire aux résultats de la plupart des études précédentes.

Wenzel et al. publient en 2006 les résultats de travaux sur la transestérification de l'huile de soja en étudiant l'effet de certains paramètres sur la conversion de l'huile végétale à savoir le ratio molaire ROH/HV et le changement de température [24]. Ils estiment en outre que la cinétique de la transestérification dépend de la nature de l'alcool (méthanol, éthanol, propanol, butanol), de la composition de l'huile (y compris la présence des acides gras libres et l'eau), du type et la quantité de catalyseur utilisé. En ce qui concerne l'utilisation des huiles usées, donc à très fortes concentrations d'AGL, ils suggèrent une transestérification en deux étapes : d'abord une estérification en catalyse acide pour estérifier les acides gras libres suivie d'une transestérification par voie catalytique basique. Considérant les trois étapes de la transestérification telle que décrite par Freedman (10), il estime que toutes les réactions sont réversibles et du premier ordre par rapport à chaque réactif (partiellement) ce qui suppose que ces réactions sont globalement du second ordre. Il souligne qu'en réalité, la réversibilité dépend du type de catalyseur choisi et du rapport molaire ROH/HV.

La même année, Issariyakul [3] étudie la production de biodiesel à partir des graisses de fritures avec un mécanisme en trois étapes (10). Comme Wenzel et al., il suggère un processus en deux étapes pour estérifier d'abord les acides gras libres. Analysant les propriétés respectives de l'éthanol (meilleure solubilité) et du méthanol (meilleure réactivité), il ressort que le meilleur rendement en transestérification est obtenu en mélangeant les deux alcools. Avec ses résultats, il confirme ses hypothèses selon laquelle la transestérification est une réaction globalement du second ordre. D'après les travaux d'Issariyakul, la température optimale de la réaction est de 30°C à 40°C pour un ratio molaire ROH/HV de 6 alors qu'il faut porter le milieu réactionnel à 50°C pour un ratio de 12.

### III. LA MODÉLISATION D'UN RÉACTEUR DE TRANSESTÉRIFICATION

---

#### III.1. ANALYSE DE LA BIBLIOGRAPHIE ET CHOIX DU MODÈLE

La revue bibliographique précédente nous a permis de nous rendre compte que la modélisation de la réaction de transestérification n'a pas toujours été un sujet qui a mis d'accord les chercheurs. De Freedman en 1984 à Issariyakul en 2006, plusieurs divergences ont été notées. Toutefois, comme on peut le remarquer aisément à partir du tableau synoptique de la revue bibliographique (Tableau 3), les travaux des dix dernières années semblent tous converger vers les mêmes résultats :

- la valeur optimale du ratio molaire ROH/HV est d'environ 6:1
- l'ordre de la réaction apparaît comme étant égale à 2, surtout dans le cas où le ratio molaire ROH/HV avoisine 6:1
- la loi d'Arrhenius est applicable en ce qui concerne la détermination de l'énergie d'activation et des constantes de vitesse de réaction

Certains travaux estiment que les différences sont dues à des aspects liés à des conditions expérimentales mal maîtrisées comme les défauts d'homogénéisation du milieu réactionnel pendant la transestérification.

Les résultats des récents travaux de recherche présentent une très bonne corrélation avec les données issues de l'expérimentation. Dans l'ensemble des modèles proposés, deux ont retenu notre attention : le modèle de Nouredini et le modèle de Komers. Ces deux modèles ont les mêmes bases et les travaux de Komers ne sont en réalité qu'un approfondissement d'une partie des travaux de Nouredini. Par ailleurs, nous ne sommes pas restés indifférents aux travaux de Bikou à cause de leur originalité et de leur spécificité : Bikou est le seul, depuis les travaux de Freedman à admettre l'hypothèse d'une réaction dite de « shunt ». Tous les trois modèles sont présentés dans le paragraphe suivant.

Après analyse de la bibliographie, nous proposons un modèle qui est une sorte de synthèse de différents aspects des modèles rencontrés avec quelques apports. Nous désignerons le modèle final par « modèle Nouredini – Komers » car s'étant inspiré essentiellement des travaux de ces deux chercheurs.

Nous avons écrit enfin un programme en langage MATHEMATICA® pour l'implémentation de ces différents modèles (Nouredini, Komers, Nouredini – Komers).

**Tableau 3. Tableau synoptique de la revue bibliographique**

Date	Auteurs	Réactifs	Ratios	Étapes de la réaction	Ordre	Température	Autres
1986	Freedman (USDA, USA)	Huile de soja - Méthanol, butanol	30:1 et 6:1	3	Butanol: ordre 2 si $r = 6:1$ et pseudo-premier ordre si $r = 30:1$ Méthanol : ordre 4 si $r = 6:1$ et pseudo-premier ordre si $r = 30:1$	20 à 60°C	Ratio optimal $r = 6:1$ Moins de 0.5% de catalyseur basique pour un meilleur rendement
1990	Mittelbach et Trathnigg (Université Karl Frazen, Autriche)	Huile de soja - Méthanol		3			
1997	Noureddini et Zhou (Université de Nebraska, USA)	Huile de soja	6:1, 30:1	3	Ordre 2 si $r = 6:1$ et pseudo-premier ordre si $r = 30:1$		Etude de l'agitation $E_a = f(\text{agitation})$ $k = AT^n \cdot \exp(-E_a/RT)$
1998	Boocock et al. (Université de Toronto, Canada)	Huile de coco - Huile de soja - Méthanol		3			Conteste la réaction d'ordre 4 de Freedman. Vitesse diminue si mélange non suffisant (homogénéisation) Méthanolise de Huile de coco plus rapide que huile de soja

1999	Bikou et al. (Université Technique Nationale d'Athènes, Grèce)	Huile de coton - Ethanol		3	Ordre global 4 : ordre p. 3 pour l'alcool et ordre p. 1 pour le triglycéride		
2000	Darnoko et Cheryan (Université de l'Illinois, USA)	Huile de palme - Méthanol - KOH	6:1	3	Pseudo-second ordre mais de la forme $-d[TG]/dt = k[TG]^2$	50°C à 60°C	Ratio optimal = 6:1 Pas d'intérêt d'aller au-delà de 60°C
2002	Komers et al. (Université de Pardubice, Rp. Tchèque)	Huile végétale - Méthanol - KOH		6	Second ordre		Prise en compte des réactions de la formation du méthanolate, de la méthanolyse et des réactions de saponification : influence de l'eau et du catalyseur- Prise en compte de la présence des AGL
2004	Leevijit et al. (Joint Graduate School of Energy and Environment de Bangkok, Thaïlande)	Huile de palme - Méthanol	6:1	6	Pseudo-second ordre mais modélise avec le second ordre	60°C	
2005	Vincente et al.	Huile de tournesol - Méthanol					
2005	Turner (Université de l'Etat de Caroline du Nord, USA)			3	Second ordre		Généralisation du modèle de Komers à tous les alcools - Prise en compte de la réaction des AGL dans la saponification

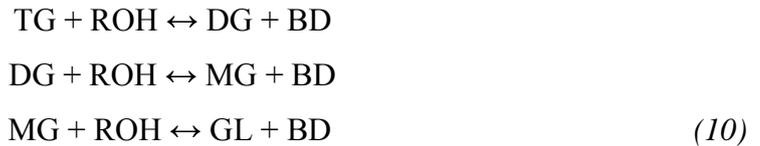
2006	Wenzel et al. (Université de « Rio Grande do sul », Brésil)	Huile de soja - Méthanol	Entre autre 27:1, 21:1	3	Second ordre	Jusqu'à 235°C	Réactions réversibles ou irréversibles en fonction du type de catalyseur et du ratio. Cinétique dépend entre autre de l'alcool. Réaliser la transestérification des huiles usées en par voie catalytique acide puis basique. Le NaOH et le KOH accélèrent l'hydrolyse des acides gras d'où saponification d'où une diminution du taux de conversion des TG.
2006	Issariyakul (Université de Saskatchewan, Canada)	Graisse de fritures - Méthanol, Ethanol, mélange Méthanol/Ethanol - KOH, NaOCH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6:1, 9:1; 12:1	3	Second ordre	30°C à 50°C	Suggère processus en deux catalyses comme Wenzel. Meilleur rendement avec mélange Méthanol/Ethanol Difficulté de décantation "gravifique" si usage de éthanol

## III.2. PRÉSENTATION DES MODÈLES DE LA CINÉTIQUE DE TRANSESTERIFICATION RETENUS

### ➔ Le modèle de Nouredini

#### *Présentation du modèle de Nouredini*

Le modèle proposé par Nouredini et Zhu [11] est le plus courant, aux constantes de vitesse près. Il considère la réaction de transestérification en trois étapes, toutes les réactions intermédiaires étant du second ordre.



#### *Intérêt du modèle de Nouredini*

La plupart des modèles qui existent sont similaires au modèle de Nouredini, aux constantes de vitesse près : Leevijit [18], Wenzel [24], etc. Une bonne partie des simulations de résultats expérimentaux avec la théorie est obtenue à partir de modèle : Boocock [20], Stamenkovic [10], etc. Ce modèle est simple à utiliser notamment en ce qui concerne le nombre de constantes de vitesse qui est limité à 6. Là où Nouredini se singularise, c'est dans la prise en compte de l'effet de l'agitation et de la température. Il propose des valeurs d'énergie d'activation permettant de simuler une transestérification à différentes températures et intensités d'agitation (utilisation du nombre de Reynolds).

#### *Equations du modèle de Nouredini*

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{TG}]}{dt} &= k_1 \cdot [\text{TG}] \cdot [\text{ROH}] - k_2 \cdot [\text{DG}] \cdot [\text{BD}] \\ -\frac{d[\text{DG}]}{dt} &= -k_1 \cdot [\text{TG}] \cdot [\text{ROH}] + k_2 \cdot [\text{DG}] \cdot [\text{BD}] + k_3 \cdot [\text{DG}] \cdot [\text{ROH}] - k_4 \cdot [\text{MG}] \cdot [\text{BD}] \\ -\frac{d[\text{MG}]}{dt} &= -k_3 \cdot [\text{DG}] \cdot [\text{ROH}] + k_4 \cdot [\text{MG}] \cdot [\text{BD}] + k_5 \cdot [\text{MG}] \cdot [\text{ROH}] - k_6 \cdot [\text{GL}] \cdot [\text{BD}] \\ \frac{d[\text{GL}]}{dt} &= k_5 \cdot [\text{MG}] \cdot [\text{ROH}] - k_6 \cdot [\text{GL}] \cdot [\text{BD}] \\ \frac{d[\text{BD}]}{dt} &= k_1 \cdot [\text{TG}] \cdot [\text{ROH}] - k_2 \cdot [\text{DG}] \cdot [\text{BD}] + k_3 \cdot [\text{DG}] \cdot [\text{ROH}] - k_4 \cdot [\text{MG}] \cdot [\text{BD}] + \\ &\quad + k_5 \cdot [\text{MG}] \cdot [\text{ROH}] - k_6 \cdot [\text{GL}] \cdot [\text{BD}] \\ -\frac{d[\text{ROH}]}{dt} &= \frac{d[\text{BD}]}{dt} \end{aligned} \quad (11)$$

#### *Faiblesses du modèle de Nouredini*

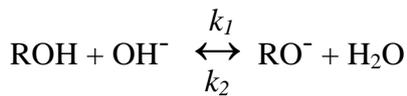
Bien qu'assez satisfaisant en ce qui concerne les corrélations avec les données expérimentales, ce modèle ne prend pas en compte les réactions parallèles qui ont lieu dans le milieu réactionnel notamment la saponification et l'effet de l'eau. C'est ce qui sera l'apport du

modèle de Komers.

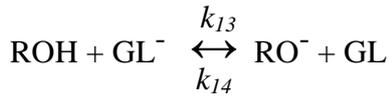
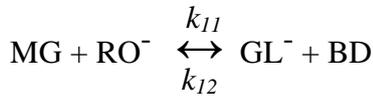
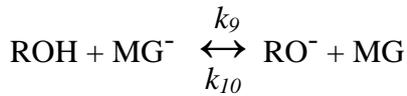
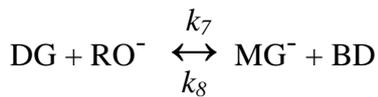
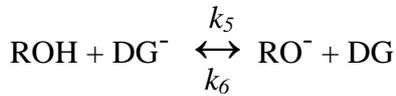
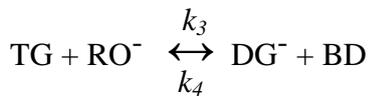
➔ **Le modèle de Komers**

*Présentation du modèle de Komers*

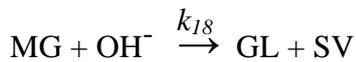
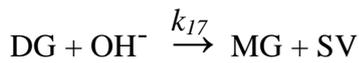
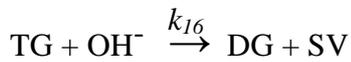
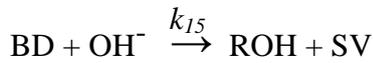
C'est le modèle le plus complet que nous avons rencontré dans la littérature. Il prend en compte aussi bien la transestérification, la saponification et l'effet de l'eau, un ensemble de phénomènes qui interviennent dans le milieu réactionnel. Le mécanisme réactionnel est le suivant :



(11) Formation de l'alcoolate



(12) Alcoololyse



(13) Saponification

*Intérêt du modèle de Komers*

Comme signalé plus haut, ce modèle inclut la réaction de saponification qu'on observe dans toutes les réactions de transestérification de manière plus ou moins importante. La saponification devient très significatif lorsque la teneur initiale en acides gras libres de l'huile est

élevée ce qui est souvent le cas des huiles usagées ou des huiles de friture, huiles susceptibles d'être utilisée pour la production du biodiesel dans nos milieux.

### *Equations du modèle de Komers*

$$\begin{aligned}
 -\frac{dX_{TG}}{dt} &= b \cdot X_{OH^-} \cdot (k_1' \cdot X_{TG} \cdot X_{ROH} - k_2' \cdot X_{DG} \cdot X_{BD}) + b \cdot k_{16} \cdot X_{OH^-} \cdot X_{TG} \\
 -\frac{dX_{DG}}{dt} &= b \cdot X_{OH^-} \cdot (-k_1' \cdot X_{TG} \cdot X_{ROH} + k_2' \cdot X_{DG} \cdot X_{BD} + k_3' \cdot X_{DG} \cdot X_{ROH} - k_4' \cdot X_{MG} \cdot X_{BD}) + \\
 &\quad a \cdot X_{OH^-} \cdot (-k_{16} \cdot X_{TG} + k_{17} \cdot X_{DG}) \\
 -\frac{dX_{MG}}{dt} &= b \cdot X_{OH^-} \cdot (-k_3' \cdot X_{DG} \cdot X_{ROH} + k_4' \cdot X_{MG} \cdot X_{BD} + k_5' \cdot X_{MG} \cdot X_{ROH} - k_6' \cdot X_{GL} \cdot X_{BD} + \\
 &\quad a \cdot X_{OH^-} \cdot (-k_{17} \cdot X_{DG} + k_{18} \cdot X_{MG}) \\
 \frac{dX_{GL}}{dt} &= b \cdot X_{OH^-} \cdot (k_5' \cdot X_{MG} \cdot X_{ROH} - k_6' \cdot X_{GL} \cdot X_{BD}) + a \cdot k_{18} \cdot X_{OH^-} \cdot X_{MG} \\
 -\frac{dX_{ROH}}{dt} &= a \cdot X_{OH^-} \cdot (k_1' \cdot X_{TG} \cdot X_{ROH} - k_2' \cdot X_{DG} \cdot X_{BD} + k_3' \cdot X_{DG} \cdot X_{ROH} + \\
 &\quad -k_4' \cdot X_{MG} \cdot X_{BD} + k_5' \cdot X_{MG} \cdot X_{ROH} - k_6' \cdot X_{GL} \cdot X_{BD} - k_{15} \cdot X_{BD}) \\
 \frac{dX_{BD}}{dt} &= -\frac{dX_{ROH}}{dt} \\
 -\frac{dX_{OH^-}}{dt} &= b \cdot k_{15} \cdot X_{OH^-} \cdot X_{BD} + a \cdot X_{OH^-} \cdot (k_{16} \cdot X_{TG} + k_{17} \cdot X_{DG} + k_{18} \cdot X_{MG} + k_{19} \cdot X_{AGL}) \\
 \frac{dX_{SV}}{dt} &= -\frac{dX_{OH^-}}{dt}
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

$X_E$  est la concentration instantanée de l'élément « E » dans le milieu réactionnel. Les concentrations des éléments TG, DG, MG, GL, SV et OH sont rapportées à la concentration initiale en triglycéride  $a = [HV]_0$  tandis que les concentrations initiales des ROH et BD sont rapportées à la concentration initiale en alcool  $b = [HV]_0$ .

### *Faiblesses du modèle de Komers*

La difficulté que présente l'utilisation du modèle de Komers est sans doute le nombre de constantes de vitesse qui devient onze. Komers a proposé des constantes de vitesse pour une température de 22.75°C, un ratio molaire  $n = 2.03$ , des conditions auxquelles on est peu souvent confronté. La non-détermination des énergies d'activation par Komers ne permet pas une utilisation de ses données à d'autres températures sinon qu'à 22.75°C.

Le modèle de Komers est présenté de façon détaillée à l'Annexe IV.

## ➔ Le modèle de Bikou.

### *Présentation du modèle de Bikou*

Considérant la réaction en trois étapes comme précédemment, Bikou confirme l'hypothèse de la réaction dite de shunt formulée par Freedman. En effet, les données sur l'éthanololyse étant rares, Bikou et al. confrontèrent les données expérimentales de leur étude de l'éthanololyse de l'huile de coton avec différents modèles. Ils trouvent une très bonne corrélation avec le modèle basé sur la réaction dite de « shunt ». Dans cette réaction, les trois chaînes ester du triglycéride sont simultanément attaquées par trois molécules d'alcools. Les travaux de Bikou n'ont malheureusement pas abouti à la publication de constante de vitesse mais plutôt à des constantes d'équilibre (rapport des constantes de vitesse) puisque l'objectif de l'étude faite par Bikou n'était pas l'étude la cinétique mais l'effet de l'eau sur la cinétique de la réaction.

### *Intérêt du modèle de Bikou*

Il existe très peu d'étude de la cinétique de transestérification à partir de l'éthanol. Le fait que le modèle de Bikou soit fondé sur l'éthanol et de surcroît avec de l'huile de coton, réactifs étant potentiellement utilisables pour la production du biodiesel dans nos laboratoires, il serait intéressant de le garder afin de pouvoir simuler les résultats que nous observerons avec. Le mécanisme admis par Bikou est le même que celui de Nouredдини.

