UNIVERSITÉ DE NANTES

Ecole polytechnique de l'Université de Nantes

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES POUR L'INGENIEUR, GEOSCIENCES, ARCHITECTURE

Année 2011

N° attribué par la bibliothèque

Contribution à l'étude de la valorisation énergétique des résidus graisseux et de leur combustion dans les moteurs à combustion interne

THÈSE DE DOCTORAT Discipline : Sciences pour l'ingénieur Spécialité : Energétique

Présentée et soutenue publiquement par Sary AWAD

Le 06 Octobre 2011 à ENSTIM de Nantes, devant le jury ci-dessous

Karim ALLAF	Professeur, Université, La Rochelle
Bernard LEDUC	Professeur, Université Libre de Bruxelles, Belgique
Jean Félix DURASTANTI	Professeur, Université, Paris
Jocelyn BONJOUR	Professeur, INSA, Lyon
Jérôme BELLETTRE	Professeur, Université, Nantes
Mohand TAZEROUT	Professeur, ENSTIM, Nantes
Khaled LOUBAR	Maître assistant, ENSTIM, Nantes
Aurélie JOUSSEAUME	Responsable environnement, CTMA, Lussac
	Karim ALLAF Bernard LEDUC Jean Félix DURASTANTI Jocelyn BONJOUR Jérôme BELLETTRE Mohand TAZEROUT Khaled LOUBAR Aurélie JOUSSEAUME

Directeur de thèse : Mohand TAZEROUT

ED : SPIGA.....

Bibliographie de l'auteur

I- Publications dans des revues à comités de lecture

- AWAD S., PARASCHIV M., TAZEROUT M., Biodiesel elaboration from municipal fat wastes, Environmental Engineering and Management Journal, 2010, 9 (10): 1347:1350
- 2. AWAD S., PARASCHIV M., VARUVEL E. G., Effect of free fatty acids and short chain alcohols on conversion of waste cooking oil to biodiesel, Green Energy (accepté)
- 3. Bousbaa H., AWAD S., Liazid A., TAZEROUT M., Investigations on a CI engine using animal fats and vegetable oils as fuel, journal of energy resources and technology of ASME (Soumis)

II-Actes de congres avec comité de lecture

- 1. AWAD S., BASA I.A., PARASCHIV M., TAZEROUT M., 'Valorisation des huiles de friture usagées et de la graisse animale en biocarburants'. *Colloque Non Pollution Dépollution et Génie des Procédés 2009*, Nantes, France, 2-3 mars 2009
- 2. AWAD S., BASA I-A., PARASCHIV M., TAZEROUT M, Characterization and optimization of biodiesel's production from waste cooking oil, *4th International Conference on Energy and Environment CIEM'09*, Bucharest, Romania, November 12-14, 2009
- AWAD S., LOUBAR K., TAZEROUT M., Experimental heat release analysis and emissions of a diesel engine fuelled with bio-fuel elaborated from animal fat valorization, 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENERGY CONVERSION AND CONSERVATION, 22-25 AVRIL, 2010, YESMINE -HAMMAMET – TUNISIE
- 4. AWAD S., PARASCHIV M., TAZEROUT M., contribution on the valorization of waste animal fat, Cinquième Edition du Colloque Francophone sur l'Energie Environnement Economie et Thermodynamique, 5-7 Mai, 2010, Iași Roumanie.
- AWAD S., Paraschiv M., Loubar K., Tazerout M., 'Exploitation of cooking oils and animal fat wastes for biodiesel production', *Seventh International Conference on Material Sciences (CSM7)*, May 20 – 22, 2010, Beirut – Lebanon
- 6. AWAD S., Loubar K., Tazerout M., Analyse expérimentale de la combustion du biodiesel issu de la valorisation de l'huile de friture usagée dans un moteur diesel. *Congrès AMT2010, 6 7 Mai 2010, Settat Maroc*

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du Département Systèmes Energétiques et Environnement de l'Ecole des Mines de Nantes avec la collaboration et le cofinancement du Centre de Traitement de Matières d'Assainissement (CTMA) à Lussac.

Tout d'abord je remercie Mohand TAZEROUT Professeur à l'ENSTIM de Nantes pour m'avoir offert l'opportunité d'intégrer son équipe et de réaliser cette thèse. Je le remercie également pour ses idées, pour la confiance qu'il m'avait accordée et le sens d'autonomie qu'il m'a aidé à développer.

Je tiens à remercier Khaled LOUBAR, Maître assistant à l'ENSTIM de Nantes pour sa présence et ses conseils qui m'ont beaucoup aidé à finaliser ma thèse.

Je remercie profondément Maria PARASCHIV Ingénieur de recherche à l'ENSTIM de Nantes pour son aide pendant la thèse, d'abord pour m'avoir soutenu moralement et bien sûr pour son aide au niveau scientifique au laboratoire et les discussions qu'on a échangées.

Je remercie Jérôme BELLETTRE Professeur à l'Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes pour l'opportunité qu'il m'avait donnée pour intégrer le Laboratoire de Thermique de Nantes en tant qu'ATER ce qui m'a aidé à enrichir mon parcours aux niveaux scientifique et personnel.

Un grand merci à K. ALLAF, Professeur à l'Université de La Rochelle et B. LEDUC, professeur à l'Université Libre de Bruxelles pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse et pour leurs remarques et conseils constructifs. Egalement j'adresse mes remerciements à J.F. DURASTANTI, Professeur à l'Université de Paris Est Créteil et J. BONJOUR, Professeur à l'INSA de Lyon pour avoir accepté d'être membre de jury de cette thèse et pour l'échange riche au niveau scientifique qu'on a abordé lors de la soutenance.

Que Monsieur J. P. PALLARO et le personnel de CTMA acceptent mes profonds remerciements. Je remercie également Mme A. JOUSSEAUME responsable environnement de CTMA pour son énergie et sa disponibilité le long de cette thèse.

Je n'oublie pas l'équipe de techniciens, J.F. BLANCHET, E. CHEVREL, J. MARTIN, Y. GOURIOU, P. BRION et T. BERGANTZ qui ont été toujours présents pour m'aider à résoudre tous les problèmes techniques que ce soit au niveau des appareils de mesure ou au niveau du banc d'essais moteur qui ont réalisé et qui tenaient toujours à l'améliorer. Je les remercie tous pour leur dévouement et leur sincérité au travail.

Je dois beaucoup de remerciements pour mes collègues avec qui j'ai passé des très beaux moments et qui ont rendu mon travail au sein du département un vrai plaisir. Je leur remercie pour leur support et leur amitié qui est l'un des fruits de mon passage dans l'EMN.

A Jacqueline je dois tout le soutien et le réconfort qu'elle m'a dédiés jusqu'aux derniers moments de ma soutenance.

Enfin tous mes remerciements sont à mes parents qui ont fait d'énormes sacrifices pour que je puisse réaliser mes ambitions et c'est à eux que je dédie cette thèse et mon titre de docteur.

Table des Matières

Ir	ntroduction Générale	1
С	hapitre I : Etat de l'art	5
1.	Les biocarburants	6
2.	Valorisation des déchets graisseux	7
	2.1. La méthanisation	8
	2.2. Préchauffage et mélange avec du gasoil	9
	2.3. Pyrolyse	11
	2.4. Microémulsions	13
	2.4. La transestérification	14
3.	La réaction de transestérification et le biodiesel	14
	3.1. Catalyse basique	15
	3.1.1. La température de la réaction	15
	3.1.2. La quantité du catalyseur	15
	3.1.3. L'excès d'alcool	15
	3.1.4. La durée de la réaction	16
	3.1.5. Les teneurs en acides gras libres et en eau	16
	3.2. Catalyse acide	16
	3.3. Catalyse hétérogène	17
	3.4. Catalyse enzymatique	17
	3.5. Transestérification à catalyse basique chauffée par les micro-ondes	18
	3.6. Transestérification sous assistance des ondes ultrasonores	18
	3.7. Transestérification non catalysée	19
4.	Matières premières utilisées dans la production du biodiesel	21
	4.1. Les Huiles végétales comestibles	21
	4.2. Les huiles végétales non comestibles	23
	4.3. Déchets graisseux animaux et végétaux	25
	4.4. Situation mondiale concernant la production des biocarburants	26
5.	Caractéristiques physico-chimiques et normes concernant les biocarburants	27
	5.1. Les Caractéristiques principales des biocarburants	27
	5.2. Propriétés physiques et chimiques du biodiesel	27
	5.3. Effet de la matière première sur les propriétés physiques et chimiques du biodiesel	27
6.	Essais moteurs et durabilité	27
	6.1. Essais moteur	27

6.2. Endurance des moteurs fonctionnant sur le biodiesel				
Chapitre II : Valorisation énergétique des résidus graisseux				
Nomenclature				
1. Introduction				
Partie A. Huile de friture				
2. Origine et caractéristiques physiques et chimiques				
3. Transestérification à catalyse basique de l'huile de friture				
3.1. Choix de la méthode de transestérification				
3.2. Mode opératoire				
3.3. Optimisation de la réaction				
3.4. Transestérification de HFBA et HFMA avec le méthanol				
3.5. Transestérification de HFHA avec le méthanol				
3.6. Transestérification de HFMA avec l'éthanol				
3.7. Discussions sur l'optimisation de la réaction				
3.7.1. L'effet de la température				
3.7.2. Effet du catalyseur				
3.7.3. Le type d'alcool				
3.7.4. Effet de l'excès d'alcool				
4. Caractérisation physico-chimique du biodiesel de l'huile de friture				
Partie B. Résidus de graisse animale				
1. Pré-estérification acide et préparation du biocarburant				
1.1. Estimation de l'évolution d'acidité par régression linéaire				
1.2. Test de signification de la régression				
1.3. Test de signification des paramètres et intervalles de confiance				
1.4. Analyse de la régression				
2. Analyse chromatographique				
3. Spectrométrie de masse				
4. Propriétés physiques et chimiques du biocarburant et élaboration	du produit final 27			
5. Transestérification de la graisse en deux étapes				
6. Traitement des eaux usagées				
6.1. La neutralisation de l'acide sulfurique				
6.1.1. Neutralisation avec les carbonates de calcium				
6.1.2. Neutralisation de l'acide sulfurique avec les coquilles de	es huîtres27			
6.2. La récupération du méthanol				
7. Conclusions				
Chapitre III modélisation de la combustion des biocarburants dans le n	10teur			

Nomenclature	27				
1. Introduction	27				
2. Hypothèses du modèle	27				
3. Lois appliquées dans le modèle	27				
4. Les pertes à travers les parois	27				
4.1. Echanges par convection	27				
4.2. Approches empiriques	27				
4.3. Modèles semi-empiriques	27				
4.4. Transfert par rayonnement	27				
4.5. Choix du modèle de transfert thermique	27				
5. Les phases du cycle de combustion	27				
5.1. Admission et échappement	27				
5.2. Compression et détente	27				
5.3. Auto-inflammation	27				
5.3.1. Délai physique2	27				
5.3.2. Délai chimique	27				
5.3.3. Détermination expérimentale des délais d'auto-inflammation des carburants 2	27				
5.4. La combustion	27				
5.4.1. Loi en cosinus	27				
5.4.2. Loi de Watson	27				
5.4.3. Loi de Wiebe	27				
6. Frottements	27				
6.1. Types de frottements	27				
6.2. Loi polynomiale	27				
6.3. Loi de Chen et Flynn	27				
6.4. Détermination expérimentale du travail de frottement	27				
7. Résultats du cycle entraîné 2	27				
8. Conclusions	27				
Chapitre IV. Essais sur moteurs de nouveaux carburants	27				
Nomenclature	27				
1. Introduction	27				
2. Banc d'essais moteur					
3. Analyse d'erreur	27				
4. Les carburants					
5. Performances	27				
5.1. Consommation spécifique	27				

Contribution à l'étude de la valorisation énergétique des résidus graisseux et de leur combustion dans les moteurs à combustion interne

vi

5.2.	Rendement effectif	27
5.3.	Température des gaz d'échappement	27
6. L	'analyse de la combustion	27
6.1.	Le délai d'auto-inflammation	27
6.2.	Phase de pré-mélange	27
6.3.	La combustion diffusive	27
6.4.	Pression maximale du cycle	27
7. L	es émissions polluantes	27
7.1.	Les hydrocarbures imbrûlés (HCT)	27
7.2.	Les suies	27
7.3.	Le monoxyde de carbone CO	27
7.4.	Les Oxydes d'azote NOx	27
8. C	onfrontation du modèle aux résultats expérimentaux	27
8.1.	Paramètres de la loi de Wiebe	27
8.2.	Comparaison entre le modèle et les expériences	27
8	.2.1. Étude du cycle moteur complet	27
8	.2.2. Comparaison des paramètres de la combustion	27
9. C	onclusions	27
Chapit	tre V : Etude technico-économique et réalisation du projet	27
Chapit 1. Iı	tre V : Etude technico-économique et réalisation du projet ntroduction	27 27
Chapit 1. In 2. D	tre V : Etude technico-économique et réalisation du projet ntroduction Description de l'installation et de son fonctionnement	27 27 27
Chapit 1. In 2. D 3. L	tre V : Etude technico-économique et réalisation du projet ntroduction Description de l'installation et de son fonctionnement e coût d'investissement	27 27 27 27
Chapit 1. In 2. D 3. L 3.1.	tre V : Etude technico-économique et réalisation du projet ntroduction Description de l'installation et de son fonctionnement e coût d'investissement Le coût d'investissement de l'installation de transestérification	 27 27 27 27 27 27
Chapit 1. In 2. D 3. L 3.1. 3.2.	tre V : Etude technico-économique et réalisation du projet ntroduction	 27 27 27 27 27 27
Chapit 1. In 2. D 3. L 3.1. 3.2. 4. C	tre V : Etude technico-économique et réalisation du projet ntroduction	 27 27 27 27 27 27 27 27 27
Chapit 1. In 2. D 3. L 3.1. 3.2. 4. C 4.1.	tre V : Etude technico-économique et réalisation du projet ntroduction	 27
Chapit 1. In 2. D 3. L 3.1. 3.2. 4. C 4.1. 4	tre V : Etude technico-économique et réalisation du projet	 27
Chapit 1. In 2. D 3. L 3.1. 3.2. 4. C 4.1. 4 4	tre V : Etude technico-économique et réalisation du projet	 27 <
Chapit 1. In 2. D 3. L 3.1. 3.2. 4. C 4.1. 4 4 4	tre V : Etude technico-économique et réalisation du projet	 27
Chapit 1. In 2. D 3. L 3.1. 3.2. 4. C 4.1. 4 4 4 4 4 4	tre V : Etude technico-économique et réalisation du projet	 27 <
Chapit 1. In 2. D 3. L 3.1. 3.2. 4. C 4.1. 4 4 4 4 4 4 4 4	tre V : Etude technico-économique et réalisation du projet	 27 <
Chapit 1. In 2. D 3. L 3.1. 3.2. 4. C 4.1. 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	tre V : Etude technico-économique et réalisation du projet	 27 <
Chapit 1. In 2. D 3. L 3.1. 3.2. 4. C 4.1. 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	tre V : Etude technico-économique et réalisation du projet	 27 <
Chapit 1. In 2. D 3. L 3.1. 3.2. 4. C 4.1. 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	tre V : Etude technico-économique et réalisation du projet	 27 <
Chapit 1. In 2. D 3. L 3.1. 3.2. 4. C 4.1. 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	tre V : Etude technico-économique et réalisation du projet	 27 <

5.	В	ilan én	ergétique
5	.1.	Bilan	d'énergie thermique
	5	.1.1.	Energie thermique disponible
	5	.1.2.	Besoins d'énergie thermique27
5	.2.	Bilan	d'électricité
	5	.2.1.	Production d'électricité
	5	.2.2.	Besoins d'électricité
6.	Т	'arif d'a	achat de l'électricité
7.	A	nalyse	économique
7	.1.	Coût d	de production du biocarburant
7	.2.	Coût d	le transformation du biodiesel en électricité
7	.3.	Discu	ssions sur les choix et la rentabilité du projet
8.	E	tude de	e sensibilité :
9.	С	Conclus	ions
Co	nclu	isions e	et perspectives
Réf	ére	nces Bi	ibliographiques
AN	NE	XEA:	coefficients de la loi polynômiale de la chaleur massique appliqués à l'équation
(III	.4).		
An	nex	e B : co	onfrontation des résultats du modèle de combustion aux résultats expérimentaux :
AN	NE	XE C :	Diagrammes de l'installation de transestérification et de son fonctionnement 27

Introduction Générale

La population mondiale a évolué de 2,5 Milliards en 1950 à 6 Milliards en 2000 et elle va atteindre les 9 Milliards en 2050 suivant les études faites par l'ONU (esa.un.org/unpp). Ce changement démographique ainsi que le niveau de vie plus luxueux des habitants du globe terrestre, et particulièrement celui des pays du nord, ont introduit (et vont introduire) des taux de consommation de biens de plus en plus élevés. Cette consommation va introduire d'une part des besoins énergétiques énormes, et d'autre part, d'énormes quantités de déchets difficiles à gérer seront rejetés.

Les réserves pétrolières et les nouvelles sources d'énergie

Le monde entier est en train de se demander comment satisfaire ses besoins énergétiques dans le futur avec la diminution des réserves mondiales du pétrole, notre source ultime d'énergie, qui sera bientôt épuisée. En effet, les scénarios les plus optimistes prévoient que le pic pétrolier sera atteint entre 2028 et 2030 (www.peakoil.net) et ce bilan inclut le pétrole high-tech c'est-à-dire celui qui requiert des technologies avancées pour être exploité. Les scénarios les plus pessimistes croient qu'on a déjà atteint ce pic depuis l'année 2010 et que la production commence à baisser progressivement (www.peakoil.net).

D'autre part la distribution des réserves pétrolières dans le monde montre des disparités entre les pays, par exemple 80% de ces réserves se trouvent dans 9 pays. En Europe, les réserves pétrolières sont faibles ce qui implique leur dépendance d'autres pays pour satisfaire leurs besoins. Pour faire face à ces problèmes, la France a adopté l'énergie nucléaire pour la production d'électricité (aujourd'hui 80% des besoins de la France en électricité sont satisfaits à partir du nucléaire). En plus, elle a commencé tôt à développer son programme d'énergies renouvelables et elle tente d'augmenter leur part dans sa consommation énergétique jusqu'à 20% en 2020.

Ces mesures sont nécessaires pour diminuer la dépendance énergétique du pays avec la diminution des réserves du pétrole mais aussi pour faire face aux moments de crises, comme celles que le monde a vécu en 1991 et en 2003 avec les guerres de l'Irak et celle qu'on vit aujourd'hui avec le conflit en Libye et ses conséquences sur la production et le prix du pétrole. Sans oublier le débat ouvert sur l'énergie nucléaire à travers le monde après les graves accidents nucléaires de Fukushima au Japon, qui peut éventuellement, dans le cas d'adoption des décisions d'arrêter certains centres nucléaires ou de baisser la part du nucléaire dans la production d'électricité, entraîner des demandes supplémentaires en énergies plus propres.

L'énergie nucléaire ainsi qu'un certain nombre de technologies de production d'énergies renouvelables (les panneaux solaires thermiques et photovoltaïques, les éoliennes...) peuvent contribuer à fournir de l'électricité et de la chaleur, mais en ce qui concerne le domaine routier très gourmand en énergie, ces technologies ne sont pas capables de remplacer le pétrole (au moins avant d'arriver à point avec les voitures électriques).

Donc il est nécessaire de chercher de nouveaux carburants qui peuvent remplacer le pétrole sur les véhicules. Une diversité de biocarburants peuvent être produits à partir de la biomasse comme l'éthanol qui peut être fabriqué à partir du sucre, de l'amidon ou de la cellulose, le biodiesel à partir des plantes oléagineuses, les liquides de pyrolyse ainsi que le

gaz de synthèse à partir du bois et des déchets d'agriculture, l'hydrogène à partir des microorganismes qui décomposent l'eau en hydrogène et oxygène ainsi que le méthane à partir de la fermentation anaérobique de la matière organique.

La production des biocarburants à partir des matières premières utilisées dans l'alimentation ou dans des utilisations industrielles conduit à une compétition dans le marché et à une hausse de prix de ces matières. Le marché des produits alimentaires a explosé entre 2002 et 2008, suivant une étude publiée par la banque mondiale en 2008, le prix des denrées alimentaires a augmenté de 130% et la production des biocarburants est responsable de 75% de cette hausse de prix (Mitchell 2008). Aujourd'hui avec un Milliard de personnes touchées par la faim au monde (voir figure 1), il faut faire l'équilibre entre la production de l'énergie et la production des denrées alimentaires. D'autre part il faut veiller à la conservation de la biodiversité des forêts dans les zones de culture destinées à la production des biocarburants.



Figure 1 : Planisphère de population touchée par la faim entre 1970 et 2009 [Le monde.fr 19/06/2009]

La production des déchets et le recyclage

En Europe, la production moyenne de déchets est de 600 kg/personne/an dont 402 kg/personne/an d'ordures ménagères (www.Economiedenergie.fr), un français produit annuellement 590 kg de déchets (www.developpementdurable.com). En 2008 le parlement Européen a adopté une loi fixant en hiérarchie les modes de traitement de déchets : traitement, réutilisation, recyclage, valorisation et enfin élimination des déchets. La France a payé 12,8 Milliards d'Euros en 2007 pour traiter ses déchets (www.planetoscope.com). A côté du coût direct à payer (coût économique), il y a des coûts indirects liés à l'épuisement des sources de

la matière première (les métaux, le plastique, le verre...) et enfin il y a le coût écologique qui est lié à la pollution de l'air, du sol, des rivières et de la nappe phréatique. Donc, en partant de ces vérités, la voie de recyclage et de valorisation des déchets devient une nécessité pour la durabilité de vie sur la terre pour les générations à venir.

Les déchets graisseux

Suivant une étude de l'ADEME menée en 1999, 2,5 Millions de tonnes de déchets de restauration sont rejetés chaque année en France, dont 100000 tonnes d'huiles alimentaires usagées. Et suivant une étude sortie en 2007 du programme Life Environnement de la commission européenne, en France on produit annuellement 550000 tonnes de déchets graisseux et on estime une production de 3 millions de tonnes annuellement par l'Union Européenne. Une autre étude montre qu'aux Etats-Unis 1,13 millions de tonnes de déchets graisseux sont collectés annuellement parmi 5,3 millions de tonnes produites (Canakci, 2007). Cette étude a également montré que si ces 5,3 millions de tonnes de déchets sont transformés en biodiesel, elles peuvent remplacer 5,67 millions de litres de pétrole.

Ces déchets sont interdits dans l'alimentation animale depuis le 14/11/2000 en Europe. En plus les règlements français et européens interdisent leur réjection ou combustion afin de limiter la contamination. Egalement, dû à leur point de fusion élevé elles ne peuvent pas être déversées dans les circuits d'eau usagée et leur collecte et stockage doivent être effectués d'une manière spécifique et adaptée loin des systèmes de valorisation des déchets ménagers. Ces déchets peuvent être le sujet d'une valorisation énergétique grâce à leur structure chimique formée de carbone, hydrogène et oxygène. Leur faible teneur en contaminants comme le soufre et l'azote et leur bilan de dioxyde de carbone nul en font des cibles importantes pour la fabrication des biocarburants.

Plan de thèse

Cette thèse est réalisée en collaboration avec le centre de traitement de matières d'assainissement (CTMA) située à Lussac en Aquitaine (<u>www.vidange-curage-traitement-effluents.fr/</u>). Le but de cette étude est de transformer un effluent de résidus graisseux provenant des déchets municipaux et reçu par l'entreprise en biocarburant afin d'alimenter un groupe électrogène dont la production électrique sera rachetée par EDF. La quantité de ces résidus est estimée à 960 tonnes/an.

L'étude sera focalisée sur la transestérification des déchets graisseux afin de produire du biodiesel. Le biodiesel est le nom utilisé pour désigner le produit de la réaction de transestérification des triglycérides avec les alcools à courtes chaînes (le méthanol et l'éthanol sont les plus utilisés). Chimiquement, ils sont composés des esters d'acides gras. Ce produit a attiré l'attention des motoristes vu ses propriétés physiques proches du gazole et la possibilité de l'utiliser sur les moteurs diesel sans leur introduire aucune modification.

Le premier chapitre de la thèse est un tour d'horizon sur les biocarburants, les méthodes utilisées pour la production du biodiesel, les matières premières et les travaux réalisés dans ce domaine ainsi que la situation en Europe et en France en termes de production du biodiesel. Les caractéristiques physiques et chimiques du biodiesel seront aussi évoquées dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre sera divisé en deux parties. La première est consacrée à la production du biodiesel à partir de l'huile de friture usagée par transestérification à catalyse

basique où on va discuter la méthode de production et l'optimisation de la réaction en utilisant différents types d'alcool et des huiles à différentes teneurs en acides gras libres. Les paramètres étudiés sont : 1) la température de la réaction, 2) la durée de la réaction, 3) la quantité de catalyseur et 4) l'excès d'alcool mis en jeu afin d'accomplir la réaction. Dans un autre temps les caractéristiques physiques et chimiques du biodiesel produit seront testées et illustrées à la fin de cette partie.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la production du biodiesel à partir des résidus graisseux. Ces résidus ont une teneur en acides gras libres très élevée ce qui empêche le déroulement de la réaction par catalyse basique, donc la transestérification à catalyse acide sera appliquée sur ces produits. Les influences des quantités de méthanol et de catalyseur utilisées ainsi que la durée de réaction sur le déroulement de la réaction seront étudiées. L'évolution de l'acidité de la graisse par estérification acide sera liée aux paramètres de la réaction par une régression linéaire. Les produits de la réaction seront analysés par chromatographie et par spectrométrie de masse afin d'identifier leur composition chimique et les modifications subies par la graisse lors de son stockage avant le traitement. Le biodiesel ainsi élaboré sera caractérisé afin de vérifier ses propriétés physiques et chimiques et leur conformité avec la norme Européenne EN 14214. Après l'étape de la fabrication et la caractérisation, le traitement de l'eau usagée produite par le procédé sera évoqué et des méthodes seront proposées pour le traitement de l'acidité de l'eau et pour la récupération du méthanol résiduel.

Le troisième chapitre est consacré à la modélisation de la combustion dans les moteurs diesel et un modèle à une zone de combustion est établi. Les hypothèses et les équations du modèle sont illustrées et les sous modèles proposés peuvent être divisés en deux parties: 1) sous-modèles basés sur la littérature (l'admission et l'échappement des gaz et le transfert thermique à travers les parois), 2) sous-modèles basés sur les essais moteurs (délai d'auto-inflammation et les travaux des efforts de frottement). On a proposé un modèle de combustion suivant une triple loi de Wiebe dont les paramètres sont déterminés dans le chapitre suivant après l'analyse de la combustion. Dans cette partie on a comparé le cycle entraîné obtenu par le modèle avec celui obtenu sur le moteur.

Le quatrième chapitre s'agit d'une analyse du fonctionnement du moteur à 1500 tr/min avec le gazole et les deux biocarburants élaborés dans le deuxième chapitre. Dans ce chapitre, un modèle d'analyse de dégagement de chaleur est proposé et les paramètres de combustion sont analysés et les performances du moteur avec les différents carburants sont comparées et interprétées. Puis les paramètres de la loi de Wiebe sont déterminés et des corrélations sont établies entre ces paramètres et la charge du moteur à 1500 tr/min. Dans un deuxième temps, le modèle est confronté aux résultats expérimentaux et les erreurs sont chiffrées et analysées.

Dans le cinquième chapitre un procédé de fabrication du biodiesel est proposé en se basant sur les conclusions tirées des chapitres précédents et une étude technico-économique est établie afin d'évaluer l'intérêt du projet du point de vue économique. Dans cette étude, les prix des matières premières et des équipements utilisés dans la construction de cette étude sont déterminés à l'aide des devis de fournisseurs. Les coûts de construction et de fonctionnement sont déterminés à l'aide des formulaires trouvés dans la littérature et les ouvrages spécialisés dans ce type d'études.

Chapitre I : Etat de l'art

1. Les biocarburants

6

Dans les années 80 les pays industrialisés ont pris conscience de l'influence des gaz à effet de serre sur la planète. Ils ont élaboré des rapports et ils ont organisé plusieurs réunions dont la plus fructueuse était à Kyoto en Décembre 1997 où ils ont conclu la nécessité de diminuer la production des gaz à effet de serre. Les Européens se sont engagés pour une réduction de 8% de leurs émissions de dioxyde de carbone par rapport à l'année 1990 à la fin de 2010 (Winfried et al 2008). Les pays Européens ont directement agi dans les années 90 et la production de biocarburants commençait à se développer dans plusieurs pays européens. En 2003, la commission Européenne faisait le premier pas vers la réalisation pratique d'un plan concernant la production des biocarburants. Ils ont commencé avec un objectif de remplacer 2% des carburants fossiles consommés au sein de l'UE par des biocarburants pour la fin de 2005, ce seuil augmente progressivement pour atteindre 5,75% en 2010 et 10% en 2020 (Bozbas 2008). La France s'est engagée dans ce défi et a posé des objectifs plus ambitieux : atteindre les 10% en 2015 (Van Thuijl 2006).

Les biocarburants ou agro-carburants sont des carburants produits à partir des sources végétales ou animales. Les biocarburants ont l'avantage d'être des sources renouvelables d'énergie et qui ont une faible contribution au bilan de CO2, donc ils contribuent à limiter les émissions des gaz à effet de serre (Bozbas 2008; Winfred et al 2008; M. Balat et H. Balat 2008). D'autre part, le recours aux énergies renouvelables limite la dépendance énergétique des pays n'ayant pas des sources d'énergie fossile et qui sont obligés de l'importer. Parmi les sources d'énergies renouvelables, la biomasse est la seule source susceptible de produire des carburants solides, liquides ou gazeux et elle est décrite comme la source d'énergie ayant le plus fort potentiel dans les sociétés modernes. La Figure I.1 présente les voies possibles de la production des biocarburants à partir de la biomasse. La biomasse peut être divisée en 4 catégories : 1) les sucres et l'amidon, 2) huiles et lipides, 3) bois et gomme et 4) la cellulose (Maher et Bressler 2007). Les biocarburants élaborés par ces sources sont :

- <u>Les alcools</u>: Le bioéthanol, obtenu par la fermentation alcoolique du sucre et d'amidon ainsi que par hydrolyse de la cellulose suivie par une fermentation. Le méthanol ou alcool du bois lui aussi est élaboré des déchets de biomasse. Les alcools peuvent être utilisés comme additifs pour les carburants ou bien comme carburant et dans d'autres cas ils sont utilisés comme matière première pour la fabrication d'autres carburants.

- <u>Bio-oil</u>: ce sont les produits liquides sortants de la pyrolyse de la biomasse (bois, huiles végétales et graisses animales). Elles peuvent avoir des compositions et des propriétés différentes destinées à l'utilisation dans plusieurs domaines comme les carburants et les solvants.

- *Biodiesel*: Le biodiesel est un biocarburant destiné à être utilisé dans les moteurs diesel, il est fabriqué à partir des huiles végétales et des graisses animales. C'est un carburant prometteur ayant des propriétés très proches du gasoil et qui pollue moins.

- <u>*Biogaz*</u>: les biogaz sont les produits gazeux obtenus à partir de la biomasse par différents procédés. Le biogaz est constitué essentiellement du méthane, du monoxyde de carbone et d'hydrogène. Les biogaz peuvent être obtenus soit par méthanisation des déchets organiques, soit par gazéification (craquage thermique) du bois.

- Bio hydrogène : l'hydrogène peut être utilisé comme carburant gazeux pour les moteurs à combustion interne ou dans les fourneaux industriels. Il peut être également utilisé dans les piles à combustible qui ont une efficacité de 70% et qui n'ont aucune émission dangereuse. L'hydrogène peut être produit par bio-photolyse, photo-fermentation ou par la fermentation en noir (A. Demirbas 2008 a).



Figure I.1. Voies de production des biocarburants de la biomasse.

2. Valorisation des déchets graisseux

En 1891, Rudolf Diesel procède à des essais sur ses moteurs avec de l'Huile Végétale Brute (H.V.B.). Il était convaincu que l'huile végétale possède un fort potentiel, au même titre que le pétrole et le charbon. Il faut savoir qu'au départ, le moteur « Diesel » était tout d'abord connu sous le nom de « moteur huile lourde » (l'huile lourde était à cette époque, un résidu non commercialisable du raffinage du pétrole brut). Le premier modèle de Rudolf Diesel a été présenté pour la première fois à Augsbourg, Allemagne, le 10 août 1893. En souvenir de cet événement, le 10 août a été déclaré « Journée internationale du biodiesel». L'entreprise française Otto, qui a obtenu le Grand Prix, présente, lors de l'exposition universelle à Paris, un moteur fonctionnant à l'huile d'arachide pour répondre à une demande du gouvernement français.

Mais durant le XX^e siècle, le pic pétrolier conduisait à des produits pétroliers beaucoup moins chers que les huiles végétales qui ont perdu leur compétitivité et les moteurs Diesel étaient conçus en se basant sur les caractéristiques du gasoil. Mais durant la deuxième guerre mondiale, plusieurs pays ont développé des moteurs fonctionnant à l'huile végétale. D'autre part les chocs pétroliers de 1973 et 1979 ont tourné de nouveau les regards vers l'huile végétale. A cette époque les prix croissants des produits pétroliers ainsi que la préoccupation envers la pollution poussent la recherche vers de nouveaux carburants dont les huiles végétales prennent une partie intéressante.

Le problème essentiel des huiles végétales étant leur haute viscosité, en effet la haute viscosité conduit à de faibles pulvérisations et volatilité du jet de carburant lors de l'injection ce qui conduit à une mauvaise combustion provoquant une augmentation des suies et des imbrûlés. La mauvaise combustion conduit aussi à une formation des dépôts de carbone sur les injecteurs ainsi qu'au gommage des pistons et des parois des cylindres (Graboski and McCormic, 1998; Reyes et Sepulveda, 2006; P.K. Srivastava and M. Verma, 2008; A. Karmakar et al. 2010 ; Hazar et. Aydin 2010). Afin de réduire la viscosité, les chercheurs ont eu recours à plusieurs procédés dont le préchauffage, le mélange avec du gasoil ou d'autres solvants ayant de basses viscosités et qui sont compatibles avec les moteurs diesel, l'émulsification, la pyrolyse (traitement thermique) et la transestérification (procédé chimique).

2.1. La méthanisation

La méthanisation ou fermentation anaérobique, consiste à dégrader les déchets organiques, dont les graisses font une partie, à l'aide des bactéries sans la présence d'air pour produire du méthane et du dioxyde de carbone et des boues solides qui restent dans le réacteur. Le méthane produit par cette réaction pourra être utilisé dans des chaudières ou bien dans des moteurs à combustion interne.

La digestion de la graisse suit le chemin suivant : la graisse subit une hydrolyse pour former des acides gras libres à longues chaînes (AGLC) et de la glycérine, ensuite ces produits vont être transformés par les bactéries en H2, acétates et dioxyde de carbone qui seront transformés en méthane et en dioxyde de carbone par les méthanogènes.

La méthanisation des déchets des abattoirs a été étudiée par plusieurs chercheurs. Salminen et Rintala, (2001) ont fait une revue sur ces travaux et ils ont constaté que la formation des acides gras libres à longues chaînes de carbone ralentissent le processus et peuvent intoxiquer les microorganismes anaérobiques et en particulier les acetogènes et les méthanogènes. De leur côté Cirne et al (2006) ont étudié l'effet de la concentration des lipides dans le réacteur sur le déroulement de la réaction et ils ont conclu que l'effet des acides gras à longues chaînes sur la réaction n'est pas permanent mais elles ralentissent beaucoup le processus, ce qui conduit à des temps de résidence plus long. Cette longue durée n'est pas désirable pour les réacteurs à l'échelle industrielle. Broughton et al. (1998) ont étudié la fermentation anaérobique de la graisse de mouton dans des réacteurs mesophyliques (35°C) et thermophyliques (50°C). Ils ont essayé plusieurs concentrations de graisse dans la boue du réacteur. Leurs résultats sont présentés dans le tableau 1.1.

Ils ont conclu que la concentration initiale des boues en graisses augmente le délai avant le début de la méthanisation à cause de la formation des AGLC, mais son effet n'était pas permanent. Par contre ils ont trouvé que la réaction à 35° C est plus stable et plus efficace.

		graisse	
Concentration	Température	Début de	Fin de
[g/l]	[°C]	méthanisation [jours]	méthanisation [jours]
0	35	-	15
5	35	0	30
10	35	13	40
20	35	43	90
0	50	-	20
5	50	43	70
10	50	48	90
20	50	œ	-

Tableau I.1 : évolution de la durée de séjour dans le réacteur suivant la concentration initiale en

Oh et Martin (2010) ont traité le sujet d'un point de vue thermodynamique, et ils ont proposé un modèle de méthanisation des AGLC qui se base sur le fait d'avoir 2 types de réactions l'une est spontanée et endothermique qui est applicable pour les hautes concentrations en AGLC et une autre exothermique non spontanée qui sera facilitée par l'enlèvement sélectif du CO2 pour les basses concentrations de AGLC. Cette étude montre d'un point de vue thermodynamique que si on fournit suffisamment d'énergie aux AGLC au début de la réaction on peut les transformer complètement en méthane, dioxyde de carbone et des acides gras résiduels à plus courte chaînes. Donc ce modèle contredit les autres études en niant l'effet d'inhibition des AGLC. Les auteurs de cet article expliquent ce comportement par le fait que les observations des autres chercheurs proviennent des études menées sur des réactions à plus lentes cinétiques sans rendre compte des réactions rapides de transfert d'électrons entre les bactéries de fermentation et les méthanogènes d'une part et en se concentrant sur la sélection des populations de bactéries les plus appropriés au lieu d'étudier la relation entre réactifs et produits d'un point de vue thermodynamique de l'autre part.

2.2. Préchauffage et mélange avec du gasoil

Les méthodes les plus simples pour la réduction de la viscosité des huiles végétales ou des graisses animale sont le préchauffage et le mélange avec du gasoil ou la combinaison des deux méthodes. Plusieurs études ont été menées sur ces pistes et elles ont montré que l'huile végétale (ou graisse animale) préchauffée ou mélangée avec le gasoil peut être utilisée directement dans les moteurs Diesel à court terme sans lui introduire aucune modification (Hazar et Aydin 2010 ; D. Agarwal et A. Agarwal, 2007 ; Canakci et al. 2009; Ramadhas et al. 2009). D'autre part plusieurs auteurs ont noté que les huiles végétales sont compatibles avec les moteurs diesel à injection indirecte mais pour l'utilisation sur des moteurs à injection directe il faut passer par la transestérification (Winfried et al 2008).