### *Equations du modèle de Bikou*

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{TG}]}{dt} &= k_1 \cdot [\text{TG}] \cdot [\text{ROH}]^3 - k_2 \cdot [\text{DG}] \cdot [\text{BD}] \\ -\frac{d[\text{DG}]}{dt} &= -k_1 \cdot [\text{TG}] \cdot [\text{ROH}]^3 + k_2 \cdot [\text{DG}] \cdot [\text{BD}] + k_3 \cdot [\text{DG}] \cdot [\text{ROH}]^3 - k_4 \cdot [\text{MG}] \cdot [\text{BD}] \\ -\frac{d[\text{MG}]}{dt} &= -k_3 \cdot [\text{DG}] \cdot [\text{ROH}]^3 + k_4 \cdot [\text{MG}] \cdot [\text{BD}] + k_5 \cdot [\text{MG}] \cdot [\text{ROH}]^3 - k_6 \cdot [\text{GL}] \cdot [\text{BD}] \\ \frac{d[\text{GL}]}{dt} &= k_5 \cdot [\text{MG}] \cdot [\text{ROH}]^3 - k_6 \cdot [\text{GL}] \cdot [\text{BD}] \\ \frac{d[\text{BD}]}{dt} &= k_1 \cdot [\text{TG}] \cdot [\text{ROH}]^3 - k_2 \cdot [\text{DG}] \cdot [\text{BD}] + k_3 \cdot [\text{DG}] \cdot [\text{ROH}]^3 - k_4 \cdot [\text{MG}] \cdot [\text{BD}] + \\ &\quad + k_5 \cdot [\text{MG}] \cdot [\text{ROH}]^3 - k_6 \cdot [\text{GL}] \cdot [\text{BD}] \\ -\frac{d[\text{ROH}]}{dt} &= \frac{d[\text{BD}]}{dt} \end{aligned} \tag{15}$$

### *Faiblesses du modèle de Bikou*

Il s'agit du seul modèle qui admet un ordre trois par rapport à l'alcool depuis la première publication sur la cinétique de la transestérification où Freedman formula la même hypothèse à partir de ses expériences. Toutefois, les travaux de Nouredдини et Zhu, deux ans avant Bikou, refutaient cette possibilité. Komers lui admet l'éventualité de la non-validité du mécanisme (il a aussi utilisé le méthanol) si on change de réactifs [22].

### III.3. LE MODELE SYNTHETIQUE NOUREDDINI - KOMERS

Les caractéristiques des trois modèles retenus sont résumées dans le Tableau 4.

**Tableau 4. Résumé des caractéristiques des trois modèles retenus**

Modèle	Atouts	Contraintes
Noureddini	Modèle plus courant Nombreuses corrélations satisfaisantes Prise en compte de l'intensité d'agitation Possibilité de varier la température	Non prise en compte de la saponification
Komers	Modèle complet Prise en compte du catalyseur dans le modèle	Nombreuses constantes de vitesse / Deux facteurs d'échelles Coefficients disponibles à 22.75°C uniquement
Bikou	Spécifiquement sur l'éthanol / huile de coton Bonne corrélation (avec les données de Bikou, l'auteur)	Seul modèle avec réaction d'ordre quatre, Base du modèle réfutée par Noureddini avant les travaux de Bikou

Le modèle que nous proposons vise à profiter au mieux des différents travaux notamment ceux de Noureddini et de Komers en y ajoutant quelques éléments :

- prise en compte de tous les éléments essentiels présents dans la solution initiale. Les différents modèles admettent que l'huile végétale est composée uniquement de triglycérides. Or il est bien connu que les huiles végétales renferment en plus des triglycérides, des diglycérides, des monoglycérides, les acides gras libres, l'eau et des traces d'autres substances. Le modèle synthétique prend en compte des valeurs initiales non forcément nulles pour toutes ces variables.

- introduction de l'effet des acides gras libres. Les huiles végétales surtout les huiles usagées contiennent une quantité significative d'acides gras libres [3]. Ces derniers contribuent à la diminution du rendement de la transestérification car ils produisent avec le catalyseur des savons :



- prise en compte de l'effet de l'eau : Komers suppose que la teneur en eau du milieu réactionnel reste constante ce qui n'est rigoureusement pas exact du moment où la réaction (11) produit de l'eau tout comme toute réaction de saponification (réaction (16)).

- utilisation d'un seul facteur d'échelle  $a = [\text{TG}]_0$  qui correspond à la concentration du mélange initial en triglycérides. Ceci permet non seulement la simplification des écritures mais permet également de comparer rapidement l'évolution des variables les unes par rapport aux autres ;

- introduction de l'énergie d'activation en vue de donner la possibilité de faire des simulations à diverses températures ;

- introduction de l'effet de l'intensité de l'agitation à travers le nombre de Reynolds : les énergies d'activation sont données en fonction du nombre de Reynolds ;

- introduction d'un coefficient d'efficacité globale du modèle : il permettra d'ajuster les données expérimentales à la prévision. En effet, on sait qu'il existe bien d'autres phénomènes, hélas difficiles à prendre en compte dans la modélisation. Ce coefficient permettra donc de simplifier ;

Le modèle prévoit également, et ceci dans le programme, plusieurs entrées telles que le choix du type d'alcool ou d'huile végétale utilisée.

On obtient alors un système de dix (10) équations différentielles à neuf (9) inconnus.

$$-\frac{dX_{TG}}{dt} = a \cdot \frac{X_{OH^-}}{X_{H_2O}} \cdot (k_1' \cdot X_{TG} \cdot X_{ROH} - k_2' \cdot X_{DG} \cdot X_{BD}) + a \cdot X_{OH^-} \cdot k_{16} \cdot X_{TG}$$

$$-\frac{dX_{DG}}{dt} = a \cdot \frac{X_{OH^-}}{X_{H_2O}} \cdot (-k_1' \cdot X_{TG} \cdot X_{ROH} + k_2' \cdot X_{DG} \cdot X_{BD} + k_3' \cdot X_{DG} \cdot X_{ROH} - k_4' \cdot X_{MG} \cdot X_{BD}) + a \cdot X_{OH^-} \cdot (-k_{16} \cdot X_{TG} + k_{17} \cdot X_{DG})$$

$$-\frac{dX_{MG}}{dt} = a \cdot \frac{X_{OH^-}}{X_{H_2O}} \cdot (-k_3' \cdot X_{DG} \cdot X_{ROH} + k_4' \cdot X_{MG} \cdot X_{BD} + k_5' \cdot X_{MG} \cdot X_{ROH} - k_6' \cdot X_{GL} \cdot X_{BD}) + a \cdot X_{OH^-} \cdot (-k_{17} \cdot X_{DG} + k_{18} \cdot X_{MG})$$

$$\frac{dX_{GL}}{dt} = a \cdot \frac{X_{OH^-}}{X_{H_2O}} \cdot (k_5' \cdot X_{MG} \cdot X_{ROH} - k_6' \cdot X_{GL} \cdot X_{BD}) + a \cdot X_{OH^-} \cdot k_{18} \cdot X_{MG}$$

$$-\frac{dX_{ROH}}{dt} = a \cdot \frac{X_{OH^-}}{X_{H_2O}} \cdot (k_1' \cdot X_{TG} \cdot X_{ROH} - k_2' \cdot X_{DG} \cdot X_{BD} + k_3' \cdot X_{DG} \cdot X_{ROH} - k_4' \cdot X_{MG} \cdot X_{BD} + k_5' \cdot X_{MG} \cdot X_{ROH} - k_6' \cdot X_{GL} \cdot X_{BD}) - a \cdot X_{OH^-} \cdot k_{15} \cdot X_{BD}$$

$$\frac{dX_{BD}}{dt} = -\frac{dX_{ROH}}{dt}$$

$$-\frac{dX_{OH^-}}{dt} = a \cdot X_{OH^-} \cdot (k_{15} \cdot X_{BD} + k_{16} \cdot X_{TG} + k_{17} \cdot X_{DG} + k_{18} \cdot X_{MG} + k_{19} \cdot X_{AGL})$$

$$\frac{dX_{SV}}{dt} = -\frac{dX_{OH^-}}{dt}$$

$$-\frac{dX_{ROH}}{dt} = a \cdot k_{19} \cdot X_{OH^-} \cdot X_{AGL}$$

$$\frac{dX_{H_2O}}{dt} = -\frac{dX_{AGL}}{dt}$$

avec  $a = [TG]_0$

Les détails concernant cette partie sont donnés à l'annexe V.

### **III.4. IMPLÉMENTATION D'UN MODÈLE DE RÉACTEUR DE TRANSESTÉRIFICATION**

#### **III.4.1. Introduction**

Les chapitres précédents nous ont permis de d'étudier la réaction de transestérification puis de la modéliser. Le présent chapitre a pour but de montrer quelques exemples d'utilisation possible du modèle en particulier, la justification des valeurs de la température optimale et du ratio molaire ROH/HV optimal couramment suggérés par la littérature.

Mais avant ces démonstrations, il convient de s'assurer que les implémentations faites corroborent bien les données expérimentales proposées par les auteurs. Le travail d'implémentation a été réalisé avec MATHEMATICA®.

Logiciel de calcul mathématique très puissant de part ses innombrables fonctionnalités, MATHEMATICA® est aujourd'hui un outil générique utilisé dans les facultés de mathématiques et dans les centres de recherche pour la résolution de problèmes mathématiques complexes, la simulation et la représentation de données scientifiques et pour la modélisation. En effet, MATHEMATICA® est non seulement un outil de calcul numérique ou symbolique mais également un langage de programmation et un outil de visualisation graphique. MATHEMATICA® est d'abord capable de faire des calculs numériques ou symboliques de tout genre avec une précision aussi élevée que la désire l'utilisateur. En outre il offre un environnement de programmation accordant un certain nombre de facilités par rapport aux langages classiques. Comme instrument de visualisation, MATHEMATICA® permet de réaliser quasiment tous les graphiques connus, en 2D comme en 3D.

#### **III.4.2. Contrôle de la modélisation faite dans MATHEMATICA® avec les données expérimentales**

Komers et Nouredini ont publié des graphiques représentant les corrélations entre les courbes de simulation de leurs modèles et des données expérimentales. Les figures *1.a* et *1.b* représentent, l'une et l'autre, l'évolution de différentes variables (TG, DG, MG, OH, SV et BD), la première est le graphique publié par Komers et la seconde celui généré dans MATHEMATICA® à partir de la programmation du modèle de Komers. Aucune différence notable n'est observable entre les représentations de l'auteur et ce qui a été obtenu avec le programme. On peut donc conclure quant à l'efficacité du programme écrit en MATHEMATICA® qui se révèle ainsi conforme aux résultats de l'auteur. On aboutit aux mêmes conclusions en considérant les figures *2.a* et *2.b* qui permettent de comparer le graphique publié par Nouredini à celui généré avec l'implémentation faite dans MATHEMATICA®.

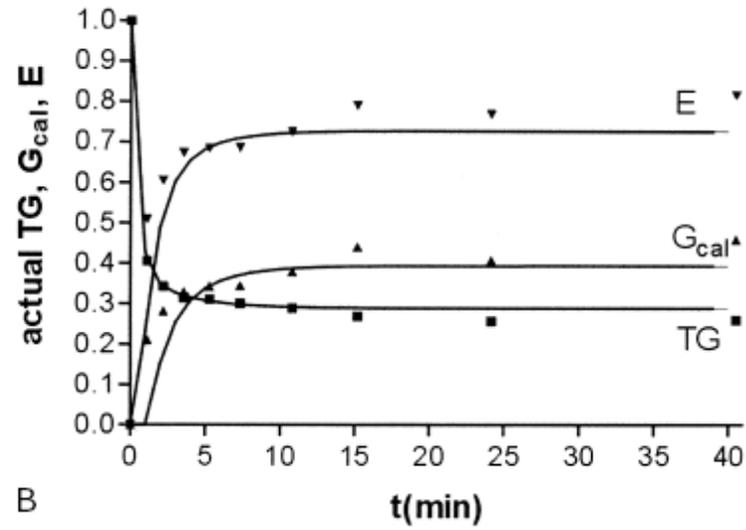
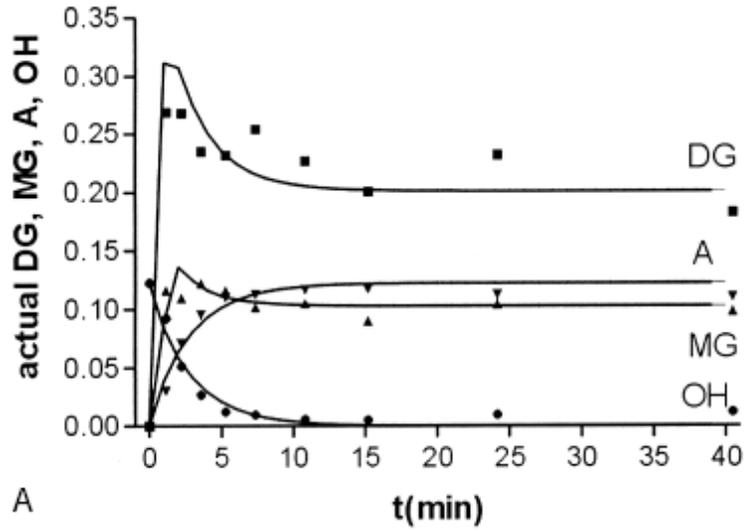


Figure 1a. Graphiques publiés par Komers représentant les corrélations entre courbes et données expérimentales.

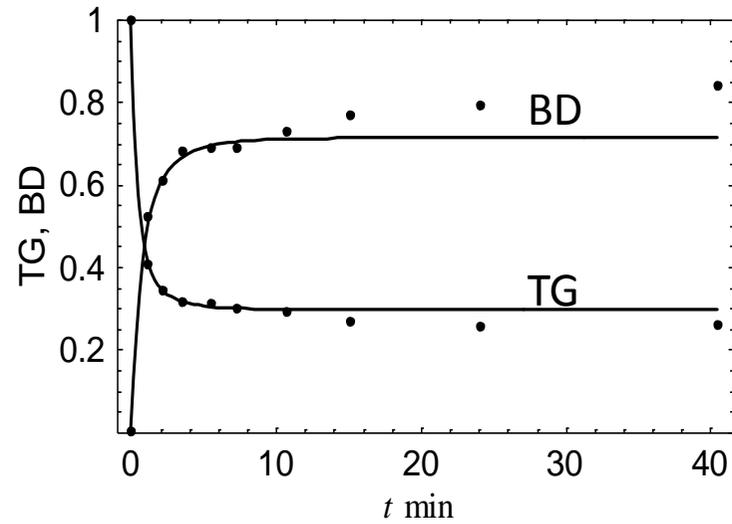
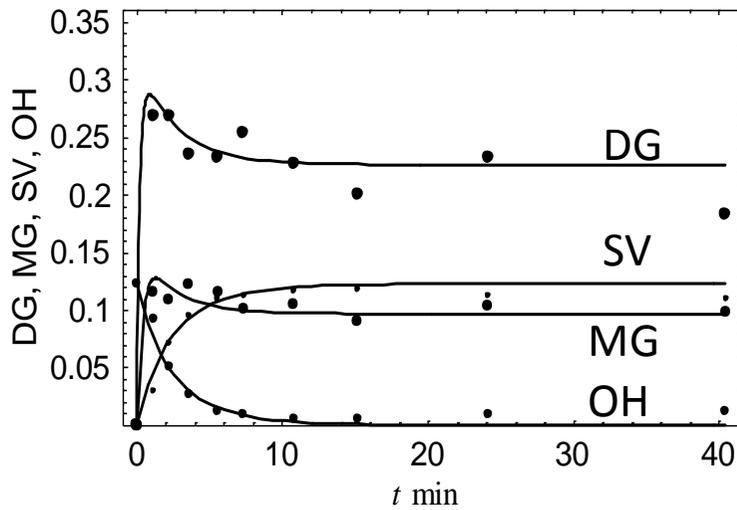


Figure 1b. Graphiques générés dans MATHEMATICA représentant les corrélations entre courbes et données expérimentales. (SV = A = savon).

*Nota : Les points représentent les données expérimentales dont les valeurs ont été fournies par Komers.*

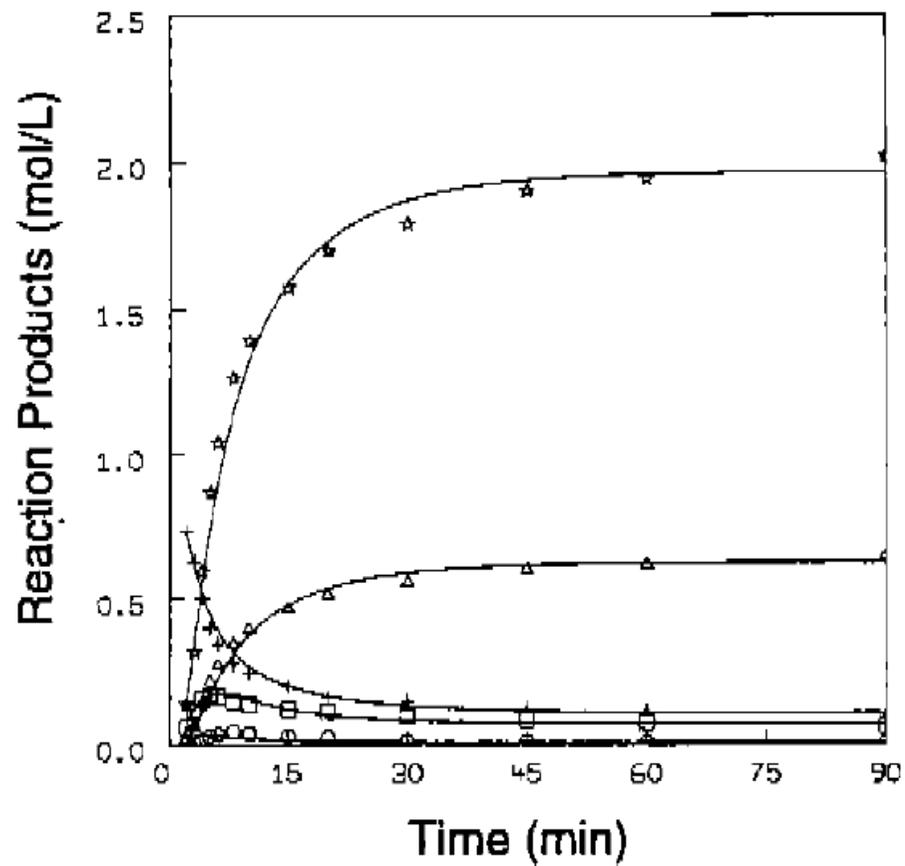


Figure 2a. Graphiques publiés par Nouredini représentant les corrélations entre courbes et données expérimentales

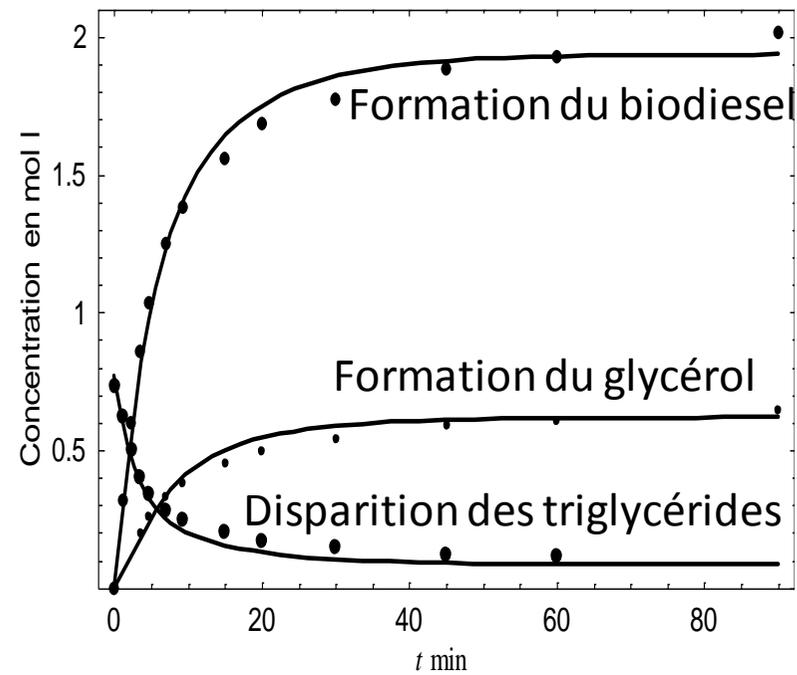


Figure 2b. Graphiques générés dans MATHEMATICA représentant les corrélations entre courbes et données expérimentales

### III.4.3. Simulation et utilisation du modèle

La modélisation réalisée avec MATHEMATICA® étant en conformité avec les travaux des auteurs, nous pouvons l'utiliser pour faire des simulations diverses.