En comparant les performances du moteur lors de son alimentation avec de l'huile végétale (ou graisse animale) avec celles du moteur à gasoil, les études ont montré une consommation spécifique de carburant plus importante, une légère baisse dans le couple et la puissance du moteur et un très mauvais rendement à faibles charges. En revanche le rendement du moteur sur les moyennes et fortes charges est plus élevé. Cette amélioration est due à la meilleure combustion (D. Agarwal et A. Agarwal, 2007 ; Canakci et al. 2009, Labeckas et Slavinkas 2006) ou au pouvoir lubrifiant de l'huile qui joue un rôle positif sur la diminution du travail de frottement entre les segments et les parois du cylindre (Hazar et Aydin 2010). Une amélioration de performances était constatée lors du préchauffage de l'huile ou de ses mélanges (Nwafor 2004 ; M. Senthil Kumar et al. 2005 ; Pugazhadivu et Jeyachandran 2005). En termes de combustion, on peut commencer par la viscosité plus élevée de l'huile et son effet sur la combustion. En effet, lors de l'injection de l'huile au

moteur, sa haute viscosité tend à augmenter la taille des gouttelettes pulvérisées en conduisant à une mauvaise volatilité et à la réduction de la surface de contact entre le carburant et l'air produisant des zones plus riches en carburant dans la chambre de combustion (C.D. Rakopoulos et al. 2006).

D'autre part l'indice de cétane plus faible comparé à celui du gasoil provoque une augmentation du délai d'auto inflammation (Canakci et al. 2009) et ralentit la combustion. L'effet du faible indice de cétane apparaît dans la mauvaise combustion aux faibles charges (Canakci et al. 2009) ce qui pourra être responsable du mauvais rendement. La combustion plus lente apparaît sur les courbes de dégagement de chaleur (Canakci et al. 2009) et sur la température des gaz d'échappement plus élevée avec l'huile et ses mélanges (Pugazhadivu et Jeyachandran 2005). L'huile végétale et la graisse animale étant des composés oxygénées, leur effet sur la combustion est positif et contrebalance l'effet de la mauvaise pulvérisation du jet due à la haute viscosité.

Labeckas et Slavinkas (2009) ont testé l'effet du préchauffage de l'huile de colza et de ses mélanges avec du gasoil, de l'éthanol ou avec des mélanges de 2 additifs avec des proportions de colza variant entre 90% et 97,5%. Ils ont constaté des améliorations du couple, de la consommation spécifique et du rendement par rapport à l'huile brut. Le mélange optimal dépendait toujours de la charge et de la vitesse de rotation. Canakci et al. (2009) ont alimenté un moteur à injection indirecte avec l'huile de tournesol préchauffé à 75°C et ils ont montré que l'utilisation de l'huile végétale réduit les émissions des suies et des hydrocarbures imbrûlés. Nwafor (2004) a comparé sur un moteur diesel à injection indirecte l'utilisation du gasoil, de l'huile de colza à température ambiante et l'huile de colza préchauffé à 70°C.

L'émission des hydrocarbures imbrûlés dans les gaz d'échappement était réduite avec l'huile de colza mais elle était plus élevée dans le cas d'huile préchauffée que dans le cas de l'huile a température ambiante. C.D. Rakopoulos et al. (2006) ont testé sur un moteur à injection directe des mélanges contenant 10 et 20% d'une variété d'huiles ou de leurs méthyle esters avec du gasoil. Mais en termes d'émissions polluantes, ils ont constaté une hausse de CO, de densité de suies et des NOx lors de l'utilisation des huiles végétales dans les mélanges par rapport au gasoil. Cette élévation étant plus importante quand la quantité des huiles est plus élevée. En revanche l'addition des méthyles esters baissait toutes ces émissions et la réduction étant plus importante que la quantité des esters dans les mélanges était plus grande. En termes d'imbrûlés aucune tendance ne pouvait être tirée à cause de la dépendance de l'évolution du type d'huile utilisé. Enfin les auteurs ont fini par constater que les huiles végétales et leurs méthyles esters sont susceptibles d'être utilisées sur les moteurs diesel comme carburant, au moins sous forme de mélanges.

M. Senthil Kumar et al. 2005 ont investigué expérimentalement l'utilisation de la graisse animale préchauffée (30, 40, 50, 60 et 70°C) sur un moteur diesel à injection directe. Les émissions des imbrûlés et du monoxyde de carbone ont été plus élevées lors de l'utilisation de la graisse mais qui diminuaient avec l'augmentation de la température d'injection. L'opacité de fumée a été réduite en utilisant la graisse animale et cette réduction était plus importante lors du préchauffage et les émissions de NOx étaient plus basses avec la graisse mais qui augmentaient avec la température de préchauffe. Hazar et Aydin (2010) ont testé sur un moteur à injection directe des mélanges contenant 20 et 50% d'huile de colza avec du gasoil. Ils ont testé les mélanges préchauffés à 100°C et d'autres non préchauffés. Ils ont constaté une augmentation dans l'opacité de la fumée, mais des diminutions du CO et de NOx ont été observées. Les mélanges préchauffés avaient tendance à diminuer les suies et les CO et augmenter les NOx. D. Agarwal et A.K Agrwal (2007) ont testé l'huile de jatropha préchauffée et ses mélanges sur un moteur à injection directe. Ils ont observé une hausse dans les émissions de HC, CO et l'opacité de fumée lors de l'utilisation de l'huile et de ses mélanges. Cette hausse avait tendance à augmenter avec la proportion de l'huile dans les mélanges et à diminuer avec le préchauffage.

A.K. Agarwal et Rajamanoharan (2009) ont testé l'huile de karanja et ses mélanges avec et sans préchauffage sur un moteur à injection directe. Ils ont enregistré des émissions de suies et des hydrocarbures imbrûlés supérieures à celles du gasoil, tout en gardant une tendance à diminuer avec le préchauffage et avec la diminution de la proportion de l'huile dans le carburant. Pugazhadivu et Jeyachandran (2005) ont utilisé l'huile de friture usagée sur un moteur diesel à injection directe. Ils ont constaté une réduction en émissions des oxydes d'azote mais qui augmentait avec le préchauffage. L'effet du préchauffage était inverse sur les émissions du CO et sur l'opacité de la fumée qui étaient toujours plus élevées que celles du gasoil. Labeckas et Slavinkas (2006) ont testé sur un moteur de tracteur à 4 cylindres injection directe, l'effet de l'utilisation de l'huile de colza préchauffé sur son endurance et ses performances. Ils ont alimenté deux cylindres par de l'huile de tournesol préchauffé et les deux autres avec du gasoil. Dès le début des tests le filtre de carburant a été détruit à cause de la haute viscosité de l'huile de colza donc ils l'avaient changé par un autre type renforcé. Sur les faibles charges ils ont constaté une surconsommation de carburant avec une détection visuelle des gouttelettes d'huile sortant du tuyau d'échappement. Après ils ont testé l'effet de l'utilisation de l'huile sur les injecteurs et les cylindres. Ils ont effectué un essai au ralenti et après une heure ils ont inspecté les injecteurs d'huile et ils les ont trouvés mouillés. Après 2,5h de fonctionnement aux moyennes charges ils ont trouvé les injecteurs d'huile couverts d'une couche épaisse de dépôts carbonés tandis que les injecteurs de gasoil étaient presque propres. Et après 2h de fonctionnement à la charge maximale, les injecteurs d'huile étaient plus propres que le cas de moyennes charges mais plus sales que les injecteurs du gasoil.

2.3. Pyrolyse

La pyrolyse est un procédé thermochimique qui consiste au craquage thermique de la chaîne carbonée des produits organiques en leur transformant en corps à plus courtes chaînes ayant des propriétés différentes de celles de la matière de départ. La pyrolyse a besoin d'une température assez élevée (400 à 500°C) (Koh et al. 2008). Les produits de la pyrolyse se repartissent en trois fractions : solide (charbon), liquide et gazeuse. Parmi ces trois phases, la phase liquide est la plus désirée, vu la facilité de son stockage et son transport (Maher et Bressler 2007). La répartition des 3 fractions ainsi que la composition de chaque phase dépendent largement de la matière première utilisée et des conditions opératoires comme la température et le catalyseur utilisé (Lima et al. 2004, Maher et Bressler 2007). La partie liquide peut contenir des alcanes, des alcènes, de l'alcool, des acides carboxyliques, des aromatiques, des oléfines, des aldéhydes, des cétones ainsi que d'autre variétés (Wisniewski Jr. et al. 2010).

Dans la plupart des cas, les produits liquides ont besoin de raffinage pour séparer les composants qui auront des destinations différentes dans l'industrie. Les composants les plus intéressants sont les liquides ayant la possibilité d'être utilisés comme biocarburants sur des moteurs à essence ou sur des moteurs diesel. Certains auteurs ont étudié la pyrolyse sans catalyse des huiles végétales et graisses animale : Lima et al. (2004) ont étudié la pyrolyse de l'huile de soja, l'huile de palme et l'huile de ricin à des températures comprises entre 350 et 400°C. Ils ont obtenu des liquides composés des hydrocarbures à longues chaînes et des acides carboxyliques à des chaînes plus courtes. L'analyse chromatographique ne révélait aucune présence des composés aromatiques. La comparaison des caractéristiques

physicochimique de ces carburants avec les normes de biodiesel a montré une acidité assez élevée et les produits de pyrolyse de l'huile de ricin avaient un indice de cétane plus bas. Sadrameli et Green (2007) ont étudié la pyrolyse de l'huile de colza à des températures comprises entre 300 et 500°C. Ils ont obtenu des gaz comme les paraffines légères, des oléfines, des gaz ayant 4 ou 5 atomes de carbone, des alcools, des cétones, des aldéhydes, des produits aromatiques, des esters méthyliques des acides gras et du charbon. La partie liquide évoluait entre 14,8% et 46% suivant la température. Smith et al. (2009) ont étudié la pyrolyse des déchets d'un abattoir de poulet riches en graisse à des températures variant entre 400 et 700°C. À 600°C ils ont obtenu le meilleur rendement avec 78,5% de liquide.

Le liquide obtenu était composé essentiellement des acides gras libres, de nitriles et d'alcools. Le pouvoir calorifique de ce liquide était de 36 MJ/kg et contenait 5% d'eau. Le point trouble et la viscosité étaient assez élevés pour être utilisé comme carburant. Wiggers et al (2009) ont étudié dans un réacteur pilote de pyrolyse rapide l'effet de la température et de l'humidité sur la réaction. La matière première utilisée était l'huile de soja. Ils ont classé les produits liquides en 3 fractions : la partie légère dont la chaîne carbonée est entre 4 et 10 carbone et dont les températures de distillation sont inférieures à 220°C, la partie lourde dont la chaîne carbonée contient 11 à 22 atomes de carbone. Et une partie dont la chaîne carbonée dépasse les 22 atomes. La courbe de distillation de fraction légère était compatible avec la courbe de distillation de l'essence, mais celle de la partie lourde était différente de celle du gasoil. Puis ils ont étudié la pyrolyse de l'huile de poisson dans un réacteur à 525°C (Wiggers et al. 2009b) et ils ont obtenu 73% de liquide qui était également réparti entre une partie lourde compatible avec les moteurs diesel et une partie légère compatible avec les moteurs à essence. Le liquide obtenu avait une très haute acidité liée à la formation des acides carboxyliques durant la réaction. La partie lourde avait un bas indice de cétane avec une densité et un point d'écoulement plus élevés que les normes de carburant.

D'autres auteurs ont étudié la pyrolyse catalysée et l'effet du catalyseur sur la réaction :

Tian et al. (2008) ont effectué la pyrolyse sur 4 différents types de graisse en utilisant des catalyseurs mixtes (CORH et LTB-2) dans un réacteur a double étage ils ont eu des fractions liquides variant entre 74 et 79% de la masse totale de la matière première. La phase liquide contenait 34,34-45% de gaz du pétrole liquéfié, 21-32,75% de carburant compatible avec les moteurs à essence et 11,4-19,25 % compatibles avec le diesel avec des fractions d'huile lourde entre 1,7 et 6% et des fractions solides variant entre 2.3 et 6%. La partie liquide compatible avec les moteurs à essence était riche en composés aromatiques (plus que 82%). Les produits compatibles avec l'essence ont été caractérisés et comparés à la norme GB17930-2006. Ils ont montré une compatibilité avec tous les critères sauf celles liés à la corrosion et aux oléfines. Les produits compatibles avec le diesel ont été testés et comparés avec la norme GB252-2000, ses propriétés ont été compatibles avec la norme sauf l'indice de cétane. Ngo et al. (2010) ont étudié l'effet du type de catalyseur sur la réaction de pyrolyse de l'huile de soja à 420 et 450°C sous un flux d'azote. Ils ont conclu que les produits de la réaction dépendent du type de catalyseur utilisé. Avec le H-ZSM5 les produits obtenus étaient des aromatiques et en présence de GA/MCM41 ils ont obtenu la meilleure proportion en phase liquide qui était de 77,3% formées essentiellement d'un mélange d'alcanes, alcènes, diènes, aromatiques et acides carboxyliques.

La littérature est trop riche sur l'étude de pyrolyse des huiles et des graisses, mais il y a peu d'auteurs qui ont parlé de la caractérisation des carburants. En parlant des essais moteurs également il n'y a pas de travaux qui ont traité ce sujet. En revanche il y a quelques travaux

sur les essais moteurs de produits de pyrolyse des pneus (Murugan et al. 2008 et 2008 a) et du bois (Chiaramonti et al. 2003 a)

2.4. Microémulsions

L'émulsification consiste à disperser un liquide A dans un autre liquide B non miscible avec lui. Cette dispersion est temporaire et non stable. L'émulsion est qualifiée comme macroémulsion ou microémulsion suivant la taille des gouttelettes du liquide dispersé. La taille des gouttelettes dépend de la tension superficielle des deux liquides. Les microémulsions sont des dispersions claires ou translucides et thermodynamiquement stables d'eau, d'huile de surfactant et des Co-surfactants (M. Balat et H. Balat 2008).

L'émulsification de l'eau dans les carburants améliore la combustion et réduit les émissions des suies et des oxydes d'azote en même temps (C-Y. Lin et al. 2004; Ghojel el al. 2006 ; Kerihuel et al 2006) mais en ce qui concerne les émissions du CO et des imbrûlés, les résultats des chercheurs ne sont pas tous cohérents (Ghojel el al. 2006). La première utilisation des émulsions dans les moteurs était des émulsions de l'eau dans le gasoil. L'addition des alcools dans les émulsions améliore la combustion et augmente l'efficacité thermique du moteur (C-Y. Lin et al. 2004 et 2004 a). En effet lors de la combustion d'une émulsion dans le moteur, la température d'ébullition des gouttelettes d'eau est nettement inférieure à celle du carburant liquide (gasoil, biodiesel, huile, graisse...) ce qui conduit à son explosion qui provoque la pulvérisation des gouttelettes du carburant, ce qu'on appelle la deuxième pulvérisation (Kerihuel 2007). La deuxième pulvérisation augmente l'efficacité de la combustion et réduit les émissions des imbrûlés. D'autre part, la chaleur latente d'évaporation de l'eau consomme de l'énergie calorifique ce qui réduit la température maximale du cycle qui est responsable de la formation des oxydes d'azote. Bien entendu cette réduction de température maximale du cycle dégrade le rendement du moteur. Plusieurs études ont été menées sur l'utilisation des émulsions de l'eau dans le gasoil et des émulsions triples du type gasoil dans l'eau dans le gasoil il s'agit d'une émulsion de gasoil dans l'eau dispersée à son tour dans le gasoil (C-Y. Lin et al.2004 et 2004 a). D'autres études ont été menées sur les émulsions de l'eau dans le biodiesel (C-Y. Lin et H-A. Lin 2008; Qui et al. 2010) ou des émulsions de l'eau dans les huiles de pyrolyse (Chiaramonti et al. 2003 et 2003 a).

En ce qui concerne la graisse animale, Kerihuel et al. 2005 et 2006 ont formulé des microémulsions de l'eau dans la graisse animale en utilisant des alcools (méthanol et éthanol) comme solvants de graisse, de l'eau et du surfactant. Les émulsions les plus stables étaient composées de 15% méthanol, 15% eau et 2% surfactant et 68% de graisse. En utilisant l'éthanol comme solvant : 36,4% éthanol, 3,6% surfactant, 10% d'eau et 50% de graisse.

Des essais moteurs ont été effectués ultérieurement sur un moteur diesel à injection directe (M. Senthyl Kumar et al. 2006). Les essais moteurs sur les émulsions ont montré des performances légèrement inférieures à celles du gasoil mais supérieures à celles de la graisse préchauffée. Le délai d'auto inflammation des émulsions est plus long que ceux de la graisse pure et du gasoil. Les émissions polluantes ont été réduites considérablement mais à faibles et moyennes charges les émissions des hydrocarbures imbrûlés et du monoxyde de carbone ont augmenté lors de l'utilisation des émulsions contenant l'éthanol. Il faut faire d'avantage d'études sur l'effet des émulsions sur les pièces de moteur surtout en termes de corrosivité et de l'effet de la pompe d'injection sur la séparation des émulsions.

2.4. La transestérification

La transestérification est une réaction chimique qui consiste à remplacer les groupes alcool d'un ester par d'autres types d'alcool. La graisse animale et l'huile végétale sont constituées des triglycérides. Une molécule de triglycérides est formée par la combinaison d'une molécule de glycérine (glycérol un alcool avec 3 fonctions -OH) avec trois molécules d'acides carboxyliques à longues chaînes carbonées appelées les acides gras. La transestérification des triglycérides consiste à substituer la glycérine de la graisse par des alcools à courtes chaînes carbonées comme le méthanol et l'éthanol. Les produits résultants de cette réaction sont la glycérine et les esters des acides gras. Ces esters sont appelés méthyliques si l'alcool utilisée durant la transformation est le méthanol et éthyliques dans le cas d'éthanol. Les premières applications de cette réaction ont eu lieu durant la deuxième guerre mondiale pour fabriquer la glycérine qui était un composant essentiel des matières explosives. Les esters des acides gras sont des liquides dont la viscosité est entre 7 et 11 fois inférieure à ceux de l'huile mère (M. Phan et T. Phan 2008 ; A. K. Agarwal 2007 ; Prédozevic 2008 ; Bluent Koc 2009), en plus leur point de fusion et leur point trouble sont nettement inférieurs à celle de l'huile mère (A. K. Agarwal, 2007 ; M. Phan et T. Phan 2008). A coté de ces caractéristiques, les esters des acides gras ont des propriétés proches de celles du gasoil tel l'indice de cétane qui est meilleur que celui du gasoil (Knothe 2010 ; Rakopoulos et al.2006 ; M. Balat et H. Balat 2008), leur point éclair assez élevé assure une sécurité lors de leur manipulation (C. D. Rakopoulos et al.2006; Srivastava et Verma. 2008; Grabowski et Mc Gormic 1998). On ajoute à ces caractéristiques leur biodégradabilité, leur basse toxicité (C.D. Rakopoulos et al. 2006; M. Balat et H. Balat 2008; A. Demirbas 2008; Knothe 2010), en plus leur origine leur offre l'avantage d'être renouvelables avec un bilan de CO2 nul (si on ne prend pas en considération le bilan de CO2 lors de leur production). Toutes ces caractéristiques les rendent attractives comme des carburants alternatifs pour les moteurs diesel et on leur donnait le nom de biodiesel. Lors de la fabrication du biodiesel le méthanol et l'éthanol sont les alcools préférables (Hanh et al. 2009 ; Fukuda et al. 2001; Monteiro et al. 2008).

3. La réaction de transestérification et le biodiesel

Comme on a déjà noté, la transestérification est une réaction chimique entre 1 mole triglycérides et 3 moles d'alcool et qui donne à la fin 1 mole de glycérine et 3 moles d'esters. L'équation de la réaction s'écrit :



Cette réaction est réversible. Afin de favoriser le sens de transestérification, il faut ajouter un excès d'alcool afin de déplacer l'équilibre dans le sens désiré (Meher et al. 2006 ; A. Demirbas 2009 ; A. K. Agarwal 2007). Un catalyseur est requis dans le but de favoriser la réaction à basses températures et pressions (Ellis et al. 2008 ; A. Demirbas 2005). Sinon on parle d'une réaction non catalysée qui nécessite des hautes températures et pressions afin de passer à l'état supercritique de l'alcool (A. Demirbas 2009; Sharma et Singh 2008; West et al. 2008). Le catalyseur favorise la réaction de transestérification et l'accélère, les catalyseurs les plus utilisées sont les catalyseurs homogènes qui sont des bases fortes (catalyse alcaline) ou des acides forts (catalyse acide), les catalyseurs hétérogènes acides et basiques et les enzymes (catalyse enzymatiques) (Agarwal et al. 2007 ; M. Balat et H. Balat 2008 ; Ellis et al. 2008).

3.1. Catalyse basique

C'est la méthode la plus utilisée dans l'industrie due à sa rapidité, simplicité et son coût de production (Agarwal et al. 2007 ; Diaz-Felix et al. 2009). Les catalyseurs utilisés sont les hydroxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux, mais les catalyseurs les plus communs sont les hydroxydes de Sodium (NaOH) et de potassium (KOH) (M. Balat et H. Balat 2008 ; Sharma et singh 2008 ; Meher et al. 2006). Le mode opératoire est le suivant : le catalyseur sera dissout dans l'alcool puis versé sur l'huile, la réaction commence sous une agitation et un préchauffage jusqu'à une température précise qui doit être maintenue durant toute la réaction (la meilleure température est celle la plus proche du point d'ébullition de l'alcool utilisé (Dias et al. 2008 ; Sharma et singh 2008). A la fin de la réaction, les produits seront séparés par décantation. La glycérine se dépose avec le catalyseur et une quantité de méthanol au fond et les esters avec l'excès d'alcool forment la phase supérieure. Après récupération les esters (biodiesel) seront lavés avec de l'eau afin de les débarrasser de l'alcool et des traces de catalyseurs qui sont restées. Après le lavage l'eau sera neutralisée et l'alcool sera récupéré par distillation. Le biodiesel va subir un séchage par des absorbants ou une centrifugation afin d'assurer l'élimination de l'humidité. La pureté des produits de la réaction dépend de plusieurs paramètres :

3.1.1. La température de la réaction toutes les références confirment l'important effet de la température sur le déroulement de la réaction. En effet, avec l'augmentation de la température, la viscosité du mélange diminue permettant aux réactifs de mieux se brasser conduisant à l'accélération de la réaction (Van Gerpen 2004). En revanche au-delà d'une certaine température, l'alcool commence à s'évaporer et ralentit la réaction (Dias et al. 2008) et dans ce but là la plupart des études recommandent de travailler à la température d'ébullition de l'alcool (Dias et al. 2008 ; Sharma et singh 2008). D'autre part lors de l'utilisation d'un catalyseur basique, la réaction de saponification qui est une réaction concurrente à la transestérification sera favorisée au-delà de certains seuils de température, d'humidité et d'acidité (Sharma et Singh 2008).

3.1.2. La quantité du catalyseur le catalyseur est nécessaire pour le déroulement de la réaction à pression atmosphérique et basses températures (Ellis et al. 2008 ; A. Demirbas 2005). Son effet sur la réaction est primordial ; en effet avec des faibles quantités de catalyseur, des mauvais rendements de réaction seront obtenus, en augmentant cette quantité la réaction s'accélère jusqu'à un seuil où la saponification sera favorisée. Les quantités de catalyseur requises augmentent avec l'acidité initiale de l'huile utilisée (Meher et al. 2006 ; Issaryakul et al. 2007). L'excès de catalyseur aura pour rôle de neutraliser les acides gras libres.

3.1.3. L'excès d'alcool La réaction de transestérification étant une réaction réversible entre 3 moles d'alcool et une mole de graisse, l'excès d'alcool tend à déplacer l'équilibre dans le sens de la transestérification et de l'accélérer (Meher 2006 ; A. Demirbas 2009 ; A. K.

Agarwal 2007). L'excès d'alcool peut jouer un rôle négatif pendant la phase de lavage ; en effet l'alcool tend à former des émulsions avec l'eau et les esters qui seront entraînés vers la phase aqueuse provoquant des pertes dans le carburant récupéré (Meher et al. 2006). Pour les huiles végétales pures, le rapport molaire requis pour les transformer en biodiesel est de 6 :1 (Fukuda et al. 2001 ; M. Balat et H. Balat 2008) lors de l'utilisation du méthanol et entre 9 :1 et 12 :1 en utilisant l'éthanol (Meher et al. 2006).

3.1.4. La durée de la réaction la réaction nécessite un certain temps pour transformer toute la graisse en biodiesel, ce temps dépend des matières premières utilisées. Dans un premier temps la réaction se déroule lentement à cause de la haute viscosité du mélange et de la faible solubilité des réactifs, mais une fois que la réaction est déclenchée, les produits sont plus miscibles avec l'alcool et moins visqueux ce qui favorise largement la réaction. Après un certain temps toute l'huile sera transformée en esters, à ce moment là si on prolonge davantage la durée, la réaction inverse aura lieu. Donc il faut bien préciser cette durée pour optimiser la réaction.

3.1.5. Les teneurs en acides gras libres et en eau comme on a déjà noté, la saponification est une réaction concurrente à la transestérification. Elle est favorisée par la présence de l'eau et des acides gras libres. Avec l'augmentation de l'un des deux paramètres le rendement de la réaction diminue. Une fois que l'un de ces deux paramètres augmente on aura recours à la pré-estérification ou la transestérification à catalyse acide

Des recherches on été menées sur l'exposition des réactifs à des champs de micro-ondes (Lertsathapornsuk et al. 2008 ; Azcan et Danisman 2008) ou des ondes ultrasonores (Ji et al 2006 ; Bluent Koc 2009 ; Hanh et al. 2009 ; Salamatinia et al. 2010 ; Yu et al. 2009) afin d'accélérer la réaction. Les points faibles de la transestérification à catalyse basique sont sa sensibilité à l'humidité et à l'acidité d'une part (A. K. Agarwal et al. 2007 ; M. Balat et H. Balat 2008) et l'impureté de la glycérine produite par la réaction d'autre part (Fukuda et al. 2001).

3.2. Catalyse acide

La méthode appliquée à la catalyse acide est la même que celle utilisée pour la catalyse basique mais en remplaçant les bases fortes par des acides forts. Les acides les plus utilisés sont l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique (M. Balat et H. Balat 2008; A. K. Agarwal et al. 2007; Lam 2010; Meher et al. 2006). Mais la réaction à catalyse acide est très lente (4000 fois plus lente que la réaction à catalyse basique (Fukuda et al. 2001; S. P. Singh et D. Singh 2010; Sharma et B. Singh 2008) et elle nécessite des grands excès d'alcool et des températures plus élevées pour des durées de temps plus longues. Mais cette méthode n'est pas affectée par l'acidité de l'huile et elle est relativement moins sensible à l'humidité que la réaction à catalyse basique (Lam et al. 2010 ; A. K. Agarwal et al. 2007 ; M. Balat et H. Balat 2008). Un autre avantage de cette réaction est que l'estérification des acides gras libres et la transestérification de la graisse se passent en même temps (Lam et al. 2010). La plupart des études conseillent l'utilisation de la réaction à catalyse acide comme un prétraitement de l'huile à haute teneur en acides gras libres (West et al. 2006 ; Tiwari et al. 2007 ; Lam et al. 2010 ; Dias et al. 2009). En effet le prétraitement consiste à estérifier les acides gras libres en présence de l'alcool et d'un acide fort, cette réaction est relativement rapide et efficace, elle tend à réduire l'acidité jusqu'aux seuils tolérables par les réactions à catalyse basique après ce prétraitement, une catalyse basique sera appliquée à l'huile prétraitée. Mais économiquement parlant, Zhang et al. (2003), ont montré qu'une réaction à catalyse acide en une seule étape est moins coûteuse que la réaction en 2 étapes.

3.3. Catalyse hétérogène

Cette technique offre l'avantage d'une séparation facile de la glycérine du biodiesel sans avoir recours au lavage avec l'eau, ce qui réduit le rejet des polluants et donne une glycérine à haute pureté. D'autre part la possibilité de régénération du catalyseur offre un avantage économique important.

Les catalyseurs hétérogènes basiques sont des composés chimiques basiques qui sont insolubles dans l'alcool, comme les zéolites basiques, les oxydes métaux alcalinoterreux et les hydrotalcites. Les oxydes des métaux alcalinoterreux sont les plus intéressants, par exemple le CaO a une basicité forte et il peut être fabriqué à partir de matières premières moins chères comme le calcaire ou l'hydroxyde de calcium (Lam et al. 2010). Les huiles à hautes teneurs en acides gras libres tendent à former du savon avec les sites actifs du catalyseur et le neutralisent. Des études ont montré qu'il y a une partie soluble de CaO dans le biodiesel ce qui nécessite une nouvelle étape de purification. Le MgO peut être préparé du magnésium, il est très efficace à une température de 180°C, mais aux plus faibles températures il perd son efficacité. D'autres types de catalyseurs basiques hétérogènes sont en cours de développement mais ils ont besoin d'avantage d'étude afin de comprendre l'effet des hautes teneurs en acides gras libres sur leur fonctionnement.

Les catalyseurs hétérogènes acides offrent l'avantage d'être inaffectés par l'acidité de l'huile utilisée, facile à régénérer et ont moins de risques de corrosion que les acides minéraux.

Par contre la recherche sur l'utilisation directe de ce type de catalyseurs dans la production du biodiesel n'est pas assez étudiée parce que lors de son utilisation la transestérification des triglycérides est très lente et il y a possibilité d'avoir des réactions indésirables. D'autre part les catalyseurs hétérogènes acides requirent des procédures de préparations compliquées et leur réaction requiert des hautes températures et des quantités d'alcool très élevées (Lam et al. 2010).

3.4. Catalyse enzymatique

Cette réaction consiste à utiliser des lits d'enzymes. La lipase extracellulaire est la plus utilisée (Haas 2005; Ranganathan et al. 2008). Cette méthode respecte bien les principes de la chimie verte, et elle a le profil écologique le plus intéressant : Produits purs, sans déchets, s'effectue à des basses températures et pressions (on ne dépense pas d'énergie). Mais, jusqu'à présent, il n'y a pas d'installations prêtes à l'échelle de production industrielle (A. Demirbas 2005 ; Kiwjaroun 2009).

On a peu d'informations sur les processus d'optimisation et ses conditions. Les principaux facteurs limitants sont l'enzyme elle-même. Le choix de la lipase extracellulaire, les coûts de production et d'immobilisation de l'enzyme (Meher et al. 2006 ; Ranganathan et al. 2008). Sa dénaturation à cause des alcools à courtes chaînes et les autres solvants organiques, limitent les rendements et nécessitent soit le remplacement du lit enzymatique cher soit le contrôle de la teneur en alcool, ce qui va ralentir la réaction (Chen et al 2009). Ainsi que la suppression de la glycérine (pour éviter les réactions d'inhibition du substrat), les effets de l'addition d'eau et des températures optimales (Kiwjaroun et al. 2009).

Enfin, les lipases restent très chères, présentent des activités instables, ont des taux de réaction lents, et ne parviennent pas à atteindre des niveaux satisfaisants de la réaction sauf dans le cas où ils seront immobilisés (Macerias et al. 2009 ; Haas 2005 ; Lam et al. 2010).

3.5. Transestérification à catalyse basique chauffée par les micro-ondes

Ce type de réaction consiste à utiliser le chauffage par micro-ondes au lieu du chauffage classique. Les micro-ondes font un transfert d'énergie sous forme électromagnétique oscillant qui fait osciller les molécules polaires et les ions qui entrent en collisions et produisent la chaleur. L'effet de ce phénomène se traduit par un chauffage rapide, homogène et plus efficace des réactifs et donc une économie d'énergie (Lam et al 2010). Azcan et Danisman (2008) ont étudié la transestérification à catalyse basique sous un champ de micro-ondes de l'huile de colza, ils ont eu des rendements variant entre 88 et 94% et la pureté du biodiesel variait entre 87 et 99%. La température optimale de réaction était 50°C et le temps de réaction était 5 minutes. Lertsathapornsuk et al 2008 ont modifié un micro-onde de cuisine de puissance 800 W en un réacteur pour transformer l'huile de palme usagée en biodiesel. Ils ont obtenu une pureté de 97% du biodiesel et ils ont réduit le temps de réaction jusqu'à 30 s. la consommation d'énergie suivant cette méthode était de 74,8 Wh/l contre 222 Wh/l pour une réaction chauffé par la méthode conventionnelle.

Les limitations de ce type de réaction sont liées à l'application de cette technologie à l'échelle industrielle (Lam et al 2010).

3.6. Transestérification sous assistance des ondes ultrasonores

Les ondes ultrasonores sont des ondes inaudibles par les êtres humains. Elles ont des fréquences comprises entre 20 kHz et 100 MHz. Lors du passage de ces ondes à haute fréquence dans un milieu, elles vont comprimer et étendre l'espace intramoléculaire violemment ce qui va mettre les molécules en vibration continue et qui va créer des cavités et des bulles qui vont collapser violemment produisant de l'énergie qui aura des effets mécaniques et chimiques sur ces molécules. L'utilisation de cette technologie dans la transestérification au lieu de l'agitation mécanique minimise la consommation d'énergie durant la réaction et diminue le temps de réaction et l'excès d'alcool nécessaire pour cette réaction (Lam et al 2010).



Fig. I.2. Schéma proposé par Ji et al. 2006 pour le système ultrasonore: 1– condenseur; 2 – transducteur; 3 –réacteur ; 4 – support; 5 – thermomètre; 6 – générateur d'ultrasons.

Cette technologie a été étudiée pour différents types de catalyse. Ji et al. (2006), Ont proposé un réacteur à l'échelle du laboratoire afin de produire du biodiesel suivant la technologie des ondes ultrasonores (fig I.2) à partir de l'huile de soja par catalyse basique. Hanh et al (2009), ont étudié la transestérification à catalyse basique de la tri-oléine en utilisant plusieurs types d'alcool en comparant l'agitation mécanique classique avec la vibration par des ondes ultrasonores. Salamatinia et al. (2010), ont étudié l'effet des champs ultrasonores sur la transestérification à catalyse hétérogène de l'huile de palme. Yu et al (2010), ont étudié la transestérification à catalyse enzymatique sous irradiation et vibration par des ondes ultrasonores. Tous ces auteurs ont constaté que les ondes ultrasonores accéléraient leurs réactions.

Mais dans la littérature on n'a pas trouvé d'études utilisant cette technologie qui dépassent l'échelle du laboratoire.

3.7. Transestérification non catalysée

Cette méthode consiste à faire passer l'alcool à son état supercritique en le chauffant sous haute pression et le mélanger en grand excès avec l'huile ou la graisse. En fait les cinétiques de cette réaction ont montré que la conversion de l'huile de colza est plus rapide dans l'état supercritique du méthanol que l'état subcritique. En effet le méthanol en état supercritique ayant une nature hydrophobique, il peut former avec les triglycérides une phase homogène tandis que le méthanol liquide étant un solvant polaire et ayant une constante diélectrique plus élevée ce qui explique la vitesse de la réaction en utilisant l'alcool en état supercritique (Fukuda et al. 2001).



Figure I.3. Procédé de TE SC par cogénération (Deshpande et al. 2010)

La transestérification supercritique est très rapide et donne des produits purs sans avoir recours à la séparation du catalyseur ou du savon, cette réaction n'est sensible ni à l'eau ni aux acides gras libres ce qui épargne l'étape de prétraitement. En plus cette réaction peut estérifier les acides gras libres (Deshpande et al. 2010; Joelianingsih et al. 2008 ; He et al. 2007 ; A. Demirbas, 2005 ; Kiwjaroun et al. 2009). La figure I.3 présente un schéma proposé par (Deshpande et al. 2010) pour la production du biodiesel par cogénération par la transestérification supercritique.

20

Les désavantages de cette réaction sont liés aux conditions opératoires : hautes températures et pressions et les grand excès d'alcool ce qui nécessite d'avantage d'études avant son application au niveau industriel (Joelianingsih et al. 2008 ; He et al. 2007 ; Kiwjaroun et al. 2009, Fukuda et al. 2001). D'autre part, la dépendance de la réaction de plusieurs paramètres mis en compétition rend son optimisation difficile ce qui explique les différences entre les résultats des différents chercheurs ayant travaillé sur ce sujet (Deshpande et al 2010). Dans le tableau I.2 sont notés quelques résultats d'optimisation du procédé de TE SC.

al 2010						
	T [°C]	Pression [bar]	Rapport molaire alcool:huile	Durée [minutes]	Rendement [%]	
Soja	280	143	24	10	98	
Canola	450	400	45	4	Près de 100	
Colza	350	450	42	4	95	
Palm et coco	350	42	190	7	96	
Soja	310	350	40	25	96	
Soja	235	62	27	600	85	
Soja	280	128	24	10	98	
Tournesol	350	200	40	40	96	
Ricin et lin	350	200	40	40	98	
Soja	288	96	64	10	99	
Soja	290	110	12		Près de 100	
Huiles usagées	280	128	24	17	95	
soja	400	100	3	3	Près de 100	

Tableau I.2. Données relatives à la transestérification supercritique, collectées par Deshpande et al 2010

Une augmentation du taux de conversion a été observée lors de l'augmentation de la température de la réaction en état supercritique et la teneur en méthyle esters augmentait avec le rapport molaire huile alcool (A. Demirbas 2005; He et al. 2007). Par contre, l'augmentation de la température favorise des réactions secondaires liées à la présence de doubles liaisons et diminue les teneurs en esters du produit final, des longs temps de résidence ont les mêmes effets. He et al. (2007) ont conduit dans leur laboratoire une réaction de transestérification supercritique de l'huile de soja en présence du méthanol. Ils ont observé qu'à partir de 310°C les réactions secondaires se déclenchaient. En se basant sur leurs expériences, ils ont établi les conditions optimales de leur réaction comme suit : 310°C sous

350 bar avec un rapport molaire alcool:huile de 40:1 et pour une durée de 25 minutes. De leur part Joelianingsih et al. (2008) ont testé à pression atmosphérique la transestérification supercritique de l'huile de palme. Ils ont enregistré une conversion d'huile maximale à 290°C après 300 minutes, mais la teneur en esters méthylique était 87% ce qui était loin de la spécification de la norme européenne EN 14214. À 250°C ils ont enregistré une teneur de 95% en esters méthyliques mais le taux de conversion était de 55% par masse. Donc ils ont conclu qu'il faut étudier d'avantage l'effet de la température et d'autres paramètres sur la réaction.

4. Matières premières utilisées dans la production du biodiesel

Les matières premières utilisées dans la production de biodiesel varient selon les pays, leurs climats et leurs politiques. Mais en général on peut classer ces matières premières en trois catégories : les huiles végétales comestibles, les huiles végétales non comestibles et les déchets graisseux animaux et végétaux.

4.1. Les Huiles végétales comestibles

- <u>Huile de colza</u>: est l'une des trois principales huiles alimentaires en Europe et la principale matière première pour la production du biodiesel en Europe et au Canada (Karmakar et al. 2010). La culture de colza est largement répandue dans le monde, essentiellement dans les pays à climats tempérés frais. Cette plante est gourmande en azote (Karmakar et al. 2010) et donne un rendement qui varie entre 3,3 et 3,5 tonnes par hectare cultivé et la teneur de ses grains en huile varie entre 40 et 45% en masse. La Figure I.4 présente l'évolution de la production de l'huile de colza dans l'UE-27 et en France ainsi que les surfaces cultivées (FAO 2010). Pour que la France puisse satisfaire un taux d'incorporation de 7% qu'elle s'est fixée pour la fin de 2010, elle doit cultiver 2,5 Millions d'hectare de colza, dont 500000 hectares sont destinés à la satisfaction des besoins alimentaires et le reste sera destiné pour la production des biocarburants (PROLEA 2008). En Europe 63% de l'huile de colza consommée est utilisée dans la production du biodiesel (Krautgartner et al. 2011).

- <u>L'huile de soja</u>: occupe la deuxième place dans la production mondiale des huiles alimentaires. Elle est la source primaire de production des biocarburants aux Etats-Unis qui assurent 33% de la production mondiale suivi par le Brésil (27%) l'argentine (21%) et la Chine (7%) (FAO 2010). Cette plante est originaire de régions chaudes du sud-est d'Asie préfère les régions subtropicales humides, sa production ne consomme pas d'azote et la teneur de ses grains en huile sont autour de 18% (Karmakar et al. 2010). La production mondiale en 2005 de l'huile de soja atteignait 33 millions tonnes dont 7% étaient destinés à la production des biocarburants.

- <u>L'huile de palme</u>: occupe la première place dans la production mondiale des huiles végétales alimentaires. L'origine des palmiers est l'Afrique, mais les pays du sud-est d'Asie, essentiellement la Malaisie et l'Indonésie, fournissent 80% de la production mondiale de cette huile. Un champ de palmiers produit en moyenne 6000 l/ha d'huile non raffinée qui peuvent produire 4800 litre de biodiesel. Les agriculteurs au Ghana produisent du biodiesel pour leurs tracteurs à partir de l'huile de palme.

- <u>L'huile de tournesol</u>: représente 7% de la production mondiale des huiles végétales alimentaires. Il est cultivé dans les régions subtropicales et tempérées. Ses graines contiennent 50% en masse d'huile. Les producteurs essentiels de ce type d'huile sont : la Russie (20%),

l'Europe (19%), l'Ukraine (20%) et l'argentine (13%) (Karmakar et al. 2010). La composition en acides gras de cette huile varie suivant les variétés. Les plus préférables pour la production du biodiesel sont celles riches en acides oléique ou palmitiques. La production de l'huile de tournesol nécessite de grands taux de nutriments ce qui rend son prix relativement élevé par rapport aux autres huiles alimentaires.

- <u>Autres:</u> d'autres types d'huile végétales alimentaires sont des sources possibles pour la fabrication des biocarburants comme les huiles d'arachide, de maïs, de noix de coco, du riz, de sésame etc. Mais elles sont plus chères que les autres types d'huile ce qui rend leur utilisation économiquement non faisable.

L'utilisation des huiles alimentaires dans la production du biodiesel crée une compétition entre l'alimentation et l'industrie, ce qui conduit à des hausses de prix des produits alimentaires (Gui et al. 2008; Martin et al 2010; Carlson 2009; Koh et Ghazoul, 2008). La banque mondiale a publié une note en 2008 (Mitchell 2008) sur la hausse des prix des produits alimentaires. Dans cette note apparaît une hausse de 130% des prix des produits alimentaire entre 2002 et 2008 et 56% entre 2007 et 2008. Parmi les produits alimentaires, les prix des grains comme le maïs et le blé, les huiles et les graisses ont enregistré les plus grandes élévations (autour de 200%). L'auteur de cette note a montré que la hausse des prix de l'énergie, des fertilisants, du transport et de la dévaluation du dollar est responsable de 25 à 30% de cette hausse des prix, et que la production des biocarburants dans les Etats-Unis et en Europe est responsable de 70 à 75% restantes. De ce point de vue, on peut imaginer l'impact de cette hausse des prix sur les pauvres et les pays en développement. D'autre part la production intensive des plantes oléagineuses et des grains dans le but de produire des biocarburants nécessite des grandes surfaces. Cette production peut se faire au détriment d'autres types de récoltes et conduit à un changement dans l'écosystème. La Malaisie et l'Indonésie qui contiennent 80% des forêts du sud-est d'Asie et qui subissent le plus grand taux de déforestation globale. Entre 1990 et 2005 elles ont perdu respectivement 6,75% et 26% de leurs forêts. Et ces pertes ont été attribués à la plantation des palmiers (Fitzherbert et al, 2008 ; Keenay et. Nanninga, 2008). Des études ont montré que la monoculture de palme peut supporter au maximum 20% de la biodiversité des forêts originales de ces régions. Le Brésil aussi subit des problèmes de déforestation à cause de l'agriculture des cannes à sucre et de l'huile de soja (Keeney et Nanninga, 2008).

Tableau I.3. Production mondiale des huiles comestibles								
Huile	Production en M tonnes				Surface cultivée en M ha			
	Monde	UE	EUA	France	Monde	UE	EUA	France
Colza	18,2	6,9	0,4	1	30,3	8,5	0,5	1,4
Soja	37,5	2,7	9	0,06	97	1,7	30,2	0,02
Palme	39	-	-	-	14,6	-	-	-
Tournesol	11	2,1	0,3	0,4	25	14,5	1	0,6
Noix de	3,8	-	-	-	11,2	-	-	-
сосо								
Maïs	2,2	0,3	1,1	0,05	*	*	*	*
Coton	5	0,07	0,4	-	**	**	**	**

* pas de chiffres précis ** coproduit de la culture du coton





4.2. Les huiles végétales non comestibles

Dans les pays en développement la demande en huiles alimentaires est satisfaite par l'importation, ce qui élimine la possibilité de les utiliser comme matières premières de fabrication des biocarburants. D'où la nécessité d'utiliser des plantes et des arbres oléagineux non comestibles et qui poussent dans des surfaces incultes, par exemple l'inde possède plus que 100 Mha de terrains incultes et dont elle planifie l'exploitation pour la production de biocarburants (Karmakar et al. 2010). On note de ces sources :

- <u>L'huile de Jatropha</u>: cette plante peut pousser dans des conditions climatiques extrêmes comme les très hautes et les très basses températures dans des climats à hautes ou basses précipitations. Cette plante pousse dans les terres incultes et n'entre pas en compétition avec la production des produits alimentaires. Le rendement de cette plante varie entre 680 et 1700

kg d'huile par hectare suivant les conditions de culture. En Inde cette plante a été identifiée comme la source primaire de biocarburants (D. Agrwal et A. K. Agrawal 2007; Jain et Sharma, 2010 ; Carlson, 2009). En Inde un plan a été mis pour cultiver 11,2 millions hectare de terre inculte à la fin de 2012 (Jain et Sharma, 2010). Par ailleurs, à Cuba, Martin et al. (2010) ont étudié une variété d'huiles non comestibles et ils ont conclu que la culture Jatropha est la plus prometteuse pour la fabrication de biocarburant.

- <u>L'huile de karanja (pongamia pinnata)</u>: l'arbre de Karanja ayant un taux de croissance moyen, il peut atteindre une taille de 15m. Cette plante est originaire des régions humides et des régions subtropicales là où le taux de précipitations est compris entre 500 et 2500 mm et où les températures varient entre 1 et 38°C. Ces plantes poussent dans des élévations atteignant 1200 m, dans différents types de sols allant du sol pierreux, sableux, ou argileux même sur les falaises et elles peuvent vivre dans des sols à hautes salinités. Les arbres adultes supportent la sécheresse et le gel. La récolte de ces arbres donne entre 900 et 9000 kg de grains par hectare ayant entre 30 et 50% d'huile (suivant l'age et les conditions de culture). L'Inde a un potentiel de production de 135000 tonnes annuellement. (Pramanik, 2003; Karmakar et al. 2010 ; Agarwal et Rajamanoharan, 2009)

- <u>L'huile de Mahua</u>: le Mahua est le fruit des arbres qui poussent dans les forêts tropicales de l'Inde dont la capacité de production annuelle est estimée de 181000 tonnes (Ghadge et Raheman 2005). Les arbres de Mahua sont de taille moyenne, ils prennent entre 8 et 15 ans pour grandir et peuvent donner des fruits jusqu'à 60 ans (Karmakar et al. 2010).

- <u>L'huile de neem (azadirachta indica)</u>: originaire de l'inde et de Birmanie, ces arbres poussent dans des sols marginaux qui peuvent être pierreux, superficiels et même secs. Ils peuvent tolérer des conditions climatiques extrêmes comme des températures de 45°C et des précipitations inférieures à 350 mm.

- <u>L'huile de jojoba</u>: cette plante originaire des déserts de sud est des Etats-Unis et nord est du Mexique peut pousser dans des sols incultes, elles peuvent tolérer la sécheresse et ont besoin de petites quantités d'eau, elles supportent la salinité et les températures atteignant 45°C. Dans la littérature, aucun risque de maladies ou d'attaques par les insectes n'est enregistré (Karmakar et al. 2010). Ses graines contiennent 40 à 50% d'huile. L'huile de jojoba est unique car il est constitué des mono esters des acides gras à longues chaînes (C20-C44) et ayant un pouvoir calorifique de 42,4 MJ/kg (Al-Widyan et Al-Muhtaseb 2010).

- <u>Les microalgues</u>: les algues sont des plantes marines, elles ont des hautes teneurs en huile qui peuvent atteindre 40 ou 50% en masse. Ces algues ont une capacité de production énorme, en les comparant avec les meilleures plantes en termes de production d'huile par hectare, elles produisent 200 fois plus d'huile. Les microalgues sont des microorganismes photosyntétiques dont le cycle de croissance est de quelques jours. Elles ont le cycle le plus rapide et peuvent produire 46 tonnes d'huile par hectare par an (A. Demirbas 2009). Jusqu'à maintenant il y a plus que 50000 espèces de microalgues qui ont été découvertes dont 30000 ont été étudiées. Ces algues ne nécessitent pas beaucoup de soin et peuvent être cultivées avec de l'eau usagée. Leur rythme de croissance peut leur offrir l'avantage d'occuper une moindre surface. Par exemple si on considère une teneur moyenne de 30% des microalgues en huile, on a besoin de 49 fois moins de surface pour obtenir la même quantité d'huile que le colza. L'intérêt porté à ces microorganismes comme source d'énergie a commençé au début des années 60 au Japon et après la première crise pétrolière l'intérêt a augmenté et les états unis ont finançé des programmes de recherche et de développement sur ce sujet et qui ont duré de 1978 jusqu'à 1996. Le Mexique a aussi fait son programme de R&D sur ces microalgues comme sources
d'énergies en 1987. A nos jours les microalgues attirent l'attention comme source alternative d'énergie et comme matière première de biodiesel et sont des sujets de programmes de R&D de quelques secteurs privés (Mata et al. 2010).

Une grande variété des plantes oléagineuses non comestibles sont en train d'être étudiée pour la fabrication du biodiesel. On peut noter à titre d'exemple : l'huile de Sal (*Shorea robusta*), tucum (*Astrocaryum vulgare*), tall-oil, l'huile de ricin (lima et al. 2010 ; Keskin et al. 2008 ; Valente et al 2011) ...

Les plantes oléagineuses non comestibles sont des sources prometteuses de biocarburants à condition de respecter leur plantation dans les terres incultes et ne pas entrer en compétition avec les plantes destinées pour l'alimentation. D'autre part, pour que leur utilisation soit écologiquement viable, il faut choisir des variétés de plantes qui fixent l'azote atmosphérique et dont la culture ne requiert pas des pesticides et des engrais qui peuvent contaminer les nappes d'eau sous-terraines. Et pour que cela soit économiquement viable, il faut chercher des variétés qui ne consomment pas beaucoup d'eau et ne nécessitent pas trop de soin après plantation.

4.3. Déchets graisseux animaux et végétaux

Avec toutes ces précautions, le prix de production des biocarburants à travers des plantes risque d'être plus cher que le pétrole à cause de l'énergie et des ressources dépensées dans l'agriculture, le transport, le pressage et le prétraitement.

Dans la littérature il était reporté que 70–95% du prix du biodiesel est dû au prix de la matière première utilisée (**V. Kraemer et al** 2011; Lam et al. 2010 ; Y. Zhang et al. 2003 a). Donc l'utilisation des graisses animales ou des huiles végétales usagées peut réduire le prix du carburant. En même temps l'utilisation de la graisse animale et des huiles végétales usagées résout un problème environnemental en les éliminant d'une manière écologique.

Les déchets graisseux animaux proviennent soit des restaurants comme les huiles végétales et les graisses animales utilisées pour la friture et la cuisine de la viande et du poisson, soit des abattoirs comme les graisses non comestibles restant après la découpe de carapaces et l'huile de poisson provenant du traitement des produits de pêche. Les graisses sont groupées en deux catégories, graisse jaune dont l'acidité est inférieure à 15% et graisses brunes dont l'acidité est supérieure à 15%. La majorité des graisses brunes provient des bacs à graisse (Canakci 2007) dont disposent les restaurants pour séparer la graisse de l'eau usagée afin d'éviter le colmatage des canalisations.

Tableau I.4. Product	tion mondiale de graisse animale (Lam 2010 et al.)
pays	Production des graisses [Mtonnes/ an]
Etats Unis	10,00
Chine	4,50
Union Européenne	0,75-1,00
Japon	0,45-0,57
Malaisie	0,50
Canada	0,12
Taiwan	0,07

La production mondiale des déchets graisseux est environ de 15 Millions tonnes par an dont la distribution est notée dans le tableau I.4 (Lam 2010 et al.). D'autre part on peut constater que cette production va augmenter rapidement dans les années qui viennent en

suivant l'augmentation de la population mondiale. Ce qui pose un problème environnemental énorme si on ne dispose pas des bons moyens pour les traiter. D'autre part elle peut être une bonne source d'énergie si on maîtrise bien sa transformation en biocarburants.

26

Dans la littérature, plusieurs travaux ont été faits sur la production du biodiesel à partir des huiles de friture usagées suivant plusieurs méthodes (Zhang et al. 2003 et 2003 a ; Araujo et al. 2010 ; Valente et al. 2011 ; Issaryakul et al. 2007 ; A. N. Phan et T. M. Phan 2008 ; Lertsathapornsuk et al. 2008 ; Ozbay et al. 2009) dont la plupart étant menées sur la transestérification à catalyse basique. D'autres études ont été menées sur des graisses animales à faibles acidité comme le lard et la graisse jaune à faible acidité (Da Cunha et al. 2009 ; Mondala et al. 2009 ; Guru et al. 2009 ; Tashtoush et al. 2004 ; Diaz-Felix et al. 2009 ; Dias et al. 2009 ; Montefrio et al. 2010 ; Jeong et al. 2009). Mais les travaux qui ont traité des graisses à très hautes acidités, comme la graisse des bacs, sont très rares et n'ont pas abouti à un procédé de production.

4.4. Situation mondiale concernant la production des biocarburants

La production mondiale du biodiesel en 2008 atteignait 16804 Ml dont 54% sont produits par l'union Européenne (EU-27). La France occupe la troisième place mondiale en produisant 13% de cette quantité. Le tableau I.5 présente la répartition de cette production dans le monde, et la figure I.5 présente la répartition de la production du biodiesel au sein de l'union européenne.

pays	Production [Ml/an]	pourcentage
EU-27	8733	54%
Etats Unis	2650	16%
Argentine	1205	7%
Brésil	1100	7%
Indonésie	684	4%
Malaisie	541	3%
Thaïlande	394	2%
Chine	338	2%
Autres	1888	12%
Total	16084	100%

Tableau I.5. Production mondiale des biocarburants en 2008 (biofuel platform)

En Europe la production du biodiesel a augmenté de 1199 Ml en 2002 jusqu'à 8733 Ml en 2008 tableau I.6 présente l'évolution de cette production en Europe entre 2002 et 2008. Cette production se basait sur l'huile de colza. Aux états unis la production du biodiesel se basait sur l'huile de soja. Le Japon atteignait les limites maximales de la transformation de ses déchets d'huiles végétales et graisses animales et maintenant ils sont entrain de cultiver du colza pour satisfaire leurs demandes en biodiesel (Winfried et al. 2008). Dans les pays en développement, le choix d'utilisation des huiles alimentaires n'est pas un choix, car pour satisfaire aux besoins d'alimentation ils importent l'huile de l'Europe et de l'Amérique. Par exemple la Chine consomme annuellement 22 million de tonnes d'huile alimentaire dont 50% est importé, donc leur seul choix est d'utiliser les huiles usagées et les déchets graisseux (Peng et al. 2008). Le cas de la Chine peut être généralisé sur l'Inde, les pays d'Asie et de l'Afrique. D'autre part, si on compare la production mondiale du biodiesel (16804 Ml/an équivalentes à 14,6 MTonnes) à la production des déchets d'huiles et des graisses qui est de 15 Mtonnes (cf. Tableau I. 4). On peut constater qu'on peut satisfaire ces besoins avec des prix plus bas que ceux des huiles végétales. Et en termes de production locale l'Europe qui consommait 8700 M1 en 2008 et produisait 1 Mtonnes de déchets selon le tableau I.4 et 3 Mtonnes selon le programme life de la commission européenne on peut produire entre 11,5 et 34% plus de biocarburants avec des prix beaucoup plus bas. Les mêmes chiffres appliqués à la France conduisent à une capacité de 27% plus élevée du niveau actuel avec des prix plus compétitifs.

pays			Producti	on annuelle	en Ml/an						
	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008				
Allemagne	507	805	1166	1880	2998	3255	3175				
France	412	402	392	554	837	982	2044				
Italie	236	307	360	446	503	409	670				
Belgique	0	0	0	1	28	187	312				
Pologne	0	0	0	113	131	90	310				
Portugal	0	0	0	1	102	197	302				
Autriche	28	36	64	96	139	301	240				
Espagne	0	7	15	82	111	189	233				
Angleterre	3	10	10	57	216	169	216				
Slovaquie	0	0	17	88	92	52	164				
Autres	12	46	154	268	349	604	1068				
Total	1199	1614	2177	3586	5507	6435	8733				

Tableau I.6. Évolution de la production du biodiesel dans les payes d'EU-27 entre 2002 et 2008 (biofuel platform)



Figure I.5. Production du biodiesel en EU-27 en 2008 (biofuel platform)

5. Caractéristiques physico-chimiques et normes concernant les biocarburants

5.1. Les Caractéristiques principales des biocarburants

Les carburants doivent subir des tests de caractérisation afin de déterminer leurs propriétés physiques et chimiques. Des normes spécifiques doivent être respectées dans chaque pays et suivant chaque type de carburant. Lors de la caractérisation d'un carburant destiné à l'utilisation dans un moteur diesel, les caractéristiques les plus intéressantes à étudier sont :

28

- <u>Densité</u>: la densité d'un carburant a un effet important sur les performances du moteur. En fait les pompes d'injection de carburant sont des pompes volumétriques et le dosage de carburant se fait en calculant la masse du volume injecté en passant par la densité. Un carburant ayant une densité élevée conduit à une masse de carburant injecté plus importante et augmente la consommation.

- <u>Viscosité:</u> la viscosité d'un carburant joue un rôle très important dans la combustion et affecte les performances du moteur et ses émissions polluantes. En fait le rôle de l'injection est de pulvériser le carburant en fines gouttelettes afin d'augmenter la surface de contact avec l'air. La viscosité élevée conduit à une mauvaise pulvérisation ce qui réduit la surface de contact air carburant. Cette mauvaise pulvérisation liée à une mauvaise volatilité provoque une combustion incomplète dans le moteur. Cette mauvaise combustion se traduit par des performances dégradées du moteur et des émissions polluantes plus élevées (suies, monoxydes de carbone et hydrocarbures imbrûlés). D'autre part, une faible viscosité limite la pénétration du jet de carburant dans le moteur et conduit aux mêmes effets qu'une viscosité élevée.

- *Pouvoir calorifique:* Le pouvoir calorifique mesure la quantité de chaleur libérée lors de la combustion d'une masse donnée du carburant.

- <u>Point éclair</u>: le point éclair est la température à laquelle la vapeur d'un carburant s'enflamme en présence de l'air sous l'effet d'une étincelle. En d'autres termes il est un indice de la présence des matières volatiles et inflammables dans le carburant. Un point éclair élevé indique que la matière présente moins de risques de s'enflammer lors du stockage ou de la manipulation.

- <u>Point trouble</u>: le point trouble est la température à partir de laquelle le liquide commence à former des cristaux. Le point trouble est très important pour définir le comportement du carburant pendant l'hiver.

- <u>*Point d'écoulement:*</u> le point d'écoulement est la température à partir de laquelle le liquide commence à s'écouler.

- <u>CFPP</u>: le point de colmatage du filtre à froid est la température à partir de laquelle un volume du liquide échoue à passer à travers un filtre pendant une durée donnée.

- *Indice de cétane*: il indique la qualité de la combustion dans un moteur diesel. Un faible indice de cétane cause une longue durée d'auto-inflammation, une combustion lente et augmente les émissions polluantes dans un moteur diesel.

- <u>Composition chimique C, H, N, O:</u> elle donne une idée sur le pouvoir calorifique et les produits et la qualité de la combustion.

- <u>Teneur en soufre</u>: la présence du soufre dans un carburant provoque la formation des produits dangereux comme les oxydes de soufre qui forment des acides lors de leur contact avec l'eau, ils corrodent les pièces du moteur et favorisent la formation des suies dans les gaz d'échappement.

- <u>*Teneur en eau:*</u> la présence de l'eau dans le carburant est une cause d'une mauvaise combustion surtout aux charges partielles. Elle peut contribuer à la corrosion des pièces du moteur.

- <u>*Résidus carbonés:*</u> ce sont des particules, majoritairement de carbone, qui restent après la combustion du carburant. Elles donnent un indice sur les dépôts de carbone dans la chambre de combustion.

- <u>Cendres</u>: elles proviennent des impuretés qui se trouvent dans le liquide comme des métaux et sels minéraux ou de la boue et de la rouille. Leur présence provoque des dégâts sur les pièces du moteur. A côté de ces caractéristiques communes à tous les carburants compatibles avec le diesel on ajoute pour les biocarburants des caractéristiques concernant la stabilité à l'oxydation et à la corrosion des pièces du moteur :

- <u>Indice d'iode</u>: c'est un indice des doubles ou triples liaisons qui se trouvent dans le carburant. La présence de ces types de liaisons indique l'aptitude de ce liquide à s'oxyder ou former des gommes ou des polymères lors des longues durées de stockage. Des antioxydants sont ajoutés aux carburants ayant des indices d'iode élevés lors de leur stockage à longues durées.

- <u>Acidité</u>: l'acidité ou l'indice d'acide est mesuré par l'équivalence de mg d'hydroxyde de potassium nécessaires pour neutraliser un gramme de carburant. Il indique la teneur du liquide en acides organiques. Les hautes teneurs en acides organiques favorisent la corrosion des pièces du moteur.

- <u>Corrosion à la lame de cuivre</u>: c'est un test qui s'effectue pendant 3 heures à 50°C. On plonge une lame de cuivre dans le liquide et puis on observe l'état de surface de la lame. Pour le biodiesel on ajoute la composition en méthyle ou éthyle esters des acides gras et la teneur en glycérine et alcool :

- <u>Teneur en esters</u>: théoriquement le biodiesel est composé d'esters (éthylique ou méthyliques) des acides gras. Mais en pratique le biodiesel contient des impuretés qui viennent soit de l'huile qui n'est pas complètement transformée en esters d'où la génération des *mono*, *di et triglycérides*. D'autre part il y a des quantités *d'alcool*, *de glycérine*, et *des impuretés* qui restent dispersées dans le biodiesel.

- <u>*Teneur en alcool:*</u> la présence d'alcool dans le biodiesel réduit son point d'autoinflammation et risque de tomber sous les seuils recommandés par les normes.

- <u>Teneur en mono, di, et triglycérides et en glycérine libre</u>: ce sont des composés lourds et non volatiles, lors de l'injection ils se déposent sur les parois des pistons, des cylindres et des soupapes et sur les buses des injecteurs. Leur combustion incomplète conduit à la formation des dépôts de carbones sur ces pièces. En Europe le biodiesel est caractérisé suivant la norme EN14214 (tableau I.7)

5.2. Propriétés physiques et chimiques du biodiesel

Le biodiesel est un carburant alternatif de sources renouvelables compatibles avec les moteurs à allumage spontané appelés moteurs diesel. Comme tous les carburants il a des avantages et des inconvénients. Son premier avantage est la possibilité de son utilisation sur les moteurs à injection directe comme carburant pur ou sous forme des mélanges avec le 30

gasoil, sans leur apporter aucune modification (C.D. Rakopoulos et al.2006; P.K. Srivastava et Verma. 2008; A. Demirbas 2005). Sa viscosité qui est entre 7 et 11 fois plus basse que celle de l'huile mère améliore sa pulvérisation et sa volatilité lors de l'injection au moteur et rend sa combustion plus complète d'une part et d'autre part la viscosité plus élevée que celle du gasoil lui offre un meilleur pouvoir lubrifiant dans la chambre de combustion réduisant le travail des frottements et l'usure des pièces mécaniques (Knothe 2010; Grabowski et Mc Gormic 1998; C. D. Rakopoulos et al.2006; M. Balat et H. Balat 2008). Son point éclair élevé rend sa manipulation plus sécurisée (**C. D. Rakopoulos et al.2006;** Srivastava et al. 2008; Grabowski et Mc Gormic 1998). Son indice de cétane plus élevé que celui du gasoil rend sa combustion plus rapide et moins bruyante (Knothe 2010; C. D. Rakopoulos et al.2006; M. Balat et H. Balat 2008).

1 abicau 1.7. 1101	ine Europeenne Er	1172171014	Ive au blou	licsei
propriété	unité	min	max	Méthode d'essai
Densité à 15°C	kg/m3	860	900	EN ISO 3675, EN
				ISO 12185
Indice de cétane	-	51,00	-	EN ISO 5165
Viscosité cinématique à 40°C	mm²/s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Point d'éclair	°C	101	-	ISO / CD 3679
Résidu de carbone (sur 10% du	% m/m	-	0,3	EN ISO 10370
résidu de distillation)				
Stabilité à l'oxydation à 110°C	heures	6	-	pr EN 14112
Corrosion à la lame de cuivre (3h à	classification	Class	e 1	EN ISO 2160
50°C)				
Esters	% m/m	96,50	-	EN 14103
Eau	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Cendres sulfatées	% m/m	-	0,02	ISO 3987
Soufre	mg/kg	-	10	
Indice d'acide	mg KOH/g	-	0,50	pr EN 14104
Indice d'iode	-	-	120	pr EN 14111
Linolénate de méthyle	% m/m	-	12,00	pr EN 14103
Esters méthyliques poly insaturés	% m/m	-	1,00	-
Méthanol	% m/m	-	0,20	pr EN 14110
Monoglycérides	% m/m	-	0,8	
Diglycérides	% m/m	-	0,2	
Triglycérides	% m/m	-	0,2	pr EN 14105
Glycérol libre	% m/m	-	0,02	•
Glycérol total	% m/m	-	0,25	
Métaux alcalins (Na, K)	mg/kg	-	5	pr EN 14108, pr EN
				14109
Phosphore	mg/kg	-	10	pr EN 14107
Contamination totale	mg/kg	-	24	EN 12662

Tableau I.7. Norme Européenne EN14214 relative au biodiesel

En termes de composition chimique, le biodiesel est formé des esters (éthyliques ou méthyliques) des acides gras dont la structure chimique renfermant du carbone, hydrogène et oxygène. Cette présence d'oxygène combinée à l'absence du soufre et des composés aromatiques lui offre l'avantage de réduire les émissions des hydrocarbures imbrûlés et des particules ainsi que les oxydes de soufre lors de sa combustion dans le moteur (A. Demirbas 2005 ; Al-Widyan et al. 2002 ; M. Balat et H. Balat 2008).

A côté de ces avantages, le biodiesel comporte quelques inconvénients comme son point de fusion, son point trouble et point d'écoulement élevés qui rendent son utilisation en hiver sous forme pure difficile sur les véhicules dans les pays à climats froids (Meher et al 2006 ; S.

P. Singh et D. Singh 2010; Bozbas 2008). Une solution probable de ce problème consiste à l'utiliser sous forme de mélanges ou de le préchauffer avant son injection au moteur, cette deuxième solution est possible sur les moteurs stationnaires à cogénération, une troisième solution consiste à séparer une fraction des méthyles esters saturés à longues chaînes carbonées qui ont des points de fusion et des points troubles élevés. Cette méthode est décrite par Gonzalez Gomez et al (2002) qui ont réussi à baisser le point trouble des méthyles esters produites à partir d'une huile de friture usagée de 4°C.

Un autre problème de biodiesel est sa stabilité lors du stockage à longue durée, en fait les liaisons doubles et triples présentes dans les acides gras, sont instables et ont tendance à s'oxyder ou à former des gommes (Das et al. 2009 ; Knothe 2007 ; Bouaid et al. 2007). Ce type de problèmes est résolu soit par l'addition des antioxydants (Dunn 2005 ; Xin et al. 2009), soit par l'utilisation directe après la production. La teneur en acides gras libres peut aussi conduire à des problèmes de corrosion dans le circuit d'alimentation et d'injection des moteurs diesel (Bozbas 2008) si elle dépasse un seuil donné. Donc il faut bien respecter les normes concernant l'indice d'acide afin d'éviter ce type de problèmes. La présence d'oxygène qui améliore la combustion du carburant provoque des températures plus élevées dans la chambre à combustion ce qui favorise la formation des NOx (S. P. Singh et D. Singh 2010 ; Grabowski et Mc Gormic 1998; Karabektas 2009).

Le principal inconvénient du biodiesel est lié à son prix élevé provenant du prix des huiles végétales constituant de 70 à 95% du prix total. Un autre problème associé est la compétition entre l'alimentation et la production des carburants. D'où la nécessité d'utiliser les déchets graisseux comme matière première de production du biodiesel.

5.3. Effet de la matière première sur les propriétés physiques et chimiques du biodiesel

La production du biodiesel, le choix de la méthode de traitement et les conditions opératoires sont fortement liés à la matière première utilisée. La présence de l'humidité ou des acides gras libres réduisent le rendement de la transestérification à catalyse basique ce qui nécessite des prétraitements ce qui augmente le prix de production. D'autre part la composition chimique des huiles joue un rôle très important dans la définition des caractéristiques physiques et chimiques du biocarburant résultant.

Par exemple, l'indice de cétane, le paramètre le plus important pour la combustion dans les moteurs diesel, croît avec la longueur de la chaîne carbonée des acides gras et décroît avec les acides gras non saturés. La stabilité à l'oxydation diminue avec la présence des liaisons doubles et triples dans les acides gras, par exemple le biodiesel de soja qui est le plus utilisé aux États-Unis présente une faible stabilité à l'oxydation tandis que les biodiesels des huiles de palme et d'olive présentent les meilleurs stabilités. A noter que la présence des impuretés comme les oxydes des métaux et les peroxydes favorisent l'oxydation. D'autre part les propriétés d'écoulement à basses températures se dégradent avec la longueur de la chaîne de carbone et s'améliorent avec la teneur en acides gras non saturés. La densité du biodiesel croît avec la présence des liaisons doubles et triples. (Van Gerpen 2004; Karmakar et al, 2010; Saraf et Thomas 2007; Ramos et al.2009). Donc pour qu'un biodiesel respecte les normes européennes il faut qu'il y ait une balance entre la teneur en acides gras saturés à longues chaînes et la teneur en acides gras mono et poly-insaturés.

Par exemple les esters méthyliques de l'huile d'arachide sont assez importants grâce à la présence des acides gras saturés à longues chaînes, mais son point de solidification est de

17°C. Donc l'huile d'arachide n'est pas une matière première apte à être utilisée dans la fabrication du biodiesel. D'autre part l'huile de lin a un point d'écoulement assez bas mais son indice de cétane n'est pas conforme avec les normes Européennes. Peut être un mélange de plusieurs types d'huiles ayant des caractéristiques complémentaires peuvent améliorer les caractéristiques des carburants et ouvrent les portes à une plus large gamme de matière première. Le tableau I.8 présente les caractéristiques physiques et chimiques d'une variété d'huiles végétales.

Les biodiesel ayant les meilleures caractéristiques sont ceux ayant des fortes concentrations en acides gras mono insaturés comme l'acide oléique, on note de ces matières premières les huiles d'olive, d'amende, de maïs, du colza et l'huile de tournesol à hautes teneurs en acide oléique (M. J. Ramos et al. 2009).

201 11

Tableau 1.6. Froprietes physico-chilinques des esters methyliques des plantes les plus utilisées										
Huile	Densité	Viscosité	Indice	PCI	Point	CFPP	Point	Stabilité à		
d'origine	$[kg/m^3]$	cinématique	de	[M.J/kg]	trouble	[°C]	éclair	l'oxvdation		
8	191	à 40°C	cétane	L 0. 81	[°C]	r - 1	[°C]	[h] à		
		$[mm^2/s]$	cetune		[0]		[0]	110°C		
Colzo	007	4.4.4	515		2.2	12		7.6		
Colza	002	4,44	54,5	-	-3,5	-13	-	7,0		
Soja	884	4,04	45	33,5	1	-4	178	2,1		
Palm	876	5,7	62	33,5	13	12	164	4		
Tournesol	880	4,44	49	33,5	3,4	-3	183	0,9		
Olive	-	4,5	57	-	-	-6	178	3,3		
Arachide	883	4,9	54	33,6	5	17	176	2		
Lin	892,5	3,752	-	-	-3,8	-8	-	0,2		
Ricin	899	15,25	-	37	-13,4	7	-	1,1		
Maïs	885	4,4	53	-	-2,8	-12	170	2,2		
Jatropha	879,5	4,8	-	39,2	2,7	0	135	2,3		
Mahua	850	3.98	-	37	-	6	208	-		
Neem	884,5	5,2	-	-	14,4	11	-	7,1		
Suif	874	4,82	-	-	16	14	-	1,6		
Graisse jaune	882,5	4,55	-	-	6	2	-	5,2		

6. Essais moteurs et durabilité

....

- -

. .

....

TO D

6.1. Essais moteur

Afin de valider le biodiesel comme carburant alternatif ou comme complément du gasoil, plusieurs études ont été menées sur son utilisation dans les moteurs diesel en mélanges avec le gasoil ou bien sous forme pure. En général, la plupart des recherches montrent que les performances du moteur diesel avec le biodiesel sont similaires à celles du gasoil mais avec une augmentation de consommation spécifique due à son pouvoir calorifique plus bas. Les émissions polluantes sont affectées par la présence de l'oxygène combinée à l'indice de cétane plus élevé, qui ont une tendance à améliorer la combustion provoquant la diminution du monoxyde de carbone, des hydrocarbures imbrûlés et des suies mais qui augmentent les émissions des NOx.

C.D. Rakopoulos et al (2006) ont étudié les performances et les émissions d'un moteur diesel 4 temps à injection directe lors de son alimentation avec des mélanges du gasoil avec une variété d'huiles végétales et de leurs biodiesels. Ils ont conclu que les performances du

moteur lors de l'utilisation des différents mélanges étaient similaires entre elles et à celles du gasoil pur. L'opacité des suies et la concentration du CO diminuaient avec le biodiesel et cette diminution était plus importante avec l'augmentation des proportions du biodiesel dans les mélanges, les huiles végétales avaient un effet opposé. Les NOx ont été réduites lors de l'utilisation du biodiesel et de l'huile dans les mélanges.

Reyes et Sepulveda (2006) ont testé sur un moteur Diesel six cylindres le biodiesel produit à partir de l'huile de saumon, sous forme raffinée et non raffinée, et ses mélanges avec du gasoil. Ils ont constaté une légère baisse de puissance du moteur avec des baisses de la consommation de carburant avec tous les mélanges utilisés. D'autre part le moteur perdait sa stabilité avec l'augmentation du pourcentage du biodiesel non raffiné dans les mélanges, mais il restait dans des marges acceptables même avec le biodiesel pur. Par contre en utilisant le biodiesel raffiné la stabilité était excellente mais la consommation de carburant était élevée avec une réduction de 50% des suies.

Karabektas (2009) a testé l'effet de l'utilisation du biodiesel de colza sur un moteur équipé d'un turbocompresseur. Il a constaté une consommation spécifique plus élevée du biodiesel avec une meilleure efficacité thermique que le gasoil. Cette efficacité s'améliorait avec l'utilisation du turbocompresseur. D'autre part il a constaté l'effet de la teneur d'oxygène dans le biodiesel sur la réduction du dioxyde de carbone et l'augmentation des oxydes d'azote.

Meng et al. (2008), ont étudié l'effet de l'utilisation du biodiesel de l'huile de friture usagée sur un moteur diesel. Pour cela, ils ont utilisé des mélanges contenant 20% et 50% du biodiesel avant le lavage avec de l'eau et un mélange contenant 20% du biodiesel lavé. Les mélanges du biodiesel non lavé donnaient des performances inférieures celles du biodiesel lavé qui était très proche de celles du gasoil. En termes d'émissions polluantes, les mélanges du biodiesel non lavé ont conduit à des émissions de CO et des imbrûlés non satisfaisantes aux normes. Par contre le mélange du biodiesel lavé a diminué les imbrûlés, le CO et le NOx. Les auteurs ont attribué cette différence de performances à la présence de l'excès d'alcool et des traces de glycérine dans le biodiesel non lavé.

Rahimi et al. (2009) Ont également étudié l'effet de l'utilisation des mélanges du gasoil, du biodiesel de tournesol et d'éthanol sur un moteur Diesel. Ils ont noté des performances similaires entre le gasoil pur, les mélanges gasoil-biodiesel et le mélange gasoil-biodieselalcool. D'autre part les émissions des hydrocarbures imbrûlés et du dioxyde de carbone les plus basses ont été enregistrées avec les mélanges gasoil-biodiesel-alcool, suivies par les mélanges gasoil-biodiesel puis le gasoil.

6.2. Endurance des moteurs fonctionnant sur le biodiesel

Les performances similaires entre le biodiesel et le gasoil ainsi que la réduction des émissions polluantes sont des atouts du biodiesel, mais elles ne sont pas suffisantes pour l'adopter comme carburant alternatif sur les moteurs diesel. Il faut combiner ces résultats avec des études d'endurance sur les moteurs. Grabowski et McCormic (1998) parlaient des problèmes liés à l'utilisation du biodiesel à long terme dans les moteurs diesel, comme les dépôts de carbone sur les soupapes et les injecteurs à faibles charges dues à la présence des mono, di ou triglycérides ainsi que de la glycérine et à la mauvaise viscosité et volatilité du carburant. D'autre part le point d'ébullition élevé du biodiesel ne permet pas à la partie qui s'échappe vers l'huile de lubrification de s'évaporer conduisant à la dilution de cette dernière.

Le pouvoir lubrifiant du biodiesel ne pose pas de problème car il est meilleur que celui du gasoil.

34

Par contre il y a des études qui ont démontré des bonnes endurances des moteurs avec le biodiesel. Cetinkaya et al. (2004) ont testé l'effet de l'utilisation du biodiesel issu de l'huile de friture usagée sur une Renault Mégane 4 cylindres 75 kW sur un trajet urbain de 7500 km. La période d'essais était divisée en deux parties, la moitié du trajet se fait en hiver et l'autre moitié se fait au printemps. Après une utilisation du gasoil sur la voiture, le moteur était démonté et inspecté ainsi qu'après chaque partie des essais. Les performances et les émissions sont également comparées à celle du gasoil. Les performances du moteur ont légèrement baissé lors de l'utilisation du biodiesel mais la consommation spécifique était similaire à celle du gasoil et l'opacité de la fumée était réduite de 60%. Après la période d'essais hivernale, le moteur a été démonté et les injecteurs, les pistons, les cylindres et le pot catalytiques ont été inspectés. Les injecteurs ont été carbonisés à cause de la faible viscosité et de la mauvaise combustion et le pot catalytique était colmaté. Par contre les surfaces des pistons et des cylindres n'avaient pas de dépôts. Lors de la deuxième période d'essais, des additifs qui baissent la viscosité et le point trouble ont été ajoutés. A la fin de cette période, l'inspection a montré que les injecteurs et le pot catalytique n'ont eu aucun problème.