#### ➔ Étude de l'effet de la température sur la réaction de transestérification

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence de la température sur la réaction de transestérification à partir des expériences faites à diverses températures : la vitesse de la réaction augmente [7] jusqu'à stagner au-delà de 60°C [11,12].

Avec le modèle, nous pouvons retrouver les mêmes conclusions à partir de la simulation en traçant la courbe de rendement en fonction de la température (Figure 3).

On constate un écart notable entre les instants où les courbes de 30°C et 60°C atteignent l'horizontale alors que cela devient moins perceptible pour les courbes de 60°C et 90°C. Cela veut dire que la vitesse de la réaction évolue rapidement de 30°C à 60°C mais cette croissance s'affaiblit pour la même variation de température, en passant de 60°C à 90°C. Toutefois, la courbe de 235°C montre une rupture franche avec les autres, l'équilibre étant atteint presque aussitôt après le mélange des réactifs. On peut noter également que la température influencerait positivement le rendement final mais que cet influence s'atténue au-delà de 50°C. En réalité, le rendement sera affecté négativement à partir d'une certaine valeur de la température car la réaction de saponification devient de plus en plus significative à mesure que l'on monte en

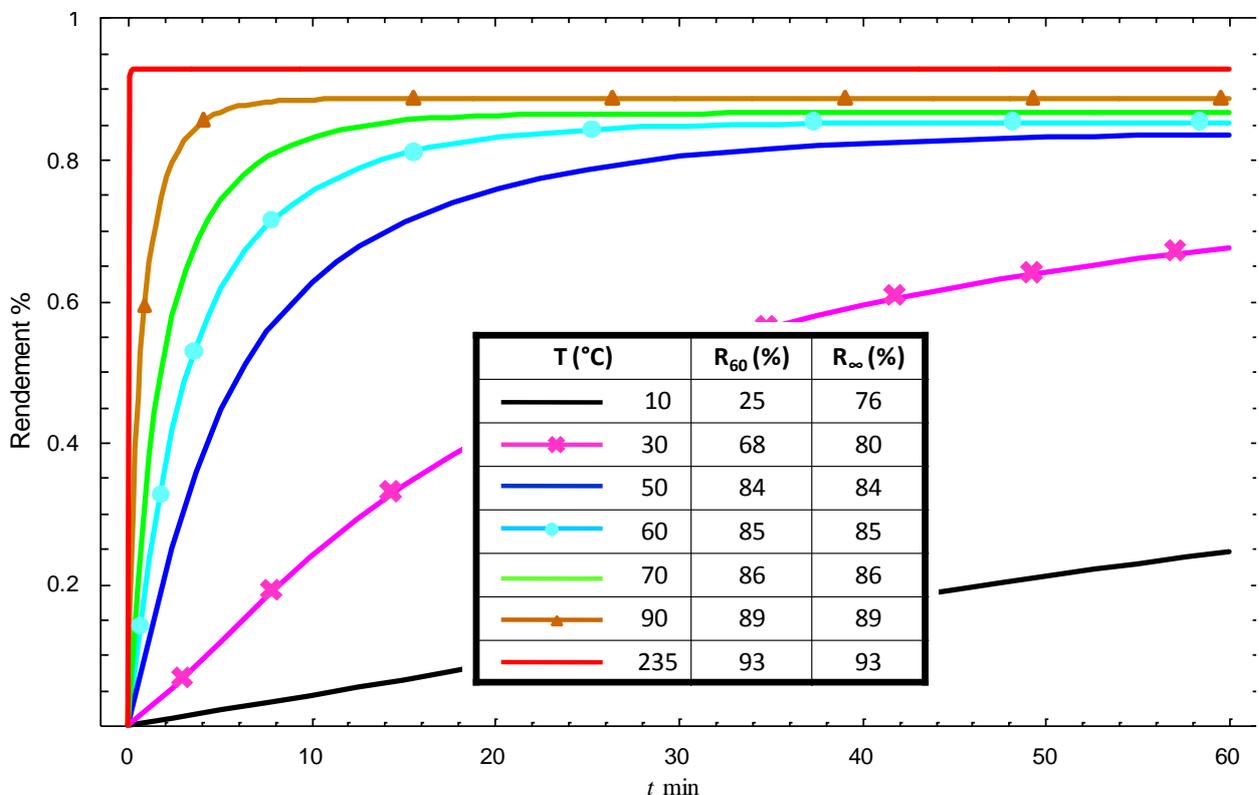


Figure 3. Etude de l'influence de la température sur la transestérification avec le modèle de Nouredini.  $R_{60}$  et  $R_{\infty}$  sont respectivement les rendements à 60 min puis à l'infini.  $n = 6$

température [9,11]. Le modèle Nouredдини – Komers que nous avons proposé in fine permet donc de mieux rendre compte de l'impact de la température sur la transestérification afin d'infirmier ou de confirmer la valeur courante de 60°C retenue comme température optimale.

➔ **Étude de l'effet du ratio molaire ROH/HV sur la réaction de transestérification**

D'après la littérature, ce ratio molaire a une conséquence positive sur le rendement quoique peu significatif selon certains auteurs [9]. Etant donné les coûts occasionnés par le processus de récupération de l'alcool, il importe de trouver une valeur optimale pour le ratio molaire ROH/HV, optimum entre la productivité maximale et le coût de production. Comme cela a été dit dans les chapitres précédents, la valeur optimale recommandée pour ce ratio est de 6.

La Figure 4 réalisée à partir de notre modélisation (expressions de Nouredдини) permet de visualiser l'influence du ratio molaire ROH/HV sur le rendement et la vitesse de réaction. On remarque que ces deux caractéristiques de la réaction augmentent avec le ratio molaire. Le ratio molaire de 6 conduit à un rendement de l'ordre de 85%. On note que pour un ratio  $n = 12$ , la vitesse et le rendement sont peu différents de ceux obtenus avec des ratios plus grands à 60°C. Le rendement augmentant avec le ratio  $n$ , le choix d'une valeur optimale pour  $n$  demeure tributaire de la conjugaison des divers paramètres ci-dessus mentionnés.

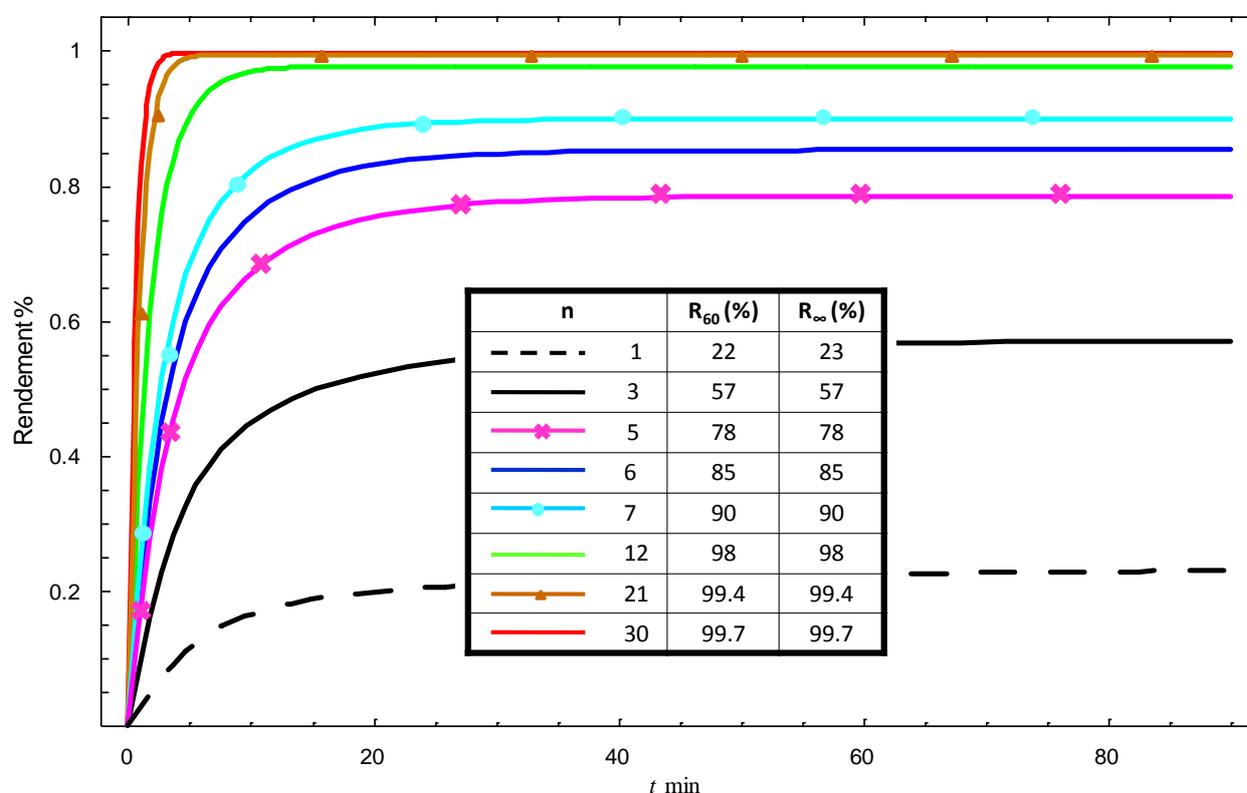


Figure 4. Etude de l'influence du ratio molaire  $n$  sur la transestérification avec le modèle de Nouredдини.  $R_{60}$  et  $R_{\infty}$  sont respectivement les rendements à 60 min puis à l'infini.

➔ **Étude de l'effet du ratio molaire catalyseur/triglycéride sur la cinétique de la réaction de transestérification**

Le modèle de Komers est celui qui nous permet de faire cette simulation car il est le seul qui introduit directement la teneur en catalyseur dans ses équations.

La teneur en catalyseur est un facteur qui a un impact positif sur la vitesse de la réaction alors que cet impact est négatif sur le rendement. En effet, plus il y a des bases, plus importante sera la saponification.

La Figure 5 représente le taux de conversion des triglycérides en biodiesel en fonction du temps et du ratio molaire  $p = \text{Catalyseur}/\text{HV}$ . On remarque que le rendement de la réaction augmente avec le ratio  $p$  jusqu'à un optimum situé à environ  $p = 0.0785$  (soit masse KOH = 0.5% masse HV). Après cette valeur, le rendement chute, chute due à la réaction de saponification qui dispose de plus en plus de bases libres à mesure que  $p$  augmente : la réaction (I.5) devient importante (voir annexe I). En ce qui concerne la vitesse de la réaction, on note qu'elle croît avec la quantité de catalyseur injectée dans la solution.

Cette représentation n'est toutefois pas forcément bien indiquée quant à la valeur à retenir pour la transestérification. En effet, les constantes de vitesse proposées par Komers et utilisées pour le tracé de cette courbe ont été déterminées à 22°C ce qui est bien loin des températures habituelles de la réaction de transestérification. Or, il est connu la température est élevée plus la saponification sera importante ; en conséquence le rendement de la réaction diminuerait.

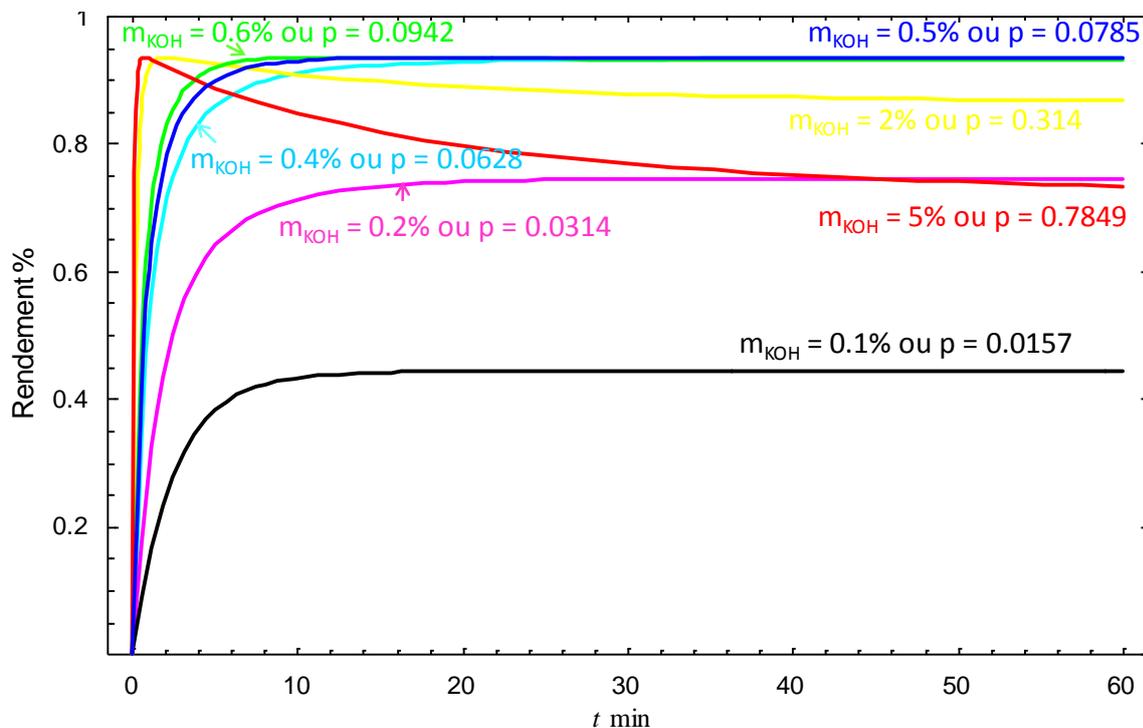


Figure 5. Etude de l'influence du ratio molaire  $p$  sur la transestérification avec le modèle de Nouredini.  $p$  est le ratio molaire Catalyseur/HV et  $m_{\text{KOH}}$  en est le ratio massique.

## V- CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

Plusieurs études sur la transestérification ont marqué ces dernières années. Au nombre de ces études, il y en a qui se sont consacrées à la description de la cinétique chimique qui préside la réaction qui permet de produire le biodiesel.

Malgré les nombreuses contradictions qui ont marqué les études, les conclusions tendent à se rejoindre. Les différences sont expliquées par des paramètres qui ne relèvent pas de la cinétique notamment les phénomènes de limitation de transferts de masse, dus à l'hétérogénéité du milieu réactionnel qui caractérisent les réactions de transestérification surtout celles qui sont faites à partir du méthanol. Avec une bonne agitation par exemple, on peut favoriser l'homogénéisation.

En se basant essentiellement sur les travaux de Nouredini puis ceux de Komers, nous avons d'abord écrit un modèle synthétique permettant de décrire au mieux les différents transferts de masse qui ont lieu durant l'alcoolyse des huiles végétales en catalyse homogène basique. Le modèle mathématique ainsi mis au point, pour être opérationnel, a besoin d'expériences préalables visant la détermination des constantes de vitesse.

Ensuite des simulations faites à partir de ce modèle nous ont confirmé les influences de la température et des différents ratios molaires sur le rendement et la vitesse de la réaction. L'augmentation de la température de même que celle du ratio molaire Catalyseur : HV accélère la réaction. Nous avons abouti à la même conclusion en simulant le modèle de Nouredini. Toutefois, cette dernière conclusion semble fausse car certains auteurs qui ont pris en compte la saponification dans leurs travaux sont arrivés expérimentalement à des résultats contraires. Nous en déduisons que les meilleures simulations sont celles qui seraient faites avec des modèles complets comme celui de Komers. Seulement, les données fournies par les travaux ne permettent pas de faire des simulations à différentes températures. Nous avons néanmoins puis montré avec le modèle de Komers qu'à partir d'une valeur donnée, la quantité de base introduite dans le mélange a un effet négatif sur le rendement. Toutefois, vu la bonne corrélation qui existe entre les résultats expérimentaux et les modèles qui se limitent à un mécanisme en trois étapes, on peut affirmer que pour des conditions habituelles de réaction, la saponification peut être négligée. Tous ces aspects restent à approfondir.

Au terme de cette étude, il nous paraît vraisemblable que les conditions habituelles recommandées pour la transestérification (ratios molaires optimaux, température optimale ...) ne devraient pas être admises comme valables de façon systématique. Il existerait des n-uplets de valeurs dont les composantes essentielles sont la température, les ratios molaires ROH/HV et Catalyseur/HV. Les conditions opératoires spécifiques (moyennes) harmonisées avec les réalités

économiques, ainsi que les simulations devraient permettre de définir ces ensembles de valeurs optimales. Et peut-être qu'on en trouverait de moins contraignant.

Nous avons croisé certains éléments intéressants comme l'utilisation de mélange de méthanol et d'éthanol pour améliorer le rendement.

Nous relevons enfin une insuffisance d'études spécifiques sur l'influence des catalyseurs (nature, concentration, etc.). Il en est de même pour certains réactifs comme l'éthanol dont la cinétique, non pas le mécanisme, est certainement différente de celle du méthanol. Quant au mécanisme, la validation éventuelle du modèle de Bikou en particulier sur le mécanisme de l'éthanololyse des huiles végétales serait un apport important dans l'approfondissement des connaissances sur la transestérification. Il n'est étudié nulle part, du moins dans ce que nous avons parcouru, les propriétés des huiles qui interviennent dans la réaction de sorte qu'une huile donnée peut réagir plus rapidement qu'une autre.

La modélisation cinétique s'avère insuffisante pour décrire parfaitement la transestérification quoiqu'elle permette d'aboutir à des résultats très proches de la réalité. L'utilisation d'un coefficient correcteur à définir par l'expérience permettra de mieux prédire les rendements. Ainsi, la modélisation peut être utilisée pour prédire les tendances des résultats expérimentaux comme pour optimiser les filières de production. Reste à la valider par l'expérience car comme l'a dit Mao Tsé-Toung, « La vérité doit s'inspirer de la pratique. C'est par la pratique que l'on conçoit la vérité. Il faut corriger la vérité d'après la pratique. »

## BIBLIOGRAPHIE

### Ouvrages et articles

[2] **Communauté Économique des États de l’Afrique de l’Ouest (CEDEAO)**, Livre blanc pour une politique régionale. Sur l’accès aux services énergétiques des populations rurales et périurbaines pour l’atteinte des Objectifs du Millénaire pour le Développement. Rapport. Janvier 2006.