Une autre étude qui était financée par l'ADEME, ONIDOL, Elf, TOTAL et Champagne Céréales, a été menée sur l'utilisation d'un mélange 50% gasoil, 50% esters méthyliques de l'huile de colza, appelé RME50, sur des véhicules de Champagne céréale entre 1993 et 2005 (Gateau 2006). Dans cette étude, 10 camions et voitures équipées avec des systèmes d'injection à rampe commune, de différentes marques et tailles ont été alimentés durant 12 ans avec le carburant RME50 chacun de ces véhicules était jumelé avec un autre identique qui roule avec du gasoil et remplit les mêmes fonctions. Ces véhicules ont été inspectés régulièrement, et les lubrifiants ont été analysés sur des périodes précises (lors de chaque échange d'huile et dans des périodes intermédiaires). Les moteurs de 5 camions ont été démantelés afin d'être inspectés, et aucun effet négatif lié à l'utilisation du RME50 n'a été détecté. La dilution de lubrifiant due à l'utilisation du biodiesel n'a causé aucun problème de frottements et aucun dépôt n'a été détecté dans le carter ni sur les segments. La réduction observée des frottements sur quelques véhicules utilisant le RME50 pourrait être expliqué par la réduction des suies dans le lubrifiant. Les véhicules les plus récents ont fait des trajets importants sans avoir aucun problème au niveau des injecteurs. Les auteurs ont conclu qu'après cette période d'essais de 12 ans on peut constater que l'utilisation du biodiesel en proportions de 50% dans les véhicules à rampes communes d'injection et aux camions à injection indirecte ne cause aucun problème au moteur.

Chapitre II : Valorisation énergétique des résidus graisseux

Nomenclature

Variables		
Ac	Acidité du biodiesel	[mg KOH/g graisse]
С	Quantité du catalyseur basique	[%]
Cata	Quantité du catalyseur acide	[%]
М	Quantité de méthanol	[%]
Ν	Nombre d'expériences effectuées	[-]
q	Nombre de coefficients de la régression	[-]
R	R le coefficient de corrélation de la régression	[-]
RM	Rapport molaire huile alcool	[mol huile/mol alcool]
Т	Température de réaction	[°C]
Wj	Elément j de la matrice X	[-]
Х	Matrice des variables indépendants	[-]
Y expérience	Valeur d'acidité obtenue par l'expérience	[mg KOH/g graisse]
Y modèle	Valeur d'acidité obtenue par la régression	[mg KOH/g graisse]
Δt	Durée de réaction	[h]
Indices		
0	Valeurs initiales	
i	Terme linéaire	
ii	Terme guadratique	
ij	Terme d'interaction	
Öpt	Optimal	
Lattras		
grecalles		
a	Niveau de confiance	[_]
ß	Coefficients de la régression	[]
p n	Rendement de la réaction	[%]
יו ס	Ecart type des résidus	[-]
0		[]
Abréviations		
AGL	Acides gras libres	
DDL	Degré de liberté	
EEBA	Ester éthylique de HFBA	
EEMA	Ester éthylique de HFMA	
EMBA	Ester méthylique de HFBA	
EMHA	Ester méthylique de HFHA	
EMMA	Ester méthylique de HFMA	
HFBA	Huile de friture de basse acidité	
HFHA	Huile de friture de haute acidité	
HFMA	Huile de friture de Moyenne acidité	
MSCE	Moyenne des sommes de carrés des écarts	

1. Introduction

Dans ce chapitre on va traiter la production des carburants compatibles avec les moteurs diesel à partir des résidus graisseux animaux et végétaux. Dans une première partie nous traitons la valorisation de l'huile de friture usagée. La deuxième partie est consacrée à l'étude de la valorisation des résidus graisseux dont la littérature, jusqu'à maintenant, n'a pas traité d'une manière complète et efficace. Parmi les méthodes mentionnées dans la partie bibliographique, la transestérification semble la plus adaptée pour notre cas d'étude. En effet, on a les contraintes suivantes : 1) la haute acidité des résidus graisseux ne permet pas de l'utiliser dans le moteur sans prétraitement. 2) le prétraitement ne doit pas produire de nouveaux types de déchets. 3) en se basant sur la quantité de graisse reçue et la taille de l'entreprise qui souhaite déployer la technologie, il est préférable d'avoir recours à un seul type de produit qui sera valorisable dans un moteur diesel de cogénération. D'autre part en se basant sur les propriétés physiques et chimiques du biodiesel (cf. chapitre I) ainsi que sur les résultats des études faites sur son utilisation dans le moteur, la transestérification a été choisie pour transformer les composés graisseux en biocarburants.

Partie A. Huile de friture

2. Origine et caractéristiques physiques et chimiques

L'huile de friture usagée utilisée dans cette étude était collectée dans le restaurant de l'Ecole des Mines de Nantes. L'huile d'origine est fournie au restaurant dans des boites en plastique dont l'emballage décrit leur composition en huile alimentaires comme suit : 45% huile de palme, 35% huile de tournesol enrichie en acide oléique, 10% huile de tournesol normal et 10% huile de colza. Le restaurant utilise l'huile de deux façons différentes : la première est utilisée dans la préparation des frites et la deuxième est utilisée à la cuisson de la viande et du poisson. La friture normalement se fait à des températures comprises entre 180 et 200°C, à ces températures là et avec la présence de l'humidité provenant des aliments à frire, l'huile va subir une hydrolyse. L'hydrolyse d'une molécule est sa décomposition en présence de l'eau lors de sa réaction avec les ions H_3O^+ et OH⁻. Dans le cas des triglycérides, ces dernières vont se décomposer en acides gras libres et glycérides (Lam et al. 2010 ; Dias et al, 2008). Globalement l'acidité de l'huile de friture usagée peut varier entre 2 et 7% (Cao et al. 2008).

De plus, les doubles liaisons à haute température sont sujets d'oxydation d'où la formation de composés polaires. Le décret n°86-857 du 18 juillet 1986 a fixé à 25% la limite maximale de teneur en composés polaires au-delà de laquelle un bain de friture est impropre à la consommation humaine. Pour cela, de petits appareils sont présents sur le marché, ils donnent une indication sur l'état de l'huile en mesurant sa constante diélectrique. En se basant sur ces indications, on décide de changer l'huile.

Les échantillons d'huile utilisés ont subi des tests de caractérisation afin de définir leurs caractéristiques physiques et chimiques. Le Tableau II.1 récapitule ces caractéristiques.

Les deux caractéristiques influençant le plus la transestérification à catalyse basique sont l'acidité et l'humidité. En fait, comme déjà expliqué dans le chapitre I, la réaction de saponification est une réaction concurrente à celle de transestérification en présence d'un catalyseur basique.

Les trois échantillons utilisés dans cette étude sont classés suivant leurs niveaux d'acidité. On les a noté, huile de friture basse acidité HFBA dont l'acidité mesurée par titrimétrie était de 0,8 mg _{KOH}/g _{huile} (0,4%), huile de friture de moyenne acidité (HFMA) ayant une acidité de 1,4 mg _{KOH}/g _{huile} (0,7%) et huile de friture haute acidité (HFHA) ayant 6,5 mg _{KOH}/g _{huile} (3,25%).

	Tableau II.1 Caractéristiques de l'huile de friture										
Indice d'acidité mg _{KOH} /g _{huile}		Humidité [% massique]	Viscosité dynamique à	Pouvoir calorifique	Point de fusion	Densité [kg/L]					
			40°C [mPa.s]	[MJ/kg]	[°C]						
HFBA	0,8	<0,05	32,9	40	30	0,87					
HFMA	1,4	<0,05	33,1	40	30	0,87					
HFHA	6,5	<0,05	33	40	30	0,87					

3. Transestérification à catalyse basique de l'huile de friture

3.1. Choix de la méthode de transestérification

En se basant sur les résultats de la littérature, la transestérification à catalyse basique est la plus rapide et la plus simple à établir (Jeong et al. 2009). D'autre part, les études ont restreint la faisabilité de la catalyse basique sur les huiles ayant une acidité < 1% (A. Phan et T. Phan, 2008; Dias et al, 2008) d'autres ont conseillé un seuil 2% (Sharma et B. Singh, 2008; Yuan et al. 2008) et d'autres ont réussi à la réaliser sur des huiles ayant des teneurs en acides gras libres de 4,5% (Lertsathapornsuk et al. 2008). Donc en considérant ces seuils, la transestérification à catalyse basique de l'huile de friture collectée dans cette étude était un bon début.

Les essais ont commencé avec l'huile HFMA suivant une catalyse basique en utilisant l'hydroxyde de sodium comme catalyseur et en présence des alcools méthyliques et éthyliques. Afin d'étudier l'effet de la teneur en acides gras libres sur cette réaction, on a répété la réaction en utilisant la HFBA et la HFHA et on a comparé les résultats.

Dans cette étude, l'optimisation de la réaction a été étudiée suivant les paramètres suivants : 1) la température de la réaction, 2) la quantité du catalyseur, 3) le type et l'excès d'alcool et 4) le temps de la réaction.

3.2. Mode opératoire

38

Dans un erlenmeyer on dissout le catalyseur dans l'alcool et on les verse dans un ballon contenant l'huile de friture et immergé dans un bain d'eau chauffé à l'aide d'un thermostat. La tige d'un agitateur mécanique est introduite à travers le col du ballon à l'aide d'un bouchon en caoutchouc qui assure l'étanchéité (Voir figure II.1.)





La réaction se déroule comme illustré dans le diagramme de la figure II.2 :



Figure II.2 diagramme de transestérification

Au début le catalyseur est dissous dans l'alcool à l'aide d'un agitateur magnétique avec un chauffage léger (20 à 30°C). Lorsque le catalyseur est totalement dissout on obtient un mélange d'alcoxyde, d'alcool et de catalyseur. La réaction partielle entre le catalyseur et l'alcool est décrite dans l'équation (II.1):

$$R-OH + NaOH \longrightarrow RONa + H_2O \qquad (II.1)$$

39

Le mélange obtenu sera versé dans le ballon avec l'huile de friture préchauffé à la température de la réaction (figure II.1) Le mélange sera agité avec l'agitateur mécanique et chauffé à la température imposée par le thermostat. La durée de la réaction est le temps entre le début d'agitation jusqu'à l'arrêt de la réaction. A la fin de la réaction, le contenu du ballon sera versé dans une ampoule à décantation et laissé au repos pour quelques heures. Durant ce temps là la glycérine qui est immiscible avec les esters se dépose au fond de l'ampoule en gardant la majorité du catalyseur. La phase supérieure contenant les esters ou le biodiesel mélangé avec l'excès d'alcool, sera récupéré et lavé afin de se débarrasser de l'excès d'alcool et des traces de catalyseur qui y restent. Le lavage se fait en ajoutant l'eau au biodiesel dans une ampoule à décantation, et afin d'empêcher la formation des émulsions d'eau et du biodiesel on évite l'agitation. On répète le lavage plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un pH neutre dans l'eau du dernier lavage. Afin d'optimiser cette étape on a essayé d'ajouter des volumes d'eau connues lors du lavage et choisir le volume minimum qui assure un pH neutre lors du deuxième lavage. Cette valeur était 1 volume d'eau pour 5 volumes du biodiesel. Le biodiesel lavé sera récupéré et séché avec des chlorures de calcium (CaCl₂) puis filtré et il sera prêt aux tests de caractérisation.

3.3. Optimisation de la réaction

40

La vitesse de réaction, le rendement et la pureté des produits de la transestérification sont fortement liés à l'interaction de plusieurs paramètres comme : la température de réaction, la quantité de catalyseur, le type et l'excès d'alcool utilisé, le temps de réaction, l'humidité et l'acidité de l'huile utilisée. Dans cette étude on a examiné l'influence de tous ces paramètres à l'exception de l'humidité et on se limite à l'étude des effets de chaque paramètre isolé. Le choix de l'étude de chaque paramètre isolé était un compromis entre la précision et la rapidité de la méthode. En fait, d'autres recherches qui ont été faites afin d'évaluer l'interaction des paramètres étudiés ont constaté des influences négligeables ou nulles des termes concernant l'interaction des paramètres isolés (Jeong et al. 2009 ; Salamatinia 2010 ; Yuan et al. 2008 ; Ghadge et Raheman 2006)

L'optimisation se faisait en comparant le rendement (η) c'est-à-dire la quantité du biodiesel obtenue après séchage divisée par la quantité théorique obtenue en faisant le calcul suivant l'équation (I.1) et en considérant l'huile comme tri oléates de glycérol. La méthode d'optimisation se déroulait comme suit (algorithme de la figure II.3):

En se basant sur la littérature les valeurs initiales des paramètres de la réaction ont été fixés comme suit :

- La température de la réaction T_0 était choisie légèrement inférieure à la température de l'ébullition d'alcool. $T_0 = 60^{\circ}$ C pour le méthanol dont le point d'ébullition est de 64°C et 65°C pour l'éthanol dont le point d'ébullition est de 72°C.

- La quantité de catalyseur initiale était de 1% de la masse de l'huile de friture.
- Le rapport molaire huile alcool initial était 1:6 pour le méthanol et 1:12 pour l'éthanol.

- La durée de la réaction était 1h pour le méthanol et 2h pour l'éthanol (Dias et al. 2008; Dmytryshyn et al. 2004).

41



Figure II.3 : Algorithme de l'optimisation de la transestérification

3.4. Transestérification de HFBA et HFMA avec le méthanol

On a commencé l'optimisation avec l'huile HFMA en utilisant le méthanol. A ces conditions opératoires, la réaction se finissait par la formation de gels et du savon. En changeant les paramètres on s'est aperçu que la température était trop élevée. Donc l'optimisation a commencé en changeant la température suivant les valeurs 30, 40, 45 et 50°C. À 50°C aussi la saponification a dominé et aucune séparation de phase n'a été enregistrée. À 30°C la séparation de phase n'a pas eu lieu même en prolongeant le temps de réaction jusqu'à 2h, ce qui indique un taux de réaction très faible. A 40 et 45°C le rendement était de 79,2 et 75% respectivement. **Donc la température optimale était établie à 40°C.**

Le deuxième paramètre à changer était la quantité de catalyseur, pour atteindre ce but, la concentration a été variée comme suit : 0,5, 0,6, 0,8, 1 et 1,25% de la masse totale d'huile. Pour les valeurs inférieures à 1% une baisse de rendement a été notée et pour la valeur de 1,25% cette valeur restait presque constante. **Donc la valeur de 1% était établie pour la quantité du catalyseur.**

Le rapport molaire a été varié entre 1:6, 1:9 et 1:12 mole d'huile/mole de méthanol. Les rendements obtenus respectivement sont 79,2, 80 et 82%. Vu la variation réduite du rendement devant les variations énormes de la quantité d'alcool, le rapport 1:6 était adopté.

La durée de la réaction d'une heure était suffisante, donc l'optimisation vise à la minimiser. Les durées de 30 et de 45 minutes ont été étudiées. Après 30 et 45 minutes on a eu le même rendement qu'après 1 heure. Mais à 30 minutes on a eu quelques problèmes de reproduction de la réaction. **Donc 45 minutes était adoptées comme durée optimale de la réaction**. Le tableau II.2 résume les résultats de l'optimisation de la transestérification de HFMA à catalyse basique.

'	Temp	ératu	re [°C]	Qua	ntité	de cat	alyse	ur [%]		RM		Te	Temps [mn]		η
																[%]
30	40	45	50	60	0,5	0,6	0,8	1	1,25	1:6	1:9	1:12	30	45	60	
Х								Х		Х					Х	-
	Х							Х		Χ					Х	79,2
		Х						Х		Х					Х	75
			Х					Х		Х					Х	-
				Х				Х		Х					Х	-
	Х				Х					Х					Х	50
	Х					Х				Χ					Х	54
	Х						Х			Χ					Х	60
	Х							Х		Χ					Х	79,2
	Х								Х	Х					Х	77
	Х							Х		Х						79,2
	Х							Х			Х					80
	Х							Х				Х				82
	Х							Х		Х			Х			-
	Х							Х		Χ				Х		79
	Х							Х		Х					Х	79,2

 Tableau II.2 Optimisation de la transestérification de HFMA - méthanol

Le HFBA a été utilisé dans la réaction au lieu de HFMA en gardant les paramètres optimaux, le rendement obtenu atteignait 97%. D'où la conclusion que la réaction de

transestérification en utilisant cette huile a des paramètres optimaux similaires à celles de HFMA.

3.5. Transestérification de HFHA avec le méthanol

La même démarche a été répétée en utilisant le HFHA. En gardant les mêmes valeurs optimales obtenues pour HFMA, la réaction n'a pas abouti à une séparation de phase. En tenant compte de la différence d'acidité entre les deux huiles, la quantité de catalyseur était variée. En effet les acides gras libres réagissent immédiatement avec le catalyseur pour former des savons entraînant un ralentissement de la réaction. Donc l'augmentation de la quantité de catalyseur vise à surmonter la perte entraînée par cette réaction secondaire. Ceci est établi, la quantité de catalyseur était variée entre 1,25, 1,5 et 2%. Les rendements pour 1,25 et 1,5% étaient les plus élevés sans avoir des grandes différences, mais en utilisant 2% de catalyseur le rendement retombait à 56%.

Qua	ntité de	e cataly	seur	Te	mpéra	ture		RM		Te	mps	η
[%]					[°C]					[r	nn]	[%]
1	1,25	1,5	2	40	45	50	1:6	1:7,5	1:9	45	60	
Х				Х			Х				Х	-
	Х			Х			Х				Х	75,7
		Х		Х			Х				Х	69,4
			Х	Х			Х				Х	56,4
	Х			Х			Х				Х	75,7
	Х				Х		Х				Х	72,5
	Х					Х	Х				Х	-
	Х			Х			Х				Х	75,7
	Х			Х				Х			Х	71,7
	Х			Х					Х		Х	71
	Х			Х			Х			Х		75,3
	Х			Х			Χ				Х	75,7

Tableau II.3 : Optimisation de la transestérification de HFHA - méthanol

En changeant la température de réaction entre 40, 45 et 50°C, le meilleur rendement était atteint à 40°C. Le rapport molaire huile alcool était varié entre 1:6, 1:7,5 et 1:9. Le rendement était presque le même dans les 3 cas, d'où le choix de 1:6 comme rapport molaire optimal. La durée nécessaire pour accomplir la réaction restait toujours 45 minutes. L'optimisation de la transestérification de HFHA est détaillée dans le tableau II.3.

3.6. Transestérification de HFMA avec l'éthanol

Le biodiesel peut être aussi fabriqué en utilisant l'éthanol afin d'obtenir les esters éthyliques des acides gras. La même démarche appliquée lors de l'utilisation du méthanol comme réactif a été appliqué avec l'éthanol. Le rendement maximal de la réaction était 76,3% après 1 heure de réaction à 40°C du HFMA avec 1% de catalyseur et un rapport molaire de 1:9 moles d'huile par mole d'éthanol. L'huile HFBA donnait un rendement de 95% suivant les mêmes conditions. Le tableau II.4 représente l'optimisation détaillée de cette réaction.

44

Ten	pératu	re [°C]	Ca	talysei	ır [%]		RM		Т	'emps [n	ın]	η[%]
40	45	50	0,8	1	1,25	1:6	1 :9	1:12	45	60	120	
Х				Х			Х				Х	75,9
	Х			Х			Х				Х	72,3
		Х		Х			Х				Х	-
Х			Х				Х				Х	54
Х				Х			Х				Х	75,9
Х					Х		Х				Х	65,5
Х				Х		Х					Х	-
Х				Х			Х				Х	75,9
Х				Х				Х			Х	69
Х				Х			Х		Х			-
Х				Х			Х			Х		76,3
Х				Х			Х				Х	75,9

Tableau II.4 : Optimisation de la transestérification de HFMA - éthanol

La transestérification de HFHA avec l'éthanol n'a pas abouti à aucun résultat.

Le tableau II.5 résume les conditions optimales de chaque type d'huile avec chaque type d'alcool

	Tableau II.5	: Conditions opti	males de la reaction	n suivant les di	fferents types de	reactifs	
Huile	Type d'alcool	Acidité [mg _{KOH} /g _{huile}]	Rapport molaire [huile : alcool]	Températ ure [°C]	Quantité de catalyseur [%]	Temps [mn]	η [%]
HFBA	Méthanol	0,8	1 :6	40	1	45	97
HFBA	Ethanol	0,8	1 :9	40	1	60	95
HFMA	Méthanol	1,4	1 :6	40	1	45	80
HFMA	Ethanol	1,4	1 :9	40	1	60	73
HFHA	Méthanol	6,5	1 :6	40	1,25	45	76

3.7.Discussions sur l'optimisation de la réaction

3.7.1. L'effet de la température: la température est un paramètre essentiel de la réaction de transestérification, elle a un double effet sur la réaction : d'une part l'augmentation de la température en présence du catalyseur assure l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction. D'autre part, cette réaction se fait entre des composants non miscibles (particulièrement le méthanol et l'huile), d'où la nécessité d'une agitation qui assure un transfert de masse qui augmente à son tour la collision entre les molécules d'alcool, du catalyseur et de l'huile. L'augmentation de la température réduit la viscosité de l'huile et rend le brassage entre les réactifs plus efficace, ce qui accélère la réaction.

Dans cette étude le rendement de la réaction est faible à basse température, il s'améliore avec son augmentation jusqu'à atteindre un maximum, puis diminue de nouveau pour devenir nul à hautes températures. Ce comportement peut s'expliquer comme suit :

A basse température, l'énergie d'activation de la réaction n'était pas atteinte, ou la haute viscosité de l'huile jouait un rôle négatif sur le mélange et le brassage des liquides. En augmentant la température de la réaction, l'énergie d'activation était atteinte et la viscosité

d'huile devenait convenable pour accélérer la réaction. En augmentant d'avantage cette température, la réaction de saponification pourrait atteindre son énergie d'activation et arrêter la transestérification ou la limiter (A. Phan et T. Phan, 2008 ; Bautista et al, 2009), ce qui peut expliquer la baisse de rendement à 45°C et la formation des gels à 50°C. Ce comportement constaté avec l'huile de friture peut être dû à la présence d'acides gras libres et des impuretés qui peuvent altérer la cinétique des réactions chimiques établies pour l'huile pure.

Ce qui est remarquable dans cette étude c'est que le comportement de la réaction avec la température était indépendant du type d'alcool utilisé ou de l'acidité de l'huile.

3.7.2. Effet du catalyseur Sa présence favorise la réaction et augmente le rendement jusqu'à une valeur optimale à partir de laquelle la saponification est favorisée. Dans cette étude, la valeur optimale de la quantité de catalyseur était 1% pour l'huile à faible et moyenne acidités indépendamment du type d'alcool utilisé. Mais avec l'huile ayant une haute teneur en acides gras libres, cette valeur devenait 1,25%. Ce changement de point optimal peut être expliqué par la réaction de la base forte avec les acides gras libres ce qui réduit la quantité de catalyseur disponible pour accomplir la réaction de transestérification, d'où la nécessité de compenser en augmentant la quantité de catalyseur (A. Phan et T. Phan, 2008; Alamu et al, 2008; Dias et al. 2008 ; Lertsathapornsuk et al. 2008).

3.7.3. Le type d'alcool comme le montre le tableau II.5, le rendement de la réaction de l'huile de friture avec l'éthanol était inférieur à celui du méthanol et requiert un temps de réaction et un excès d'alcool plus important. Afin d'expliquer ce comportement, revenons au fait que la transestérification étant une réaction entre des composés non miscibles (Ji et al. 2006), la collision entre les molécules est essentielle dans son mécanisme. Donc la taille et la polarité des particules des réactifs jouent un rôle primordial sur le déroulement de la réaction. En effet la taille de la molécule d'éthanol et sa polarité réduite comparée à celle du méthanol diminuent le nombre de collisions lors de la réaction et la ralentissent.

3.7.4. Effet de l'excès d'alcool comme l'équation I.1 le montre, la transestérification est une réaction d'équilibre entre 1 mole de triglycérides et trois moles d'alcool. Comme dans toutes les réactions réversibles, l'augmentation d'une entité d'une part de l'équation favorise le sens de réaction visant à augmenter les entités de l'autre part. Afin de favoriser la formation des esters d'acides gras un excès d'alcool est requis.

Dans cette étude, la réaction entre l'HFMA et le méthanol produisait d'avantage de biodiesel en augmentant le rapport molaire de méthanol par rapport à l'huile. En augmentant l'acidité d'huile, l'effet du rapport molaire se renversait, cela peut s'expliquer avec l'effet d'émulsification lors du lavage du biodiesel et qui se favorise avec l'augmentation de la quantité d'alcool et du savon formé lors de la réaction (Predojevic, 2008 ; Bautista et al, 2009). En effet, le savon est un émulsifiant qui favorise la formation des gouttelettes d'émulsions de biodiesel dans l'eau, et puisque le méthanol est miscible avec l'eau et avec les esters des acides gras, il augmente la quantité émulsifiée. L'effet de l'éthanol est plus important que celui du méthanol du a sa plus forte miscibilité avec les mono et diglycérides et sa tendance à former des gels (Van Gerpen 2004). Cette attitude est observée aussi dans notre étude en comparant les rendements de la transestérification de l'huile de friture avec le méthanol et l'éthanol respectivement.

4. Caractérisation physico-chimique du biodiesel de l'huile de friture

Le biodiesel élaboré était sujet d'une campagne de tests afin de valider sa conformité avec la norme européenne EN14214.

- *La densité:* la mesure de densité est faite à l'aide d'un densimètre de précision de 0,001 g/l.

- <u>La viscosité</u>: à l'aide du vibro-viscosimètre SV-10 fabriqué par AND, les viscosités dynamiques des esters éthyliques et méthyliques des acides gras ont été mesurées. Les viscosités ainsi que les autres paramètres mesurés sont présentés dans le tableau II.6. La figure II.4 représente les évolutions des viscosités avec la température.



Figure II.4 : viscosités cinématiques du biodiesel : EE = esters éthyliques, EM = esters méthyliques, les deux dernières lettre désignes l'huile de friture d'origine ex : EEFA= esters éthyliques de HFFA

- <u>L'acidité</u>: la titrimétrie a été utilisée pour mesurer l'acidité des différents échantillons du biodiesel élaborés. Toutes les valeurs enregistrées étaient inférieures à $0,1 \text{ mg}_{\text{KOH}/\text{g}_{\text{biodiesel}}}$.

- *La teneur en eau* : des esters était déterminée par la méthode d'entraînement avec le Xylène, aucune présence d'eau n'a été constatée dans tous les échantillons testés, ce qui reflète l'efficacité de l'absorbant utilisé (chlorures de calcium anhydre).

- <u>L'analyse élémentaire</u>: a été effectuée dans le laboratoire sur l'appareil « CHNS-O ANALYSER FLASH 1112 series EA ». Aucune trace d'azote ou de soufre n'a été détecté par l'appareil dont la précision de mesure atteint 0,01%. En se basant sur ces calculs, la formule empirique du biodiesel a été déterminée et elle sera utilisée dans les calculs concernant les essais moteur.

- <u>Les pouvoirs calorifiques :</u> du biodiesel ont été déterminés avec le calorimètre isopéribole « PARR 6200CLEF » qui détermine le pouvoir calorifique supérieur. En se basant sur la formule empirique déjà déterminée, la teneur en hydrogène peut conduire à la quantité de

vapeur d'eau formée lors de la combustion, et par conséquent déterminer le pouvoir calorifique inférieur.

- <u>Le point éclair</u>: est mesuré à l'aide de l'appareil « PENSKY MARTENS NPM440 ». Le système de mesure consiste à chauffer le carburant liquide dans une cuve, et introduire une flamme aux vapeurs qui en sortent après chaque incrément de 2°C jusqu'à leur inflammation. Cette inflammation indique le point éclair du carburant.

Tableau II.6 Caractéristiques physiques et chimiques du biodiesel											
	unités	EEBA	MEBA	EMMA	EEMA	EMFA					
Densité	-	0,868	0,869	0,87	0,868	0,87					
Teneur en carbone	% masse	76,57	76,6	75,96	77,23	76,7					
Teneur en hydrogène	% masse	12,96	12,85	13,04	12,8	12,7					
Teneur en oxygène	% masse	10,47	10,55	11	9,97	10,6					
Pouvoir calorifique	MJ/kg	40,131	40,05	39,915	40,235	39,98					
Pouvoir calorifique inférieur	MJ/kg	37,51	37,43	37,29	37,61	37,17					
Viscosité cinématique à 40°C	mm²/s	3,88	3,73	3,61	3,95	3,70					
Point éclair	°C	158	160	162	160	158					
Teneur en eau	mg/kg	-	-	-	-	-					
Acidité	mg _{KOH} /g	-	0,08	0,07	0,12	0,10					
Teneur en soufre	mg/kg	-	-	-	-	-					

- Analyse chromatographique :

Les échantillons de biodiesel ont été également sujets d'une analyse chromatographique afin de déterminer leur composition en esters méthyliques d'acides gras, en méthanol et en glycérine.

Les esters méthyliques ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse, à l'aide de deux appareils avec détecteur FID (flame-ionised detector) : Perkin Elmer Autosampler XL Gas Chromatograph et Perkin Elmer Clarus 500 Gas Chromatograph. Dans les deux chromatographes, la colonne utilisée est de type VARIAN WCOT Fused Silica (30 m en longueur et 0,39 mm en diamètre intérieur, l'épaisseur du film étant 0,25 μ m).

Les esters éthyliques n'ont pas été testés par manque de standards concernant leur caractérisation. Le tableau II.7 représente leur composition massique. Dans tous les échantillons analysés, la présence du méthanol et de la glycérine était sous les limites détectables et très loin de la valeur maximale déterminée par les normes européennes.

	[70]		
	HFBA	HFMA	HFHA
Ester d'Acide myristique	0,90	0,94	0,99
Ester d'Acide palmitoléique	0,25	0,15	0,82
Ester d'Acide palmitique	41,00	39,00	33,88
Ester d'Acide stéarique	12,20	13,10	16,85
Ester d'Acide oléique	42,70	43,10	40,58
Ester d'Acide linoléique	2,15	2,33	2,99
Méthanol	Traces	Traces	Traces
Glycérine	Traces	Traces	Traces
Totale	99,20	98,60	96,13

Tableau II.7Composition massique du biodiesel méthylique des différents échantillons d'huile de friture

Partie B. Résidus de graisse animale

48

Les résidus graisseux animaux utilisés dans cette étude ont été collectés par le centre de traitement de matières d'assainissement à Lussac (CTMA). Ce centre reçoit les déchets des restaurants, des abattoirs et des sociétés de traitement de viandes. Ces déchets qui ont été stockés durant quelques mois chez les producteurs sont reçus sous forme brute. Une première étape de traitement consiste à les chauffer à 40°C afin de les rendre liquide et puis les faire passer dans une centrifugeuse qui va séparer la graisse de l'eau et des solides. Une fois la graisse est séparée des impuretés, elle sera prête à être stockée. Les échantillons reçus de la graisse dans le laboratoire étaient un mélange des graisses collectées de différentes origines et de dates de réception différentes. Les analyses de ces échantillons ont mené aux caractéristiques citées dans le tableau II.8.

Tableau II.8 : Caractéristiques des résidus graisseux					
Densité [g/l]	867	Teneur en carbone [%]	77		
Acidité [mg _{KOH} /g]	60	Teneur en hydrogène [%]	13		
Teneur en eau [w/w]	*	Teneur en oxygène [%]	10		
viscosité Dynamique [mPa.s]	16.25 à 40°C	Teneur en azote [%]	*		
viscosité Cinématique [mm²/s]	18.75 à 40°C	Teneur en soufre [%]	*		
Point de fusion [°C]	40	Pouvoir calorifique supérieur [MJ/kg]	40		

* non détectées

Les caractéristiques les plus intéressantes dans ce tableau sont l'acidité et la viscosité de ces résidus. L'acidité de 60 mg_{KOH}/g ou l'équivalent de 30% en masse montre que cette graisse a subi des réactions d'hydrolyse et de dégradation importantes. Cette acidité nécessite un traitement avant l'utilisation de cette graisse dans le moteur. En se basant sur la limite de 0,5 mg_{KOH}/g définit dans la norme EN14214 concernant l'acidité des biocarburants, le préchauffage, le mélange de la graisse avec du gasoil et l'émulsification sont des options à exclure sans le traitement du problème d'acidité.

Les solutions proposées pour éliminer les acides carboxyliques d'un milieu organique sont :

- l'extraction liquide-liquide

- l'extraction chimique via la formation d'un complexe avec les amines tertiaires
- la distillation sous vide (Van Gerpen 2004)

- le recours classique au raffinage alcalin (Van Gerpen 2004)
- l'adsorption sur charbon actif
- l'adsorption sur des résines à échange d'ions

- l'estérification acide (Van Gerpen 2004; West et al. 2006; Tiwari et al. 2007; Lam et al. 2010; Dias et al. 2009)

- la fixation des acides gras libres sur la glycérine (cas de graisse) (Van Gerpen 2004; Felizardo et al. 2011)

Le raffinage alcalin est à exclure dans les huiles ayant une acidité dépassant 3% (Van gerpen 2004). En effet le raffinage alcalin transforme les acides gras libres en savon, avec les grandes quantités de savon en présence de l'eau forment des émulsions et la graisse sera perdue.

La fixation des acides gras libres sur la chaîne de glycérine est une méthode lente et coûteuse en énergie (Van Gerpen 2004).

Les méthodes d'extraction et de distillation visent à séparer les acides carboxyliques de la solution. Dans ce cas d'étude où 30% de la masse de la graisse sont des acides gras libres, ces derniers ne peuvent pas être jetées sans traitement car le but de cette étude, avant de fabriquer du carburant est d'éliminer un déchet.

Les méthodes d'adsorption posent toujours le même problème. En fait, si le but de l'utilisation d'un adsorbant est de garder les acides dans sa structure, cela risque de produire des quantités de déchets équivalentes à celle de départ. Dans le cas de régénération de l'adsorbant (comme le cas des résines), on aura des déchets composant 30% de la masse de la graisse à traiter.

Dans les deux cas cités là-dessus, les acides gras libres vont être traités par l'estérification acide des acides gras libres afin de donner des esters ou biodiesel.

Donc au lieu de passer par les méthodes de séparation des acides gras libres, la solution la plus simple sera de les estérifier directement dans la graisse, sans avoir recours à des méthodes qui compliquent le procédé et augmentent les coûts d'exploitation.

La deuxième caractéristique qu'on a remarqué était la viscosité de la graisse qui était inférieure à celles des huiles végétales et graisses animales fraîches. La figure II.5 représente la viscosité des résidus graisseux utilisés dans cette étude, comparée à celles de l'huile de friture et de la graisse de canard, mesurées dans notre laboratoire.

50



Figure II.5 : Evolution des viscosités dynamiques des graisses animales et huiles végétales en fonction de la température

Comme on le constate, l'écart entre la viscosité des résidus graisseux collectés par CTMA et celle de la graisse de canard est très grande (15,2 et 44,7 mPa.s à 40°C respectivement). Même l'écart entre la viscosité de l'huile de tournesol et celle de la graisse est assez important, ce qui n'est pas possible pour une graisse normale. Cet écart de viscosités indique qu'il y a une dégradation assez importante qui se déroulait au sein de la matière première.

1. Pré-estérification acide et préparation du biocarburant

L'estérification des acides gras libres de la graisse est conseillée afin de réduire son acidité avant de passer à la transestérification à catalyse basique. Cette réaction se déroule entre une molécule d'acides gras libres et une molécule de méthanol en présence d'un acide fort jouant le rôle d'un catalyseur. Les acides les plus utilisés pour cette réaction sont l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique (M. Balat et H. Balat 2008; A. K. Agarwal et al. 2007 ; Lam 2010 ; Meher et al. 2006). L'acide sulfurique est le plus efficace. Selon plusieurs études, cette réaction est plus rapide que la transestérification et elle permet de passer à une acidité inférieure à 1% au bout d'un temps variant d'une heure pour les graisses et les huiles à faible acidité (Ghadge et Raheman 2005) et 4 ou 5h pour les graisses les plus acides et contenant plus d'impuretés (Issariyakul et al. 2007 ; Dias et al 2009).

Afin d'optimiser le procédé de la transformation de la graisse en biocarburant, il est important d'étudier les effets des paramètres de la réaction sur la réduction de son acidité. Les paramètres qui ont un influence majeure sur cette réaction sont : la température, l'agitation, la quantité de catalyseur, la quantité d'alcool et le temps de la réaction.

La température est un facteur très important de la réaction, son augmentation améliore le rendement de la réaction et l'accélère (Van Gerpen 2004; Dias 2008; Sharma et B. Singh 2008). Mais son augmentation peut provoquer une perte dans l'alcool qui va s'évaporer dès qu'on atteint son point d'ébullition. Au niveau du matériel utilisé dans le laboratoire, on ne

peut pas augmenter la pression à l'intérieur du réacteur ou assurer l'étanchéité convenable en présence de grandes quantités de vapeur.

L'agitation assure le brassage des phases non miscibles des réactifs ce qui accélère à son tour la réaction, mais afin de minimiser le nombre de paramètres nécessaires et faciliter les calculs ultérieurs on a réglé l'agitateur à une vitesse de 900 tr/min qui était la plus grande valeur qu'on pouvait obtenir dans notre réacteur, vu la vibration engendrée par le système.

Les quantités du catalyseur et du méthanol ainsi que la durée de la réaction sont les paramètres les plus importants à étudier. Dans le but d'évaluer leurs effets sur la réaction chaque paramètre a été varié selon trois valeurs ou niveaux. La quantité de catalyseur a été variée entre 1,8, 3,6 et 5,4%. La valeur maximale de 5,4% de la masse de graisse a été choisie comme seuil maximal en compromis entre son effet sur l'accélération de la réaction et sa corrosivité.

La quantité de méthanol a été choisie à 30% de la masse de graisse au début et incrémenté d'un pas de 10% jusqu'à atteindre une acidité inférieure à 1% (2 mgKOH/g) recommandée par la littérature avant de passer à la transestérification par catalyse basique. La valeur de 30% est légèrement supérieure à celle proposée dans d'autres travaux de recherches sur ce sujet (Montefrio et al. 2010; Tiwari et al. 2007 ; Ghadge et Raheman 2005; Diaz-Felix et al. 2009). Dans cette étude, les valeurs de 30, 40 et 50% ont été évaluées.

Le temps de réaction était fixé à 6h en prenant 5ml de réactifs après 1h et 3h de réaction.