[3] **ISSARIYAKUL T.**, *Biodiesel production from fryer grease*. Thèse de doctorat. Department of Chemical Engineering of the University of Saskatchewan. Canada. 2006. 173 p.

[4] **VAN GERPEN J., SHANKS B., PRUSZKO R.**, *Biodiesel Production Technology*. National Renewable Energy Laboratory. Rapport. USA. August 2002–January 2004

[5] **BALLERINI D. et ALAZARD-TOUX N.**, *Les biocarburants, Etat des lieux, Perspectives et enjeux du développement*. Institut Français du Pétrole (IFP). France. Technip, 2006, 348p.

[6] **FIGUERAS F., ESSAYEM N., CARNEIRO ROCHA M. G., ANDRADE SALES E., PRIES DE OLIVEIRA P.G., DE ARAUJO GONZALEZ W.** *Production de biodiesel par catalyse hétérogène*. IRC – CNRS – UFBA – IME. Brésil – France.

[7] **FREEDMAN B., BUTTERFIELD R.O. et PRYDE E.H.**, *Transesterification kinetics of soybean oil*. Journal of the American Oil Chemists Society, Vol. 63, n°10 : 1375-1380, 1986.

[8] **KUSDIANA D. et SAKA S.**, *Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol*. Fuel, 80, 693-698, 2001.

[9] **VICENTE G., MARTÍNEZ M. et ARACIL J.**, *Optimization of integrated biodiesel production. Part II: A study of the material balance*. Bioresource Technology, Vol. 98, n°9 : 1754–1761 ,2007.

[10] **STAMENKOVIĆ S., TODOROVIĆ Z.B., LAZIC’M.L.,VELJKOVIĆ,V.B., DEJAN U. SKALA D.U.**, *Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures*. Bioresource Technology, Vol. 99 , n° 5: 1131–40 ,2008

- [11] **NOUREDDINI H. et ZHU D.**, *Kinetics of Transesterification of Soybean Oil*. Journal of the American Oil Chemists Society, Vol. 74, n°11, 1997.
- [12] **DARNOKO D. et CHERYAN M.**, *Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor*. Journal of the American Oil Chemists Society, Vol.77, n°12: 1263-1267, 2000.
- [13] **BIKOU E. ,LOULOUDI A. et PAPAYANNAKOS N.**, *The Effect of water on transesterification kinetics of cotton seed oil with ethanol*. Chemical Engineering and Technology Vol. 22, n°1: 70-75, 1999
- [14] **BOOCOCK D.G.B., KONAR S.K., MAO V. , LEE C. et BULIGAN S.**, *Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils*. Journal of the American Oil Chemists Society, Vol. 75, n°9: 1167-1172, 1998.
- [15] **KORUS R.A., DWIGHT S., BARN H.N., PETERSON C.L. et DROWN D.C.**, *Transesterification process to manufacture ethyl ester of rape oil*. Proceedings of the First Biomass Conference of the Americas: Energy, Environment, Agriculture, and Industry, Vol.2, 30 Août – 2 Septembre, Burlington, VT. Golden: The National Renewable Energy Laboratory; 815-826 pp.
- [16] **LOMPO M-D. J.**, *Analyse et dimensionnement des procédés de production des carburants du futur : les procédés d'estérification*. Mémoire de Master. Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE). 2008.
- [17] **TURNER, T.L.**, *Modeling and Simulation of Reaction Kinetics for Biodiesel Production*. Mémoire de Master en science. Graduate Faculty of North Carolina State University. 2005. 76 p.
- [18] **LEEVIJIT T., WISUTMETHANGOON W., PRATEEPCHAIKUL G., TONGURAI C., et ALLEN M.**, *A Second Order Kinetics of Palm Oil Transesterification*. The Joint International Conference on “Sustainable Energy and Environment (SEE)”, 1-3 December 2004, Hua Hin, Thailand.
- [19] **MITTELBACH M. et TRATHNIGG B.**, *Kinetics of alkaline catalyzed methanolysis of sunflower oil*, Fat Science and Technology, Vol. 92, n°4: 145-148 ,1990.

[20] **BOOCOCK D.G.B., KONAR S.K., MAO V. et SIDI H.**, *Fast One-phase Oil-rich Processes for the Preparation of Vegetable Oil Methyl Esters*. Biomass and Bioenergy, Vol. 11, n°1: 43-50, 1996.

[21] **DIASAKOU M., LOULOU DI A. et PAPAYANNAKOS N.**, *Kinetics of the non-catalytic transestérification of soybean oil*. Fuel, Vol. 77, n°12: 1297-1302., 1998

[22] **KOMERS K., SKOPAL F., STLOUKAL R. et MACHEK J.**, *Kinetics and mechanism of the KOH - catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production*. European Journal of Lipid Science and Technology, Vol. 104, n°11 : 728-737, 2002.

[23] **ZHOU W., KONAR S.K. et BOOCOCK D.G.B.**, *Ethyl Esters from the Single-Phase Base-Catalyzed Ethanolysis of Vegetable Oils*. Journal of the American Oil Chemists Society, Vol. 80, n°4 : 367-371, 2003.

[24] **WENZEL B., TAIT M., MÓDENES A. et KROUMOV A.**, *Modelling Chemical Kinetics of Soybean Oil Transesterification Process for Biodiesel Production: An Analysis of Molar Ratio between Alcohol and Soybean Oil Temperature Changes on the Process Conversion Rate*. Bioautomation, 5: 13 – 22, 2006

**NACRO M. et KOUDA-BONAFOS M.**, *Cinétique chimique, Notes de cours – Exercices corrigés*, Editions HAMARIA, 1999.

[25] **KOMERS K., STLOUKAL R., MACHEK J., SKOPAL F.**, *Biodiesel from rapeseed oil, methanol and KOH 3. Analysis of composition of actual reaction mixture*. European Journal of Lipid Science and Technology, Vol. 103, 363-371, 2001.

### Sites internet

[1] **Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME)**. Energies et matières renouvelables, produire des biocarburants, [En ligne]. [Consulté le 1<sup>er</sup> juin 2008].  
<http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=12475>

**COLLIN G.**, *Cours: 1CHM402 CINÉTIQUE CHIMIQUE*. [En ligne]. Mise à jour 29-01-2008.  
[Consulté en mars 2008].

[http://wwwens.uqac.ca/chimie/Cinetique\\_chimique/](http://wwwens.uqac.ca/chimie/Cinetique_chimique/)

**DELAIRE J.**, *Cinétique chimique, Résumé de cours*. Licence  $\phi$ TEM. École Normale Supérieure de Cachan. 2003-2004. [Consulté en mars 2008].

<http://www.phytem.ens-cachan.fr/telechargement/chimie/Cinetique%20Phytem.pdf>

## **ANNEXES**

Annexe I : Les mécanismes des catalyses acide et basique

Annexe II : Les procédés de production de biodiesel par transestérification

Annexe III : Brefs rappels de cinétique chimique

Annexe IV : Le modèle de Komers

Annexe V : Le modèle synthétique Noureddini -Komers

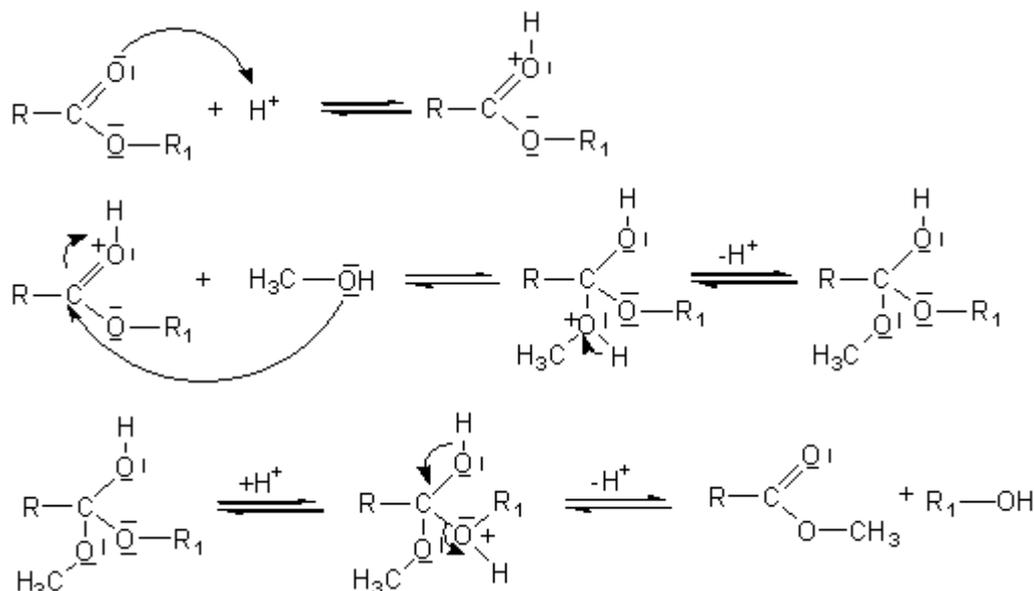
Annexe VI : Programmes implémentés dans MATHEMATICA®.

## Annexe I : Les mécanismes des catalyses acide et basique

### ➔ Catalyse acide

(Tiré de [www.iar-pole.com/presentationbresil/Nadine\\_Essayem.pdf](http://www.iar-pole.com/presentationbresil/Nadine_Essayem.pdf))

Dans la catalyse acide, l'acide donne un proton au groupe carbonyle de l'ester pour le rendre plus réactif (Figure I.1).



**Figure I.1**

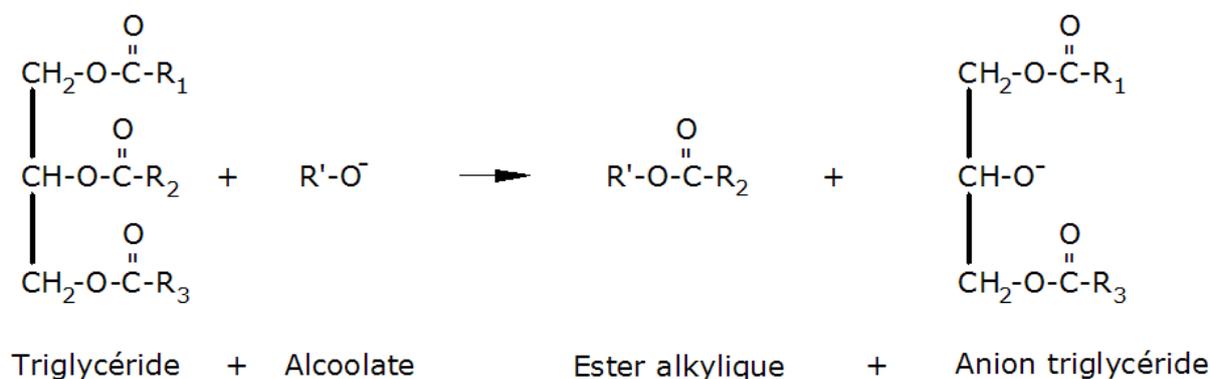
### ➔ Catalyse basique

La base réagit avec l'alcool pour donner l'eau et un alcoolate. Si on utilise par exemple du méthanol et de la soude, il se forme le méthanolate de sodium ( $\text{CH}_3\text{-O}^- + \text{Na}^+$ ).



(I.1)

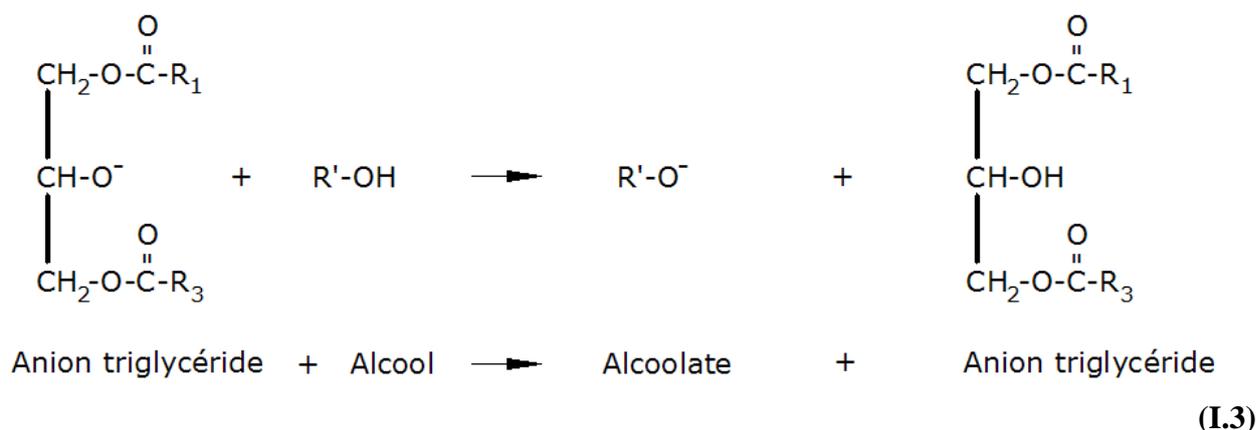
L'espèce  $\text{R-O}^-$  réagit avec le triglycéride suivant la réaction :



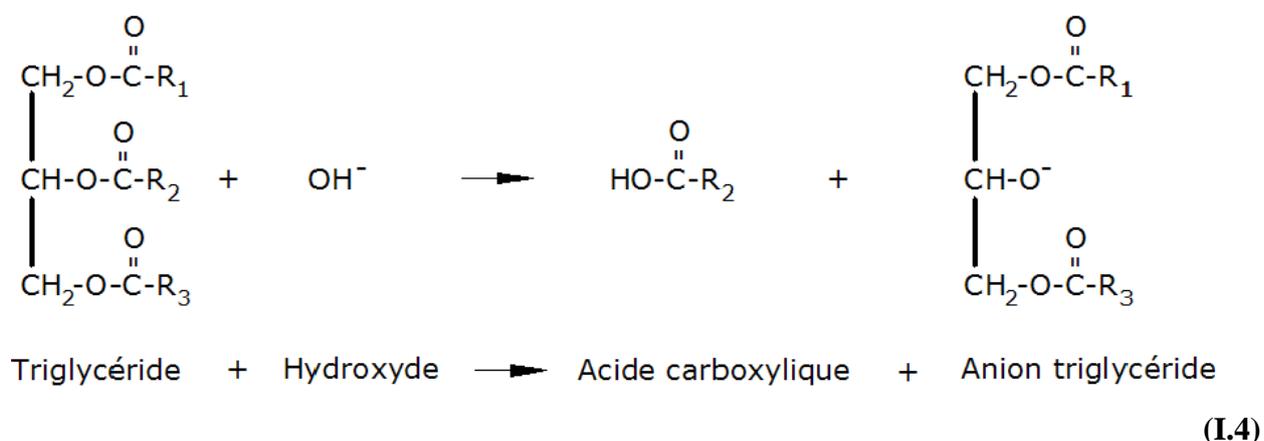
Triglycéride + Alcoolate                      Ester alkylique + Anion triglycéride

(I.2)

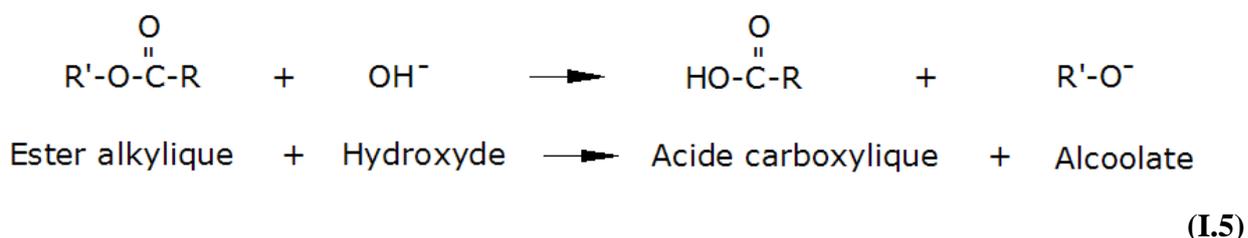
L'anion de triglycéride capte un proton de l'alcool pour former un élément stable et on retrouve l'alcoolate catalyseur:



L'anion de triglycéride peut capter le proton en réagissant avec d'autres entités comme les acides gras ou l'eau (I.3) :



L'acide gras qui se forme alors peut réagir avec l'ion  $\text{Na}^+$  pour donner un savon. La transestérification demeure prépondérante devant la saponification si la quantité d'eau dans le milieu réactionnel n'est pas très importante car la base  $\text{R-O}^-$  est plus forte que la base  $\text{OH}^-$ . L'équation de la formation d'acides gras à partir des esters s'écrit :



Il se forme très peu d'acides gras si le milieu réactionnel initial est exempt d'eau. Par ailleurs, étant donné que la base  $\text{R-O}^-$  est plus forte que la base  $\text{OH}^-$  les triglycérides vont surtout réagir avec le  $\text{R-O}^-$ . La présence donc d'une grande quantité d'eau ou de catalyseur a pour effet de favoriser la réaction précédente avec la formation de produits indésirables comme les monoglycérides et les diglycérides ainsi que les acides gras. Ces derniers réagissent avec le catalyseur lorsqu'il est en grande quantité pour donner des savons.

## **Annexe II : Les procédés de production de biodiesel par transestérification**

### **➡ Généralité**

Les EAHV sont produits aussi bien par voie continue que par voie discontinue. Le tableau suivant résume les caractéristiques de chaque mode de production.

Le LBEB a retenu le choix d'un procédé type batch avec catalyse homogène suite aux travaux de LOMPO [16]. Nous nous contenterons de donner un schéma (Figure II.1) du procédé qui est le plus simple.

Les principales étapes de la production de biodiesel par un réacteur batch sont : la transestérification, la séparation des phases et le lavage et le séchage.

### **➡ La transestérification dans le réacteur batch**

Le processus le plus courant dissout d'abord le catalyseur dans l'alcool. Ce mélange est ajouté à l'huile végétale déjà introduite dans le réacteur. Le milieu réactif est alors porté à une température de 25 à 85 °C. Habituellement, on fait réagir le mélange à 65°C environ. On agite le système pendant la réaction mais cette agitation devrait diminuer vers la fin de la réaction en vue de faciliter la séparation des phases glycérine et ester alkylique d'huile végétale ce qui a pour effet d'améliorer sensiblement le rendement. L'équilibre de la réaction est atteint dans ces conditions au bout d'une heure environ. L'ester et le glycérol sont en deux phases distinctes et le rendement qui peut atteindre 85 à 94%.

### **➡ La séparation du glycérol et des EAHV**

Les produits obtenus à la fin de la réaction sont séparés en ester alkylique d'huile végétale et en glycérol. Il existe trois modes de séparation : les décanteurs, les centrifugeuses et les hydrocyclones. Dans un décanteur statique, la séparation se base sur la différence de densité entre les phases à séparer quoique le glycérol et l'EAHV soient légèrement solubles l'un dans l'autre. La masse volumique du glycérol est d'environ 1.05 g/cm<sup>3</sup> tandis que celle des EAHV est de l'ordre de 0.88 g/cm<sup>3</sup> et cette différence est suffisante pour la séparation des deux liquides. La masse volumique du glycérol dépend de sa concentration en alcool, eau et catalyseur. Plusieurs facteurs affectent la vitesse de séparation. L'agitation du mélange dans le réacteur lorsqu'il se poursuit vers la fin de la réaction avec une vitesse élevée, le glycérol peut se disperser dans le mélange en de fines gouttelettes ce qui peut amener à une durée de séparation de plusieurs heures.

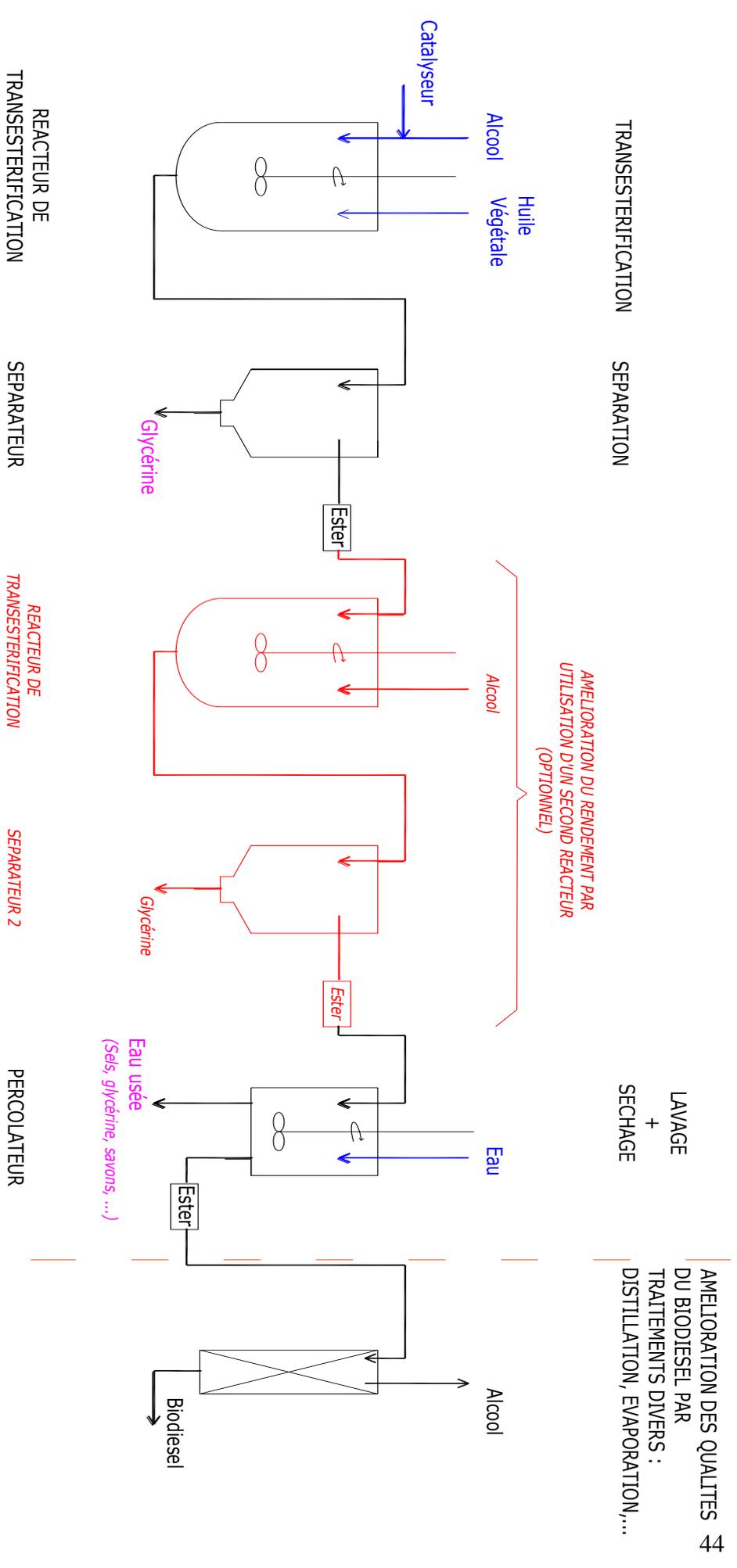


Figure II.1. Schéma d'un réacteur de type batch à catalyse homogène

La vitesse d'agitation se doit donc d'être réduite à mesure que la réaction progresse.

Une concentration significative du mélange final en glycérides peut engendrer la formation d'émulsions à l'interface entre l'EAHV et le glycérol. Ces glycérides peuvent être récupérées mais dans certains cas, l'EAHV formé n'est pas de qualité. Il devient alors important d'analyser toute la réaction et d'apporter les améliorations nécessaires avant de recommencer la transestérification. Le PH aussi a une influence sur la vitesse de séparation.

La séparation est plus rapide lorsque le PH tend vers la neutralité. On peut donc opter pour la neutralisation du catalyseur au début de la phase de séparation. Dans tous les cas, moins on utilisera de catalyseurs, moins longue sera l'étape de séparation.

Le Tableau II.1 compare les différents modes de séparation du glycérol et de l'ester.

**Tableau II.1. Comparaison des différents modes de séparation du glycérol et de l'ester.**

Mode	Principe de base	Type de réacteurs	Remarques
Décanteurs	Différence de densité entre les phases à séparer	Généralement pour les batch	Séparation lente
Centrifugeuses	Création d'un champ artificiel de gravité par tournoiement à une grande vitesse	Pour les réacteurs type continus Réacteurs batch de faibles capacités	Séparation rapide et efficace Coût d'acquisition élevé Besoin de beaucoup d'entretien
Hydrocyclones	Conversion de la pression en vitesse (principe de Bernoulli)	(Technologie débutante)	Technologie débutante Nécessité d'éliminer d'abord l'excès d'alcool

### ➡ *Lavage des EAHV*

Le reste d'alcool ainsi que le catalyseur accompagnent l'un et l'autre des deux produits recueillis après la séparation. L'étape de lavage consiste à neutraliser le catalyseur, éliminer l'alcool et le glycérol résiduels de même que les savons formés lors de la réaction de transestérification. En général, on élimine d'abord l'alcool résiduel afin d'éviter de le mélanger à l'eau de lavage.

Pour le lavage, une eau de 50 à 60°C évite la précipitation des esters d'acide gras saturés et retarde la formation d'émulsions. Elle doit être légèrement acidulée en vue de la neutralisation du catalyseur lorsqu'il est basique.

### ➡ *Séchage et purification des EAHV*

Cette étape vise à réduire la quantité d'eau présente dans l'EAHV pour la conformer à la teneur admissible d'eau dans le biodiesel. La séparation de l'eau et de l'EAHV est très simple mais le plus souvent, la quantité d'eau solubilisée dans l'EAHV est trop importante quant à la qualité requise pour un biodiesel. Pour améliorer les qualités du biodiesel, on utilise alors plusieurs techniques comme l'évaporation, l'aspiration ou la distillation.

En plus, d'autres traitements peuvent être envisagés pour purifier l'EAHV des sulfures, phosphates ou des glycérides.

Parfois, dans le but d'améliorer le rendement, on utilise deux réacteurs en série avec une élimination du glycérol entre les deux réacteurs. Le premier réacteur  $R_1$  peut être plus grand que le second  $R_2$  en vue d'y allonger le temps de séjour et d'y obtenir un rendement aussi grand que possible avant l'injection de son effluent dans  $R_2$ . Dans ce type de procédé, l'agitation s'avère importante pour assurer que le flux sortant de  $R_1$  a une composition constante. Cela a malheureusement pour effet de favoriser la dispersion du glycérol dans l'EAHV d'où une phase de séparation de plus longue durée.

## Annexe III : Brefs rappels de cinétique chimique

### ➔ Mécanismes – Vitesse de réaction - Cinétique réactionnelle

La cinétique chimique est la science qui étudie les réactions chimiques, leur mécanisme et leur vitesse. Le **mécanisme** d'une réaction est le chemin que suit la réaction. Une réaction chimique peut être le résultat d'un mécanisme élémentaire ce qui suppose que les produits sont immédiatement issus des réactifs sans formation d'un produit intermédiaire. Par exemple les corps C et D sont formés directement à partir des réactifs A et B sans qu'aucune espèce chimique ne se soit formée entre temps :

$$A + B \rightarrow C + D \quad (\text{III.1})$$

Le plus souvent, une réaction chimique est le résultat d'une série d'étapes élémentaires qui conduisent à une réaction globale. En supposant que la réaction précédente (III.1) se passe en plusieurs quatre étapes comme l'indique l'équation (III.2). L'équation (III.1) serait alors dans ce cas l'équation bilan de ce mécanisme.



Les mécanismes ne sont pas forcément prouvés mais on admet comme mécanisme d'une réaction tout mécanisme qui, rendant compte de la nature des produits et de la stéréochimie, n'est en contradiction avec aucun fait expérimental mais au contraire corrobore les résultats expérimentaux.

La **vitesse d'une réaction** est donnée par rapport à une espèce chimique qui peut être un réactif ou un produit. En considérant l'équation (5),



la vitesse de réaction se définit par :

$$v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{d[D]}{dt} \quad (6)$$

En général, la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration des réactifs élevée à une certaine puissance.

$$v = k [A_1]^{n_1} \cdot [A_2]^{n_2} \cdot [A_3]^{n_3} \dots [A_i]^{n_i} \quad (7)$$

k est la constante de vitesse, fonction uniquement de la température.

$n_i$  est l'ordre partiel par rapport au réactif  $A_i$

$n = \sum n_i$  est l'ordre globale de la réaction.

Si  $n_i = 1$ , on dit que la réaction est du premier ordre par rapport au réactif  $A_i$ .

Si  $n_i = 2$ , on dit que la réaction est du second (ou 2<sup>ème</sup>) ordre par rapport au réactif  $A_i$ .

De même, considérant toute la réaction, si  $n = 2$  on dit que la réaction est du second ordre.

Lorsqu'un réactif est en grand excès par rapport aux autres, sa concentration peut être considérée constante. Ainsi, dans la réaction de l'équation (5), si le réactif A est en grand excès par rapport au réactif B la loi de vitesse peut s'écrire :

$$v = k [A]^{n_1} \cdot [B]^{n_2} \approx k' [B]^{n_2} \text{ avec } k' = k[A]_0^{n_1} \quad (\text{III.3})$$

On dit alors que la réaction est du pseudo- $n_2^{\text{ième}}$  ordre. Si donc  $n_2 = 2$ , on a une réaction du **pseudo-second ordre**.

Les **réactions complexes** c'est-à-dire ne pouvant s'exprimer par des équations simples d'ordre zéro, un ou deux, impliquent souvent une suite d'actes élémentaires. On distingue :

- les **réactions compétitives**, simultanées, parallèles ou jumelles : un élément peut réagir à la fois avec deux ou plusieurs éléments présents dans le milieu réactionnel (voir (III.4)). Certaines des réactions ne sont pas souhaitées.



$$\text{On a : } -\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]^a \cdot [B]^b + k_2 [C]^c \cdot [E]^e \quad (\text{III.5})$$

- les **réactions réversibles** (équilibres chimiques) : il s'agit de deux réactions simultanées s'effectuant en sens inverses et aboutissant finalement à un équilibre.



$$\text{On a : } -\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]^a \cdot [B]^b - k_2 [C]^c \cdot [D]^d \quad (\text{III.7})$$

- les **réactions successives** ou série : le réactif de départ est transformé en produit (attendu) en passant par un produit intermédiaire



$$\text{On a : } -\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]^a \text{ et } \frac{d[B]}{dt} = k_1 [A]^a - k_2 [B]^b \quad (\text{III.9})$$

- les **réactions en chaîne** : cas particuliers des réactions successives mettant en jeu des intermédiaires très réactifs qui sont produites au cours des étapes réactionnelles.



### ➡ *Loi d'Arrhenius*

La constante de vitesse  $k$  augmente avec la température suivant la loi dite d'Arrhenius :

$$k = A \cdot \exp(-E_a / RT) \quad (9)$$

$A$  = constante d'action ou facteur pré-exponentielle d'Arrhenius

$E_a$  = énergie d'activation de la réaction

$R$  = constante universelle des gaz parfaits

$T$  = température absolue

L'énergie d'activation est la quantité d'énergie nécessaire pour initier une réaction chimique. En général le rôle du catalyseur est de diminuer cette énergie.

Pour se faire une idée de l'influence de la température, il faut noter que  $k$  double de valeur pour une augmentation de température de 10°C.

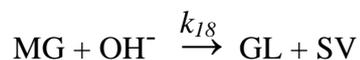
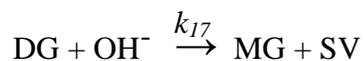
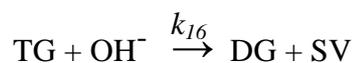
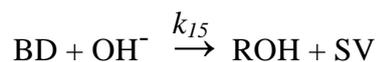
## Annexe IV : Le modèle de Komers

### ➔ Le mécanisme réactionnel

*Nous avons changé certaines notations pour plus de pratique dans la lecture.*



*(12) Alcoolyse*



*(13) Saponification*

### ➔ Hypothèses simplificatrices

Le nombre d'équations peut être réduit en considérant deux hypothèses :

La réaction est un simple transfert de proton ce qui permet de supposer qu'elle se passe si rapidement que la concentration de l'eau  $[\text{H}_2\text{O}]$  peut être considérée comme constante :

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = 0$$

Il en est de même pour les réactions (12b), (12d) et (12f) où les transferts de protons entre les ions  $DG^-$ ,  $MG^-$ ,  $GL^-$ ,  $RO^-$  et les molécules ROH, DG, MG, GL sont très rapides par rapport aux transformations inverses de ROH, DG, MG en BD, DG, MG, et GL ainsi que les réactions de saponification. Il s'ensuit que :

$$k_3, k_4 \ll k_5, k_6$$

$$k_5, k_6 \ll k_7, k_8$$

$$k_9, k_{10} \ll k_{11}, k_{12}$$

$$k_5, k_6, k_7, k_8 > k_{15}, k_{16}, k_{17}, k_{18}$$

$$\text{et que } \frac{d[RO^-]}{dt} = \frac{d[DG^-]}{dt} = \frac{d[MG^-]}{dt} = \frac{d[GL^-]}{dt} = 0 \quad (\text{IV.1})$$

On en déduit les équations différentielles suivantes (IV.2) :

$$-\frac{d[TG]}{dt} = k_3 \cdot [TG] \cdot [RO^-] - k_4 \cdot [DG^-] \cdot [BD] + k_{16} \cdot [TG] \cdot [OH^-]$$

$$-\frac{d[DG]}{dt} = k_5 \cdot [DG^-] \cdot [ROH] - k_6 \cdot [DG] \cdot [RO^-] + k_7 \cdot [DG] \cdot [RO^-] - k_8 \cdot [MG^-] \cdot [BD] + \\ - k_{16} \cdot [TG] \cdot [OH^-] + k_{17} \cdot [DG] \cdot [OH^-]$$

$$-\frac{d[MG]}{dt} = k_9 \cdot [MG^-] \cdot [ROH] - k_{10} \cdot [MG] \cdot [RO^-] + k_{11} \cdot [MG] \cdot [RO^-] - k_{12} \cdot [GL^-] \cdot [BD] + \\ - k_{17} \cdot [DG] \cdot [OH^-] + k_{18} \cdot [MG] \cdot [OH^-]$$

$$\frac{d[GL]}{dt} = k_{13} \cdot [GL^-] \cdot [ROH] - k_{12} \cdot [GL] \cdot [RO^-] + k_{18} \cdot [MG] \cdot [OH^-]$$

$$\frac{d[BD]}{dt} = k_1 \cdot [OH^-] \cdot [ROH] - k_2 \cdot [RO^-] \cdot [H_2O] + k_5 \cdot [DG^-] \cdot [ROH] - k_6 \cdot [DG] \cdot [RO^-] + \\ + k_9 \cdot [MG^-] \cdot [ROH] - k_{10} \cdot [MG] \cdot [RO^-] + k_{13} \cdot [GL^-] \cdot [ROH] - k_{14} \cdot [GL] \cdot [RO^-] + \\ - k_{15} \cdot [BD] \cdot [OH^-]$$

$$-\frac{d[ROH]}{dt} = \frac{d[BD]}{dt}$$

$$-\frac{d[OH^-]}{dt} = k_{15} \cdot [BD] \cdot [OH^-] + k_{16} \cdot [TG] \cdot [OH^-] + k_{17} \cdot [DG] \cdot [OH^-] + k_{18} \cdot [MG] \cdot [OH^-]$$

(IV.2)

En posant :

$$K_1 = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[RO^-] \cdot [H_2O]}{[ROH] \cdot [OH^-]}$$

$$K_4 = \frac{k_7}{k_8} = \frac{[MG^-] \cdot [BD]}{[DG] \cdot [RO^-]}$$

$$K_7 = \frac{k_{12}}{k_{13}} = \frac{[GL] \cdot [RO^-]}{[GL^-] \cdot [ROH]}$$

$$K_2 = \frac{k_3}{k_4} = \frac{[DG^-] \cdot [BD]}{[TG] \cdot [RO^-]}$$

$$K_5 = \frac{k_8}{k_9} = \frac{[MG] \cdot [RO^-]}{[MG^-] \cdot [ROH]}$$

$$K_3 = \frac{k_5}{k_6} = \frac{[DG] \cdot [RO^-]}{[DG^-] \cdot [ROH]}$$

$$K_6 = \frac{k_{10}}{k_{11}} = \frac{[GL^-] \cdot [BD]}{[MG] \cdot [RO^-]}$$

$$k_1' = k_3 \cdot \frac{K_1}{[H_2O]}$$

$$k_3' = k_7 \cdot \frac{K_1}{[H_2O]}$$

$$k_5' = k_{11} \cdot \frac{K_1}{[H_2O]}$$

$$k_2' = k_4 \cdot \frac{K_1}{K_3 \cdot [H_2O]}$$

$$k_4' = k_5 \cdot \frac{K_1}{K_5 \cdot [H_2O]}$$

$$k_6' = k_{12} \cdot \frac{K_1}{K_7 \cdot [H_2O]}$$

Il s'ensuit que (IV.3.) :

$$-\frac{d[TG]}{dt} = \frac{[OH^-]}{[H_2O]} \cdot (k_1' \cdot [TG] \cdot [ROH] - k_2' \cdot [DG] \cdot [BD]) + k_{16} \cdot [OH^-] \cdot [TG]$$

$$-\frac{d[DG]}{dt} = \frac{[OH^-]}{[H_2O]} \cdot (-k_1' \cdot [TG] \cdot [ROH] + k_2' \cdot [DG] \cdot [BD] + k_3' \cdot [DG] \cdot [ROH] +$$

$$- k_4' \cdot [MG] \cdot [BD]) + [OH^-] \cdot (-k_{16} \cdot [TG] + k_{17} \cdot [DG])$$

$$-\frac{d[MG]}{dt} = \frac{[OH^-]}{[H_2O]} \cdot (-k_3' \cdot [DG] \cdot [ROH] + k_4' \cdot [MG] \cdot [BD] + k_5' \cdot [MG] \cdot [ROH] +$$

$$- k_6' \cdot X_{GL} \cdot [BD] + [OH^-] \cdot (-k_{17} \cdot [DG] + k_{18} \cdot [MG])$$

$$\frac{d[GL]}{dt} = \frac{[OH^-]}{[H_2O]} \cdot (k_5' \cdot [MG] \cdot [ROH] - k_6' \cdot X_{GL} \cdot [BD]) + k_{18} \cdot [OH^-] \cdot [MG]$$

$$-\frac{d[ROH]}{dt} = \frac{[OH^-]}{[H_2O]} \cdot (k_1' \cdot [TG] \cdot [ROH] - k_2' \cdot [DG] \cdot [BD] + k_3' \cdot [DG] \cdot [ROH] +$$

$$- k_4' \cdot [MG] \cdot [BD] + k_5' \cdot [MG] \cdot [ROH] - k_6' \cdot X_{GL} \cdot [BD] - k_{15} \cdot [BD])$$

$$\frac{d[BD]}{dt} = -\frac{d[ROH]}{dt}$$

$$-\frac{d[OH^-]}{dt} = [OH^-] \cdot (k_{15} \cdot [BD] + k_{16} \cdot [TG] + k_{17} \cdot [DG] + k_{18} \cdot [MG])$$

$$\frac{d[SV]}{dt} = -\frac{d[OH^-]}{dt}$$

(IV.3.)