A la fin de la campagne d'essais, on a obtenu les résultats classés dans le tableau II.9.

	réaction et des quantités du méthanol et d'acide sulfurique									
	Temps [h]	1			3			6		
	Acide sulfurique [%]	1,8	3,6	5,4	1,8	3,6	5,4	1,8	3,6	5,4
la	30	18,5	15,3	13,7	12,1	8,4	5,0	8,2	5,0	2,5
léth nol	40	15,7	11,9	10,3	8,7	4,9	3,3	5,1	2,6	1,6
Σ	50	9,1	7,5	5,5	4,6	2,8	1,7	2,6	1,4	1,3

Tableau II.9 : Acidité de la graisse en mgKOH/g à la fin de la réaction en fonction du temps de réaction et des quantités du méthanol et d'acide sulfurique

1.1. Estimation de l'évolution d'acidité par régression linéaire

Afin de mieux comprendre les effets de ces paramètres et leurs interactions sur la réaction, on a choisi de faire une corrélation quadratique entre eux et l'acidité de la graisse à la fin de la réaction. La forme mathématique de cette équation est le suivant (équation II.2) :

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j=1}^3 \beta_{ij} x_i x_j$$
(II.2)

Où y est la réponse de la méthode représentant l'acidité finale, les x_i sont les variables de la réaction (temps de réaction et quantités d'acide sulfurique et du méthanol) et β_0 , β_i , β_{ii} et β_{ij} sont la constante et les coefficients linéaires, quadratiques et d'interaction entre les différentes variables.

Tableau II.10 : Niveaux codés de la régression							
variable	symbole		Niveaux codés				
		-1	0	1			
Temps de réaction [h]	Т	1	3	6			
Quantité d'acide sulfurique [%]	Cata	1,8	3,6	5,4			
Quantité du méthanol [%]	М	30	40	50			

Dans le but d'avoir l'effet de l'incrémentation ou de décrémentation de chaque paramètre indépendamment de son ordre de grandeur, on a codé les variables, c'est-à-dire donner la valeur 0 au terme central -1 au terme inférieur et +1 au terme supérieur. Le tableau II.10 représente les termes codés et leurs correspondances.

L'équation II.2 devient :

52

$$Ac = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 Cata + \beta_3 M + \beta_{11} T^2 + \beta_{22} Cata^2 + \beta_{33} M^2 + \beta_{12} T.Cata + \beta_{13} T.M + \beta_{23} M.Cata$$
(II.3)

Pour chercher les β , il faut les estimer par la méthode des moindres carrée, d'où l'équation :

$$Ac = 5,47 - 4,3T - 2,2Cata - 2,9M + 1,9T^{2} + 0,53Cata^{2} - 0,163M^{2} + 0,274T.Cata + 1,2T.M + 0,8M.Cata$$
(II.4)

Sous forme non codée :

$$Ac = 45,5 - 7,16T - 8Cata - 0,5M + 0,5T^{2} + 0,5Cata^{2} - 0,0016M^{2} + 0,12T.Cata + 0,04T.M + 0,08M.Cata$$
(II.5)

1.2. Test de signification de la régression

En traçant les valeurs de l'acidité données par la régression en fonction des valeurs expérimentales, on aperçoit un nuage de points qui se regroupent autour de la droite y = x (figure II.6). La figure II.7 Représente la dispersion des résidus en fonction de y. ces deux figures donnent une première idée de la régression et montrent qu'elle est en bonne cohérence avec les valeurs expérimentales.

53



Figure II.7 : distribution des résidus

Pour vérifier la signification de cette régression, on a calculé le coefficient de corrélation R^2 et le coefficient de corrélation ajusté R^2_{aj} et on a obtenu les valeurs 0.988 et 0.982 respectivement. Ces valeurs élevées des coefficients de corrélation indiquent que l'écart entre le modèle et les points mesurés est très petit.

D'autre part le test suivant la loi de Fischer-Senecdor permet d'accepter le modèle à un risque α si :

$$F(\alpha, q, N-q-1) < \frac{MSCE_{totale}}{MSCE_{résidus}}$$
(II.6)

Où q est le nombre de paramètres de la régression, N est le nombre d'expériences effectuées, MSCE est la moyenne des sommes des écarts.

1.3. Test de signification des paramètres et intervalles de confiance

Une fois le modèle validé à un risque de 1%, il reste à tester l'effet de chaque paramètre et voir s'il est significatif pour le modèle. Le test suivant la loi de Student consiste à accepter l'hypothèse que β_j est un paramètre significatif du modèle à un risque de α si:

$$t_{j} = \left| \frac{\hat{\beta}_{j}}{\sqrt{\hat{\sigma}^{2} W_{j}}} \right| > t(\alpha, N - q - 1) \tag{II.7}$$

si σ est l'écart type des résidus et W_j est l'élément diagonal de la ligne j de la matrice $(X'X)^{-1}$. X étant la matrice des variables indépendantes tels que X(i,j) est la valeur de la variable j utilisée dans l'expérience i.

Tableau II.1 : Analyse de la signification de la régression						
	Somme des carrées des écarts	Nombre de degrés de liberté	MSCE	$\frac{MSCE_{totale}}{MSCE_{résidus}}$	F (0,01 ; DDL1 ; DDL2)	
Régression	621,97	10	62,19			
Résidus	7	16	0,44	142	3,69	
Total	628,97	26	24,19			

Tableau II.12 : Analyse de la signification des paramètres β_j						
β _j	tj	t (0,01 ; 16)	Significatif avec une erreur de 1% ?			
5,47	16,25		Oui			
-4,28	27,5		Oui			
-2,20	14,12		Oui			
-2,90	18,61		Oui			
1,94	7,19	2.02	Oui			
0,53	1,97	2,72	Non			
-0,16	0,61		Non			
0,27	1,44		Non			
1,24	6,51		Oui			
0,82	4,27		Oui			

1.4. Analyse de la régression

54

En partant du test de signification des paramètres de la régression on peut constater que les termes quadratiques du catalyseur et du méthanol ainsi que le terme d'interaction tempscatalyseur, sont non signifiants pour une erreur de 1% et même si on augmente le seuil d'erreur à 5% ils restent toujours non signifiants. Donc l'équation de l'acidité décrite dans II.4 devient :

$$Ac = 5,47 - 4,3T - 2,2Cata - 2,9M + 1,9T^{2} + 1,2T.M + 0,8M.Cata$$
(II.8)

En analysant les termes de cette équation, on peut constater que :

- La quantité de méthanol a un effet linéaire sur la réaction et le signe négatif qui le suit montre que son augmentation réduit d'avantage l'acidité de la graisse. Cet effet est attendu puisque le méthanol étant le réactif essentiel dans la réaction d'estérification des acides gras libres, son augmentation déplace la réaction dans le sens de réduction des acides gras libres et de l'augmentation de leurs esters méthyliques.

- La quantité de catalyseur également a un effet linéaire sur la réaction et son signe négatif indique que son augmentation diminue l'acidité de la graisse à la fin de la réaction. En fait l'acide sulfurique, accélère la réaction d'estérification des acides gras libres et augmente le taux de la réaction. Mais vu sa corrosivité on a limité son utilisation à 5,5% de la masse de la graisse.

- Le temps de réaction apparaît dans un terme linéaire et un autre quadratique. Le signe négatif devant le coefficient linéaire indique qu'en prolongeant le temps de réaction, on augmente le taux de réaction, mais le signe positif du terme quadratique montre que son effet commence à diminuer avec les longues durées de réaction. En effet, la réaction d'estérification acide des acides gras libres est lente, donc en prolongeant la durée on donne plus de temps afin de transformer davantage de réactifs. Mais d'autre part, c'est une réaction réversible entre l'alcool et les acides gras libre d'une part et leurs esters méthyliques et de l'eau de l'autre part. donc plus qu'on transforme d'acides gras libres en esters plus qu'on forme de l'eau qui va ralentir la réaction, voir la freiner (Tiwari et al. 2007; Ghadge et Raheman 2005 ; Haas 2005). Quelques auteurs proposent d'enlever l'eau durant la réaction afin d'accélérer la réaction (Ghadge et Raheman 2005).

Les effets d'interaction des paramètres de la réaction sont présentés dans la figure II.8 (a, b et c). Les contours sont tracés en fonction des paramètres groupés deux à deux en fixant le troisième à un niveau constant.

- L'interaction entre le temps et le méthanol : le coefficient positif de ce terme montre que l'écart dans l'acidité finale diminue en augmentant le temps de réaction pour les grandes valeurs de méthanol. Ou bien l'augmentation du temps de réaction a un effet réduit lors de l'utilisation des grandes quantités de méthanol. On peut voir cet effet dans la figure II.8-b sur les courtes durées, en fixant une ligne horizontale en bas du graphe, l'évolution des niveaux d'acidité est très rapide en fonction de l'augmentation du méthanol. En déplaçant cette ligne horizontale vers le haut, les lignes d'iso-acidité s'éloignent en augmentant la quantité du méthanol. Cet effet peut mieux s'expliquer en traçant l'évolution de l'acidité finale de la graisse en fonction du temps de deux réactions ayant des quantités de méthanol différentes, on peut constater que la distance entre les deux courbes diminue avec le temps (figure II.9)

- L'interaction entre le catalyseur et le méthanol : son signe positif montre aussi que l'augmentation de l'un des deux paramètres diminue l'effet de l'autre sur la réaction. Si on reprend la logique de la ligne horizontale illustrée dans l'explication de l'effet de l'interaction entre le temps et le méthanol (figure II.8-c), on peut constater la même tendance. 56



- Figure II.8 : Effets des interactions des paramètres de la réaction sur l'évolution de l'acidité de la graisse



Figure II.9 : variation d'acidité des échantillons en fonction du temps et de la quantité du méthanol



2. Analyse chromatographique

(b)

L'analyse chromatographique des échantillons de graisse après prétraitement (figure II.10) a montré une disparition drastique des pics représentant les triglycérides et la formation des esters d'acides gras. La disparition des triglycérides peut s'expliquer par la

transestérification de la graisse par catalyse acide. Les travaux des chercheurs sur des produits graisseux animaux ou végétaux décrivent cette réaction comme étant très lente et qui requiert des grandes quantités d'alcool à des hautes températures durant des dizaines d'heures (voir tableau II.13). La différence entre les résultats de cette étude et ceux d'autres chercheurs réside dans la matière première. En fait aucune de ces études n'a traité des produits qui ont subit une dégradation bactérienne assez intense. Cette étude a montré que la dégradation de la graisse a contribué à raccourcir le temps de réaction.

58

Le tableau II.13 récapitule les quantités d'acide sulfurique et d'alcool ainsi que la température et le temps nécessaires à transformer la graisse en biodiesel suivant la catalyse acide cités dans la littérature.

			cartarys	•			
Référence	Matière première	Catalyseur	Alcool	Durée	Température (°C)	Acidité finale (%)	rendement (%)
			prétrai	itement			
A. Kumar Tiwari et al 2007	Huile de Jatropha 14% AGL	H ₂ SO ₄ 2,6%	28%	88 min	60	1	-
M. J. Haas 2005	Huile à 95% AGL	H ₂ SO ₄ 1,9%	6,7%	14 h	65	10	-
Joana M. Dias et al. 2009	Déchets de lard 7,3% AGL	$\begin{array}{c} H_2SO_4 \\ 2\% \end{array}$	22%	5 h	65	5	65
		Transes	térificatio	on à cataly	se acide		
Dos Santos et al. 2008	Huile de palme	H ₂ SO ₄ 2,3%	22%	4 h	60	-	10
Wang et al. 2006	Huile de friture	$H_2SO_4 4\%$	74%	10 h	95	-	> 90
Freedman et al 1984	Huile de friture	H ₂ SO ₄ 3,5%	112%	69 h	-	-	99
Zhang et al. 2003	Huile de friture	$\begin{array}{c} H_2SO_4\\ 8,7-20\%\end{array}$	180%	6 h	80 (P = 1,8 bar)	-	97

Tableau II.13 : Récapitulatif des travaux de quelques chercheurs sur le traitement de la graisse à
catalyse acide

Le cas étudié par Haas 2005, montre que l'augmentation de la quantité d'acides gras libres dans l'huile réduit le temps de réaction ainsi que les quantités d'alcool et du catalyseur nécessaires pour la transformer. En comparant les deux cas de Haas et de Wang et al. on peut constater qu'avec des rendements comparables, une huile en faible teneur en acides gras libres (AGL) nécessite le double de quantité d'acide sulfurique et une quantité de méthanol 11 fois plus large qu'une huile très riche en AGL. En prenant notre étude comme cas intermédiaire entre les deux études, on peut comprendre la différence entre nos résultats et ceux d'autres chercheurs.

Les chromatogrammes des produits de la transestérification ont montré que le méthanol et la glycérine sont présents en traces et sont loin d'atteindre les seuils maximaux précisés par la norme EN14214. Par contre les mono, di et triglycérides ne sont pas quantifiables du fait de la dégradation qui a engendré des formes non conventionnelles, dont on ne peut pas trouver dans les standards utilisés pour ce type d'analyse. Mais l'analyse par spectrométrie de masse des échantillons peut donner d'avantage d'information sur la composition des produits finaux.

59

3. Spectrométrie de masse

Dans le but de connaître la nature des composants chimiques présents dans le biodiesel produit par la transformation des déchets de graisse animale, une analyse par spectrométrie de masse des échantillons de biodiesel a été réalisée. L'appareil dont nous disposons est un Perkin Elmer Turbo Mass Gold Mass Spectrometer couplé à un Clarus 500 Gas Chromatograph. La colonne utilisée est de type SBLTM-5ms Capillary Column de 30 m de longueur et 0,25 mm de diamètre intérieur, l'épaisseur du film étant 0,25 µm spéciale pour l'analyse des composants classés comme semi- volatiles. Les échantillons analysés sont numérotés de 1 à 10 dont l'ordre est classé dans le tableau II.14

	Tableau II.14 : Echantillons analysés par spectrométrie de masse						
	Temps [h]	3	6				
	Acide sulfurique [%]	3,6	1,8	3,6	5,4		
Ic	30	1	2	3	-		
nanc [6]	40	-	4	5	6		
Métł [^g	50	-	7	8	9		

Les chromatogrammes obtenus pour les échantillons analysés montrent la présence de divers composés organiques et une domination des esters méthyliques des acides gras et des acides carboxyliques a été révélée. Dans le tableau II.15 nous présentons la liste des esters méthyliques détectés dans les différents échantillons.

Les esters méthyliques des acides carboxyliques présentés dans le tableau II.15 sont obtenus lors de la réaction de ces acides avec le méthanol en présence de l'acide sulfurique comme catalyseur. Les acides carboxyliques ayant des chaînes carbonées linéaires possédant un nombre pair d'atomes de carbone et supérieur à 12 sont des acides gras qui se trouvent naturellement dans les graisses d'origines animales ou végétales.

Les autres acides carboxyliques, dont les esters méthyliques sont présents dans le biodiesel, sont dus à la transformation microbienne de la graisse ou au traitement thermique (chaînes carbonées linéaire avec un nombre d'atomes de carbone inférieur à 12, chaînes de carbone impaires, ramifiés ou cycliques).

La figure II.11 illustre le chromatogramme des deux produits pour lesquels nous avons mesuré une acidité de 1.3 mg $_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{biodiesel}}$ (échantillon 9) et de 1.6 mg $_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{biodiesel}}$ (échantillon 6).

Temps de rétention (mn)	Esters Méthyliques des acides non ramifiés	Nom courant	Acide carboxylique	Echantillon
3,22	Butanoic acid, methyl ester	Butyrique	C4 :0	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ,9
4,41	Pentanoic acid methyl ester	Valérique	C5 :0	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ,9
5,74	Hexanoic acid, methyl ester	Caproïque	C6 :0	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ,9
7,08	Heptanoic acid, methyl ester	-	C7 :0	1
8,42	Octanoic acid, methyl ester	Caprilyque	C8 :0	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ,9
13,08	Dodecanoic acid, methyl ester	Laurique	C12 :0	1, 2, 4, 6, 7, 8, 9
16,59	Tridecanoic acid, methyl ester	-	C13 :0	1, 2, 3, 6, 7, 8
15,37	Methyl tetradecanoate	Myristique	C14 :0	1, 3, 4, 6, 7, 8, 9
7,57	7-hexadecenoic acid, methyl ester + isomères	Palmitoléique	C16 :1	1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9
17,86	Hexadecanoic acid methyl ester	Palmitique	C16 :0	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ,9
19,07	Heptadecanoic acid, methyl ester	Margarique	C17 :0	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8
20,06	9-octadecenoic acid, methyl ester + isomères	Oléique	C18 :1	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ,9
20,33	octadecanoic acid, methyl ester	Stéarique	C18 :0	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ,9
19,95	9,12-octadecadienoic acid methyl ester + isomères	Linoléique	C18 :2	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ,9
21,10	Eicosanoic acid, methyl ester	Arachidique	C20 :0	1, 4, 5, 6, 7, 8
20,71	8,11-eicosadienoic acid, methyl ester + isomères	-	C21 :2	3, 5, 6, 8
22,30	11-eicosenoic acid, methyl ester	Gadoléique	C21 :1	1, 4, 6, 7, 9
24,15	13-docosenoic acid, methyl ester	Érucique	C22 :1	1, 2, 4, 5, 6, 8, 9
22,55	Docosanoic acid, methyl ester	Béhénique	C22 :0	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ,9
25,17	15-tetracosenoic acid, methyl ester	Sélacholéique	C24 :1	5, 6, 8
25,92	Tetracosanoic acid, methyl ester	Lignocérique	C24 :0	1, 5, 6, 7, 8
25,90	Heptacosanoic acid, methyl ester	-	C27 :0	3, 4, 5, 7, 9

Tableau II.15 : Les esters méthyliques identifiés dans les échantillons de biodiesel analysés
61



Figure II.11 Chromatogrammes complets des échantillons 6 et 9

En regardant ces chromatogrammes, nous pouvons facilement constater que les pics les plus représentatifs sont identiques pour les deux produits et ils correspondent dans l'ordre de la grandeur de surface, aux : esters méthyliques de l'acide oléique (C18 :1) suivi par ceux de l'acide palmitiques (C16 :0) puis ceux du stéarique (C18 :0) et du linoléique (C18 :2) (voir dans le Tableau II.15 leurs temps de rétention).

A un niveau relativement plus faible on trouve les pics de l'acide laurique (C12:0), l'acide myristique (C14:0), l'acide palmitoléique (C16:1), l'acide isocaprique (C10:0 iso), l'acide caprylique (C8:0), l'acide valérique (C5:0) et l'acide butyrique (C4:0). A noter que les esters <u>éthyliques</u> de l'acide oléique sont aussi présents.

La présence des esters méthyliques d'acides carboxyliques ramifiés et d'acides carboxyliques cycliques a été révélée dans tous les échantillons (tableaux II.16 et II .17), ce qui montre que les processus de transformation microbienne ont été développés dans la totalité de déchets graisseux, bien avant la production de biodiesel entamée dans nos études.

La présence de ces composés dans le biodiesel indique une activité bactérienne au sein de la graisse lors du stockage. Il y a des composants qui se trouvent dans plusieurs échantillons, mais d'autres composants apparaissent seulement dans certains produits. Nous pensons que ces derniers composants sont le résultat d'une transformation supplémentaire, pendant la période d'étude expérimentale réalisée dans notre laboratoire de recherche.

	Tableau II.16 : Les esters méthyliques d'acides ramifiés			
Temps rétention (min)	Esters Méthyliques des acides ramifiés	Nom courant	Acide carboxylique	Echantillon
3,81	Butanoic acid, 3-methyl, methyl ester	Isovalérique	C5 :0 iso	1, 3, 4, 5, 6, 7
10,87	2-methylnonanoic acid, methyl ester	isocaprique	C10 :0 iso	5
16,13	Undecanoic acid, 10-methyl, methyl ester	-	C11:0 iso	6
13,84	Nonanoic acid, 2,4,6-trimethyl-, methyl ester	Isolaurique	C12:0 iso	7
16,23	Tetradecanoic acid, 12-methyl-, methyl ester	-	C15 :0 iso	1, 3, 5, 6, 7
18,64	Methyl, 2, 6, 10-triméthyl tridecanoate	Isopalmitique	C16 :0 iso	5, 8
18,72	Hexadecanoic acid, 14-methyl-, methyl	Isomargariqu	C17 :0 iso	1, 5
	ester	e		

	Tableau	II.17 : Les esters méthyliques d'acides cycliques	
Esters	Formule	Formule structurelle	Echantillon
Methyliques des	chimique		
acides cycliques			
Cyclopentaneun	C17H32O	$\wedge \rightarrow$	1, 2, 5, 6, 8
decanoic acid,	2		
methyl ester	M = 268		
-		0	
Cyclopropanede	C22H42O	\wedge	3, 6
canoic acid, 2-	2		
octyl-, methyl	M = 338		
ester			
Cyclopentanetri	C19H36O	Δ	5,6
decanoic acid	2		
methyl ester	M = 296		
Methyl trans-9-	C20H36O		6
(2-	2		
butylcyclopenty	M = 308		
l) nonanoate			
Cyclopropanen	C13H24O	\sim	4, 5
onanoic acid	2	- <u> </u>	<i>,</i>
methyl ester	M = 212		
e			

Les esters éthyliques et propyliques des acides gras sont présents dans tous les échantillons ce qui peut être expliqué par la réaction d'estérification entre les acides gras avec l'éthanol et le propanol déjà produits par la fermentation de la graisse. Dans le tableau II.18 nous présentons la liste d'esters éthyliques et propyliques identifiés dans les échantillons analysés.

Tubleau II. 10 : Les esters	Tableau II. 10 : Les esters empirques et propyriques à actues rainnes				
Esters Ethyliques	Nom courant	Echantillons			
Undecanoic acid ethyl ester	-	4, 7, 8			
Hexadecanoic acid ethyl ester	Palmitique	1, 2, 4, 7, 8			
9-octadecenoic ethyl ester	Oléique	1, 3, 4, 5, 7, 8, 9			
9,12-octadecadienoic acid ethyl ester	Linoléique	1, 3, 4, 6, 7			
Eicosanoic acid ethyl ester	Arachidique	1, 2, 3, 4, 5, 7, 9			
Tridecanoic acid ethyl ester	-	1, 3, 5, 6			
Nonadecanoic acid, ethyl ester		6			
Esters Propylique	Nom courant	Echantillons			
Dodecanoic acid propyl ester	Arachidique	1, 2, 4, 6, 7, 8			
Isopropyl linoleate	Linoléique	2, 3, 4, 6, 7, 8, 9			
Octadecanoic acid propyl ester	Stéarique	1, 2, 5, 6, 7			
Hexadecanoic acid, propyl ester	Palmitique	1, 3, 5, 6			
Elaidic acid isopropyl ester	Elaidique	3, 5, 6			

 Tableau II. 18 : Les esters éthyliques et propyliques d'acides ramifiés

D'autres composés oxygénés comme les aldéhydes, les cétones et les peroxydes sont présents dans tous les échantillons de biodiesel analysés. Ils sont très probablement le résultat d'oxydation partielle et du traitement thermique à des températures élevées, ce qui est caractéristique pour les huiles et les graisses provenant des cuisines et des restaurants.

Temps rétention	Acides gras libres	Nom	Echantillons
(min)	5	courant	
10,87	Undecanoic acid, 2-methyl	-	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9
18,26	Hexadecanoic acid	palmitique	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9
23,71	19,19-dimethyl-eicossa-8,11-dienoic acid	-	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9
24,46	13-docosenoic acid	érucique	2, 3, 5, 6, 7
	9-octadecenoic acid	oléique	1, 2, 4, 8
9,43	6-octadecenoic acid	oléique	1, 2, 3, 7
18,40	9-tetradecenoic acid	Myristoleic	3, 5,7
	9-hexadecenoic acid	Palmitoleic	1, 7
22,03	8,11,14-eicosatrienoic acid	-	1, 5
15,77	Pentadecanoic acid	-	1, 2
16,19	Undecanoic acid, 2-ethyl		3, 6
19,59	11-hexadecenoic acid	Palmitoleic	5
21,85	Trans-9-octadécenoic acid	Elaidic	4
13,45	Tridecanoic acid	-	1
11,98	Dodecanoic acid, 2-methyl	-	5

Tableau II.19 : Les acides libres identifiés par analyse de spectrométrie de masse

Ces composants sont caractérisés par leurs faibles énergies d'activation et leur combustion est rapide et complète. De plus, à haute température, ils produisent des radicaux oxygénés améliorant la combustion des autres composés présents dans les mélanges de combustibles. L'analyse par SM/GC nous a permis d'identifier aussi la présence d'acides organiques libres, responsables pour l'acidité du biodiesel obtenu. Les acides gras libres présents dans les échantillons de biodiesel sont classés dans le tableau II.19.

Les acides organiques libres communs dans tous les échantillons sont les trois premiers notés dans le tableau II.19. L'acide palmitique est un composé naturel des huiles végétales et des graisses animales tandis que les deux autres acides organiques sont des produits résultants de la fermentation ou de l'oxydation des déchets graisseux. Dans les échantillons analysés la teneur en acides organiques libres varie entre 0,6 et 4%. Les moyens de les réduire dans le produit final ont été évalués et les résultats seront discutés dans la partie 2.4.

64

Les chromatogrammes ont révélé la présence des mono, di et triglycérides dans les échantillons étudiés. Contrairement aux acides organiques libres, il n'y a aucun de ces composés qui se retrouvent dans tous les échantillons analysés. Par contre, les chromatogrammes des échantillons 2 et 7 n'ont pas révélé la présence des glycérides sachant que la limite de détection d'appareil utilisé est de l'ordre de ppb, et que la quantité injectée lors de l'analyse étant 1µl solution de concentration de 8ng/µl. D'autre part on peut constater que les échantillons résultants des réactions ayant une quantité de méthanol égale à 50% après 6h de réaction ne contiennent pas des triglycérides.

Mais, d'un point de vue général, aucune corrélation ne peut être établie entre l'évolution des glycérides (quantités et entités) en fonction des conditions expérimentales. Ce fait peut être attribué soit à l'évolution des propriétés de la graisse durant la période d'expérimentation, soit par l'efficacité de la réaction dont il résulte des traces de mono-, di- ou triglycérides. Ce qui pourrait expliquer leur présence d'une manière aléatoire.

Dans le tableau II.20 nous trouvons la liste des mono-, di-, et triglycérides et les échantillons dans lesquels elles ont été identifiées.

Tableau 11.20. Les given des luchtmees par analyse de spectiometrie de masse			
Temps de rétention (mn)	Glycérides	Formule chimique	Echantillons
	Mono glycérides		
21,86	(9-octadecenoic acid, 1,3-dihydroxypropyl ester)	C21H40O4 M= 356	8
21,90	(9-octadecenoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester)	C21H40O4 M = 356	2,9
	Di-glycérides		
35.63	(9-octadecenoic acid, 2-hydroxy-1,3-propanediyl	C39H72O5	3, 5
	ester)	M = 620	
	Triglycérides		
23.80	(9,12,15-octadecatrienoic acid, 2,3-	C25H40O6	5
23,00	bis(acetyloxy)propyl ester)	M = 436	
25.27	(Docosanoic acid 1 2 3-propanetriy) ester)	C69H134O6	5
23,21	(Docosanoic aciu, 1,2,3-propaneuryi ester)	M = 1058	
35,83	(9-octadecenoic acid, 1,2,3-propanetriyl ester)	C57H104O6	1, 3, 9
		M = 884	

Tableau II.20 : Les glycérides identifiées par analyse de spectrométrie de masse

Afin de mieux comprendre la présence des glycérides d'une manière aléatoire dans les échantillons analysés, on va prendre l'exemple des triglycérides dans les échantillons 1, 3 et 6 et les mono-glycérides dans les échantillons 2, 8 et 9. On va choisir comme critère de comparaison le rapport de surface des pics de ces produits sur la somme des surfaces des pics des méthyles esters les plus grandes du chromatogramme correspondant (tableau II. 21).

En ce qui concerne ces chiffres on peut considérer que la réaction de transestérification était efficace dans la réduction des triglycérides, mais vu la norme EN14214 (voir le chapitre I) concernant le biodiesel, on ne peut pas conclure sans une analyse quantitative afin d'être sûr qu'on respecte les seuils maximaux.

Echantillons	Mono glycérides	Rapport des surfaces
23	(9-octadecenoic acid, 1,3-dihydroxypropyl ester)	0,43 %
15	9-octadecenoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester)	0,36 %
20	(9-octadecenoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester)	0,67%
Échantillons	Triglycérides	Rapport des surfaces
14	(9-octadecenoic acid, 1,2,3-propanetriyl ester)	0,90%
17	(9-octadecenoic acid, 1,2,3-propanetriyl ester)	0,90%
18	(9-octadecenoic acid, 1,2,3-propanetriyl ester)	0,80%

Tableau II.21 : Le rapport de surface estimé

4. Propriétés physiques et chimiques du biocarburant et élaboration du produit final

Les propriétés physiques et chimiques du biocarburant ont été mesurées en suivant la même démarche adoptée lors du test du biodiesel issu de la valorisation de l'huile de friture (cf. 2.3). Ces propriétés sont présentées dans le tableau II.22.

Tableau II.22 : Les propriétés	physiques et chin	niques des bioca	rburants
Propriété	unités	Vale	eurs
		min	max
Densité	-	0,87	0,87
Teneur en carbone	% massique	75	77
Teneur en hydrogène	% massique	12	13
Teneur en oxygène	% massique	10	11
Pouvoir calorifique supérieur	MJ/kg	39,40	39,80
Pouvoir calorifique inférieur	MJ/kg	37,00	37,20
Viscosité cinématique à 40°C	mm²/s	4,70	5,60
Point éclair	°C	128	138
Teneur en eau	mg/kg	-	-
Acidité	mg KOH/g	1,30	8,00
Teneur en soufre	mg/kg	-	-

En comparant le biodiesel issu de la transformation de graisse animale avec celui issu de la transesterification d'huile de friture, on peut constater que, malgré la dégradation subie par la graisse et la présence en traces d'une diversité de produits chimiques qui ne figurent pas dans le biodiesel de l'huile de friture, la densité, les composants chimiques majoritaires ainsi que le pouvoir calorifique n'ont pas de différences remarquables entre les deux biocarburants. Ce fait montre que les composés non conventionnels figurant dans le biodiesel de déchets graisseux qui sont présents en faibles quantités n'affectent pas essentiellement les propriétés physico-chimiques des biocarburants. En fait ces trois paramètres sont des grandeurs intensives qui dépendent des proportions de chaque composant.

La viscosité du biodiesel provenant de la graisse animale est supérieure à celle du biodiesel provenant de l'huile de friture. Ce fait peut être expliqué par la différence de composition chimique entre les huiles végétales et les graisses animales. En effet, la graisse animale contient une proportion plus importante des acides gras saturés et des acides gras à

longues chaînes carbonées que l'huile végétale, et comme nous avons déjà discuté dans le chapitre I, ces composés augmentent considérablement la viscosité du biodiesel.

66

Il y a aussi d'autres composés, tels que les acides gras libres et les glycérides, qui peuvent augmenter la viscosité. Et, comme nous l'avons constaté suite à l'analyse par spectrométrie de masse, il y a certains composants qui peuvent la réduire, tels que les esters des acides gras à courtes chaînes, à chaînes ramifiés ou cycliques ainsi que les aldéhydes, les cétones et l'alcool.

La présence de ces composés dans les échantillons (à l'exception des acides gras libres) étant indépendant des quantités d'alcool et de catalyseur ainsi que du temps de réaction, conduit à des viscosités qui varient d'un échantillon à l'autre sans avoir une corrélation directe avec le mode opératoire. Les courbes d'évolution de la viscosité de différents échantillons en fonction de la température sont présentées dans la figure II.12.



Figure II.12 : Evolution de la viscosité dynamique de la graisse prétraitée en fonction de la température

Le point éclair étant dépendant essentiellement de la volatilité des composés du carburant, la présence des aldéhydes, des cétones ainsi que des méthyles esters des acides carboxyliques à courtes chaînes a baissé le point éclair des échantillons testés avec 20 et 30°C par rapport aux valeurs mesurées pour le biodiesel issu de la transesterification d'huiles de friture.

Après l'analyse de ces échantillons, on peut constater que leurs acidités dépassent la valeur imposée par la norme EN14214 concernant le biodiesel en Europe, ce qui entraîne la nécessité des traitements spécifiques, afin de réduire le taux d'acides organiques libres.

Plusieurs méthodes de traitements décrites dans la littérature de spécialité ont été testées :

- La captation de ces acides à l'aide des matériaux conventionnels (carbonates de calcium, argile verte et charbon actif) n'a pas pu résoudre le problème.

- La neutralisation à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium a conduit à la formation d'émulsions difficiles à séparer.

- L'addition des chlorures de calcium à la solution d'hydroxyde de sodium a résolu partiellement le problème des émulsions, l'acidité a été réduite jusqu'à des valeurs proches de $0,1 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{biodiesel}}$. Mais une perte importante en biodiesel a été constatée (environ 20%).

- La filtration du biodiesel dans une colonne de résine à échange d'ions a éliminé l'acidité du biodiesel, mais le type de résine utilisé dans cette expérience était non régénérable et il est destiné à une déionisation de l'eau.

Nous avons essayé de trouver un type de résine mieux adaptable à cette utilisation, mais vu les prix de ces composés et la procédure de régénération étant très sophistiquée, le choix de faire une deuxième étape d'estérification à catalyse acide des acides gras libres était plus raisonnable.

5. Transestérification de la graisse en deux étapes

Comme nous avons précisé dans la partie 2.1.4 de ce chapitre, la transestérification ainsi que l'estérification sont des réactions réversibles, et l'enlèvement des produits de réaction peut déplacer l'équilibre en favorisant la réaction souhaitée.

La formation des esters d'acides gras est accompagnée d'une production d'eau (dans les réactions d'estérification) et de la glycérine (dans les réactions de transestérification), donc, si une étape d'enlèvement de ces composés est ajoutée à la réaction, on peut l'améliorer et obtenir un carburant contenant moins d'acides gras libres et de glycérides.

Ce choix étant fait, on a essayé de partager les quantités de catalyseur (l'acide sulfurique) et de méthanol, et la durée de réaction sur les deux étapes de la réaction.

Dans *la première étape* de la réaction 3,6% d'acide sulfurique et 30% de méthanol ont été ajoutés à la graisse puis mélangés durant 3 heures. Le mélange de produits a été lavé puis séchée et une mesure de son acidité a été effectuée. Le produit final avait une acidité de 8,4 mg $_{\rm KOH}/g_{\rm biodiesel}$.

Pour *la deuxième étape* d'estérification, de nouvelles quantités de catalyseur et alcool (représentant 1,8% d'acide sulfurique et 30% de méthanol) ont été ajoutés au produit issu de la première étape, et ils avaient réagi pendant 3h sous agitation.

L'acidité du biocarburant final atteignait 0,3 mg $_{KOH}/g$ $_{biodiesel}$, valeur qui est inférieure à celle exigée par la norme de biodiesel.

6. Traitement des eaux usagées

Comme on a expliqué dans la section (2.5) la préparation du carburant nécessite un lavage avec de l'eau. Cette eau va être chargée avec l'excès du méthanol et de la totalité d'acide sulfurique utilisé lors de la réaction. Avant de rejeter l'eau au milieu naturel, il faut que son pH soit compris entre 5,5 et 8,5 (arrêté de 2 février 1998) et qu'elle ne contienne pas des produits nocifs.

6.1. La neutralisation de l'acide sulfurique

68

Le carbonate de calcium est un composé chimique très efficace dans le traitement des solutions acides. Sa réaction avec l'acide sulfurique produit de l'eau, du dioxyde de carbone et les sulfates de calcium (équation II. 9). Ce dernier est un sel insoluble dans l'eau qui se dépose au fond de la solution traitée. Dans l'industrie il est utilisé comme déshydratant et comme coagulant.

 $CaCO_{3} + H_{2}SO_{4} \longrightarrow CaSO_{4} + CO_{2} + H_{2}O$ (II.9)

6.1.1. Neutralisation avec les carbonates de calcium

Au laboratoire, en se basant sur l'équation II.9 et en partant de l'hypothèse que la totalité de l'acide sulfurique utilisé dans la réaction est solubilisé dans l'eau de lavage, on a calculé la masse stœchiométrique de carbonates de calcium nécessaires pour neutraliser l'acide sulfurique de la solution. La mesure de pH de l'eau de lavage avant traitement a donné pH = 0, après l'addition des carbonates de calcium, cette valeur passait instantanément à 7. Donc on peut conclure que les carbonates de calcium sont efficaces pour traiter l'acide sulfurique de lavage.

D'autre part, il est connu que les carbonates de calcium sont l'essentiel composant du calcaire, du laitier ainsi que des coquilles des œufs, des escargots, des huîtres et d'autres types de mollusques. D'où l'intérêt de l'exploitation du calcaire ou des déchets alimentaires provenant des restaurants de spécialités de fruits de mer ou des escargots.

La région de Bordeaux où l'entreprise qui va exploiter ce projet est localisée, il y a une grande production des huîtres et de coquillages. Donc on a essayé de valoriser ces déchets et réduire les prix de fabrication du biocarburant.

6.1.2. Neutralisation de l'acide sulfurique avec les coquilles des huîtres

Les essais ont été menés sur les coquilles entières des huîtres puis sur des coquilles finement concassées. Le pH maximal atteint par la solution a été de 5,53. L'évolution du pH était plus rapide avec les coquilles concassées, on peut expliquer ça par l'augmentation de la surface de contact entre les réactants du à l'effet de la fragmentation.

Afin d'étudier l'efficacité d'utilisation de ce type de déchets dans le traitement des solutions d'acide sulfurique, on a préparé une petite colonne de 15 cm de hauteur et 5 cm de diamètre. Cette colonne a été remplie de coquilles concassées de diamètre moyen de quelques mm.

On a passé l'eau de lavage dans cette colonne à plusieurs reprises jusqu'à ce que son pH atteigne la valeur de 5,5. Au départ, trois passes ont été nécessaires pour neutraliser une solution de 300 ml. Cette procédure a été répétée plusieurs fois jusqu'au moment où le pH de la dernière solution ne change pas. En global, la colonne contenant 180g de coquilles était suffisante pour faire passer le pH de 2500 ml d'eau de lavage de 0 à 5,5.

6.2. La récupération du méthanol

L'utilisation des grands excès d'alcool dans la fabrication de biocarburants rend le procédé plus coûteux et moins compétitif par rapport au pétrole. Une solution est de récupérer

69

le méthanol en le séparant de l'eau de lavage par distillation. Cette méthode est très connue dans l'industrie et particulièrement dans la filière de production du biodiesel [West et al. 2008 ; Zhang et al. 2003]. La différence entre le point d'ébullition entre le méthanol (64°C) et l'eau permet l'obtention d'un distillat à grande pureté.

Afin d'évaluer la faisabilité de cette méthode, une distillation simple de l'eau de lavage après la phase de neutralisation a été effectuée, 85% d'alcool ont été récupérés dont la pureté était de 97%

En utilisant des colonnes de distillation à plusieurs étages, on peut récupérer la totalité de méthanol avec des puretés proches de 99%

7. Conclusions

Dans ce chapitre, la valorisation de deux types de déchets graisseux produits quotidiennement en grandes quantités par les activités liés à l'alimentation a été réalisée et des processus de production ont été développés et optimisés à l'échelle du laboratoire.

L'huile de friture usagée a été traitée par transestérification à catalyse basique et les conditions optimales ont été déterminées suivant le type d'huile et d'alcool utilisées. L'acidité de l'huile a été un facteur limitant de la réaction qui diminue son rendement et peut même l'arrêter. La réaction avec le méthanol a été moins sensible à l'acidité que celle effectuée avec l'éthanol, et requiert moins de temps et d'énergie.

Les résidus de graisse animale collectés des bacs à graisse de la commune de Lussac ont été traités par transestérification à catalyse acide. Une étude des effets des paramètres de la réaction sur l'acidité finale du biocarburant a été entamée et l'interaction de ces paramètres a été également évaluée à l'aide d'une régression linéaire.

Le traitement de la graisse en deux étapes a montré une efficacité plus importante que celle d'un traitement par une seule étape. Le produit final de la réaction a été soumis à une analyse chromatographique et d'une étude par spectrométrie de masse détaillant les espèces chimiques qui sont présentes. Une variété d'acides carboxyliques et des produits oxygénés a permis de conclure l'existence d'une activité bactérienne élevée au sein de la graisse expliquant la présence de plusieurs aspects lors de son traitement et de sa réponse aux conditions de la réaction qui ne sont pas constatés dans des graisses moins dégradés.

Une méthode de traitement des eaux usagées produites lors de la fabrication du biodiesel a été proposée et la récupération de l'excès de méthanol a été également réalisée.

Les biocarburants produits par les deux processus ont été caractérisés et leurs propriétés physico-chimiques sont conformes à la norme Européenne EN14214 citée dans le chapitre I.

Chapitre III modélisation de la combustion des biocarburants dans le moteur

Nomenclature

72

Variables		
Р	Pression	[bar]
V	Volume	$[m^3]$
m	masse	[kg]
R	Constante universelle des gaz parfaits	$[J.mol^{-1}K^{-1}]$
Т	Température	[K]
r	Constante massique des gaz parfaits	$[J.g^{-1}K^{-1}]$
C_v	Chaleur massique à volume constant du mélange des	$[J.g^{-1}K^{-1}]$
	gaz	
Q _{comb}	Chaleur dégagée par la combustion	[J]
Q _{parois}	Chaleur perdu à travers les parois du cylindre	[J]
u	Energie interne du gaz	[J]
a ₀₋₅	Coefficients de la loi polynomiale décrivant C _v	[-]
Cu	La cylindrée du moteur	$[m^{3}]$
V _m	Volume mort du cylindre	$[m^3]$
h _c	Coefficient de transfert de chaleur par convection	$[W.m^{-2}.K^{-1}]$
Sp	Surface des parois du cylindre	[m ²]
Up	Vitesse du piston	$[m.s^{-1}]$
k _{th}	Conductivité thermique du mélange gazeux	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$
k	Constante de la loi d'Arrhenius	[-]
K ₁₋₄	Coefficients de la loi de Watson	[-]
Re	Nombre de Reynolds	[-]
Nu	Nombre de Nusselt	[-]
Pr	Nombre de Prandtl	[-]
C ₁₋₂	Coefficients de la loi de Woschni	[-]
R ^P	Rapport de pressions	[-]
R _{cr}	Rapport de pressions critique	[-]
Cd	Coefficient de décharge	[-]
L_{v}	Levée des soupapes	[m]
D_v	Diamètre des soupapes	[m]
D	Alésage du moteur	[m]
Dt	Diamètre de la tige de soupape	[m]
Ea	Energie d'activation	$[J.mol^{-1}]$
n	Constante de la loi d'Arrhenius	[-]
Ν	Vitesse de rotation du moteur	[trs.min ⁻¹]
W	Voir figure III.3	[m]
h	Enthalpie massique du mélange gazeux	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
Ug	Vitesse des gaz dans le cylindre	[m.s ⁻¹]
R _{corr}	Coefficient de corrélation	[-]
a _w	Constante de la loi de Wiebe	[-]
m _{w1-3}	Constantes de la triple loi de Wiebe	[-]
X _b	Fraction brûlée du carburant	[kg]
Sc	Section de passage des soupapes	$[m^2]$

Indices

a	Admission
e	Echappement
g	Gaz

р	Parois
r	Etat de référence

Lett

Lettres		
grecques		
β_r	Constante de transfert thermique par rayonnement	[-]
η_{eff}	Rendement effectif du moteur	[%]
φ	Richesse du mélange air carburant	[-]
$ au_{id}$	Délai d'auto-inflammation	[ms]
γ	Rapport des chaleurs spécifiques des gaz	[-]
θ	Position du vilebrequin	[°]
θ_0	Début de la combustion	[°]
θ_1	Position du maximum de dégagement de chaleur	[°]
	dans la phase de pré mélange	
θ_2	Position de la fin de la combustion de pré mélange	[°]
θ_3	Position du maximum de dégagement de chaleur	[°]
	dans la phase de diffusion	
θ_{f}	Fin de la combustion	[°]
β_{1-3}	Fractions brûlées de carburant dans les différentes	[-]
	phases de combustions	
σ	Constante de Boltzmann	$[W.m^{-2}.K^{-4}]$
λ	Rapport bielle manivelle	[-]
3	Emissivité du mélange gazeux	[-]
$\Delta \theta_{comb}$	Durée de la combustion	[°]
$\Delta \theta_{1-3}$	Durées de combustion associées à la triple loi de	[°]
	Wiebe	

1. Introduction

La modélisation du fonctionnement des moteurs à combustion interne constitue l'élément de base de la compréhension des phénomènes physiques et chimiques qui se déroulent pendant les différentes phases du cycle moteur. L'amélioration des logiciels de calcul mathématique et l'augmentation constante de leur capacité à résoudre des équations de plus en plus compliquées, rend la modélisation un outil robuste qui peut contribuer au développement de plusieurs aspects qui intéressent les ingénieurs motoristes et sur plusieurs niveaux:

- Une compréhension plus approfondie des phénomènes et des réactions qui entrent en jeux pour mener le système à agir de telle façon.

- L'identification des variables clefs et de leurs effets sur le système, ce qui rend le contrôle du système plus facile et peut remplacer certains essais coûteux en temps et en argent.

- La prédiction des tendances et des variations de fonctionnement sur une large plage de variables ce qui permet de créer une cartographie qui peut optimiser la conception et le contrôle du moteur dans le cas où le modèle est assez précis.

- Et enfin, former une base logique pour l'innovation et la conception du système.

Les modèles de simulation des cycles des moteurs thermiques à allumage commandé ou par compression sont classés en deux catégories :

- Les modèles thermodynamiques ou appelés aussi zéro-dimensionnels : ils se basent sur les lois de la thermodynamique et consistent à appliquer les lois de conservation de la masse et de l'énergie sur le volume du cylindre. Cette catégorie se divise en deux sous catégories, les modèles mono-zones qui consistent à étudier le cylindre comme un volume homogène de gaz et les modèles multi-zones appelées aussi modèles quasi-dimensionnels puisqu'ils divisent le cylindre en plusieurs zones de compositions chimiques et de températures d'équilibres différentes.

Les modèles thermodynamiques sont utilisés dans plusieurs études pour comparer des nouveaux carburants au gasoil et donner une analyse rapide des performances (modèles mono-zones) (C.D. Rakopoulos et al. 2007 et 2006 a; Ghojel et al 2006; Gumus 2010; Chmela et al. 2007; Asad et Zheng 2008; Tauzia et al. 2006) et des émissions des polluants (modèles multi-zones) (C. D. Rakopoulos et al. 2004 et 2007a, Sahin et Durgun 2008).

- Les modèles multidimensionnels : ils se basent sur le calcul de dynamique de fluide de l'écoulement des gaz à l'intérieur du moteur en prenant en compte la géométrie de la chambre à combustion. Ces modèles consistent à résoudre les équations de Navier-Stokes couplées à des modèles de turbulence. Ces modèles sont plus précis que les modèles thermodynamiques, mais ils nécessitent des logiciels spéciaux comme KIVA et des capacités de calculs plus importantes. Plusieurs chercheurs ont exploité des modèles multidimensionnels dans le but de faire des simulations plus robustes de la combustion dans les moteurs (Choi et Reitz 1999 et Yuan et al. 2007).

Dans cette étude un modèle de combustion à une zone sera exploité.

2. Hypothèses du modèle

Le modèle adopté dans cette étude se base sur les hypothèses suivantes :

- Les gaz à l'intérieur du cylindre sont traités comme une seule entité homogène en composition chimique et en température.

- Le mélange gazeux est considéré comme un gaz parfait.

- Il n'y a pas de fuites dans le système, les seuls échanges de gaz à considérer avec l'extérieur sont à travers les soupapes pendant les phases d'admission et d'échappement.

3. Lois appliquées dans le modèle

Lois des gaz parfaits

$$P.V = m.rT \tag{III.1}$$

Lois de conservation de la masse

$$dm = dm_a - dm_e \tag{III.2}$$

Avec m, m_a et m_e sont la masse des gaz à l'intérieur du cylindre, la masse d'air d'admission et la masse des gaz d'échappement respectivement.

Lois de conservation de l'énergie

$$m.C_{v}.dT = -P.dV - \sum dQ_{parois} + dQ_{comb} - u.dm + h_{a}.dm_{a} - h_{e}.dm_{e}$$
(III.3)

P est la pression à l'intérieur du cylindre, u, h_a et h_e sont l'énergie interne des gaz à l'intérieur du cylindre et les enthalpies massiques de l'air d'admission et des gaz d'échappement respectivement.

 C_{ν} est la chaleur massique à volume constant des gaz du cylindre, elle est exprimée en fonction de la température et de la composition chimique du mélange. En considérant que la chaleur massique de chacun des composant C_{ν}^{i} du mélange est un polynôme de degré 5 (eq III.4) dont les coefficients sont données dans la référence (Ollivier 2006) et qui sont notés dans l'annexe A.

$$C_{\nu}^{i} = a_{0} + a_{1}T + a_{2}T^{2} + a_{3}T^{3} + a_{4}T^{4} + a_{5}T^{5}$$
(III.4)

Puis en appliquant la loi de Dalton sur le mélange on obtient :

$$C_{\nu} = \frac{1}{m} \sum_{i} m_i C_{\nu}^i \tag{III.5}$$

Les m_i sont les masses de chacun des composants du mélange résultant à chaque instant de la combustion du carburant. Les m_i sont calculés à partir de la réaction chimique de combustion comme suit :

Réaction stœchiométrique :

76

$$C_n H_m O_z + (n + \frac{m}{4} - \frac{z}{2})O_2 \longrightarrow nCO2 + \frac{m}{2}H_2O$$
(III.6)

En introduisant un excès d'air à la réaction et en tenant compte de la fraction brûlée du carburant x_b on obtient :

$$x_{b}C_{n}H_{m}O_{z} + 0.21\frac{m_{air}}{M_{air}}O_{2} + 0.79\frac{m_{air}}{M_{air}}N_{2} \longrightarrow x_{b}nCO2 + \frac{m}{2}H_{2}O + (0.21\frac{m_{air}}{M_{air}}...$$
$$... - x_{b}(n + \frac{m}{4} - \frac{z}{2}))O_{2} + 0.79\frac{m_{air}}{M_{air}}N_{2}$$
(III.7)

Donc à chaque instant de la réaction ou pour chaque angle de vilebrequin on peut obtenir la composition du mélange des gaz en connaissant la fraction brûlée du carburant x_b .

Le volume V du cylindre est donné à chaque instant par :

$$V(\theta) = V_m + \frac{C_u}{2} \cdot (1 + \lambda - \cos\theta - \sqrt{\lambda^2 - \sin^2\theta})$$
(III.8)

Où V_m est le volume mort du cylindre C_u est la cylindrée et λ est le rapport entre la bielle et la manivelle. Et θ est l'angle de vilebrequin correspondant à ce mouvement.

4. Les pertes à travers les parois

Afin de résoudre l'équation d'énergie appliquée au cylindre, il faut calculer les transferts thermiques à travers ses parois (Q_{Parois}). La précision des calculs de la pression du cylindre ainsi que les performances du moteur dépendent de la précision de calcul du flux de chaleur instantané qui varie d'une manière importante durant le cycle moteur, il peut passer de zéro à une dizaine de MW en quelques degrés de vilebrequin.

Durant l'admission, sur les moteurs à aspiration naturelle, le flux de chaleur passe des parois du cylindre vers la charge d'air frais pour la réchauffer. Après la fermeture de la soupape d'admission, la phase de compression commence et les gaz commencent à atteindre des températures supérieures à celles des parois et le flux se renverse, mais sa valeur est très faible dû au faible écart de température entre les parois et l'air comprimé. Lors de la combustion, la pression et la température des gaz augmentent brusquement accompagnés d'une augmentation de leur vitesse conduisant à une augmentation brusque des transferts thermiques avec les parois. Lors de la détente, la baisse en pression et en température provoque la baisse du flux thermique.

Dans le cas des modèles thermodynamiques adimensionnels, il faut calculer la moyenne instantanée d'échange thermique sur tout le cylindre. Pour cela, il faut mieux comprendre le mécanisme de transfert thermique entre les gaz et les parois.

4.1. Echanges par convection

Durant toutes les phases du cycle moteur, le mouvement des gaz à l'intérieur du cylindre et l'écart de température provoquent un échange de chaleur avec les parois. Le flux de transfert par convection peut être exprimé sous la forme

$$\dot{Q}_c = h_c . S. (T_g - T_P) \tag{III.9}$$

Avec : h_c l'indice de convection exprimée en W/m²K

S est la surface des parois du cylindre en m²

 T_g est la température des gaz en K

 T_p est la température des parois en K

Pour déterminer h_c il y a plusieurs approches qui peuvent être groupées en approches empiriques et approches semi-empiriques.

4.2. Approches empiriques

Les approches empiriques ont commencé avec Nusselt en 1923 (cité par Boreman et Nishiwaki 1978) qui a proposé un modèle de h_c de la forme :

$$h_{c} = 1,15 \cdot P^{2/3} T^{1/3} (1 + 1,24 \cdot \overline{U}_{P})$$
(III.10)

Avec : P et T sont la pression et la température instantanées des gaz dans le cylindre et \overline{U}_P est la vitesse moyenne du piston.

En 1931 Nusselt et Brilling ont amélioré ce modèle en modifiant le terme de vitesse :

$$h_c = 1,15 \cdot P^{2/3} T^{1/3} (3,5+0,185 \cdot \overline{U}_P)$$
(III.11)

Et les modèles empiriques commençaient à apparaître et plusieurs chercheurs ont marqué leurs contributions. Le tableau III.1 présente quelques formules.

Tableau III.1	: quelques modèles empiriques de l'indice de convection cités par Arquès (2000)
Auteur	Formule empirique

	- or many ompring as
Jaclitch (1929)	$h_c = 0,2445.P^n T^{1-n} (1+1,24.\overline{U}_P)$
	$n = 0,394 + 1,685.10^{-6}T$
Eichelberg (1939)	$h_c = 2,44.P^{1/2}T^{1/2}\overline{U}_P^{1/3}$
Vichenievsky (1962)	$h_g = kP^2$
	0,2033 < k < 0,2672

4.3. Modèles semi-empiriques

Lors des écoulements à l'intérieur d'un tuyau ou sur une plaque plane une relation entre les nombres de Nusselt, de Reynolds et de Prandtl est établie sous la forme :

$$Nu = a. \operatorname{Re}^{m} \operatorname{Pr}^{n}$$

$$Nu = \frac{h_{c}L}{k}; \quad \operatorname{Re} = \frac{\rho UL}{\mu}; \quad \operatorname{Pr} = \frac{C_{p}\mu}{k}$$
(III.12)
Le nombre de Prandtl est considéré constant pour les gaz et
$$\begin{cases} \frac{k}{k_{0}} = (\frac{T}{T_{0}})^{x} \\ \frac{\mu}{\mu_{0}} = (\frac{T}{T_{0}})^{y} \end{cases}$$
(Stiesch 2003)
(III.13)

Avec k_0 et μ_0 sont des valeurs connus de la conductivité thermique et de la viscosité du gaz à une température de référence T_0 .

Pour l'air x = 0.75 et y = 0.62 (Heywood 1988).

L: est une longueur caractéristique de l'écoulement, elle sera prise comme le diamètre « D » du cylindre en m.

U: est la vitesse moyenne des gaz à l'intérieur du cylindre en m/s.

Donc l'équation (III.12) peut être exprimée sous la forme :

$$Nu = A. \operatorname{Re}^{m} \tag{III.14}$$

En appliquant la loi des gaz parfaits à l'équation (III.12) et en écrivant $\rho = \frac{P}{rT}$, l'équation (III.14) devient :

78

$$h_{c} = AD^{m-1}P^{m}U^{m}T^{0.75-1.62m}$$
(III.15)

Taylor et Toong (cité par Heywood 1988) ont essayé cette corrélation sur 19 moteurs différents et ils ont essayé de la caler avec la partie convective d'échange et ils ont obtenu une valeur de m égale à 0,75. Annand a proposé un exposant m de 0,7 (Heywood 1988; Borman et Nishiwaki 1978).

La vitesse moyenne des gaz est modélisée en fonction de la vitesse moyenne de piston. Annand a choisit $U_g = U_{piston}$. D'autres auteurs comme Hohenberg (1979) (cité par Heywood 1988) ont modélisé $U_g = a.U_{piston} + b$. Woschni (1967) (cité par Ferguson 1986) a pris compte de la turbulence à l'intérieur de la chambre de combustion et il a ajouté à la vitesse des gaz un terme proportionnel à la différence entre la pression des gaz durant la combustion et la pression à l'intérieur du cylindre sur les cycles entraînés. Donc le modèle proposé par Woschni de la vitesse des gaz dont il a donné la connotation W est :

$$W = C_1 U_{piston} + C_2 \frac{V_d T_r}{P_r V_r} (P - P_{entraîné})$$
(III.16)

 V_d = étant le volume déplacé

 P_r , V_r et T_r sont les variables d'états du gaz à l'intérieur du cylindre à un moment donné du cycle, normalement elles sont prises au moment de la fermeture de la soupape d'admission.

 C_1 et C_2 sont des constantes dont les valeurs dépendent des phases du cycle et sont récapitulés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Les constantes du modèle de la vitesse des gaz de Woschni				
Phase du cycle	C_1^*	C_2		
Admission et échappement	6,18	0		
Compression	2,28	0		
Combustion et détente	2,28	3,24.10 ⁻³		

* en cas d'absence de turbulence

Le tableau III.3 présente les corrélations de convection proposées par un certain nombre d'auteurs et qui se basent sur la relation III.14.

Auteur	Terme de convection	Cités par
Annand (1962)	$Nu = A.\operatorname{Re}^{0.7}$	Ferguson 1986
	0,35 < <i>A</i> < 0,8	
Taylor (1977)	$Nu = 10, 4. \mathrm{Re}^{0,75}$	Ferguson 1986
Woschni (1967)	$h_c = 3,26.D^{-0.2}P^{0.8}T^{-0.55}w^{0.8}$	Ferguson 1986
Sitkey (1962 – 1968)	$\begin{split} h_c &= 1,\!182.(1\!+\!b).D_e^{-0.3}P^{0.7}T^{-0.2}\overline{U}_P^{0.7}\\ 0 &< b < 0,\!35; \ D_e = \frac{4.V_{cyl}}{S_{parois}} \end{split}$	Arquès 2000
Hohenberg (1979)	$h_c = 3,26 V^{-0.06} P^{0.8} T^{-0.4} \left(1 + \overline{U}_P^{0.8}\right)$	Heywood 1988

Tableau III.3 : formules de convection semi	empiriques basés sur l'équation III.14	
Tanna da asmusation	Citia man	

La figure III.1 représente l'évolution des différents lois de transfert thermique par convection tracées à partir de la courbe de pression du moteur à plein charge à 2500 trs/min alimenté par le gazole dans le banc à essais moteur présent à l'Ecole des Mines de Nantes et dont les caractéristiques sont notées dans le chapitre IV.

La faible valeur obtenue avec la loi d'Annand vient du fait que son coefficient de transfert global contient une partie radiative qui n'est pas présenté dans cette courbe. La loi proposée par Woschni est plus aigue et ayant un mode de transfert le plus rapide. Hohenberg et Eichelberg ont les courbes plus étendues que celles de Woschni et de Nusselt et des pics plus élevées que celles de Sitkei et d'Annand. Donc le choix d'une loi de transfert de chaleur entre les gaz et les parois du cylindre dépend largement du type de moteur utilisé et des résultats expérimentaux.



Figure III.1 : Comparaison des lois de transfert thermiques sur le moteur Lister Petter

4.4. Transfert par rayonnement

Le transfert thermique par rayonnement entre les gaz brûlés et les parois se fait sur deux niveaux. Au niveau des gaz et au niveau des particules de suies dans la flamme.

Les échanges par rayonnement entre les gaz et les parois sont négligeables (Heywood 1988, Borman et Nishiwaki 1987).

Le rayonnement de la flamme prend place entre les suies et les parois, elle dépend de la taille, de la densité, de la température et des distributions de ces particules ainsi que de la géométrie de la flamme qui ne peuvent pas être bien déterminées sans avoir recours aux modèles tridimensionnels ou à l'imagerie de la chambre de combustion. Pour cela l'émissivité de la flamme ne peut pas être déterminée théoriquement et elle doit être mesurée directement sur le moteur.

D'après Borman et Nishiwaki (1987), les mesures de rayonnement prises sur les moteurs diesel ont montré qu'ils sont importants uniquement sur la phase de dégagement de chaleur, et que le transfert de chaleur par rayonnement augmente brusquement à la fin de la combustion par prémélange et qui peut atteindre 50% du transfert de chaleur global. Les mesures de la moyenne de dégagement de chaleur sur le cycle entier montrent que le rayonnement participe de 20% à 40% du transfert de chaleur entre les gaz et les parois du cylindre.

Pour un corps noir, le transfert thermique entre un corps de température T_1 et de surface S, avec un environnement de température T_2 , peut être exprimé sous la forme :

$$\dot{q}_r = \mathcal{E}.\sigma.S.(T_1^4 - T_2^4) \tag{III.17}$$

Avec σ est la constante de Stefan-Boltzman ($\sigma = 5,67.10^{-8}$ Wm⁻²K⁻⁴) et ϵ est l'émissivité du corps et comprise entre 0 pour un corps blanc et1 pour un corps noir.

Les gaz dans le moteur étant assimilés à un corps gris. Annand a proposé un modèle pour le transfert par rayonnement dans les moteurs diesel en fonction de la température moyenne des gaz et la température des parois.

$$\dot{q}_{r} = \beta . \sigma . S . (\overline{T}_{gaz}^{4} - T_{P}^{4}) \tag{III.18}$$

Ayant choisi la température moyenne des gaz comme référence, β n'est pas une émissivité et elle peut atteindre des valeurs supérieures à l'unité. Dans une première publication il a proposé $\beta = 0.6$, puis dans une autre version il a proposé $\beta = 1.6$ [Heywood 1988] (dans les deux formules β est nul dans les phases d'admission et de compression). La première version a donné des résultats corrects pour un moteur et des valeurs sous estimées pour d'autres. Par ailleurs la valeur de 1.6 surestime l'échange par rayonnement.

4.5. Choix du modèle de transfert thermique

Dans les modèles à une seule zone de combustion, le rayonnement peut être intégré dans le coefficient global d'échange thermique comme c'est le cas des différentes formules citées précédemment (Woschni ou Hohenberg) ou séparé de celui de l'échange par convection comme le cas d'Annand.

Puisque l'échange par rayonnement n'est pas homogène, la formule d'Annand paraît non précise, surtout dans le cas d'étude de différents types de carburant ayant des mécanismes de production et d'oxydation des suies différents. D'autre part la puissance quatre de la température dans la formule de rayonnement induit des erreurs énormes lors des incertitudes sur la température (qui est le cas d'une température moyenne des gaz sur les modèles d'une seule zone de combustion) (Borman et Nishiwaki 1978).

D'où la décision d'adopter un modèle global d'échange thermique entre les gaz et les parois du cylindre. L'application de différents modèles sur cette étude, la corrélation de Woschni semblait donner les meilleurs résultats en prenant en compte le bilan global de l'énergie.

5. Les phases du cycle de combustion

Une fois que les hypothèses du modèle et les lois de comportement sont définis on peut modéliser les différentes phases du cycle.

5.1. Admission et échappement

L'écoulement à travers les soupapes peut être modélisé comme étant un écoulement à travers un orifice. Ce modèle peut donner des estimations assez précises sur des moteurs a moyennes vitesses de rotation (Challen et Baranescu 1999). Cette condition est satisfaite dans notre cas d'étude. Ce modèle consiste à résoudre l'équation de Barré de Saint-Venant lors d'un écoulement à travers un orifice de surface équivalente à celle de l'ouverture de la soupape. En appliquant ce modèle sur les soupapes d'admission et d'échappement, on obtient les équations suivantes :

$$\frac{dm_{a}}{dt} = \begin{cases}
S.Cd.P_{a}\sqrt{\frac{2\gamma_{a}}{(\gamma_{a}-1).r_{a}T_{a}}((R_{a}^{p})^{\frac{2}{p_{e}}} - (R_{a}^{p})^{\frac{p+1}{p_{e}}})} & siP < P_{a} et \ R_{a}^{P} > R_{cr} \\
S.Cd.Pa\sqrt{\frac{2\gamma}{(\gamma-1).r.T}((R_{a}^{p})^{\frac{2}{\gamma}} - (R_{a}^{p})^{\frac{\gamma+1}{\gamma}})} & siP > P_{a} et \ R_{a}^{P} > R_{cr} \\
S.Cd.P\sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma.r.T}(\frac{2}{(\gamma+1)})^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}} & siR_{a}^{P} < R_{cr} \\
\end{cases}$$

$$\frac{dm_{e}}{dt} = \begin{cases}
S.Cd.P\sqrt{\frac{2\gamma}{(\gamma-1).r.T}((R_{e}^{p})^{\frac{2}{\gamma}} - (R_{a}^{p})^{\frac{\gamma+1}{\gamma}})} & siP > P_{e} et \ R_{e}^{P} > R_{cr} \\
S.Cd.P\sqrt{\frac{2\gamma}{(\gamma-1).r.T}((R_{e}^{p})^{\frac{2}{\gamma}} - (R_{e}^{p})^{\frac{\gamma+1}{\gamma}})} & siP > P_{e} et \ R_{e}^{P} > R_{cr} \\
S.Cd.P_{e}\sqrt{\frac{2\gamma}{(\gamma-1).r.T}((R_{e}^{p})^{\frac{2}{\gamma}} - (R_{e}^{p})^{\frac{\gamma+1}{\gamma}})} & siP < P_{e} et \ R_{e}^{P} > R_{cr} \\
S.Cd.P_{e}\sqrt{\frac{2\gamma}{(\gamma-1).r.T}((R_{e}^{p})^{\frac{2}{\gamma}} - (R_{e}^{p})^{\frac{\gamma+1}{\gamma}})} & siP < P_{e} et \ R_{e}^{P} > R_{cr} \\
S.Cd.P_{e}\sqrt{\frac{2\gamma}{(\gamma-1).r.T}((R_{e}^{p})^{\frac{2}{\gamma}} - (R_{e}^{p})^{\frac{\gamma+1}{\gamma}})} & siP < P_{e} et \ R_{e}^{P} > R_{cr} \\
S.Cd.P_{e}\sqrt{\frac{2\gamma}{(\gamma-1).r.T}((R_{e}^{p})^{\frac{2}{\gamma}} - (R_{e}^{p})^{\frac{\gamma+1}{\gamma}})} & siP < P_{e} et \ R_{e}^{P} > R_{cr} \\
S.Cd.P_{e}\sqrt{\frac{2\gamma}{(\gamma-1).r.T}((R_{e}^{p})^{\frac{2}{\gamma-1}} - (R_{e}^{p})^{\frac{\gamma+1}{\gamma}})} & siP < P_{e} et \ R_{e}^{P} > R_{cr} \\
S.Cd.P_{e}\sqrt{\frac{2\gamma}{(\gamma-1).r.T}((R_{e}^{p})^{\frac{2}{\gamma-1}} - (R_{e}^{p})^{\frac{\gamma+1}{\gamma}})}} & siP < P_{e} et \ R_{e}^{P} > R_{cr} \\
S.Cd.P_{e}\sqrt{\frac{2\gamma}{(\gamma-1).r.T}((R_{e}^{p})^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} - (R_{e}^{p})^{\frac{\gamma+1}{\gamma}})}} & siP < P_{e} et \ R_{e}^{P} > R_{cr} \\
S.Cd.P_{e}\sqrt{\frac{2\gamma}{(\gamma-1).r.T}((P_{e}^{p})^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} - (P_{e}^{p})^{\frac{\gamma+1}{\gamma}})}} & siP < P_{e} et \ R_{e}^{P} > R_{cr} \\
S.Cd.P_{e}\sqrt{\frac{2\gamma}{(\gamma-1).r.T}(P_{e}^{p})^{\frac{\gamma+1}{\gamma+1}}}} & siR_{e}^{P} < R_{cr} \\
\end{cases}$$

Les indices « *a* » et « *e* » sont liées respectivement aux sections d'admission et d'échappement. *S* est la section de passage de la soupape dont l'évolution sera décrite dans l'eq III.20 *Cd* est le coefficient de décharge variant entre 0 et 1, une valeur typique est de l'ordre de 0,7 (Challen et Baranescu 1999). *P* est la pression atmosphérique, γ est le rapport des chaleurs massique de gaz, *Rp* est le rapport de pression amont et aval de l'orifice P_{aval}/P_{amont}.

 $R_{cr} = \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$ est le rapport critique de pression au dessous duquel l'écoulement sera

sonique au niveau de l'orifice (la soupape).

82

La section d'ouverture de la soupape est donnée par la relation suivante :

$$S = \begin{cases} \pi . L_{v} . \cos \beta . (D_{v} - 2.w + \frac{L_{v}}{2} \sin(2\beta)) & si L_{v} < \frac{w}{\sin \beta . \cos \beta} \\ (\pi . D_{v} - w) (L_{v} - w \tan \beta)^{2} + w^{2} & si \frac{w}{\sin \beta . \cos \beta} < L_{v} < \sqrt{\frac{D_{v}^{2} - D_{t}^{2}}{4(D_{v} - w)}} - w^{2}} + w \tan \beta \\ \frac{\pi}{4} (D_{v}^{2} - D_{t}^{2}) & si L_{v} > \sqrt{\frac{D_{v}^{2} - D_{t}^{2}}{4(D_{v} - w)}} - w^{2}} + w \tan \beta \end{cases}$$
(III.20)

 L_v est la levée de soupape ; elle pourra être mesurée sur le moteur en la traçant point par point (figure III.2). Ou bien calculée suivant une loi en cosinus de la forme :

$$L_{\nu} = \frac{L_{\nu \max}}{2} \left(1 - \cos(\frac{2.\pi.\theta + C + AO}{AO + RF + 180}) \right)$$
(III.21)



Figure III.2 : Levées des soupapes en fonction de l'angle de vilebrequin

Avec : AO et RF sont respectivement l'avance à l'ouverture et le retard à la fermeture de la soupape en question. Et C = -180° v dans le cas d'échappement et 360° v dans le cas d'admission.

Le reste des paramètres de l'équation (III.20) sont schématisés sur la figure III.3



Figure III.3 : Schéma de la levée d'une soupape

Dans ce cas d'étude, l'effet de croisement des soupapes ne sera pas pris en considération, mais par contre les avances aux ouvertures et les retards aux fermetures seront pris en compte.

La modélisation du cycle commence avec l'admission à -360 °v avec une section de soupape déjà ouverte (effet de l'avance à l'ouverture de la soupape), la section d'admission croit jusqu'au maximum puis décroît à 0 à -180+RFA °v et elle reste fermée jusqu'à la fin du cycle (croisement des soupapes non prise en compte). La même explication peut être portée à celle de l'échappement.

5.2. Compression et détente

84

Après la fermeture de la soupape d'admission, l'échange de matière avec l'extérieur s'arrête et on aura dm = 0. En appliquant l'équation de l'énergie on aura une compression couplée à un échange de chaleur à travers les parois du cylindre jusqu'au moment d'injection, à partir de ce moment là le mélange d'air-carburant commence à se préparer (la préparation de mélange n'est pas prise en compte dans l'équation d'énergie, du fait que son effet sur le bilan énergétique est négligeable) (Heywood 1988) et lorsque les conditions à l'intérieur de la chambre de combustion seront convenables, l'auto-inflammation du carburant aura lieu. La détermination du début de la combustion est primordiale dans la précision du modèle.

5.3. Auto-inflammation

Dans les moteurs diesel, la combustion du mélange se déclenche spontanément lorsque la température et la pression à l'intérieur du cylindre atteignent les valeurs requises pour que le carburant s'enflamme spontanément. Ces conditions varient suivant les carburants et leurs compositions chimiques. Le temps qui s'écoule entre le moment de l'injection du carburant et le début de la combustion (ou l'auto-inflammation) s'appelle délai d'auto-inflammation. Ce délai peut être décomposé en un délai physique et un autre chimique.

5.3.1. Délai physique

Le délai physique est le temps qui s'écoule entre l'injection et le début des réactions chimiques. Durant cette période les gouttelettes sortant du jet de carburant commencent à s'évaporer et à se mélanger dans l'air chaud à l'intérieur du cylindre. Plus la température et la pression à l'intérieur du cylindre sont importantes plus le délai physique devient court et les réactions chimiques entre le carburant et l'air commencent à se déclencher.

5.3.2. Délai chimique

Dans les zones où les conditions de richesse et de température sont favorables, les premières réactions chimiques appelés réactions de précombustion commencent à avoir lieu. Ces réactions exothermiques commencent à réchauffer le mélange air/carburant et accélèrent l'oxydation ce qui mène à la combustion (Arquès 2004).

Le début de la combustion est un peu difficile à déterminer précisément. Plusieurs délais d'auto-inflammation peuvent être déterminés, suivant la technique dont le début de la combustion est identifié : par exemple il y a le délai d'illumination qui est le délai qui sépare le début d'injection de l'apparition de la première flamme lumineuse, le délai qui est défini par la courbe de pression et le délai de dégagement de chaleur qui est déterminé à partir de la courbe de dégagement de chaleur (Arquès 2004). Ce dernier étant le plus utilisé dans

l'analyse de la combustion dans les moteurs Diesel est identifié au point où la courbe de dégagement de chaleur change de pente (Heywood 1988).

Les études fondamentales menées dans des bombes calorimétriques à volume constant, dans des réacteurs à écoulement permanent et dans des machines à compression rapide ont montré que lors de l'injection du carburant dans un environnement à pression et températures constantes, le délai d'auto-inflammation dépend particulièrement de ces deux paramètres et y sera corrélé par une loi d'Arrhenius de la forme suivante :

$$\tau_{id} = AP^{-n} \exp(\frac{E_a}{RT}) \tag{III.22}$$

 E_a est l'énergie d'activation apparente du carburant, R est la constante universelle des gaz parfaits, A et n sont des constantes liées aux carburants et aux caractéristiques de l'écoulement d'air et de l'injection du carburant (Heywood 1988).

Un certain nombre de formules dérivant de la loi d'Arrhenius ont été aussi élaborées par plusieurs chercheurs en remplaçant la constante A par une fonction de la richesse (Assanis et al. 2003) ou la fraction d'oxygène dans le mélange (Ikura et al. 1975; Fujimoto 1980; Tauzia et al. 2006), d'autres ont exprimé l'énergie d'activation apparente Ea comme fonction de l'indice de Cétane (Henein et Bolt 1967).

Le tableau III.4 présente quelques résultats expérimentaux d'un certain nombre de chercheurs qui ont travaillé sur ce sujet.

chereneurs						
	carburant	P [bar]	T [K]	n	Α	E _a /R [J/mole]
Stringer et al. 1969 [*]	Diesel IC : 45 - 50	30 - 60	770 - 90	0,757	0,0405	1307
Wolfer 1938 [*]	Diesel IC >50	8 - 48	594 - 781	1,19	0,44	4650
Hiroyasu [*]	Kérosène	1 - 30	673 – 973	1,23	0,0276	7280
Spladaccini et Tevelde [*]	Diesel	10 - 30	650 – 900	2	2,43.10-9	20926
Tuge 1957	Diesel IC =50	24,5 - 34	780 - 1320	1,66	78,7.10 ³	2056
Ikura et al. 1975	Diesel	6 - 31	660 - 900	-0,37	$2,76(P_{O2}/0,21)^{-1,6}$	7280
Fujimoto 1980	Fioul lourd	11 - 40	710 - 806	2,06	$0,137(P_{O2}/0,21)^{-1,9}$	5130
Fujimoto 1980	Fioul lourd	40 - 73	710 - 806	-1	$0,00297(P_{02}/0,21)^{-1,9}$	5130
Henein et Bolt 1969	Diesel	48 - 50	860 - 1417	0	-	6,7-0,1(IC-15)

Tableau III.4 : Modèles d'auto-inflammation basés sur la loi d'Arrhenius proposés par plusieurs chercheurs

* cités par Heywood (1988)

Sitkey 1963cité par Stiesch (2003) a fait des essais sur un monocylindre à injection directe et il a présenté le délai d'auto-inflammation en une double loi d'Arrhenius :

$$\tau_{id} = 0.5 + 0.135P^{-0.7} \exp(\frac{7800}{RT}) + 4.8P^{-1.8} \exp(\frac{7800}{RT})$$
(III.23)

Avec le terme 0,5 représentant le délai physique, le deuxième terme représente le délai chimique de la flamme froide et le dernier terme représente le délai chimique de la flamme bleue (G. Stiesch 2003).

Hardenberg et Hase (1979) (cité par Heywood 1988) ont développé une relation qui dérive de la loi d'Arrhenius mais en remplaçant la constante par une fonction linéaire de la vitesse moyenne du piston, l'effet de la pression a été exprimé sous forme d'une exponentielle et l'énergie d'activation a été modélisée en fonction de l'indice de cétane du carburant.

$$\tau_{id} = [0,36 + 0,22\overline{U}_{P}] \exp[E_{A}(\frac{1}{RT_{PMH}} - \frac{1}{17190}) + (\frac{21,2}{P_{PMH}} - 1,24)^{0.63}]$$

$$E_{A} = \frac{618840}{IC + 25}$$
(III.24)

 τ_{id} est en degrés de vilebrequin

 \bar{U}_P est la vitesse moyenne du piston en m/s

*E*_A en J/mol

IC est l'indice du cétane du carburant

R est la constante des gaz parfaits

 T_{PMH} , et P_{PMH} sont la température et la pression en PMH respectivement en K et en bar.

Ce modèle a été repris par Belardini et al. (1996) qui ont modifié le terme de l'énergie d'activation afin de mieux représenter les résultats obtenu par un certain nombre d'essais (eq III.25)

$$E_A = \frac{618840}{IC + 8}$$
(III.25)

Rajendre Partach et al. (2010) sont parmi peu de chercheurs qui ont traité le sujet du délai d'auto-inflammation du biodiesel. Ils ont utilisé le modèle de Stringer et al. Pour modéliser mais en remplaçant l'énergie d'activation de ce modèle par le terme proposé par Hardenberg et Hase. Et Rodriguez et al. (2011) ont étudié sur un moteur à injection directe le biodiesel issu de l'huile de palme et de l'huile de colza et qui ont élaboré un modèle de prédiction du délai d'auto-inflammation de la forme suivante :

$$\tau_{id} = AP^{-n}\varphi^{-k} \exp(\frac{E_a}{RT})$$
(III.26)

Avec : τ_{id} est en ms et ϕ est la richesse globale du mélange.