## ➔ Bilans de matières

Les radicaux  $\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\ | \\ \text{CH}- \\ | \\ \text{CH}_2- \end{array}$  des triglycérides de départ ne se perdent pas : en effet, ils demeurent

conservés dans les triglycérides, les diglycérides, les monoglycérides et le glycérol d'où on peut écrire :  $[\text{HV}]_0 = [\text{TG}]_0 = [\text{TG}] + [\text{DG}] + [\text{MG}] + [\text{GL}]$ .

L'alcool étant transformé uniquement en EAHV, la somme des concentrations d'alcool et de EAHV à un instant donné est égale à la concentration initiale en alcool. On peut alors écrire :

$$[\text{ROH}]_0 = [\text{ROH}] + [\text{BD}]$$

Les chaînes d'ester des glycérides étant transformées en EAHV et en savon, leur nombre se conserve. On peut écrire que :

$$3[\text{TG}]_0 = 3[\text{TG}] + 2[\text{DG}] + [\text{MG}] + [\text{BD}] + [\text{SV}]$$

Au niveau du bilan, les ions hydroxydes sont consommés uniquement par la réaction de saponification. Ainsi,

$$[\text{OH}^-]_0 = [\text{OH}^-] + [\text{SV}]$$

Komers choisit deux facteurs d'échelle afin de pouvoir obtenir une solution algébrique pour l'équilibre final:

- la concentration initiale en triglycéride  $a = [\text{HV}]_0$  pour  $[\text{TG}], [\text{DG}], [\text{MG}], [\text{GL}], [\text{SV}]$ ,  $[\text{OH}^-]$
- la concentration initiale en alcool  $b = [\text{ROH}]_0$  pour  $[\text{ROH}]$  et  $[\text{BD}]$ .

Il pose  $n = a/b$  qui est en fait le ratio molaire initial Alcool : EAHV.

En définitive, le système obtenu alors comporte 8 équations différentielles (IV.4) dont les solutions vérifient 4 équations bilans :

$$X_{\text{TG}} + X_{\text{DG}} + X_{\text{MG}} + X_{\text{GL}} = 1$$

$$X_{\text{ROH}} + X_{\text{BD}} = 1$$

$$X_{\text{OH}} + X_{\text{SV}} = p$$

$$nX_{\text{BD}} + 3X_{\text{TG}} + 2X_{\text{DG}} + X_{\text{MG}} + X_{\text{SV}} = 3$$

On montre aisément que ces 4 équations bilans découlent système d'équations différentielles (IV.4).

$$-\frac{dX_{TG}}{dt} = b \cdot X_{OH^-} \cdot (k_1' \cdot X_{TG} \cdot X_{ROH} - k_2' \cdot X_{DG} \cdot X_{BD}) + b \cdot k_{16} \cdot X_{OH^-} \cdot X_{TG}$$

$$-\frac{dX_{DG}}{dt} = b \cdot X_{OH^-} \cdot (-k_1' \cdot X_{TG} \cdot X_{ROH} + k_2' \cdot X_{DG} \cdot X_{BD} + k_3' \cdot X_{DG} \cdot X_{ROH} - k_4' \cdot X_{MG} \cdot X_{BD}) + a \cdot X_{OH^-} \cdot (-k_{16} \cdot X_{TG} + k_{17} \cdot X_{DG})$$

$$-\frac{dX_{MG}}{dt} = b \cdot X_{OH^-} \cdot (-k_3' \cdot X_{DG} \cdot X_{ROH} + k_4' \cdot X_{MG} \cdot X_{BD} + k_5' \cdot X_{MG} \cdot X_{ROH} - k_6' \cdot X_{GL} \cdot X_{BD} + a \cdot X_{OH^-} \cdot (-k_{17} \cdot X_{DG} + k_{18} \cdot X_{MG}))$$

$$\frac{dX_{GL}}{dt} = b \cdot X_{OH^-} \cdot (k_5' \cdot X_{MG} \cdot X_{ROH} - k_6' \cdot X_{GL} \cdot X_{BD}) + a \cdot k_{18} \cdot X_{OH^-} \cdot X_{MG}$$

$$-\frac{dX_{ROH}}{dt} = a \cdot X_{OH^-} \cdot (k_1' \cdot X_{TG} \cdot X_{ROH} - k_2' \cdot X_{DG} \cdot X_{BD} + k_3' \cdot X_{DG} \cdot X_{ROH} + k_4' \cdot X_{MG} \cdot X_{BD} + k_5' \cdot X_{MG} \cdot X_{ROH} - k_6' \cdot X_{GL} \cdot X_{BD} - k_{15} \cdot X_{BD})$$

$$\frac{dX_{BD}}{dt} = -\frac{dX_{ROH}}{dt}$$

$$-\frac{dX_{OH^-}}{dt} = b \cdot k_{15} \cdot X_{OH^-} \cdot X_{BD} + a \cdot X_{OH^-} \cdot (k_{16} \cdot X_{TG} + k_{17} \cdot X_{DG} + k_{18} \cdot X_{MG})$$

$$\frac{dX_{SV}}{dt} = -\frac{dX_{OH^-}}{dt}$$

(IV.4). Les équations différentielles du modèle de Komers

Les conditions initiales sont :

$$\begin{aligned} X_{TG_0} &= \frac{[TG]_0}{a} = 1 & X_{GL_0} &= \frac{[GL]_0}{a} = 0 & X_{SV_0} &= \frac{[SV]_0}{a} = 0 \\ X_{DG_0} &= \frac{[DG]_0}{a} = 0 & X_{BD_0} &= \frac{[BD]_0}{b} = 0 & X_{OH^-_0} &= \frac{[OH^-]_0}{a} = p \\ X_{MG_0} &= \frac{[MG]_0}{a} = 0 & X_{ROH_0} &= \frac{[ROH]_0}{b} = n \end{aligned}$$

(IV.5). Les conditions initiales du modèle de Komers

Avec :

$$a = [HV]_0 \approx [TG]_0$$

$$X_{TG} = \frac{[TG]}{a} \quad X_{GL} = \frac{[GL]}{a} \quad X_{SV} = \frac{[SV]}{a}$$

$$X_{DG} = \frac{[DG]}{a} \quad X_{BD} = \frac{[BD]}{b} \quad X_{OH^-} = \frac{[OH^-]}{a}$$

$$X_{MG} = \frac{[MG]}{a} \quad X_{ROH} = \frac{[ROH]}{b}$$

## Annexe V : Le modèle synthétique Nouredдини-Komers

### ➔ Caractéristiques nouvelles du modèle

Le modèle qui se veut bénéficiaire des travaux précédents sur le transestérification utilise surtout les travaux de Nouredдини et de Komers afin de prendre en compte dans une seule modélisation les atouts de chaque modèle, de limiter les insuffisances de chacun et d'apporter des compléments inspirés des constats faits ci et là dans la littérature.

- Prise en compte de tous les éléments essentiels présents dans la solution initiale.

Les différents modèles admettent que l'huile végétale est composée uniquement de triglycérides. Or il est bien connu que les huiles végétales renferment en plus des triglycérides, des diglycérides, des monoglycérides, les acides gras libres, l'eau et des traces d'autres substances. Une étude faite par Komers sur l'huile de colza, précède son modèle cinétique, était singulièrement cette hypothèse [25]. Le modèle synthétique prend en compte des valeurs initiales non forcément nulles pour toutes ces variables.

$$\begin{array}{lll} [\text{TG}]_0 = f & [\text{AGL}]_0 = h & [\text{ROH}]_0 = r \\ [\text{DG}]_0 = d & [\text{H}_2\text{O}]_0 = e & [\text{OH}^-]_0 = c \\ [\text{MG}]_0 = m & & \end{array}$$

Toutefois, dans les cas où on ne connaît pas la composition initiale d'une huile, on peut supposer qu'elle se réduit aux triglycérides. On aurait alors :

$$\begin{array}{lll} [\text{TG}]_0 = f & [\text{AGL}]_0 = 0 & [\text{ROH}]_0 = r \\ [\text{DG}]_0 = 0 & [\text{H}_2\text{O}]_0 = 0 & [\text{OH}^-]_0 = c \\ [\text{MG}]_0 = 0 & & \end{array}$$

- Introduction de l'effet des acides gras libres.

Les huiles végétales surtout les huiles usagées contiennent une quantité significative d'acides gras libres [3]. Aucun des deux modèles ne prend en compte cette variable qui peut pourtant s'avérer assez intéressante dans bien des cas, surtout lorsque l'on veut produire le biodiesel à partir des huiles usagées. Ces derniers contribuent à la diminution du rendement de la transestérification car ils produisent avec le catalyseur des savons :



- Prise en compte de l'effet de l'eau

Komers suppose que la teneur en eau du milieu réactionnel reste constante ce qui n'est

rigoureusement pas exact du moment où la réaction (11) produit de l'eau tout comme toute réaction de saponification (réaction (16)). Bikou a étudié l'effet de l'eau sur la transestérification [13] mais cette variable n'a été prise en compte dans aucune modélisation.

- Utilisation d'un seul facteur d'échelle  $a = [\text{TG}]_0$

Ce facteur correspond à la concentration du mélange initial en triglycérides. Les huiles végétales sont en effet essentiellement constituées de cet élément. Le choix d'un seul facteur permet non seulement la simplification des écritures mais également de comparer rapidement l'évolution des variables les unes par rapport aux autres. En outre, vu qu'il s'agit des éléments susceptibles d'être convertis en biodiesel, la courbe de production de biodiesel est directement proportionnelle au rendement. Les simulations sont ainsi facilement lisibles.

Nous posons :

$$\begin{aligned} X_{\text{TG}} &= \frac{[\text{TG}]}{a} & X_{\text{BD}} &= \frac{[\text{BD}]}{a} & X_{\text{OH}^-} &= \frac{[\text{OH}^-]}{a} \\ X_{\text{DG}} &= \frac{[\text{DG}]}{a} & X_{\text{ROH}} &= \frac{[\text{ROH}]}{a} & X_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{a} \\ X_{\text{MG}} &= \frac{[\text{MG}]}{a} & X_{\text{SV}} &= \frac{[\text{SV}]}{a} & & \\ X_{\text{GL}} &= \frac{[\text{GL}]}{a} & X_{\text{AGL}} &= \frac{[\text{AGL}]}{a} & & \end{aligned}$$

On a ainsi pour conditions initiales :

$$\begin{aligned} X_{\text{TG}_0} &= \frac{[\text{TG}]_0}{a} = 1 & X_{\text{BD}_0} &= \frac{[\text{BD}]_0}{a} = 0 & X_{\text{OH}^-}_0 &= \frac{[\text{OH}^-]_0}{a} = p \\ X_{\text{DG}_0} &= \frac{[\text{DG}]_0}{a} = \frac{d}{a} & X_{\text{ROH}_0} &= \frac{[\text{ROH}]_0}{a} = n & X_{\text{H}_2\text{O}_0} &= \frac{[\text{H}_2\text{O}]_0}{a} = \frac{e}{a} \\ X_{\text{MG}_0} &= \frac{[\text{MG}]_0}{a} = \frac{m}{a} & X_{\text{SV}_0} &= \frac{[\text{SV}]_0}{a} = 0 & & \\ X_{\text{GL}_0} &= \frac{[\text{GL}]_0}{a} = 0 & X_{\text{AGL}_0} &= \frac{[\text{AGL}]_0}{a} = \frac{h}{a} & & \end{aligned}$$

Si la composition de l'huile est réduite uniquement aux triglycérides, ces conditions deviennent :

$$\begin{aligned} X_{\text{TG}_0} &= \frac{[\text{TG}]_0}{a} = 1 & X_{\text{BD}_0} &= \frac{[\text{BD}]_0}{a} = 0 & X_{\text{OH}^-}_0 &= \frac{[\text{OH}^-]_0}{a} = p \\ X_{\text{DG}_0} &= \frac{[\text{DG}]_0}{a} = 0 & X_{\text{ROH}_0} &= \frac{[\text{ROH}]_0}{a} = n & X_{\text{H}_2\text{O}_0} &= \frac{[\text{H}_2\text{O}]_0}{a} = 0 \\ X_{\text{MG}_0} &= \frac{[\text{MG}]_0}{a} = 0 & X_{\text{SV}_0} &= \frac{[\text{SV}]_0}{a} = 0 & & \\ X_{\text{GL}_0} &= \frac{[\text{GL}]_0}{a} = 0 & X_{\text{AGL}_0} &= \frac{[\text{AGL}]_0}{a} = 0 & & \end{aligned}$$

- Introduction de l'énergie d'activation

La première utilité d'un modèle est sans doute sa capacité à se prêter aux simulations. En cinétique chimique, une des variables les plus importantes est la température puisque cette dernière peut intervenir non seulement sur la vitesse de la réaction mais également sur son rendement. Pour faire des simulations à diverses températures avec un modèle, on a besoin de disposer de l'énergie d'activation qui permet de calculer les constantes de vitesses en fonction de la température. Noureddini a publié des valeurs d'énergie d'activation à la fin de ses travaux ce qui n'est pas le cas de Komers. Il conviendrait alors de définir dans l'implémentation du modèle des énergies d'activation comme données d'entrée du modèle. Les valeurs de ces énergies, en particulier celles de la saponification sera un apport considérable dans l'étude de la transestérification. En effet, il n'existe pas encore de modélisation qui ait déterminé ces valeurs et les ait utilisées avec un modèle aussi complet que celui de Komers : on n'a pas encore déterminé les énergies d'activation de la saponification durant la transestérification.

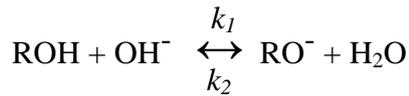
- Introduction de l'effet de l'intensité

La plupart des réactions chimiques sont influencées par l'agitation qui joue non seulement sur l'homogénéisation mais aussi sur l'énergie d'activation. Plusieurs études [11,15] ont montré que cette variable pouvait avoir une influence significative sur la transestérification. Noureddini et Leevijit [18] ont modélisé l'agitation au moyen du nombre de Reynolds. Les énergies d'activation seront définies en fonction du nombre de Reynolds.

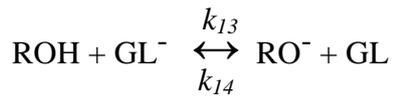
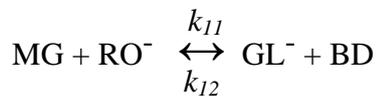
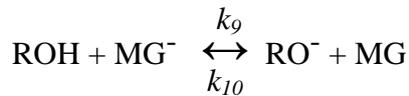
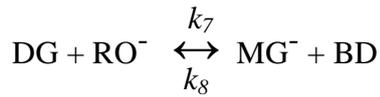
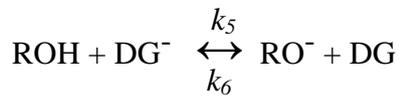
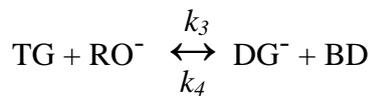
- Introduction d'un coefficient d'efficience globale du modèle

Des raisons non cinétiques sont souvent évoquées pour expliquer les écarts entre les prévisions théoriques et les résultats pratiques. Vu la complexité des mécanismes qui rentrent en ligne de compte dans la modélisation de la transestérification, il est évident du rendement de la réaction n'est pas chose totalement simple. Nous préconisons de prendre en compte, suivant des facteurs à définir, et ceci de façon empirique, un coefficient d'efficience du modèle, une sorte de pouvoir prévisionnel. Les facteurs influençant la valeur de cette variable pourraient être l'intensité d'agitation (homogénéisation), la nature de l'huile (en réalité, l'huile végétale n'est pas exclusivement constituée de triglycérides comme l'hypothèse de tous les mécanismes utilisés l'a supposé). L'objectif de ce coefficient est donc de répondre à des besoins de simplification en évitant la prise en compte d'autres paramètres peu importants qui pourraient alourdir la modélisation.