Sur une plage de pression comprise entre 29 et 40 bar et de température entre 700 et 900 K ils ont trouvé A = 1 et n = 0,34 pour les deux carburants, k = 0,02 et 0,06 et $E_a = 1130$ et 1145 pour l'huile de palme et l'huile de colza respectivement.

5.3.3. Détermination expérimentale des délais d'auto-inflammation des carburants

Puisque le délai d'auto-inflammation dépend de plusieurs paramètres dont ceux du moteur et ceux du carburant, et vu les disparités entre les formulations des différents chercheurs et le manque d'études appliquées sur le biodiesel, dans cette étude le délai d'auto-inflammation de trois carburants a été modélisé sous la forme d'une loi d'Arrhenius par régression linéaire et on a obtenu une loi de la forme :

$$\tau_{id} = AP^{-n}\varphi^k \exp(\frac{E_a}{RT})$$
(III.27)

P et T sont la pression et la température du cylindre au PMH et φ est la richesse du mélange. Pour chaque carburant douze points de fonctionnement ont été pris en compte (plein charge à 1500, 1800, 2000 et 2500 trs/mn ainsi que les charges partielles à 1500 et 1800 trs/ min (20%, 40%, 60% et 80%).

Les valeurs de n, k et Ea/R correspondants pour chaque type de carburant ainsi que les coefficients de corrélation sont donnés dans le tableau III.5. La figure III.4 représente le tracé du délai d'auto-inflammation donné par le modèle en fonction du délai d'auto-inflammation expérimental.

Tableau III.5 : paramètres de l'équation III.27 correspondant aux différents carburants

	Gazole	Biodiesel d'HF	Biodiesel de GA
Α	0,50	0,89	1,0
Ν	0,30	0,47	0,50
K	0,50	0,36	0,40
E _a /R	1273	1200	1225
R ²	0,97	0,99	0,97

HF : huile de friture, GA : graisse animale



Figure III.4 : Délais d'auto-inflammation calculés en fonction de délais mesurés

Comme on le connaît, l'augmentation de la pression dans la chambre de combustion raccourcit le délai d'auto-inflammation, d'où l'exposant négatif de la pression dans l'équation III.27. Les valeurs de n du biodiesel est supérieur à celles du gazole ce qui indique leur sensibilité plus élevée par rapport à la pression de la chambre de combustion.

Le rôle de la richesse peut être favorable ou défavorable pour raccourcir le délai d'autoinflammation. En fait, le délai physique dépend de la quantité de carburant à préparer (s'évaporer et se mélanger) donc logiquement il doit augmenter avec la richesse.

Par contre le délai chimique peut avoir deux comportements face à l'augmentation de la richesse. Sur les plages de faibles valeurs de richesse, une augmentation de celle-ci diminue le délai de temps nécessaire à atteindre la limite inférieure d'inflammabilité du carburant et le délai d'auto-inflammation devient plus court. Mais de l'autre part, sur des plages de richesse plus élevées, la présence d'oxygène et la capacité de libérer des radicaux libres nécessaires à la combustion diminuent avec l'augmentation de la quantité de carburant injectée en faisant augmenter le délai chimique.

Dans cette étude, k porte des valeurs positives, ce qui indique un délai physique plus important ou une plage de richesse où celle-ci contribue à augmenter le délai d'autoinflammation. Les valeurs de k du biodiesel sont moins élevées que celles du gazole, ce qui peut être dû à la facilité de produire des radicaux oxygénés rencontrée dans le biodiesel et ce qui le rend relativement moins sensible que le gazole à l'augmentation de la richesse.

L'énergie d'activation apparente est un indice sur la quantité d'énergie nécessaire pour déclencher la réaction de combustion du carburant.

En appliquant le modèle de Bellardini et al.(2010) Relatif à l'énergie d'activation sur celle du gasoil obtenue par la corrélation III.27 et cité dans le tableau III.5 on retrouve l'indice de cétane (IC) du gazole qui est égale à 50. En procédant de la même manière pour le biodiesel on obtiendra des valeurs d'IC de 53 et 54 pour le BDGA et le BDHF respectivement.

En comparant le modèle obtenu dans cette étude avec ceux du tableau III.5, on peut constater que le modèle le plus proche est celui de Stringer et al. Qui ont étudié l'autoinflammation du gazole dans les plages de température et de pressions équivalentes à celles de notre étude. On peut constater que l'énergie d'activation qu'on a obtenue pour le gazole correspond à celle qu'ils ont trouvée. Mais l'exposant n et la constante A ne sont pas les mêmes, vu qu'on a introduit la richesse dans le modèle et vu leur forme de chambre de combustion et de l'injecteur qui sont différentes de celui du moteur qu'on a utilisé dans cette étude.

En comparant les modèles du délai d'auto-inflammation du biodiesel avec celui trouvé par Rodriguez et al. On peut constater que les constantes A sont proches tandis que les énergies d'activations sont un peu différentes (dû-peut être à la différence en indices de cétane). L'exposant n est différent entre les deux études puisque leur étude prenait les valeurs moyennes de T et de P entre le moment d'injection et le moment d'auto-inflammation.

5.4. La combustion

88

La combustion dans les moteurs à combustion interne est un processus complexe lié à un certain nombre de phénomènes physiques comme l'évaporation du biocarburant, l'auto-

inflammation, propagation de la flamme etc.... qui dépendent de plusieurs paramètres et facteurs comme le type de carburant, la forme de la chambre à combustion, la température et la pression dans le collecteur d'admission, de la forme d'injecteur et le profil du jet de carburant... Cette complexité rend la modélisation de la combustion très compliquée et nécessite une modélisation dimensionnelle de la chambre de combustion ainsi qu'une modélisation basée sur les équations de Navier-Stokes de l'écoulement et de la turbulence. Dans le cas des modèles adimensionnels, les motoristes ont recours à des sous modèles qui ne se basent pas sur la physique, mais qui essaient de reproduire le profil de dégagement de la chaleur en se basant sur des formules empiriques dépendant de moindres paramètres possibles (Stiesch 2003).

Dans les moteurs diesel, dès le moment de l'injection de carburant, le mélange commence à se préparer. Avec l'augmentation de la température et de la pression à l'intérieur du cylindre les premières réactions d'oxydations commencent à apparaître jusqu'à atteindre la concentration en radicaux permettant de déclencher la combustion. Durant ce délai le carburant injecté sera mélangé à l'air et dès que la combustion commence, le mélange déjà préparé brûle rapidement cette phase de combustion s'appelle combustion par prémélange. Une fois que le combustible mélangé à l'air est brûlé, le carburant sortant de l'injecteur sera brûlé au fur et à mesure par diffusion. A la fin de l'injection, tout le carburant qui n'était pas brûlé dans la phase de combustion par diffusion continue à brûler dans le cylindre, cette dernière phase peut se prolonger vers une partie importante de la phase de détente. La majorité du carburant se brûle dans les deux premières phases et notamment dans la phase diffusive. Mais suivant la géométrie de la chambre de combustion et de celui du jet de carburant, la combustion tardive peut contribuer à la combustion d'une fraction non négligeable de carburant. Donc pour les différents cas il faut proposer des modèles adéquats permettant de reproduire les courbes de dégagement de chaleur expérimentales des moteurs avec des précisions acceptables.

Les lois de combustion les plus utilisés dans la modélisation phénoménologique des cycles moteurs sont la loi de Wiebe, la loi en cosinus et la loi de Watson.

5.4.1. Loi en cosinus

La loi en cosinus est de la forme suivante :

$$X_{b} = \frac{1}{2} (1 - \cos(\pi \frac{\theta - \theta_{0}}{\Delta \theta_{b}}))$$
(III.28)

Cette loi est la plus simple du fait que les seuls paramètres à calibrer sont le début de la combustion θ_0 et la durée de la combustion $\Delta \theta_b$. mais la loi cosinus en générale ne peut pas présenter l'allure de la courbe de combustion au démarrage là où la vitesse de la combustion est très rapide.

5.4.2. Loi de Watson

La loi de Watson consiste à distinguer la combustion par prémélange de la combustion par diffusion en divisant la quantité de carburant injectée en deux fractions comme suit :

$$X_{b}(t') = \beta f_{1} + (1 - \beta) f_{2}$$

$$t' = \frac{t - t_{0}}{\Delta t_{combustion}}$$

$$\beta = 1 - \frac{a\phi^{b}}{\tau_{id}^{c}}$$

(III.29)

 X_b est la fraction brûlée à l'instant t, t_0 est le début d'auto inflammation et Δt_{comb} est la durée de combustion. τ_{id} est de délai d'autoinflammation en ms et φ est la richesse du mélange. a, b et c sont des constantes ayant les plages de variation suivantes :

0,8 < a < 0,95, 0,25 < b < 0,45 et 0,25 < c < 0,5.

90

Les phases de prémélange et de diffusion sont modélisées respectivement par les fonctions f_1 et f_2 comme suit :

$$f_{1} = 1 - (1 - t^{k_{1}})^{k_{2}}$$

$$f_{2} = 1 - \exp(-k_{3}t^{k_{4}})$$

$$k_{1} = 2 + 1,25.10^{-8}(\tau_{id}N)^{2,4}$$

$$k_{2} = 5000$$

$$k_{3} = \frac{14,2}{\phi^{0.644}}$$

$$k_{4} = 0.79k_{3}^{0.25}$$
(III.30)

N est la vitesse de rotation du moteur en tours par minute.

Cette loi est facile à appliquer et donne une méthode d'évaluation de la fraction brûlée pendant la phase de prémélange. Mais d'après Heywood (1988), l'expérience montre que les modèles à une seule fonction de prédiction ne sont pas assez précis pour donner des résultats qui reproduisent précisément les valeurs expérimentales.

5.4.3. Loi de Wiebe

Cette loi a été proposée par Vibe, cette loi modélise la fraction brûlée du carburant dans le moteur sous la forme :

$$X_{b} = 1 - \exp(-a.(\frac{\theta - \theta_{0}}{\Delta \theta})^{M_{W+1}})$$
(III.31)

Où X_b : est la fraction de carburant brûlée à l'angle θ du vilebrequin.

 Θ_0 : est l'angle du début de la combustion.

 $\Delta \theta$: la durée de la combustion (ou la phase de combustion).

a et Mw sont des constantes de la loi à calibrer.

L'intérêt de cette loi est la possibilité de combiner deux ou trois lois afin de représenter les trois phases de la combustion en diesel et la forme générale s'écrit comme suit :

$$X_{b} = 1 - \sum_{i=1}^{n} \beta_{i} . \exp(-a.(\frac{\theta - \theta_{i}}{\Delta \theta_{i}})^{M_{Wi+1}})$$
(III.32)

Avec *n* est le nombre de phases à intégrer dans le modèle et β_i est la fraction de carburant brûlée durant la phase i.

Si i=1cette équation requiert un calibrage de quatre paramètres, $\Theta_0 \Delta \Theta$, a et Mw. En présence d'un modèle estimant le délai d'auto inflammation, on aura trois paramètres à calibrer. Puis le fait de supposer que 99,9% du carburant injecté dans la chambre de combustion sont brûlés, a sera définie et égale à 6,9. D'où la réduction des paramètres de calibrage à deux. P. Arquès 2004 propose une méthode de calibrage par la méthode de moindres carrés qui résulte d'une courbe bien calée avec la courbe de dégagement de chaleur expérimentale.

Mais comme on a déjà expliqué, la combustion en moteurs diesel comporte aux moins deux phases, la combustion par prémélange et la combustion diffusive. Donc sans avoir une idée sur la distribution de la quantité de carburant sur les deux phases, la méthode de moindres carrées ne parviendra pas à résoudre le problème. Dans ce cas, β_1 sera estimée suivant la loi de Watson et on pourra utiliser la méthode des moindres carrée pour chaque phase en définissant Θ_2 sur la courbe de dégagement de chaleur.

Si i=3 on aura quinze paramètres à définir, mais en suivant l'algorithme suivant on peut les réduire à sept.

- Combustion complète : $a_i = 6,9$ et $\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 = 1$.
- Loi de Watson : β_1 déterminée.

- Modèle d'auto-inflammation : θ_0 est déterminée.

- La phase de diffusion commence à la fin de la phase de prémélange : $\theta_2 = \theta_0 + \Delta \Theta$.

- La combustion tardive commence à la fin de l'injection : θ_3 déterminée.

Serrano et al. (2009) ont constaté, à partir de l'analyse de la combustion sur les moteurs diesel à injection directe, que la phase de prémélange serait bien estimée si Mw_1 était fixé à une valeur de 0,8. De plus ils ont constaté que l'estimation de θ_3 comme le moment de la fin de l'injection introduit un pic supplémentaire à la courbe et introduit une bosse à la fin de la combustion. Ce fait on l'avait encore constaté sur le modèle qu'on a réalisé. Donc Serrano et al. proposent d'imposer le début de la phase de combustion tardive avec celui de la combustion par diffusion.

Dans cette étude on a adopté une loi de Wiebe à trois phases de combustion dont les paramètres et la confrontation des résultats aux expériences seront présentés dans le chapitre IV.

6. Frottements

Les frottements dans les moteurs à combustion interne sont une source majeure de dissipation d'énergie qui peut atteindre entre 10% (puissance maximale) et100% (à l'arrêt) du travail indiqué du moteur (Heywood 1988). Les travaux de frottement sont définis comme la différence entre le travail cédé au piston durant les phases de compression et de la détente et le travail disponible au vilebrequin. Pour les modéliser il faut comprendre qu'il y a deux types de frottement, les frottements solide-solide et la dissipation turbulente.

6.1. Types de frottements

Les frottements solide-solide se divisent en deux genres de frottements, le frottement sec et le frottement visqueux ou hydrodynamique. Le premier type est rencontré normalement dans les zones du moteur où le film du lubrifiant est très mince (le segment d'étanchéité dans la chambre à combustion), ce type de frottements est indépendant de la vitesse de déplacement des pièces et garde un coefficient constant.

Les frottements hydrodynamiques se produisent dans la plupart des articulations du moteur qui sont normalement bien lubrifiés et leur valeur varie linéairement avec la vitesse de déplacement des pièces.

La dissipation turbulente est la dissipation de l'énergie due aux frottements d'un fluide avec un solide qui est en déplacement. Dans le moteur, c'est l'interaction du piston avec les gaz de la chambre de combustion qui peuvent créer ce type de frottements. Ce type de force est directement proportionnel au carré de la vitesse de déplacement du piston.

6.2. Loi polynomiale

En adoptant cette loi, on estime que les vitesses de déplacement des pièces du moteur (linéaire ou en rotation) sont proportionnelles à la vitesse de rotation (Heywood 1988) du moteur d'où l'on peut exprimer les travaux des forces de frottement sous la forme

$$w_f = C_1 + C_2 N + C_3 N^2$$
(III.33)

D'après Heywood, pour des modèles plus précis, il faut utiliser une loi qui combine la vitesse de rotation du vilebrequin, la vitesse moyenne du piston ainsi que les pertes de pression singulières aux niveaux des soupapes.

6.3. Loi de Chen et Flynn

Cette loi exprime la pression moyenne effective des frottements en fonction de la pression du cycle et de la vitesse de rotation :

$$PMEF = a + bP_{\max} + c.r.N \tag{III.34}$$

Avec, P_{max} est la pression maximale du cycle en kPa, r est le rayon de la manivelle en m et N est la vitesse de rotation du moteur en tr/min. a, b et c sont des constantes de calibrage dont les valeurs dans le modèle d'origine sont de 13,79, 0,005 et 1,086 respectivement.

6.4. Détermination expérimentale du travail de frottement

Le travail de frottement est déterminé expérimentalement comme étant la différence entre le travail indiqué et le travail effectif. Le travail indiqué est déterminé en intégrant Pdv sur les phases de compression et de détente. La figure III.5 représente l'évolution des travaux de frottement du moteur fonctionnant avec les différents carburants à pleine charge en fonction du régime de rotation N.



Figure III.5 : Evolution du travail de frottement en fonction du régime de rotation du moteur fonctionnant avec les trois différents carburants

L'évolution de l'effort de frottement apparaît linéaire, mais afin de suivre la logique de la loi polynomiale, on a procédé par la méthode de moindres carrées afin de déterminer les constantes liées à chaque type de frottement. Les constantes des polynômes sont regroupées dans le tableau III.6.

Tubleau 1110 - coefficients des porynomes de tendance des fravaux de frottement					
Carburant	C ₁	C_2	C ₃	R ²	
Gazole	2878	-1,6	1.10^{-3}	0,9997	
BDHF	974	-7.10^{-2}	7.10^{-4}	0,9992	
BDGA	-1346	2,18	9.10 ⁻⁵	0,9999	

Tableau III.6 : coefficients des polynômes de tendance des travaux de frottement

Les valeurs négatives de C_1 du BDGA et de C_2 du BDHF et du gazole montrent que ces coefficients ne représentent pas les coefficients de frottements déjà discutés et qu'il faut adopter une autre approche combinant les deux vitesses du piston et du vilebrequin pour les obtenir.

Mais le travail des efforts de frottement peut être toujours estimé suivant ces trois polynômes vu les coefficients de corrélation très forts.

7. Résultats du cycle entraîné

Dans un premier temps, la validation du cycle entraîné calculé par le modèle indique que les modèles de transfert de matière (admission et échappement) ainsi que l'équation de la conservation d'énergie en système fermé sans combustion sont assez précis pour pouvoir les adopter dans le modèle et passer à la modélisation du fonctionnement du moteur lors de l'injection et la combustion du carburant.

94

La modélisation du cycle entraîné a abouti aux résultats présentés dans la figure III.6. La figure a, montre l'évolution de la pression du cylindre en fonction de la position du vilebrequin. Les deux courbes de pression expérimentale et calculée y sont superposées. On constate que les deux courbes ont la même allure et qu'elles sont très proches. La plus grande différence entre les deux courbes est atteinte à la pression maximale du cycle qui est de l'ordre de 2,9%.

La figure b, montre l'évolution de la température des gaz à l'intérieur du cylindre (Tg). La température du cylindre commence à 300 K et commence à se réchauffer par les parois, puis elle remonte avec une grande pente après la fermeture de la soupape d'admission (RFA) grâce à la compression, puis elle monte avec la pression jusqu'à atteindre 900 K puis elle diminue lors de la phase de détente et enfin elle reste presque constante dans la phase d'échappement. A noter que les gaz sont réchauffés par les parois du cylindre pendant les phases où Tg est inférieure à la température des parois du cylindre (Tp).

Les figures c et d, représentent l'évolution du débit massique de l'air d'admission et de la masse d'air emprisonné dans le cylindre respectivement. Pendant la phase d'aspiration le débit d'air d'admission augmente en suivant l'évolution de la section de passage de la soupape d'admission. Durant la phase de compression et avant la fermeture de la soupape, le débit s'inverse à cause du mouvement renversé du piston. Après la fermeture de la soupape d'admission, le débit d'air s'annule jusqu'à l'avance à l'ouverture de la soupape d'échappement. Après l'ouverture de la soupape d'échappement l'air comprimé s'échappe et la pression baisse jusqu'à atteindre la pression externe, mais le piston continue à descendre et la pression à l'intérieur du cylindre devient inférieur à celle du collecteur d'échappement, et le moteur aspire de l'air à travers la soupape d'échappement. Ce qui explique le débit d'air de signe positif après l'ouverture de la soupape d'échappement Quand le piston atteint le point mort bas, il change de sens de déplacement et refoule l'air vers l'extérieur. Suivant le modèle la différence de la masse d'air entre le début de l'admission et la fin de l'échappement est de l'ordre de 3%, ce qui est acceptable comme erreur dans le modèle.



Figure III.6 : paramètres du cycle entraîné : a) pression du cylindre b) température des gaz du cylindre c) débit des gaz dans le cylindre d) masse d'air dans le cylindre

La modélisation du cycle avec combustion sera discutée dans le chapitre IV en comparant le modèle aux résultats expérimentaux.

8. Conclusions

Dans ce chapitre, la modélisation du cycle moteur a été entamée en se basant sur la thermodynamique et les lois de la conservation de la masse et de l'énergie. Un modèle d'autoinflammation a été élaboré pour le gazole et les deux biocarburants à tester. La loi de Woschni de transferts thermiques a été adoptée en se basant sur une comparaison de plusieurs modèles avec les expériences menées sur un moteur diesel avec des carburants préparés, la comparaison portait sur le bilan énergétique global. Une triple loi de Wiebe a été choisie pour modéliser la combustion dans le moteur et dont les paramètres seront discutés dans le chapitre IV. La comparaison des résultats du modèle concernant un cycle entraîné ont montré une bonne cohérence avec les résultats expérimentaux avec des erreurs de l'ordre de 3% sur la pression et la masse d'air emprisonnée dans le cylindre.

Pour des raisons d'organisation et dans le but de mieux présenter les résultats, le cycle avec combustion sera présenté dans le chapitre IV là où il sera confronté aux expériences effectuées sur le banc d'essais moteur au sein de notre laboratoire.
Chapitre IV. Essais sur moteurs de nouveaux carburants

Nomenclature

X 7	onio	ы	ما
V	aria	D	les

P	Pression	[bar]
V	Volume	$[m^3]$
М	masse	[kg]
R	Constante universelle des gaz parfaits	$[J.mol^{-1}K^{-1}]$
Т	Température	[K]
r	Constante massique des gaz parfaits	$[J.g^{-1}K^{-1}]$
C _v	Chaleur massique à volume constant du mélange des	$[J.g^{-1}K^{-1}]$
- v	2az	[
Ocomb	Chaleur dégagée par la combustion	[J]
Oparois	Chaleur perdue à travers les parois du cylindre	[J]
u	Energie interne du gaz	[J]
a ₀₋₅	Coefficients de la loi polynomiale décrivant C_v	[-]
C _n	La cylindrée du moteur	$[m^3]$
V _m	Volume mort du cylindre	$[m^3]$
h _c	Coefficient de transfert de chaleur par convection	$[W.m^{-2}.K^{-1}]$
Sp	Surface des parois du cylindre	[m ²]
U _p	Vitesse du piston	$[m.s^{-1}]$
k _{th}	Conductivité thermique du mélange gazeux	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$
K	Constante de la loi d'Arrhenius	[-]
K ₁₋₄	Coefficients de la loi de Watson	[-]
Re	Nombre de Revnolds	[-]
Nu	Nombre de Nusselt	[-]
Pr	Nombre de Prandtl	[-]
C ₁₋₂	Coefficients de la loi de Woschni	[-]
R ^P	Rapport de pressions	[-]
R _{cr}	Rapport de pressions critique	[-]
Cd	Coefficient de décharge	[-]
L _v	Levée des soupapes	[m]
D_v	Diamètre des soupapes	[m]
D	Alésage du moteur	[m]
Dt	Diamètre de la tige de soupape	[m]
Ea	Energie d'activation	$[J.mol^{-1}]$
n	Constante de la loi d'Arrhenius	[-]
Ν	Vitesse de rotation du moteur	[trs.min ⁻¹]
W	Voir figure III.3	[m]
Н	Enthalpie massique du mélange gazeux	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
Ug	Vitesse dez gaz dans le cylindre	$[m.s^{-1}]$
R _{corr}	Coefficient de corrélation	[-]
a _w	Constante de la loi de Wiebe	[-]
m _{w1-3}	Constantes de la triple loi de Wiebe	[-]
X _b	Fraction brûlée du carburant	[kg]
Sc	Section de passage des soupapes	$[m^2]$

Indices

А	Admission
E	Echappement

G	Gaz
Р	Parois
R	Etat de référence

Lettres

grecques		
β_r	Constante de transfert thermique par rayonnement	[-]
β ₁₋₃	Fractions brûlées de carburant dans les différentes	[-]
	phases de combustions	
η_{eff}	Rendement effectif du moteur	[%]
Φ	Richesse du mélange air carburant	[-]
τ_{id}	Délai d'auto-inflammation	[ms]
Γ	Rapport des chaleurs spécifiques des gaz	[-]
Θ	Position du vilebrequin	[°]
θ_0	Début de la combustion	[°]
θ_1	Position du maximum de dégagement de chaleur	[°]
	dans la phase de pré mélange	
θ_2	Position de la fin de la combustion de pré mélange	[°]
θ_3	Position du maximum de dégagement de chaleur	[°]
	dans la phase de diffusion	
$\theta_{\rm f}$	Fin de la combustion	[°]
Σ	Constante de Boltzmann	$[W.m^{-2}.K^{-4}]$
Λ	Rapport bielle manivelle	[-]
Е	Emissivité du mélange gazeux	[-]
$\Delta \theta_{comb}$	Durée de la combustion	[°]
$\Delta \theta_{1-3}$	Durées de combustion associées à la triple loi de	[°]
	Wiebe	

1. Introduction

Une fois que les biocarburants sont produits et sont jugés comme susceptibles d'être utilisés sur les moteurs diesel, des essais ont été menés sur le banc d'essais moteur de l'Ecole des Mines de Nantes. En partant du fait que le biocarburant produit dans cette étude sera utilisé sur des moteurs stationnaires des groupes électrogènes, on va focaliser l'étude des performances du moteur et l'analyse de la combustion sur les charges partielles de 1500 tr/min qui est la vitesse de rotation adoptée pour ce type de moteurs. L'analyse du fonctionnement du moteur est basée sur 3 axes : l'analyse des performances, l'analyse de la combustion et les émissions polluantes.

A la fin de ce chapitre tous les paramètres de la triple loi de Wiebe utilisée pour la modélisation de la combustion seront déterminés et le modèle de combustion sera confronté aux résultats expérimentaux.

2. Banc d'essais moteur

Les essais réalisés dans cette thèse sont menés sur un moteur de type Lister Petter de série TS1 dont les caractéristiques sont notées dans le tableau IV.1 et dont le schéma est détaillé dans la figure IV.1.

Tableau IV 1 caractéristiques du moteur utilisé nour les essais

Tableau IV.I Caracteristiques du moteur utilise pour les essais					
Lister Petter -TS 1 series					
Informations générales 4 temps, aspiration naturelle					
Nombre de cylindres	1				
Système de refroidissement	Refroidi à l'air				
Course	85,5 mm				
Alésage	95,3 mm				
Longueur de la bielle	165,3 mm				
Taux de compression	18				
Puissance maximale	3,7 kW à 1500 tr/min				
Volume balayé	630 cc				
Avance à l'injection	20° avant le point mort haut				
Pression d'injection 250 bars					

Un dynamomètre électrique est utilisé pour entraîner et charger le moteur. Un transmetteur de pression différentiel du type LPX5841 assure la mesure du débit et la température d'air d'admission, ce capteur est lié à une capacité tampon assurant l'atténuation des ondes de pression en amont du capteur. Un débitmètre à effet Coriolis de type RHM015 lié à un transmetteur du type RHE08 mesure le débit massique de carburant consommé par le moteur. Le banc d'essais est également muni d'un système de thermocouples de type K qui assurent la mesure des différentes températures (température d'échappement, température du carburant...) à l'exception de la température du milieu ambiant qui est mesurée à l'aide d'un capteur de température et d'humidité du type HD 2012 TC/150.





1. Moteur diesel

- 3. Capteur d'effort qui mesure le couple moteur
- 5. Réservoir du biodiesel
- 7. Vanne à trois voies
- 9. Caisson de tranquillisation
- 11. Codeur angulaire
- 13. Eau de refroidissement du capteur
- piézoélectrique
- 15. Amplificateur de charge et filtre du signal des capteurs piézoélectriques
- 17. PC d'acquisition lente et contrôle de

commandes

- 2. Alternateur électrique (frein)
- 4. Réservoir de gazole
- 6. Débitmètre de carburant et son décodeur
- 8. Débitmètre d'air
- 10. Conduite d'admission
- 12. Capteur piézoélectrique de pression du cylindre
- 14. Pompe de circulation de l'eau de
- refroidissement du capteur piézoélectrique
- 16. PC d'acquisition rapide
- 18. Baie d'analyses des émissions polluantes
- 19. Analyseur de poussière

Figure IV.1 : Schéma détaillé du banc d'essais Lister-Petter Série TS1

Le couple du moteur est mesuré par un capteur d'effort utilisé en compression et en traction, de série FN 3148.

Le banc d'essais est également équipé d'un système d'acquisition rapide muni d'un codeur angulaire de type AVL 364C qui mesure la position angulaire du vilebrequin ainsi que le régime du moteur. Ce codeur est coordinateur des mesures à haute fréquence, il détermine l'intervalle d'acquisition qui peut atteindre 0,1 degré de vilebrequin.

Les mesures hautes fréquences sont assurées par : un capteur piézoélectrique (AVL QH32D) refroidi à l'eau qui est introduit dans la chambre de combustion en tête de culasse et qui mesure la pression du cylindre. Un transmetteur de pression absolue PMP 4070 situé dans le collecteur d'admission assure la mesure de la pression d'admission. Un capteur piézoélectrique de type AVL QH33D mesure la pression d'injection du carburant, il positionné dans la durite reliant la pompe d'injection à l'injecteur.

La voie d'une baie d'analyse des émissions polluantes est liée à la conduite d'échappement. La fraction des gaz d'échappement qui passent dans la baie d'analyse sera déshydratée avant d'être analysée. Les polluants mesurés dans cette baie sont : les hydrocarbures imbrûlés par ionisation de flamme FID à l'aide d'un analyseur d'hydrocarbures du type GRAPHITE 52M. Les oxydes d'azote (NO et NOx) sont mesurés par chimiluminescence à l'aide d'un analyseur d'oxydes d'azote de type TOPAZE 32M. Le monoxyde et dioxyde de carbone et l'oxygène (CO, CO₂ et O₂) sont mesurés à l'aide d'un détecteur infrarouge MIR 2M.

Les émissions des suies sont mesurées à l'aide d'un analyseur de poussière en temps réel TEOM 1105, par pesée en continu de la concentration massique en particules des gaz d'échappement.

3. Analyse d'erreur

Lors des essais, les erreurs de mesure sont inévitables, ces erreurs peuvent être systématiques ou aléatoires. Les erreurs systématiques peuvent être réduites ou éliminées avec l'étalonnage ou le calibrage des appareils. Quand aux erreurs aléatoires, et qui sont dues au facteur humain ou d'autres facteurs externes, elles peuvent être évaluées statistiquement. En ce qui concerne les appareils de mesure, les constructeurs font normalement les tests nécessaires afin d'évaluer leurs précisions ou les marges d'erreur et les fournissent dans les manuelles d'utilisation.

Les erreurs de mesure du système d'appareils ainsi utilisé dans le banc d'essais moteur sont données dans le tableau IV.2

Une fois que les erreurs de mesure sont définies, les incertitudes sur les valeurs des paramètres calculées à partir de ces mesures peuvent être estimées en appliquant la formule suivante :

So t $F(x_1, x_2, ..., x_n)$ on obtient :

$$Err(F) = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial x_1}err(x_1)\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2}err(x_2)\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial F}{\partial x_n}err(x_n)\right)^2}$$
(IV.1)

Paramètre	Erreur
Couple du moteur (C _m)	±0,1 N.m
Régime du moteur	±3 tr/min
L'avance à l'injection et le PMH	±0.05 °vilebrequin
Débit d'air d'admission	±1% de la valeur mesurée
Débit du carburant	±0,5% de la valeur mesurée
Pression du cylindre	± 2 bars
Pression d'injection	$\pm 2,5$ bars
Température d'air d'admission	±1,6 °C
Température d'injection	±1,6 °C
Température des gaz d'échappement	±1,6°C
Température de l'air ambiant	±0,2°C
Humidité relative de l'air ambiant	±2%
Emissions d'hydrocarbures imbrûlés	±10 ppm
Emissions d'oxydes d'azote	±100 ppm
Concentration de CO ₂ dans les gaz d'échappement	±0,2%
Concentration d'O ₂ dans les gaz d'échappement	±0,25%
Concentration de CO dans les gaz d'échappement	50 ppm
Emission des suies	±10 ng/s
Pouvoir calorifique du carburant	±0,25% de la valeur mesurée

Tableau IV.2. Les erreurs de mesure des différents instruments utilisés sur le banc d'essais moteur

Exemple, la puissance effective du moteur



Les erreurs relatives sur les paramètres calculées à partir des mesures sont données dans le tableau IV.3

Tableau IV.3 les erreurs relatives sur les paramètres calculés à partir des paramètres mesurés						
Paramètre	Erreur relative	Marges d'erreur sur les plages de mesures effectuées				
Puissance effective (P _e)	$\frac{\sqrt{(50\pi \times 0.1))^2 + (C_m \times 0.1\pi)^2}}{50\pi \times C_m}$	0,4 - 1,9%				
Consommation spécifique (CSP)	$\sqrt{(0.005)^2 + (\frac{err(P_e)^2}{P_e^2})}$	0,6 - 2%				
Rendement effectif	$\sqrt{\left(\frac{err(CSP)}{CSP}\right)^2 + (0.0025)^2}$	0,7 - 2%				
Richesse du mélange air carburant	1,1%	1,1%				

4. Les carburants

Les biocarburants produits à partir de l'huile de friture et de la graisse animale dont on a discuté de leur élaboration dans le chapitre II sont testés en utilisant le banc d'essais. Le gazole est utilisé comme carburant de référence témoin afin de comparer les performances du moteur. A cause de leurs hautes viscosités, les biocarburants sont chauffés à une température de 40°C tandis que le gazole est injecté à la température ambiante (il sera chauffé lors de son passage au circuit d'admission jusqu'à 30°C). Le tableau IV.4 résume les caractéristiques physiques affectant la combustion des carburants et les performances du moteur.

Tableau IV.4 : Caractéristiques des carburants testés dans le moteur					
	BDHF	BDGA	Gazole		
Température d'injection [°C]	40	40	30		
Viscosité à l'injection [mm²/s]	3,5-4,0	4,7-5,6	2,1		
Densité [kg/l]	0,87	0,87	0,84		
Pouvoir calorifique inférieur [kJ/kg]	37000	37000	43000		
Formule chimique empirique	$C_{18}H_{36}O_2$	$C_{18}H_{36}O_2$	$C_{21}H_{44}$		
Rapport stæchiométrique air/carburant	12,5	12,5	15,0		
Indice de cétane	54*	53*	45-50		

* estimé à partir du délai d'auto-inflammation

5. Performances

La puissance maximale du moteur à cette vitesse de rotation varie selon le carburant utilisé. Elle est de 3,9 kW, 3,7 kW et 3,3 kW lors de l'utilisation du BDHF, du Gazole et du BDGA respectivement. Dans cette étude, les charges partielles de 20, 40, 60, 80 et 100% de la puissance maximale du moteur avec chacun des carburants concernés seront examinés.

5.1. Consommation spécifique

La consommation spécifique (CSP) des biocarburants est plus élevée que celle du gazole (*figure IV.2*). Cet effet est dû aux pouvoirs calorifiques des biocarburants plus faibles que celui du gazole. Ainsi, afin de répondre aux demandes énergétiques du moteur, le système d'injection doit fournir d'avantage de carburant. L'utilisation des biocarburants a conduit à

une consommation spécifique plus élevée à cause de leurs pouvoirs calorifiques plus faibles que celui du gazole.



Figure IV.2 : consommation spécifique des carburants en fonction de la charge du moteur

5.2. Rendement effectif

Quand au rendement effectif (eq IV.2) dont l'évolution est illustrée sur la *figureIV.3*, les écarts dans le rendement thermiques sont plus faibles que ceux de la consommation spécifique. Cela est dû principalement à la meilleure combustion des biocarburants qui est attribuée à la présence de l'oxygène au sein du carburant (Rahimi et al.2009; Al-Widyan et al. 2002; Singh et Singh 2010; A. Demirbas 2009).

$$\eta_{eff} = \frac{3600}{CSP[g/kWh] \times PCI[kJ/g]}$$
(IV.2)

En suivant les évolutions du rendement effectif du moteur lors de l'utilisation des biocarburants chacun à part par rapport au gazole on constate que l'utilisation du biodiesel issu de la graisse animale conduit à des rendements plus élevés que celles du gazole sur les fortes charges. Le biodiesel issu de l'huile de friture donne des rendements plus faibles que ceux donnés par le gazole sur toute la plage de fonctionnement du moteur. Mais les écarts entre les courbes ne sont pas assez grands, donc on peut constater que les différents carburants donnent le même rendement effectif lors de leur utilisation sur le moteur diesel.



Figure IV.3 : Evolution du rendement effectif du moteur en fonction de la charge

La *figure IV.4* montre l'évolution de la richesse du mélange carburant air avec la charge du moteur. Malgré leur teneur en oxygène, les mélanges de biocarburant avec l'air ont des richesses équivalentes à celle du gazole avec les mêmes puissances de moteur. Cet effet peut être expliqué par leurs faibles pouvoirs calorifiques qui engendrent des consommations de carburant plus élevées afin d'atteindre la puissance requise.



Figure IV.4 : Richesse du mélange air carburant dans le cylindre en fonction de la charge

5.3. Température des gaz d'échappement

L'analyse de la température des gaz d'échappement (*figure IV.5*) montre que l'utilisation des différents carburants sur le moteur conduit à la même température des gaz d'échappement à une puissance donnée. Normalement l'utilisation du biodiesel requiert des quantités de

carburants plus élevées donc on s'attend à des durées de combustion plus longues et des températures des gaz d'échappement plus élevées. Mais le fait d'avoir des indices de cétane plus élevés, la combustion de biodiesel commence plus tôt, d'autre part, leur faculté à produire des radicaux oxygénées rendent leur combustion plus rapide que celle du gazole et résultent à la fin des températures de gaz d'échappement d'ordre équivalent à celui du dernier.



6. L'analyse de la combustion

L'analyse du dégagement de chaleur de la combustion est très importante pour la compréhension du comportement du moteur lors de l'utilisation de différents types de carburants ou lors de changement de l'un des paramètres opérationnels tels que l'avance à l'injection, la température ou la pression d'injection du carburant etc. Cette analyse peut expliquer également les taux de variation des émissions polluantes comme les oxydes d'azote (NOx), les hydrocarbures (HC), le monoxyde de carbone (CO) etc. ...

Afin d'étudier le dégagement de chaleur le long du cycle moteur à un point de fonctionnement donné du moteur, il faut appliquer la loi de conservation de l'énergie sur la partie fermée du cycle, c'est à dire entre la fermeture de la soupape d'admission et l'ouverture de la soupape d'échappement. La conservation de l'énergie se traduit par l'expression :

$$dQ_{comb} = m.C_{v}.dT + P.dV + dQ_{p} + \frac{dm_{f}}{d\theta}h_{f}$$
(IV.3)

 Q_{comb} est la chaleur de combustion, C_v est la chaleur massique à volume constant du mélange de gaz ; elle est fonction de la température et de la composition du mélange gazeux (voir chapitre III). P est la pression du cylindre à la position θ du vilebrequin et qui est déterminée expérimentalement à partir de la courbe de pression du cylindre. V est le volume du cylindre à la position θ du vilebrequin (voir le modèle cinématique du chapitre III). m_f et h_f sont la masse et l'enthalpie des gaz qui fuient du cylindre à travers les segments.Q_p est la chaleur perdue à travers les parois.