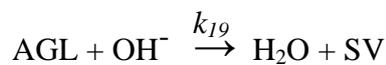
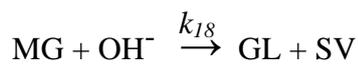
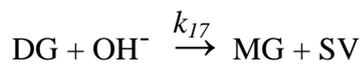
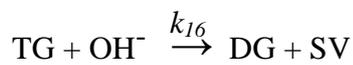
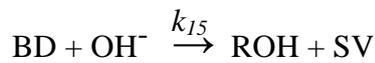
➔ **Le mécanisme réactionnel**



(11) Formation de l'alcoolate



(12) Alcoolyse



(13b) Saponification

En posant :

$$K_1 = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{RO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{ROH}] \cdot [\text{OH}^-]}$$

$$K_4 = \frac{k_7}{k_8} = \frac{[\text{MG}^-] \cdot [\text{BD}]}{[\text{DG}^-] \cdot [\text{RO}^-]}$$

$$K_7 = \frac{k_{12}}{k_{13}} = \frac{[\text{GL}^-] \cdot [\text{RO}^-]}{[\text{GL}^-] \cdot [\text{ROH}]}$$

$$K_2 = \frac{k_3}{k_4} = \frac{[\text{DG}^-] \cdot [\text{BD}]}{[\text{TG}] \cdot [\text{RO}^-]}$$

$$K_5 = \frac{k_8}{k_9} = \frac{[\text{MG}] \cdot [\text{RO}^-]}{[\text{MG}^-] \cdot [\text{ROH}]}$$

$$K_3 = \frac{k_5}{k_6} = \frac{[\text{DG}] \cdot [\text{RO}^-]}{[\text{DG}^-] \cdot [\text{ROH}]}$$

$$K_6 = \frac{k_{10}}{k_{11}} = \frac{[\text{GL}^-] \cdot [\text{BD}]}{[\text{MG}] \cdot [\text{RO}^-]}$$

$$k_1' = k_3 \cdot K_1$$

$$k_3' = k_7 \cdot K_1$$

$$k_5' = k_{11} \cdot K_1$$

$$k_2' = k_4 \cdot \frac{K_1}{K_3}$$

$$k_4' = k_5 \cdot \frac{K_1}{K_5}$$

$$k_6' = k_{12} \cdot \frac{K_1}{K_7}$$

Il s'ensuit que (V.1.) :

► **Les équations du modèle**

$$-\frac{dX_{TG}}{dt} = a \cdot \frac{X_{OH^-}}{X_{H_2O}} \cdot (k'_1 \cdot X_{TG} \cdot X_{ROH} - k'_2 \cdot X_{DG} \cdot X_{BD}) + a \cdot k_{16} \cdot X_{OH^-} \cdot X_{TG}$$

$$-\frac{dX_{DG}}{dt} = a \cdot \frac{X_{OH^-}}{X_{H_2O}} \cdot (-k'_1 \cdot X_{TG} \cdot X_{ROH} + k'_2 \cdot X_{DG} \cdot X_{BD} + k'_3 \cdot X_{DG} \cdot X_{ROH} - k'_4 \cdot X_{MG} \cdot X_{BD}) + a \cdot X_{OH^-} \cdot (-k_{16} \cdot X_{TG} + k_{17} \cdot X_{DG})$$

$$-\frac{dX_{MG}}{dt} = a \cdot \frac{X_{OH^-}}{X_{H_2O}} \cdot (-k'_3 \cdot X_{DG} \cdot X_{ROH} + k'_4 \cdot X_{MG} \cdot X_{BD} + k'_5 \cdot X_{MG} \cdot X_{ROH} - k'_6 \cdot X_{GL} \cdot X_{BD}) + a \cdot X_{OH^-} \cdot (-k_{17} \cdot X_{DG} + k_{18} \cdot X_{MG})$$

$$\frac{dX_{GL}}{dt} = a \cdot \frac{X_{OH^-}}{X_{H_2O}} \cdot (k'_5 \cdot X_{MG} \cdot X_{ROH} - k'_6 \cdot X_{GL} \cdot X_{BD}) + a \cdot k_{18} \cdot X_{OH^-} \cdot X_{MG}$$

$$-\frac{dX_{ROH}}{dt} = a \cdot \frac{X_{OH^-}}{X_{H_2O}} \cdot (k'_1 \cdot X_{TG} \cdot X_{ROH} - k'_2 \cdot X_{DG} \cdot X_{BD} + k'_3 \cdot X_{DG} \cdot X_{ROH} - k'_4 \cdot X_{MG} \cdot X_{BD} + k'_5 \cdot X_{MG} \cdot X_{ROH} - k'_6 \cdot X_{GL} \cdot X_{BD}) - a \cdot k_{15} \cdot X_{OH^-} \cdot X_{BD}$$

$$\frac{dX_{BD}}{dt} = -\frac{dX_{ROH}}{dt}$$

$$-\frac{dX_{OH^-}}{dt} = a \cdot X_{OH^-} \cdot (k_{15} \cdot X_{BD} + k_{16} \cdot X_{TG} + k_{17} \cdot X_{DG} + k_{18} \cdot X_{MG} + k_{19} \cdot X_{AGL})$$

$$\frac{dX_{SV}}{dt} = -\frac{dX_{OH^-}}{dt}$$

$$-\frac{dX_{ROH}}{dt} = a \cdot k_{19} \cdot X_{OH^-} \cdot X_{AGL}$$

$$\frac{dX_{H_2O}}{dt} = -\frac{dX_{AGL}}{dt}$$

(V.1.) : Les équations différentielles du modèle de Nouredini - Komers

Avec comme conditions initiales :

$$X_{TG_0} = \frac{[TG]_0}{a} = 1 \quad X_{BD_0} = \frac{[BD]_0}{a} = 0 \quad X_{OH^-_0} = \frac{[OH^-]_0}{a} = p$$

$$X_{DG_0} = \frac{[DG]_0}{a} = \frac{d}{a} \quad X_{ROH_0} = \frac{[ROH]_0}{a} = n \quad X_{H_2O_0} = \frac{[H_2O]_0}{a} = \frac{e}{a}$$

$$X_{MG_0} = \frac{[MG]_0}{a} = \frac{m}{a} \quad X_{SV_0} = \frac{[SV]_0}{a} = 0$$

$$X_{GL_0} = \frac{[GL]_0}{a} = 0 \quad X_{AGL_0} = \frac{[AGL]_0}{a} = \frac{h}{a}$$

## **Annexe VI : Programmes implémentés dans MATHEMATICA®.**

Les programmes étant modifiables pour être adapté au besoin spécifique de chaque utilisateur, nous avons voulu écrire la première partie (du début jusqu'à la pose du système d'équation entre en particulier) de ce programme d'une façon simple en vue de faciliter sa lecture et sa compréhension.

L'utilisateur est appelé à renseigner tout texte de couleur marron. La couleur magenta correspond à des informations/instructions.

Il est important de souligner que le fonctionnement du programme est correct mais pas les valeurs numériques puisque le modèle reste à valider par l'expérience, ce qui permettra par ailleurs d'affecter des valeurs exactes aux différents paramètres. Toutefois, les valeurs données dans les informations peuvent donc être utilisées à défaut de disposer d'autres valeurs.

# MODELE SYNTHETIQUE "NOUREDDINI KOMERS"

Préciser la température de la réaction en degré Celsius °C

60 ;

T 273.15 ;

R 8.314472 ;

Caractérisation de l'alcool et de l'huile.

mmROH : masse molaire de l'alcool en g mol

mmTG : masse molaire de l'huile en g mol

dROH : densité l'alcool , dTG : densité de l'huile

mmROH méthanol 32.042, mmROH éthanol 46

mmTG colza : 879.14, mmTG coton 860, mmTG jatropha 870, mmTG soja 871

mmROH, dROH 32.042, 0.81

mmTG, dTG 879.14, 0.9173

Préciser le ration molaire initial n Alcool Triglycéride

n 2.0233 ;

Préciser le ration molaire initial p Catalyseur Triglycéride

p 0.1225 ;

Calcul de la concentration de l'alcool exprimée en mol.l<sup>-1</sup>

$$csROH = 1000 \frac{dROH}{mmROH} ;$$

□ Calcul de la concentration de l'huile en triglycéride exprimée en mol.l<sup>-1</sup> □

$$csTG = 1000 \frac{dTG}{mmTG};$$

□ Calcul de la concentration du mélange réactionnel initial en triglycéride exprimée en mol.l<sup>-1</sup> □

$$ciTG = \frac{csROH \cdot csTG}{csROH + n \cdot csTG};$$

□ Calcul de la concentration du mélange réactionnel initial en alcool exprimée en mol.l<sup>-1</sup> □

$$ciROH = n \cdot ciTG;$$

□ Introduction du facteur d'échelle □

$$a = ciTG;$$

□ Définition des conditions initiales. W<sub>0</sub> doit être non nul □

$$TG_0 = 1; ROH_0 = n; OH_0 = p; W_0 = 0.1; DG_0 = 0; MG_0 = 0; GL_0 = 0; BD_0 = 0; SV_0 = 0; AGL_0 = 0;$$

□ Définition du nombre de Reynolds : Re = 3100 □□ DefR=1; Re = 6200 □□ DefR=2; Re = 12400 □□ DefR=3; □

$$DefR = 1;$$

$$A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6, A_{15}, A_{16}, A_{17}, A_{18}, A_{19} = \begin{bmatrix} 249756850, 976277, 10027006708525, 2931628483, 24741, 136042, 3207382580862850000, 82861402615374000000, \\ 180240431649390000000, 112234274671697000000, 0 \end{bmatrix}$$

□ Constantes de vitesse : A<sub>i</sub> [l.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>], E<sub>a*i*</sub> [J.mol<sup>-1</sup>], k<sub>i</sub> [l.mol<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>] □

If DefR = 1, Re = 3100

$Ea_1, Ea_2, Ea_3, Ea_4, Ea_5, Ea_6, Ea_{15}, Ea_{16}, Ea_{17}, Ea_{18}, Ea_{19}, k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_{15}, k_{16}, k_{17}, k_{18}, k_{19}$

$54999, 41555, 83094, 61250, 26865, 40116, 130000, 130000, 130000, 130000, 130000, A_1 \text{ Exp } \frac{Ea_1}{RT}, A_2 \text{ Exp } \frac{Ea_2}{RT}, A_3 \text{ Exp } \frac{Ea_3}{RT}, A_4 \text{ Exp } \frac{Ea_4}{RT}, A_5 \text{ Exp } \frac{Ea_5}{RT}, A_6 \text{ Exp } \frac{Ea_6}{RT}, A_{15} \text{ Exp } \frac{Ea_{15}}{RT}, A_{16} \text{ Exp } \frac{Ea_{16}}{RT}, A_{17} \text{ Exp } \frac{Ea_{17}}{RT}, A_{18} \text{ Exp } \frac{Ea_{18}}{RT}, A_{19} \text{ Exp } \frac{Ea_{19}}{RT}$

If DefR = 2, Re = 6200

$Ea_1, Ea_2, Ea_3, Ea_4, Ea_5, Ea_6, Ea_{15}, Ea_{16}, Ea_{17}, Ea_{18}, Ea_{19}, k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_{15}, k_{16}, k_{17}, k_{18}, k_{19}$

$54999, 41555, 83094, 61250, 26865, 40116, 130000, 130000, 130000, 130000, 130000, A_1 \text{ Exp } \frac{Ea_1}{RT}, A_2 \text{ Exp } \frac{Ea_2}{RT}, A_3 \text{ Exp } \frac{Ea_3}{RT}, A_4 \text{ Exp } \frac{Ea_4}{RT}, A_5 \text{ Exp } \frac{Ea_5}{RT}, A_6 \text{ Exp } \frac{Ea_6}{RT}, A_{15} \text{ Exp } \frac{Ea_{15}}{RT}, A_{16} \text{ Exp } \frac{Ea_{16}}{RT}, A_{17} \text{ Exp } \frac{Ea_{17}}{RT}, A_{18} \text{ Exp } \frac{Ea_{18}}{RT}, A_{19} \text{ Exp } \frac{Ea_{19}}{RT}$

If DefR = 3, Re = 12400

$Ea_1, Ea_2, Ea_3, Ea_4, Ea_5, Ea_6, Ea_{15}, Ea_{16}, Ea_{17}, Ea_{18}, Ea_{19}, k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_{15}, k_{16}, k_{17}, k_{18}, k_{19}$

$54999, 41555, 83094, 61250, 26865, 40116, 130000, 130000, 130000, 130000, 130000, A_1 \text{ Exp } \frac{Ea_1}{RT}, A_2 \text{ Exp } \frac{Ea_2}{RT}, A_3 \text{ Exp } \frac{Ea_3}{RT}, A_4 \text{ Exp } \frac{Ea_4}{RT}, A_5 \text{ Exp } \frac{Ea_5}{RT}, A_6 \text{ Exp } \frac{Ea_6}{RT}, A_{15} \text{ Exp } \frac{Ea_{15}}{RT}, A_{16} \text{ Exp } \frac{Ea_{16}}{RT}, A_{17} \text{ Exp } \frac{Ea_{17}}{RT}, A_{18} \text{ Exp } \frac{Ea_{18}}{RT}, A_{19} \text{ Exp } \frac{Ea_{19}}{RT}$

Error

Les constantes de vitesse calculées sont :  $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_{15}, k_{16}, k_{17}, k_{18}, k_{19}$

Le système d'équations différentielles du modèle

$$Eq1 \quad TG' \quad t \quad a_{OH} \quad t \quad k_1 \quad TG \quad t \quad ROH \quad t \quad k_2 \quad DG \quad t \quad BD \quad t \quad W \quad t \quad a_{k_{16}} \quad OH \quad t \quad TG \quad t \quad 0;$$

```

Eq2 □ DG' t □ a OH t □ k1 TG t □ ROH t □ k2 DG t □ BD t □ k3 DG t □ ROH t □ k4 MG t □ BD t □ W t
    □ a OH t □ k16 TG t □ k17 DG t □ 0;
Eq3 □ MG' t □ a OH t □ k3 DG t □ ROH t □ k4 MG t □ BD t □ k5 MG t □ ROH t □ k6 GL t □ BD t □ W t
    □ a OH t □ k17 DG t □ k18 MG t □ 0;
Eq4 □ GL' t □ a OH t □ k5 MG t □ ROH t □ k6 GL t □ BD t □ W t □ a k18 OH t □ MG t □ 0;
Eq5 □ BD' t □ a OH t □ k1 TG t □ ROH t □ k2 DG t □ BD t □ k3 DG t □ ROH t □ k4 MG t □ BD t □ k5 MG t □ ROH t
    □ k6 GL t □ BD t □ W t □ a OH t □ k15 BD t □ 0;
Eq6 □ ROH' t □ BD' t □ 0;
Eq7 □ OH' t □ a OH t □ k15 BD t □ k16 TG t □ k17 DG t □ k18 MG t □ 0;
Eq8 □ OH' t □ SV' t □ 0;
Eq9 □ W' t □ a OH t □ k19 AGL t □ 0;
Eq10 □ W' t □ AGL' t □ 0;

```

### □ Résolution du système □

```

sol □ NDSolve [Eq1, Eq2, Eq3, Eq4, Eq5, Eq6, Eq7, Eq8, Eq9, Eq10,
    TG □ TG0, ROH □ ROH0, OH □ OH0, W □ W0, DG □ DG0, MG □ MG0, GL □ GL0, BD □ BD0, SV □ SV0,
    AGL □ AGL0, TG t, ROH t, OH t, DG t, MG t, GL t, BD t, SV t, W t, AGL t, t, 0, 100] □ Flatten

```

### □ REPRESENTATION GRAPHIQUE DES SOLUTIONS □

```

PlotTG □ Plot sol 1, 2 1, 0, 60 PlotRange 0, 1 PlotStyle Thickness 0.005 RGBColor 0, 1, 0
  AxesLabel 1 min 1 Conc. normalisée 1 PlotLabel 1 TG 1;
PlotDG □ Plot sol 1, 2 1, 0, 60 PlotRange 0, 0.6 PlotStyle Thickness 0.005 RGBColor 0, 1, 1
  AxesLabel 1 min 1 Conc. normalisée 1 PlotLabel 1 DG 1;
PlotMG □ Plot sol 1, 2 1, 0, 60 PlotRange 0, 0.6 PlotStyle Thickness 0.005 RGBColor 1, 1, 0
  AxesLabel 1 min 1 Conc. normalisée 1 PlotLabel 1 MG 1;
PlotBD □ Plot sol 1, 2 1, 0, 60 PlotRange 0, 3 PlotStyle Thickness 0.005 RGBColor 0, 0, 1
  AxesLabel 1 min 1 Conc. normalisée 1 PlotLabel 1 BD 1;
PlotGL □ Plot sol 1, 2 1, 0, 60 PlotRange 0, 1 PlotStyle Thickness 0.008 Dashing 0.03, 0.03
  AxesLabel 1 min 1 Conc. normalisée 1 PlotLabel 1 GL 1;
PlotOH □ Plot sol 1, 2 1, 0, 60 PlotRange 0, 0.15 PlotStyle Thickness 0.005 RGBColor 1, 0, 1
  AxesLabel 1 min 1 Conc. normalisée 1 PlotLabel 1 OH 1;
PlotSV □ Plot sol 1, 2 1, 0, 60 PlotRange 0, 0.15 PlotStyle Thickness 0.005 RGBColor 1, 0, 0
  AxesLabel 1 min 1 Conc. normalisée 1 PlotLabel 1 SV 1;
PlotW □ Plot sol 1, 2 1, 0, 60 PlotRange 0, 3 PlotStyle Thickness 0.007 Dashing 0.02, 0.02
  AxesLabel 1 min 1 Conc. normalisée 1 PlotLabel 1 H2O 1;
PlotAGL □ Plot sol 1, 2 1, 0, 60 PlotRange 0, 0.6 PlotStyle Thickness 0.006 Dashing 0.01, 0.01
  AxesLabel 1 min 1 Conc. normalisée 1 PlotLabel 1 AGL 1;
PlotROH □ Plot sol 1, 2 1, 0, 60 PlotRange 0, ROH0 PlotStyle Thickness 0.006 Dashing 0.00, 0.01
  AxesLabel 1 min 1 Conc. normalisée 1 PlotLabel 1 ROH 1;

```

## □ CORRELATION AVEC DES DONNEES EXPERIMENTALES □

### □ Définition des données expérimentales □

```

KoTG □ 0, 1 1.1333, 0.4058 2.20 0.3422 2.5667, 0.3144 5.5667, 0.3104 7.3333, 0.3005 10.80, 0.2891
  15.1833, 0.2691 24.1667, 0.2567 40.5, 0.2603
PlotKoTG □ ListPlot KoTG, PlotStyle PointSize 0.015 RGBColor 0, 1, 0

```

```

KoDG  [0, 0 | 1.1333, 0.269 | 2.20, 0.2683 | 3.5667, 0.2351 | 5.5667, 0.2321 | 7.3333, 0.2541 | 10.80, 0.2271 |
15.1833, 0.2007 | 24.1667, 0.2323 | 40.5, 0.1829 | ]
PlotKoDG  ListPlot KoDG, PlotStyle  PointSize 0.015 RGBColor 0, 1, 1 [ ] [ ] [ ]
KoMG  [0, 0 | 1.1333, 0.1160 | 2.20, 0.1093 | 3.5667, 0.1221 | 5.5667, 0.1157 | 7.3333, 0.1014 | 10.80, 0.1048 |
15.1833, 0.0897 | 24.1667, 0.1041 | 40.5, 0.0980 | ]
PlotKoMG  ListPlot KoMG, PlotStyle  PointSize 0.015 RGBColor 1, 1, 0 [ ] [ ] [ ]
KoBD  [0, 0 | 1.1333, 0.52 | 2.20, 0.61 | 3.5667, 0.68 | 5.5667, 0.69 | 7.3333, 0.69 | 10.80, 0.73 | 15.1833, 0.767 |
24.1667, 0.79 | 40.5, 0.84 | ]
PlotKoBD  ListPlot KoBD, PlotStyle  PointSize 0.015 RGBColor 0, 0, 1 [ ] [ ] [ ]
KoGL  [0, 0 | 1.1333, 0.2092 | 2.20, 0.2801 | 3.5667, 0.3283 | 5.5667, 0.3414 | 7.3333, 0.3440 | 10.80, 0.3789 |
15.1833, 0.4404 | 24.1667, 0.4068 | 40.5, 0.4588 | ]
PlotKoGL  ListPlot KoGL, PlotStyle  PointSize 0.015 RGBColor 0, 0, 0 [ ] [ ] [ ]
KoOH  [0, 0.1225 | 1.1333, 0.0922 | 2.20, 0.0514 | 3.5667, 0.0271 | 5.5667, 0.0123 | 7.3333, 0.0099 | 10.80, 0.0056 |
15.1833, 0.0051 | 24.1667, 0.0099 | 40.5, 0.0120 | ]
PlotKoOH  ListPlot KoOH, PlotStyle  PointSize 0.015 RGBColor 1, 0, 1 [ ] [ ] [ ]
KoSV  [0, 0 | 1.1333, 0.0302 | 2.20, 0.0711 | 3.5667, 0.0954 | 5.5667, 0.1102 | 7.3333, 0.1126 | 10.80, 0.1169 |
15.1833, 0.1174 | 24.1667, 0.1126 | 40.5, 0.1104 | ]
PlotKoSV  ListPlot KoSV, PlotStyle  PointSize 0.015 RGBColor 1, 0, 0 [ ] [ ] [ ]
KoROH  [0, 0 | 1.1333, 0.0 | 2.20, 0.0 | 3.5667, 0.0 | 5.5667, 0.0 | 7.3333, 0.0 | 10.80, 0.0 | 15.1833, 0.0 |
24.1667, 0.0 | 40.5, 0.0 | ]
PlotKoROH  ListPlot KoROH, PlotStyle  PointSize 0.015 RGBColor 0, 0, 0 [ ] [ ] [ ]
KoAGL  [0, 0 | 1.1333, 0.0 | 2.20, 0.0 | 3.5667, 0.0 | 5.5667, 0.0 | 7.3333, 0.0 | 10.80, 0.0 | 15.1833, 0.0 |
24.1667, 0.0 | 40.5, 0.0 | ]
PlotKoAGL  ListPlot KoAGL, PlotStyle  PointSize 0.015 RGBColor 0, 0, 0 [ ] [ ] [ ]
KoW  [0, 0 | 1.1333, 0.0 | 2.20, 0.0 | 3.5667, 0.0 | 5.5667, 0.0 | 7.3333, 0.0 | 10.80, 0.0 | 15.1833, 0.0 |
24.1667, 0.0 | 40.5, 0.0 | ]
PlotKoW  ListPlot KoW, PlotStyle  PointSize 0.015 RGBColor 0, 0, 0 [ ] [ ] [ ]

```



# MODELE DE KOMERS

Préciser la température de la réaction en degré Celsius °C

22.75;

T 273.15;

R 8.314472;

$\mu_{mROH}, d_{ROH}$  2.042, 0.81

$\mu_{mTG}, d_{TG}$  879.14, 0.9173

Préciser le ration molaire initial n Alcool Triglycéride

n 2.0233;

Préciser le ration molaire initial p Catalyseur Triglycéride

p 0.1225;

Calcul de la concentration de l'alcool exprimée en mol.l<sup>-1</sup>

$$cs_{ROH} = 1000 \frac{d_{ROH}}{\mu_{mROH}};$$

Calcul de la concentration de l'huile en triglycéride exprimée en mol.l<sup>-1</sup>

$$cs_{TG} = 1000 \frac{d_{TG}}{\mu_{mTG}};$$

Calcul de la concentration du mélange réactionnel initial en triglycéride exprimée en mol.l<sup>-1</sup>

$$ci_{TG} = \frac{cs_{ROH} cs_{TG}}{cs_{ROH} + n cs_{TG}};$$

Calcul de la concentration du mélange réactionnel initial en alcool exprimée en mol.l<sup>-1</sup>

$ci_{ROH} = n ci_{TG};$

Introduction du facteur d'échelle

a  $ci_{TG};$

b  $ci_{ROH};$

Définition des vitesses de réaction : Komers Range Kutta Defk 1; Komers Gepasi Defk 2; Komers Average Defk 3

Defk 2;

□ Constantes de vitesse prédéfinies :  $A_i$  [l.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>],  $E_{a_i}$  [J.mol<sup>-1</sup>],  $k_i$  [l.mol<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>] □

```
If Defk = 1, [KOMERS : RangeKutta :22.75°C; n= 2.0233:1; KOH MeOH 0.[xxx wt%];
  k1, k2, k3, k4, k5, k6, k15, k16, k17, k18 [ 7.779, 3.843, 8.594, 2.528, 23.65, 0.7029, 0.0234, 0.1365, 0.3504, 0.1925 ]
If Defk = 2, [KOMERS : Gepasi :22.75°C; n= 2.0233:1; KOH MeOH 0.[xxx wt%];
  k1, k2, k3, k4, k5, k6, k15, k16, k17, k18 [ 5.949, 2.980, 9.399, 7.311, 15.18, 0.6982, 0.0133, 0.3436, 0.7474, 0.4654 ]
If Defk = 3, [KOMERS : Average :22.75°C; n= 2.0233:1; KOH MeOH 0.[xxx wt%];
  k1, k2, k3, k4, k5, k6, k15, k16, k17, k18 [ 5.005, 3.545, 4.929, 2.987, 29.67, 0.7932, 0.127, 0.194, 0.3591, 0.727 ]
Error [ ]
```

□ Le système d'équations différentielles du modèle □

```
Eq1 TG' = b OH - k1 TG - ROH - k2 DG - BD - [a k16 OH - TG = 0;
Eq2 DG' = b OH - [k1 TG - ROH - k2 DG - BD - k3 DG - ROH - k4 MG - BD - [a OH - [k16 TG - k17 DG = 0;
Eq3 MG' = b OH - [k3 DG - ROH - k4 MG - BD - k5 MG - ROH - k6 GL - BD - [a OH - [k17 DG - k18 MG = 0;
Eq4 GL' = b OH - [k5 MG - ROH - k6 GL - BD - [a k18 OH - MG = 0;
Eq5 BD' = [a OH - [k1 TG - ROH - k2 DG - BD - k3 DG - ROH - k4 MG - BD - k5 MG - ROH -
  k6 GL - BD - k15 BD = 0;
Eq6 ROH' = BD' = 0;
Eq7 OH' = b k15 OH - BD - [a OH - [k16 TG - k17 DG - k18 MG = 0;
Eq8 OH' = SV' = 0;
```

□ Résolution du système □

```
sol = NDSolve [Eq1, Eq2, Eq3, Eq4, Eq5, Eq6, Eq7, Eq8, TG == 1, ROH == 1, OH == p, DG == 0, MG == 0, GL == 0,
  BD == 0, SV == 0, 0 <= t <= 100, Flatten
```

```

PlotTG Plot sol 1, 2 0, 40.5 PlotRange 0, 1 PlotStyle Thickness 0.005 RGBColor 0, 1, 0
  AxesLabel min Conc. normalisée PlotLabel TG
PlotDG Plot sol 1, 2 0, 40.5 PlotRange 0, 1 PlotStyle Thickness 0.005 RGBColor 0, 1, 1
  AxesLabel min Conc. normalisée PlotLabel DG
PlotMG Plot sol 1, 2 0, 40.5 PlotRange 0, 1 PlotStyle Thickness 0.005 RGBColor 1, 1, 0
  AxesLabel min Conc. normalisée PlotLabel MG
PlotGL Plot sol 1, 2 0, 40.5 PlotRange 0, 1 PlotStyle Thickness 0.008 Dashing 0.03, 0.03
  AxesLabel min Conc. normalisée PlotLabel GL
PlotBD Plot sol 1, 2 0, 40.5 PlotRange 0, 2.2 PlotStyle Thickness 0.005 RGBColor 0, 0, 1
  AxesLabel min Conc. normalisée PlotLabel BD
PlotROH Plot sol 2, 2 0, 40.5 PlotRange 0, 1 AxesLabel min Conc. normalisée PlotLabel ROH
PlotOH Plot sol 2, 2 0, 40.5 PlotRange 0, 0.15 PlotStyle Thickness 0.005 RGBColor 1, 0, 1
  AxesLabel min Conc. normalisée PlotLabel OH
PlotSV Plot sol 2, 2 0, 40.5 PlotRange 0, 0.15 PlotStyle Thickness 0.005 RGBColor 1, 0, 0
  AxesLabel min Conc. normalisée PlotLabel SV
KoDG 0, 0 1.1333, 0.269 2.20, 0.2683 3.5667, 0.2351 5.5667, 0.2321 7.3333, 0.2541 10.80, 0.2271
  15.1833, 0.2007 24.1667, 0.2323 40.5, 0.1829
PlotKoDG ListPlot KoDG, PlotStyle PointSize 0.015 RGBColor 0, 1, 1
KoMG 0, 0 1.1333, 0.1160 2.20, 0.1093 3.5667, 0.1221 5.5667, 0.1157 7.3333, 0.1014 10.80, 0.1048
  15.1833, 0.0897 24.1667, 0.1041 40.5, 0.0980
PlotKoMG ListPlot KoMG, PlotStyle PointSize 0.015 RGBColor 1, 1, 0
KoOH 0, 0.1225 1.1333, 0.0922 2.20, 0.0514 3.5667, 0.0271 5.5667, 0.0123 7.3333, 0.0099 10.80, 0.0056
  15.1833, 0.0051 24.1667, 0.0099 40.5, 0.0120
PlotKoOH ListPlot KoOH, PlotStyle PointSize 0.015 RGBColor 1, 0, 1

```

```

KoSV   0, 0  1.1333, 0.0302  2.20, 0.0711  3.5667, 0.0954  5.5667, 0.1102  7.3333, 0.1126  10.80, 0.1169 
15.1833, 0.1174  24.1667, 0.1126  40.5, 0.1104 
PlotKoSV  ListPlot KoSV, PlotStyle  PointSize 0.015  RGBColor 1, 0, 0 
KoGL   0, 0  1.1333, 0.2092  2.20, 0.2801  3.5667, 0.3283  5.5667, 0.3414  7.3333, 0.3440  10.80, 0.3789 
15.1833, 0.4404  24.1667, 0.4068  40.5, 0.4588 
PlotKoGL  ListPlot KoGL, PlotStyle  PointSize 0.015  RGBColor 0, 0, 0 
KoBD   0, 0  1.1333, 0.52  2.20, 0.61  3.5667, 0.68  5.5667, 0.69  7.3333, 0.69  10.80, 0.73  15.1833, 0.767 
24.1667, 0.79  40.5, 0.84 
PlotKoBD  ListPlot KoBD, PlotStyle  PointSize 0.015  RGBColor 0, 0, 1 
KoTG   0, 1  1.1333, 0.4058  2.20, 0.3422  3.5667, 0.3144  5.5667, 0.3104  7.3333, 0.3005  10.80, 0.2891 
15.1833, 0.2691  24.1667, 0.2567  40.5, 0.2603 
PlotKoTG  ListPlot KoTG, PlotStyle  PointSize 0.015  RGBColor 0, 1, 0 
Show PlotBD, PlotTG, PlotGL, PlotKoBD, PlotKoTG, PlotKoGL, PlotRange  0, 1  Frame  True,
FrameLabel  TraditionalForm  min  "Concentration normalisée"  RotateLabel  True, DefaultFont  "Arial", 14 
PlotLabel  StyleForm "Komers: TG  BD  GL", FontSize  18, FontWeight  Bold 
Show PlotDG, PlotMG, PlotOH, PlotSV, PlotKoDG, PlotKoMG, PlotKoOH, PlotKoSV, PlotRange  0, 0.35  Frame  True,
FrameLabel  TraditionalForm  min  "Concentration normalisée"  RotateLabel  True, DefaultFont  "Arial", 14 
PlotLabel  StyleForm "Komers: DG  MG  OH  SV", FontSize  18, FontWeight  Bold 

```

# MODELE DE NOUREDINI

Préciser la température de la réaction en degré Celsius °C

50;

T 273.15;

R 8.314472;

n 6;

Définition des vitesses de réaction : Nourreddini & Zhu Defk 1; LEEVIJIT et al. 2

Defk 1;

Constantes de vitesse prédéfinies :  $A_i$  [l.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>],  $Ea_i$  [J.mol<sup>-1</sup>],  $k_i$  [l.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>]

```

If Defk 1, NOUREDDINI & ZHU :Re 6200; n 6:1; NaOH MeOH 0.907 wt%;soja
A1, A2, A3, A4, A5, A6, Ea1, Ea2, Ea3, Ea4, Ea5, Ea6, k1, k2, k3, k4, k5, k6
88805004.78, 573283.85, 5803464325847.41, 9761197555.29, 5324.95, 21351.53, 4.184 13145, 4.184 9932, 4.184 19860,
4.184 14639, 4.184 6421, 4 184 9588, A1 Exp Ea1 / R T A2 Exp Ea2 / R T A3 Exp Ea3 / R T
A4 Exp Ea4 / R T A5 Exp Ea5 / R T A6 Exp Ea6 / R T
If Defk 2, NOUREDDINI & ZHU :Re 12400; n 6:1; NaOH MeOH 0.907 wt%;soja
A1, A2, A3, A4, A5, A6, Ea1, Ea2, Ea3, Ea4, Ea5, Ea6, k1, k2, k3, k4, k5, k6
88805004.78, 573283.85, 5803464325847.41, 9761197555.29, 5324.95, 21351.53, 4.184 13145, 4.184 9932, 4.184 19860,
4.184 14639, 4.184 6421, 4 184 9588, A1 Exp Ea1 / R T A2 Exp Ea2 / R T A3 Exp Ea3 / R T
A4 Exp Ea4 / R T A5 Exp Ea5 / R T A6 Exp Ea6 / R T
Error
k1, k2, k3, k4, k5, k6
    
```

### Le système d'équations différentielles du modèle

```
Eq1 TG' t k1 TG t ROH t k2 DG t BD t 0;
Eq2 DG' t k1 TG t ROH t k2 DG t BD t k3 DG t ROH t k4 MG t BD t 0;
Eq3 MG' t k3 DG t ROH t k4 MG t BD t k5 MG t ROH t k6 GL t BD t 0;
Eq4 GL' t k5 MG t ROH t k6 GL t BD t 0;
Eq5 BD' t 3 TG' t 2 DG' t MG' t 0;
Eq6 ROH' t BD' t 0;
```

### Résolution du système

```
sol NDSolve [Eq1, Eq2, Eq3, Eq4, Eq5, Eq6, TG 0 0.77, ROH 0 6 TG 0 DG 0 MG 0 GL 0 BD 0 0,
  TG t ROH t DG t MG t GL t BD t t, 0, 100] Flatten
```

### Fonctions solutions

```
tg t sol 1, 2 t
roh t sol 2, 2 t
dg t sol 3, 2 t
mg t sol 4, 2 t
gl t sol 5, 2 t
bd t sol 6, 2 t
```

```

PlotTG Plot tg t t t, 0, 90 PlotRange 0, 1 PlotStyle Thickness 0.005 RGBColor 0, 1, 0
  AxesLabel t min Conc. normalisée PlotLabel TG
PlotDG Plot dg t t t, 0, 90 PlotRange 0, 1 PlotStyle Thickness 0.005 RGBColor 0, 1, 1
  AxesLabel t min Conc. normalisée PlotLabel DG
PlotMG Plot mg t t t, 0, 90 PlotRange 0, 1 PlotStyle Thickness 0.005 RGBColor 1, 1, 0
  AxesLabel t min Conc. normalisée PlotLabel MG
PlotGL Plot gl t t t, 0, 90 PlotRange 0, 1 PlotStyle Thickness 0.008 Dashing 0.03, 0.03
  AxesLabel t min Conc. normalisée PlotLabel GL
PlotBD Plot bd t t t, 0, 90 PlotRange 0, 2.2 PlotStyle Thickness 0.005 RGBColor 0, 0, 1
  AxesLabel t min Conc. normalisée PlotLabel BD
PlotROH Plot sol 2, 2 t, 0, 20 PlotRange 0, 20 0, 6
  AxesLabel t min Conc. normalisée PlotLabel ROH
NouBD 0, 0 1.154, 0.3166 2.308, 0.5989 3.462, 0.858 4.615, 1.0338 6.923, 1.2496 9.231, 1.3791
  15, 1.5585 20, 1.6847 30, 1.771 45, 1.8839 60, 1.9271 80, 2.0135
PlotNouBD ListPlot NouBD, PlotStyle PointSize 0.015 RGBColor 0, 0, 1
NouTG 0, 0.7297 1.154, 0.6222 2.308, 0.501 3.462, 0.4036 4.615, 0.3424 6.923, 0.2812 9.231, 0.2449
  15, 0.2025 20, 0.1686 30, 0.1498 45, 0.1209 60, 0.1124
PlotNouTG ListPlot NouTG, PlotStyle PointSize 0.015 RGBColor 0, 1, 0
NouGL 3.462, 0.1998 4.615, 0.2602 6.923, 0.3305 9.231, 0.3828 15, 0.4512 20, 0.4994 30, 0.5417
  45, 0.5892 60, 0.6055 80, 0.645
PlotNouGL ListPlot NouGL, PlotStyle PointSize 0.015
Show PlotTG, PlotGL, PlotBD, PlotNouTG, PlotNouGL, PlotNouBD, PlotRange 0, 2.1 Frame True,
  FrameLabel TraditionalForm t min "Concentration normalisée" RotateLabel True, DefaultFont "Arial", 14
  PlotLabel StyleForm "Nouredдини : TG BD GL", FontSize 18, FontWeight Bold

```

## RÉSUMÉ

Les biocarburants, dont le biodiesel, s'avèrent être une des options des plus prisées pour répondre aux défis énergétiques et environnementaux qui s'imposent au monde aujourd'hui et plus particulièrement à l'Afrique. L'étude de la transestérification par catalyse homogène basique, technique traditionnelle de production du biodiesel à partir d'huile végétale et d'alcool, suscite autant d'engouement sur les plates-formes de recherche depuis plus d'une décennie.

Une synthèse bibliographique sur la transestérification montre que les études de la cinétique et de modélisation de cette réaction sont loin d'être concordantes. Toutefois, des modèles similaires à celui de Nouredдини voient de plus en plus le jour. En outre, Komers a mis au point un modèle qui décrit plus précisément la transestérification en prenant en compte la saponification et la quantité du catalyseur.

Dans le présent travail, un modèle basé essentiellement sur les travaux de Nouredдини et de Komers a été réalisé et implémenté avec le logiciel de modélisation MATHEMATICA®. Le modèle de "Nouredдини-Komers" a été utilisé pour faire des simulations permettant de jeter un regard critique sur certaines conclusions admises dans la littérature.

Ce modèle implémenté sert de point de départ pour des travaux de recherche concernant la conception optimale des réacteurs de transestérification.

### Mots Clés :

---

Mécanisme de Transestérification – Biodiesel – Modélisation – Cinétique chimique – Triglycérides

## ABSTRACT

Biofuels, including biodiesel, prove to be one of the more popular options to meet the energy and environmental challenges which face the world and in particular, Africa. The study of homogeneous base-catalysed transesterification, the commonly used technique for producing biodiesel from vegetable oil and alcohol, has caused much interest on the research platforms for over a decade.

A review of the scientific literature on transesterification shows that kinetic studies and modeling of this reaction are far from concordant. However, models similar to the model of Nouredдини have recently emerged. Besides, Komers created a model which further explores transesterification, taking saponification and the catalyst amount into account.

In this work, a model based on the works of both Nouredдини and Komers was constructed and implemented using modeling software MATHEMATICA®. The "Nouredдини-Komers" model was used to perform some simulations in order take a critical look at certain conclusions accepted in the literature.

This, in turn, will serve as a starting point for research into optimal design of transesterification reactors.

### Key words:

---

Mechanism of transesterification – Biodiesel – Modeling – Chemical kinetics – Triglycerides