En négligeant les fuites des gaz (D'après Heywood 1988 la quantité des fuites ne dépasse pas 2% de la quantité injectée de carburant) et en appliquant la loi des gaz parfaits à l'équation IV.3, on obtient :

$$\frac{dQ_{comb}}{d\theta} = \frac{C_v}{r} V \cdot \frac{dp}{d\theta} + (\frac{C_v}{r} + 1) P \cdot \frac{dV}{d\theta} + \frac{dQ_P}{d\theta}$$
(IV.4)

r est la constante des gaz parfaits rapportée à la masse molaire du mélange, r est supposée constante durant le cycle. Cette hypothèse est prise pour faciliter le calcul et elle se justifie par le fait que la masse molaire moyenne des gaz ne change pas d'une manière considérable lors de la combustion (C. D.Rakopoulos et al. 2006 a).

Les courbes de pression qu'on a utilisées dans cette étude sont mesurées par les capteurs de pression avec une fréquence de lecture de $0,1^{\circ}$ de vilebrequin et chaque courbe représente la moyenne de 100 cycles consécutifs. La *figure IV.6* présente les courbes de pression du cylindre et d'injection du carburant à 1500 tr/min à pleine charge ainsi que la courbe de pression du cylindre pour un cycle entraîné.



Figure IV.6 : courbes de pression du cylindre et d'injection acquises par le système d'acquisition rapide : a) sur le cycle entier ; b) sur le domaine d'application du modèle

Dans cette figure on peut repérer le moment d'ouverture de l'injecteur au premier sommet qui apparaît sur la courbe de la pression d'injection. Egalement on peut repérer le début de la combustion comme étant le moment de séparation de la courbe de pression du cycle moteur de celle du cycle entraîné. On peut remarquer à partir de ces graphes que la courbe de pression donnée par le système d'acquisition nécessite un lissage avant d'être exploité, surtout pour sa dérivation.

En discrétisant *l'équation IV.2* à l'aide d'un schéma simple d'Euler, les équations algébriques obtenues sont résolues pas à pas sur des intervalles de $0,1^{\circ}$ de vilebrequin.

En résolvant ces équations on obtient le profil de dégagement de chaleur global instantané par la combustion du carburant et le profil du dégagement de chaleur cumulé. En divisant le dégagement de chaleur par le pouvoir calorifique du carburant on peut obtenir l'évolution de la fraction du carburant brûlé durant le cycle. L'analyse de la courbe de dégagement de chaleur peut donner des informations essentielles sur le processus de la combustion. La *figure IV.7* schématise ces paramètres.



Figure IV.7 :a) le taux de dégagement de chaleur et b) la fraction de carburant brûlée données par le modèle

Le premier point intéressant qu'on peut définir à partir de la courbe de dégagement de chaleur est le début de la combustion θ_0 , il est l'intersection de cette courbe avec l'axe des abscisses (*figure IV.7.a*), $\tau_{id} = \theta_0 - \theta_{inj}$ est le délai d'auto-inflammation du carburant. Cette méthode est plus précise que celle expliquée dans la partie précédente (la comparaison des courbes de pression cylindre avec la courbe de pression d'un cycle entraîné). La fin de la phase de combustion de la fraction prémélangée θ_2 peut être aussi déterminée sur la courbe de dégagement de chaleur instantané comme étant l'abscisse du premier minimum local après le pic de cette phase. La fin de la combustion est définie par convention comme étant l'instant (l'angle θ_f) où 95% de l'énergie de combustion est libérée (*figure IV.7.b*) et $\Delta\theta_{comb} = \theta_f - \theta_0$ est la durée de la combustion. D'autre part, la position des pics des phases du prémélange et de la combustion diffusive peuvent être déterminées (θ_1 et θ_3 respectivement) ce qui permet d'expliquer l'évolution de la pression maximale du cycle et du rendement effectif du moteur.

L'analyse des courbes de dégagement de chaleur obtenues lors des essais ont fourni les informations suivantes :

6.1. Le délai d'auto-inflammation

110

Le délai d'auto-inflammation dépend essentiellement de la pression et de la température de la chambre de combustion entre le moment d'injection et le début de la combustion. En augmentant la charge du moteur, les gaz résiduels de la chambre de combustion ainsi que la température des parois du cylindre ont tendance à augmenter ce qui conduit à réchauffer d'avantage la charge d'air aspirée et diminuer le délai d'auto-inflammation. La figure IV.8 représente les évolutions des délais d'auto-inflammation en fonction de la charge du moteur à 1500 trs/min.



Figure IV.8 : Evolutions des délais d'auto-inflammation de différents carburants en fonction de la charge du moteur

Le BDHF représente le délai le plus court suivi par celui de BDGA et enfin de celui du gazole. Ces tendances sont justifiées par l'indice de cétane du biodiesel qui est plus élevé que celui du gazole. La présence des esters d'acides gras à courtes chaînes dans le BDGA et qui

sont dus à la dégradation de la graisse, ont tendance à diminuer son indice de cétane ce qui explique son délai d'auto-inflammation plus long par rapport à celui de BDHF.

6.2. Phase de pré-mélange

La Fraction de carburant brûlée durant la phase de pré-mélange est représentée dans la figure IV.9. Les délais d'auto-inflammation plus courts laissent moins de temps aux mélanges air-carburant de se former et la fraction brûlée dans la phase de pré-mélange décroît avec la charge.

Le gazole ayant une plus faible viscosité et un plus long délai d'auto-inflammation ce qui peut expliquer la fraction prémélangée plus importante que celle des autres carburants. Le BDHF et le BDGA représentent des évolutions similaires de β_1 malgré le délai d'auto-inflammation plus élevé de BDGA. Cet effet peut être expliqué par sa viscosité et sa volatilité plus élevées et qui ralentissent son mélange avec l'air.



Figure IV.9 : Evolutions de la fraction brûlée par pré-mélange des différents biocarburants en fonction de la charge du moteur

Le maximum du taux de dégagement de chaleur de la phase de prémélange est présenté dans la figure IV.10. Le maximum de la combustion de prémélange doit logiquement suivre l'évolution de β_1 . Ils sont décroissants avec la puissance, mais ils ne suivent pas exactement les évolutions de β_1 .



Figure IV.10 : Evolutions des maxima des taux de dégagement de chaleur durant la combustion par prémélange

Il y a plusieurs éléments qui peuvent expliquer ces tendances, comme la précision dont la détermination de la fin de la phase de pré-mélange, qui est estimée graphiquement comme le premier minimum local après le premier pic, d'autre part la vitesse de la combustion peut varier d'une charge à une autre et d'un carburant à l'autre. Cet aspect sera discuté dans la partie de détermination des paramètres de la loi de Wiebe.

6.3. La combustion diffusive

Le carburant qui n'a pas eu le temps de se mélanger à l'air avant le début de la combustion sera brûlé au fur et à mesure qu'il est injecté, ce mode de combustion est appelé combustion par diffusion. La quantité de carburant brûlé par diffusion augmente avec le débit d'injection. Donc en augmentant la charge, la phase de diffusion s'étend d'avantage sur le cycle et par conséquence, le maximum de dégagement de chaleur augmente (*figure IV.11*) et se déplace de plus en plus vers la phase de détente (*figure IV.12*). Et la durée de combustion (*figure IV.13*) augmente aussi.



Figure IV.11 : Evolutions des maxima des taux de dégagement de chaleur durant la combustion diffusive



Figure IV.12 : position du maximum de taux de dégagement de chaleur de la phase de combustion diffusive



Figure IV.13 : Evolutions des durées de combustion des différents carburants en fonction de la charge du moteur

6.4. Pression maximale du cycle

114

La pression maximale du cycle est principalement liée au début de la combustion ainsi qu'à la vitesse de combustion et au maximum de la courbe de dégagement de chaleur (débit de carburant injecté). Le BDHF a un délai d'auto-inflammation plus court donc sa combustion commence tôt dans le cycle et atteint son maximum plus tôt que les autres carburants. Le pic de pression pour BDHF est le plus élevé parmi les trois carburants utilisés ce qui conduit à une pression du cycle plus élevée que les autres (*figure IV.14*). Le BDGA à un début de combustion intermédiaire et donc le maximum est atteint pour des valeurs intermédiaires entre celles des deux autres carburants.



Figure IV.14 : Evolutions de la pression maximale du cycle lors de l'utilisation des différents carburants en fonction de la charge du moteur

7. Les émissions polluantes

7.1. Les hydrocarbures imbrûlés (HCT)

Théoriquement lors de la combustion avec un excès d'air, les seuls produits de la combustion sont le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau mélangés avec l'azote de l'air et l'excès d'oxygène qui n'était pas utilisé. Mais pratiquement le cas de figure est beaucoup plus complexe, en effet, la distribution non homogène de l'oxygène dans la chambre de combustion et la présence des zones très riches en carburants conduisent à une combustion incomplète et le carburant au lieu d'être brûlé, sera décomposé en hydrocarbures de chaînes plus ou moins longues. Si les molécules d'hydrocarbures ne rencontrent pas assez d'oxygène à une température assez élevée pour compléter leur combustion elles seront rejetées avec les gaz d'échappement.

La combustion des mélanges riches a lieu lors de la combustion diffusive où le jet de carburant se mélange à l'air au moment de la combustion. Donc plus la fraction de carburant brûlée par diffusion est importante plus la concentration des hydrocarbures imbrûlées dans les gaz d'échappement augmente.

La *figure IV.15* représente l'évolution de la concentration des hydrocarbures dans les gaz d'échappement lors de l'utilisation des différents carburants.



Figure IV.15 : Evolution de la concentration des hydrocarbures dans les gaz d'échappement lors de l'utilisation des différents carburants en fonction de la charge du moteur

Les émissions des hydrocarbures imbrûlés sont réduites lors de l'utilisation des biocarburants à moitié. Ce phénomène peut être expliqué par la présence de l'oxygène dans les molécules du biodiesel. En effet, lors de la combustion par diffusion, l'oxygène présent dans la molécule rend la zone moins riche. En d'autres termes, l'oxygène intramoléculaire a le même effet qu'une meilleure distribution de l'air avec un carburant non oxygéné.

Le BDGA émet plus d'hydrocarbures imbrûlés que le BDHF. On peut expliquer cet effet par sa viscosité plus élevée qui le rend moins volatile et par conséquent le jet de carburant sera moins pulvérisé et la surface de contact air-carburant se réduit et les poches riches en carburants seront plus importantes.

7.2. Les suies

Les suies sont aussi des produits de la combustion incomplète, leur mécanisme de formation est complexe et dépend des composés contenus au sein du carburant. La formation des suies commence avec la pyrolyse du carburant à des températures comprises entre 1000 et 2800 K des molécules de carburant ayant 12 à 24 atomes de carbone (Heywood 1988). La pyrolyse va conduire à la formation des sphérules carbonés autour desquelles vont s'adhérer les molécules d'hydrocarbures imbrûlés, des composés oxygénés, des hydrocarbures aromatiques ainsi que des produits non-organiques tels que les oxydes d'azote et du soufre. La formation des suies est d'autant plus importante que le rapport H/C du carburant est petit. La présence du soufre et des produits aromatiques peut favoriser également la formation des suies.

Durant la combustion une partie importante des suies sera oxydée avant le début de l'échappement. La présence du O_2 , O, OH, CO_2 et H_2O au sein et au voisinage de la flamme contribue à cette oxydation et parmi ces composés, le OH qui a l'effet le plus important dans l'oxydation (Heywood 1988).

La *figure IV.16* représente l'évolution de la formation des suies lors de l'utilisation des différents carburants en fonction de la charge du moteur.



Figure IV.16 : Evolution de la formation des suies lors de l'utilisation des différents carburants en fonction de la charge du moteur

La formation des suies est croissante avec la charge pour les mêmes raisons que celles des imbrûlées, mais la tendance à augmenter rapidement sur les charges élevées est liée au mécanisme d'oxydation plus lent vu la concentration d'oxygène et des radicaux oxygénés qui diminuent.

La présence de l'oxygène dans le biodiesel sous forme de –OH facilite l'oxydation des suies formés davantage que le Gazole. Le biodiesel de graisse animale contient des produits oxygénés contenant la liaison –OH (peroxydes, alcools,...) qui accélèrent l'oxydation ainsi que la présence des molécules hydrocarbonées ayant moins de 12 atomes de carbone réduit la formation des sphérules carbonés. Ce qui explique les concentrations des suies plus faibles du BDGA que celle du BDHF. Mais les écarts entre les émissions des suies ne sont pas assez grands pour considérer que l'utilisation du biodiesel a conduit à une diminution drastique de ce type de polluants.

7.3. Le monoxyde de carbone CO

Le monoxyde de carbone est un produit intermédiaire de la combustion qui sera oxydé en présence de –OH et du O₂. Donc sa formation est essentiellement liée à la richesse et évolue de la même manière que pour les suies. La *figure IV.17* représente l'évolution du CO avec la charge en utilisant les trois carburants.



Figure IV.17 : Evolution de la concentration du monoxyde de carbone dans les gaz d'échappement en fonction de la charge suivant l'utilisation des différents carburants

Le CO formé lors de la combustion du BDHF est plus faible que celui formé par le BDGA ce qui peut être lié à la formation des hydrocarbures imbrûlés. Egalement les écarts ne sont pas assez importants pour constater une diminution drastique du CO.

7.4. Les Oxydes d'azote NOx

Les oxydes d'azote (NOx) sont essentiellement formés du monoxyde d'azote suivi par le NO₂ et d'autres composés en proportions beaucoup plus faibles comme le N₂O.

Théoriquement il y a trois sources de formation des oxydes d'azote :

- Le NO thermique (*thermal NO*) qui se forme lors de la décomposition de l'azote de l'air en présence de l'oxygène ainsi que des radicaux oxygénés (-O, et –OH). Le modèle de formation de NO thermique le plus utilisé est celui de Zeldovich (l'équation IV.3) :

$$N_{2} + O \longleftrightarrow NO + N$$

$$N + O_{2} \longleftrightarrow NO + O$$

$$N + OH \longleftrightarrow NO + H$$
(IV.3)

- Le NO rapide (*prompt NO*), qui se forme dans les flammes à basse températures riches en carburant, elles sont dues à la décomposition de l'azote de l'air en présence des produits intermédiaires de la combustion (les radicaux à courtes chaînes)

- Le NO dû à la décomposition de l'azote intramoléculaire qui se trouve dans le carburant. Dans le gazole sa contribution est négligeable et en se basant sur l'analyse élémentaire du biodiesel qu'on a effectué dans notre laboratoire on peut négliger sa part également lors de son utilisation sur le moteur.

Dans les moteurs Diesel, la majorité des NOx est produite par voie thermique donc on peut conclure que leur formation dépend essentiellement de la température et de la présence de l'oxygène dans les gaz de combustion. Selon Heywood (1988), la phase la plus critique pour la formation des NOx est au voisinage de la température maximale du cycle, c'est-à-dire entre le début de la combustion et la pression maximale du cycle. Puisque dans cette région là les oxydes d'azote se forment jusqu'à atteindre le maximum à la température maximale du cycle qui correspond à la pression maximale, puis la température commence à baisser et le NO se décompose sur une courte période avant de se stabiliser (*NO freezing*) jusqu'à l'échappement. Donc l'évolution de NOx suit l'évolution de la pression maximale du cycle (*figure IV.14*)

Dans la *figure IV.18* sont présentées les évolutions de la concentration des NOx en fonction de la charge du moteur lors de l'utilisation de différents carburants.



Figure IV.18 : Evolution de la concentration de NOx dans les gaz d'échappement en fonction de la charge du moteur suivant l'utilisation des différents carburants

En suivant les évolutions de la concentration des NOx et les comparant aux évolutions des pressions maximales des cycles, on peut constater qu'ils suivent tous les mêmes

évolutions et dans le même ordre. Sauf pour les points de pleine charge où les tendances sont décroissantes tandis que les courbes de pression sont croissantes, ceci peut être expliqué par l'évolution de la richesse (*figure IV.3*) ou la courbe de concentration d'oxygène dans les gaz d'échappement (*figure IV.19*)



Figure IV.19 : Evolution de la concentration de l'oxygène dans les gaz d'échappement en fonction de la charge du moteur lors de l'utilisation des différents carburants

Comme on a cité avant, la formation des NOx nécessite une haute température et la présence d'oxygène, malgré la température plus élevée la concentration d'oxygène diminue. Même on peut même constater que la chute de NOx de BDHF à la puissance maximale peut être liée directement à la chute de la présence d'oxygène plus que celle des deux autres carburants.

8. Confrontation du modèle aux résultats expérimentaux

8.1. Paramètres de la loi de Wiebe

Afin de déterminer les paramètres de la triple Loi de Wiebe évoquée dans le chapitre III, on a procédé en se basant sur les conclusions tirées des courbes expérimentales du dégagement de chaleur. Ces dernières peuvent se résumer comme suit :

 β_1 décroît avec l'augmentation de la charge et elle doit être proche de la valeur estimée expérimentalement. La vitesse de la combustion de la fraction prémélangée ne varie pas, donc m₁ est constante. En se basant sur le fait que β_1 diminue et en supposant que la vitesse de combustion de prémélange est constante, la durée de la de cette phase de combustion diminue.

D'autre part les fractions brûlées par diffusion et dans la phase tardive vont augmenter avec la charge et leurs durées se prolongeront. La combustion diffusive commence plus tôt et sa vitesse diminue, donc θ_2 - θ_0 diminuera et m₂ va augmenter avec la charge. m₃ également diminuera avec la charge.

120

Afin de ne pas faire apparaître de nouveaux pics ou des formes de bosses dans la courbe de dégagement de chaleur, on a fait le choix de représenter la combustion par diffusion et la combustion tardive comme la somme de deux lois de Wiebe qui commencent au même moment, dont l'une est entièrement dans la phase diffusive et la deuxième commence dans la phase diffusive et s'étend vers la fin de la combustion. Donc en décomposant la triple loi de Wiebe on trouve que la première loi représentera la combustion prémélangée, mais la deuxième et la troisième ne représentent pas la combustion diffusive et la combustion tardive séparément, mais la somme des deux lois représente les deux phases réunies (voir la figure IV.20)



Figure IV.20 : Modélisation du taux de dégagement de chaleur suivant une triple loi de Wiebe : a) taux de dégagement de chaleur ; b) fraction de carburant brûlé

Afin de reproduire la partie de la combustion tardive le choix étant d'introduire une loi qui a une longue durée de combustion, donc le $\Delta\theta_3$ varie entre 90 et 150° de vilebrequin. Physiquement sur une plage de 110 ° de vilebrequin (entre le début de la combustion et l'avance à l'ouverture de la soupape d'échappement) on ne peut pas avoir des durées de combustion supérieures à cette plage. Mais pratiquement en choisissant les bons paramètres, cette loi sera amortie bien avant l'ouverture de la soupape d'échappement (*voir la figure IV.20 (a)*).

En récapitulant les règles citées dans le chapitre III avec celles cités ci-dessus on obtient :

- Combustion complète : $a_i = 6,9$ et $\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 = 1$.
- β_1 déterminée expérimentalement.
- Modèle d'auto-inflammation : θ_0 est déterminé.
- $\Delta \theta_1$ est décroissante avec la charge.
- $\Delta \theta = \theta_2 \theta_0 = \theta_3 \theta_0$ est décroissante avec la charge.
- $90^{\circ} < \Delta \theta_3 < 150^{\circ}$
- m₁ est constante, m₂ et m₃ sont croissantes avec la charge.

En respectant les règles citées ci-dessus, on a proposé les paramètres notés dans le tableau IV.5.

			1 401	cuu 1 , .c . p	ul ullicti c	uc lu lo	i de miebe			
	Charge	β_1	\mathbf{m}_1	$\Delta \theta_1$	β_2	\mathbf{m}_2	$\theta_2 - \theta_0$	$\Delta \theta_2$	\mathbf{m}_3	$\Delta \theta_3$
[-]	20	0,23	1	7,0	0,55	0,6	2,3	32	0,5	90
ILI	40	0,12	1	7,0	0,55	0,7	2,0	32	0,5	105
ZO	60	0,07	1	7,0	0,50	0,8	2,0	33	0,5	110
A.	80	0,05	1	7,0	0,48	0,9	2,0	35	0,6	130
0	100	0,035	1	7,0	0,48	1,0	1,0	37	0,6	150
	20	0,2	0,9	8,0	0,64	0,5	3,5	30	0,5	110
	40	0,12	0,9	8,0	0,62	0,7	3,0	31	0,5	115
HO	60	0,1	0,9	7,5	0,58	0,8	3,0	32	0,6	125
B	80	0,08	0,9	7,5	0,55	0,9	3,0	33	0,7	135
	100	0,045	0,9	6,5	0,55	1,0	1,0	38	0,7	150
	20	0,19	0,9	7,0	0,61	0,5	3,0	31	0,5	120
P	40	0,11	0,9	6,5	0,61	0,6	2,7	32	0,5	120
DG	60	0,08	0,9	6,0	0,59	0,7	2,7	33	0,5	125
BJ	80	0,07	0,9	6,0	0,57	0,8	2,7	33	0,5	135
	100	0,04	0,9	5,0	0,56	1,0	1,0	37	0,5	140

Tableau IV.5 : paramètres de la loi de Wiebe

D'après le tableau IV.5 on peut établir des corrélations polynomiales entre la charge et les paramètres de la loi de Wiebe à 1500 tr/min.

8.2. Comparaison entre le modèle et les expériences

Afin de valider le modèle de combustion proposé dans le chapitre III, on a comparé les résultats donnés par les expériences à ceux du modèle.

8.2.1. Étude du cycle moteur complet

Une première analyse consiste à superposer les courbes de pression sur toutes les charges partielles, puis on a tracé les évolutions de la température, du débit et de la masse des gaz à l'intérieur du cylindre. La *figure IV.21* présente ces paramètres sur le cycle à pleine charge du gazole à 1500 tr/min.



Figure IV.21 : évolutions de : a) La pression ; b) La température des gaz; c) masse des gaz ; d) débit massique des gaz à l'intérieur du cylindre durant le cycle moteur entier.

On peut constater qu'au début du cycle les deux courbes de pression expérimentale et calculée sont légèrement écartées, cet écart peut être dû aux différences dans la température et la pression d'admission qui sont supposés constantes dans le modèle, mais qui varient pendant les expériences, ainsi que l'effet de balayage qui n'est pas introduit dans le modèle peut aussi jouer sur la température des gaz au début du cycle. D'autre part, le modèle de transfert thermique à travers les parois peut aussi engendrer des erreurs et enfin l'incertitude sur le délai d'auto-inflammation qui est estimé à partir du modèle présenté dans le chapitre III peut changer le point de départ de dégagement de chaleur et conduit à cette différence.

La température des gaz du cylindre (*figure IV.21 (b*)) commencent à la température des gaz de la fin du cycle d'avant. Donc sous l'effet de l'aspiration de l'air frais, la température chute immédiatement jusqu'à atteindre une valeur minimale, puis les parois plus chaudes du

mélange des gaz vont le réchauffer légèrement jusqu'à la fermeture de la soupape d'admission. Après la fermeture de la soupape d'échappement la température des gaz va augmenter à cause de la compression jusqu'au début de la combustion où elle va changer de pente et elle augmentera d'une manière très rapide. Après avoir atteint la pression maximale, la descente du piston fait diminuer la température à cause de la diminution de pression et l'augmentation de la surface de contact entre les gaz et les parois du cylindre. Après l'ouverture de la soupape d'échappement, la courbe de température change de courbure (l'ouverture de la soupape d'échappement est un point d'inflexion). En effet les pertes de chaleur à travers les parois diminuent avec la diminution de température et la chute de température devient de plus en plus lente. Mais après l'ouverture de la soupape d'échappement, la température se stabilise à une valeur constante. Si l'effet de croisement des soupapes était introduit, on aura eu une chute supplémentaire de la température après l'avance à l'ouverture de la soupape d'admission du à l'introduction d'air frais.

Le débit d'air et la masse d'air à l'intérieur (figures IV.21 (c) et (d)) du cylindre suivent la même logique expliquée dans le chapitre III pour le cycle entraîné. Mais la différence entre les deux modes de fonctionnement réside dans la partie qui suit l'ouverture de la soupape d'échappement. Au début de l'échappement, la pression chute rapidement en rejetant un débit de gaz assez important, puis sa courbe change de pente (voir *figure IV.22* la partie entourée) et le débit chute jusqu'à un certain seuil où il va augmenter légèrement à cause du mouvement ascendant du piston puis il diminuera avec la diminution de la section de la soupape et de la pression.



Figure IV.22 : évolution de la pression du cylindre sur tout le cycle à plein charge

Ces effets expliquent le changement de pente de l'évolution de la masse d'air à l'intérieur du cylindre.

8.2.2. Comparaison des paramètres de la combustion

8.2.2.1. <u>Pression maximale du cycle</u>

124

La reproduction de l'évolution de la pression maximale du cycle par le modèle (figure IV.23 b) a respecté la tendance des courbes, des ordres de grandeur suivant les différents carburants.



Figure IV.23 : comparaison des évolutions des pressions maximales des cycles en fonction de la charge entre l'expérience (a) et le modèle (b) et (c) représente la comparaison de modèle et de l'éxpérience

Ainsi les erreurs relatives sur les valeurs de la pression maximale sont données dans la *figure IV.24*. Les erreurs sont présentées en valeurs algébriques (erreur = $(P_{exp}-P_{modèle})/P_{exp}$) afin d'interpréter les sources possibles d'erreurs.



Figure IV.24 : Erreurs relatives sur la détermination de la pression maximale du cycle par le modèle

La valeur maximale de l'erreur est de 3,5%. Elle est croissante avec les charges, donc la différence entre la pression maximale calculée est celle de l'expérience est croissante sur les faibles charges et décroissante sur les plus hautes charges. On peut expliquer cet effet par le modèle de transferts thermiques à travers les parois, qui sous estime sa valeur aux faibles charges et la surestime sur les hautes charges. Donc le modèle a tendance à transformer d'avantage de chaleur en travail aux faibles charges ce qui fait augmenter la pression maximale et il la sous estime sur les plus fortes charges. Toutefois cette erreur reste acceptable.

8.2.2.2. La température maximale du cycle

L'évolution de la température maximale du cycle est tracée dans la figure IV.25

L'augmentation de la puissance du moteur est due à une augmentation de la quantité de carburant injecté, donc la quantité de chaleur dégagée dans le cycle est plus importante et conduit à des températures plus élevées. D'autre part, la température du cylindre est calculée en appliquant la loi des gaz parfaits à l'intérieur du cylindre et par suite l'évolution de la température maximale du cycle suit celle de la pression maximale, d'où les tendances remarquées dans la figure IV.25.

De plus, en revenant aux émissions des Oxydes d'azote et en comparant leurs tendances à celles de la température et les ordres de grandeurs relatives à chaque carburant, on peut constater qu'on a une cohérence entre les deux paramètres.



Figure IV.25 : Evolution de la température maximale du cycle en fonction de la charge

9. Conclusions

126

Les essais moteurs réalisés sur le banc d'essais du laboratoire du département des systèmes énergétiques et environnement de l'école des mines de Nantes à 1500 tr/min ont été détaillés dans ce chapitre.

L'analyse des performances du moteur a montré une similarité entre les trois carburants. Une augmentation dans la consommation spécifique de carburants a été enregistrée due à leurs faibles pouvoirs calorifiques. Le rendement thermique lors de l'utilisation du BDHF a été du même ordre que celui du gazole, mais celui du BDGA a baissé légèrement.

Un modèle d'analyse de taux de dégagement de chaleur a été envisagé sous l'hypothèse d'une seule zone de combustion. Ce modèle a permis de déterminer les éléments clés de la combustion comme son début et sa fin, la fraction brûlée pendant les phases de prémélange et de diffusion et la vitesse de la combustion. Ces éléments sont essentiels pour l'explication des performances ainsi que pour l'interprétation des émissions des polluants dans les gaz d'échappement.

Le délai d'auto-inflammation des biocarburants est plus court que celui du gazole à cause de l'indice de cétane du biodiesel plus élevé. La combustion des biocarburants est plus rapide dû à la présence de l'oxygène dans leurs molécules qui aide à la production des radicaux oxygénés libres.

La fraction brûlée par prémélange est plus importante lors de l'utilisation du gazole ce qui peut être expliqué par son délai d'auto-inflammation plus long et sa meilleure volatilité, ce qui permet à de plus grandes quantités de carburant de se mélanger avec l'air avant le début de la combustion.

L'analyse des émissions polluantes a montré une réduction drastique en hydrocarbures imbrûlés et des baisses en monoxyde de carbone et en émissions de particules. Les oxydes d'azotes émis lors de la combustion des différents carburants ont des valeurs comparables avec une légère augmentation enregistrées pour le biodiesel de l'huile de friture. Ces effets sont dus à la présence d'oxygène dans le biodiesel qui rend sa combustion plus complète grâce à l'homogénéisation de la distribution du comburant dans le mélange.

La modélisation de l'évolution de la fraction brûlée de carburant suivant une triple loi de Wiebe a été établie et a mené à des corrélations entre les paramètres de la loi théorique et la charge de moteur à 1500 tr/min.

La confrontation du modèle à une seule zone de combustion aux résultats des essais moteurs a montré sa validité pour reproduire les performances du moteur à 1500 tr/min. une analyse des autres essais entamés sur le moteur permettra dans une étape ultérieure de prédire le fonctionnement du moteur sur une plus large plage de vitesse de rotation.

Chapitre V : Etude technico-économique et réalisation du projet

Nomenclature

Variables

\dot{Q}	Débit volumétrique d'eau	$[m^3.s^{-1}]$
\tilde{f}	Indice du frottement entre le liquide et le tuyau	[-]
Ċ,	Coût d'achat des équipements	[€]
C _B	Coût des bâtiments	[€]
CBE	Coût de bureau d'études	[€]
C _{CT}	Coût total de constructions	[€]
C	Coût d'investissements	[€]
Cin	Coût d'installation	[€]
C _R	Coût du réseau de canalisation	[€]
C _M	Coût de maintenance	[€. An ⁻¹]
CSP	Consommation spécifique de biocarburant	[g biocarburant.kWh ⁻¹]
D	Diamètre intérieur du tuvau	[m]
Fr	Nombre de Froude	[-]
g	Accélération gravitationnelle	$[m.s^{-2}]$
	Constante utilisée dans le calcul de la puissance du	
K	mélangeur	[-]
L	Longueur du tuyau	[m]
m BC ^{jr}	Masse de biocarburant produite par jour	[kg/jr]
N _P	Facteur de puissance	[-]
P _e	Puissance électrique	[kW]
P _{nominale}	Puissance nominale	[kW]
PCI	Pouvoir calorifique inférieur du carburant	[kJ.kg ⁻¹]
Re	Nombre de Reynolds	[-]
T _e	Prime à l'efficacité	[€/MWh]
T _f	Tarif fixe d'achat d'électricité par EDF	[€/MWh]
u	Vitesse de l'écoulement à l'intérieur du tuyau	$[m.s^{-1}]$
V mélange	Volume du mélange des réactifs	$[m^3]$
V réacteur	Volume du réacteur	$[m^3]$
W pompe	Travail de la pompe	[kW]
ΔP	Perte de charge dans les tuyaux	[Pa]
T., 19		
Indices		
GA	Relatif au groupe Electrogene	
TE	Relatif à l'installation de transestérification	
Lettres grecaues		
n alternateur	Rendement de l'alternateur du groupe électrogène	[%]
n eff	Rendement effectif du moteur thermique	[%]
ng	Rendement global du groupe électrogène	[%]
n GE	Rendement du groupe électrogène	[%]
	Viscosité dynamique	[Pa.s]
р р	Densité	$[kg.]^{-1}$]
-		L

1. Introduction

Après les études au laboratoire de l'élaboration du biocarburant et la validation de sa conformité comme carburant alternatif des moteurs diesel, il faut passer à l'échelle industrielle afin de mettre en place un procédé de valorisation des résidus graisseux.

Le procédé consiste à alimenter un groupe électrogène à cogénération par le biocarburant ainsi fabriqué. L'électricité produite sera vendu à EDF selon un contrat d'obligation d'achat qui sera discuté dans la partie 5. Une partie de la chaleur récupérée du moteur sera utilisée dans la fabrication du carburant (chauffage des réservoirs de graisse et du réacteur, préchauffage du carburant, récupération du méthanol...) et une partie sera utilisée dans la production de l'eau chaude sanitaire au sein du site, et elle assurera le chauffage des bureaux en hiver. Le bilan énergétique sera discuté dans la partie 4.

L'installation sera divisée en deux parties essentielles, la partie de fabrication du biocarburant et le groupe électrogène. On considère une période de fonctionnement de 350 jours par an ce qui est l'équivalent de 8400 h. la quantité de déchets collectés par l'entreprise est de 400 Tonnes par mois dont la teneur en graisse est estimée de 20% ce qui revient à 2740 kg de graisse disponible par jour. En se basant sur les calculs déjà faits dans le chapitre II, relatif aux essais au laboratoire, on peut produire 2740 kg de biodiesel, soit l'équivalent de 3 m³.

2. Description de l'installation et de son fonctionnement

La figure V.1 représente le schéma du procédé à adopter pour fabriquer le carburant.



Figure V.1 : Schéma du procédé de fabrication du biocarburant et de production d'électricité

132

Le mode de fonctionnement de l'installation est comme suit : le méthanol sera versé dans le réacteur, puis le mélangeur commence à tourner et la pompe d'acide sulfurique commence à verser le liquide. Une fois que l'acide sulfurique et le méthanol seront versés dans le réacteur, la graisse provenant du bâtiment 1 et préchauffée par la chaleur récupérée du moteur, sera ajoutée au mélange. Après 5 heures de réaction, le mélangeur sera arrêté et la vanne d'évacuation du réacteur sera ouverte vers la cuve de lavage où la pompe d'eau verse l'eau provenant de la lagune et préchauffée à 40°C. Le lavage doit être effectué sous un régime turbulent au niveau de la cuve pour assurer le brassage des deux liquides. Quand la totalité de l'eau et du mélange provenant du réacteur sera versée, la vanne d'évacuation de la cuve de lavage contenant l'acide sulfurique et le méthanol et qui sera versée dans une colonne de neutralisation contenant les coquilles des huîtres avant de repartir dans l'échangeur ou la colonne de distillation pour récupérer le méthanol. Le Méthanol récupéré sera versé dans le réservoir du méthanol après un passage sur un filtre absorbant.

Le deuxième flux sortant de la centrifugeuse est le biodiesel, il sera versé dans une cuve contenant les chlorures de calcium pour absorber l'humidité qui reste après centrifugation. Après le séchage le biodiesel subira un teste d'acidité, si elle est inférieur à 0,5 mgKOH/g, il sera versé dans le réservoir alimentant le groupe électrogène. Dans le cas contraire, il sera versé de nouveau dans le réacteur avec un mélange de 10% de méthanol et 1,8% d'acide sulfurique et la réaction se déroulera pendant 1h et puis la même démarche sera suivie. Le biodiesel sortant du réservoir sera préchauffé par cogénération à 40°C avant d'être injecté dans les moteurs diesel.

La figure V.2 représente le diagramme de fonctionnement du procédé en fonction du temps.



Figure V.2 : Diagramme de fonctionnement du procédé
Dans ce diagramme, l'axe des abscisses représente le temps en heures tandis que l'axe de coordonnées présente deux niveaux, bas et haut ou « 0 » et « 1 », pour chaque composante. « 0 » représente l'état du repos de l'appareil et « 1 » représente l'état de fonctionnement ou mise en marche.

Afin de déterminer la rentabilité du procédé de fabrication du carburant, il faut calculer les dépenses et les gains. Les dépenses peuvent se diviser en deux parties, le coût d'investissement et le coût de fonctionnement.

3. Le coût d'investissement

Le coût d'investissement de l'installation est le coût payé pour construire les bâtiments et acheter et installer tous les équipements nécessaires. On peut le diviser en deux parties :

3.1. Le coût d'investissement de l'installation de transestérification

Afin de calculer les prix d'achat des équipements, il faut calculer dans un premier temps leurs capacités. En se basant sur les résultats des essais du laboratoire en chapitre II, on peut calculer les quantités de méthanol et d'acide sulfurique nécessaires pour transformer 2740 kg de graisse en biodiesel. Les valeurs calculées et leurs volumes correspondants sont décrits dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Bilan des volumes des matières premières utilisées dans le procédé						
	Masse Densité [kg/l ⁻¹] Volume [m ³]					
	[Tonne/réaction]					
Graisse	2,74	0,87	3,15			
Méthanol	1,64	0,79	2,08			
Acide sulfurique	0,15	1,80	0,08			
Eau	0,62	1,00	0,62			

En partant du tableau V.1, on peut calculer les volumes correspondants des réservoirs, du réacteur et des cuves. Le prétraitement de la graisse nécessite deux réservoirs de dépotage, quatre réservoirs de stockage et un réservoir de rétention.

Les volumes des réservoirs de méthanol et d'acide sulfurique sont calculés en se basant sur les devis proposés par les fournisseurs qui ont leurs formules de tarification suivant les volumes achetés. Le tarif le plus bas concernant l'acide sulfurique est de 190€/Tonne pour une livraison de 18 Tonnes en citerne, ce qui correspond à un volume de 10 m³. Le réservoir doit être en acier inoxydable résistant aux solutions d'acide fort. Concernant le méthanol, il sera livré en citernes de 30 m³ pour 336 €/Tonne.

Il faut prévoir un réacteur à chemise d'eau ou de gaz qui assurera le chauffage et le contrôle de la température du mélange durant la réaction. Le réacteur doit être étanche et construit en acier inoxydable. L'étanchéité est nécessaire pour éviter que les vapeurs de méthanol s'échappent à travers les joints ou à travers le mélangeur. Le volume du réacteur doit être supérieur à la somme des volumes des réactifs et il faut prévoir un volume pour l'agitation, donc une bonne estimation de ce volume sera :

$$V_{réacteur} = \frac{V_{mélange}}{0.8}$$
(Apostolakou et al., 2009) (V.1)

Donc, le volume du réacteur doit être supérieur ou égal à 6,6 m³. Par conséquent on aura le choix entre un réacteur de 7 m³ ou deux réacteurs de 3,5m³. La cuve de lavage doit avoir un volume supérieur à celui des réactifs et de l'eau de lavage, donc elle doit avoir un volume supérieur à 7,2 m³ soit 8 m³. Le réservoir du biodiesel ainsi que la cuve de séchage du biodiesel doivent avoir un volume supérieur ou égal à celui du biodiesel produit, c'est-à-dire 3,15 m³. La cuve de séchage sera équipée d'un agitateur et doit contenir 5% en masse du biodiesel en chlorure de calcium.

La cuve de neutralisation de l'eau de lavage doit être conçue en acier inoxydable, elle doit être remplie jusqu'à sa moitié par des coquilles d'huîtres concassées. La neutralisation peut se faire dans ce cas là par filtration à travers la couche des huîtres. Soit elle doit contenir 102% de la quantité d'acide sulfurique en coquilles d'huîtres et dans ce cas là la neutralisation se fait en batch avec une légère agitation. Dans le premier cas, la cuve doit avoir un volume de $5m^3$ et dans le deuxième cas, une cuve de 2,5 m³ sera suffisante. La centrifugeuse doit être en acier inoxydable et son débit doit être réglé à 7,5 m³/h.

Dans cette installation, on aura une variété de pompes qui vont remplir le réacteur et pomper les liquides entres les différentes composantes de l'installation, ces pompes sont classées dans le tableau V.2.

	Tableau V.2: Liste des pompes à duniser dans l'instanation						
Pompe	Liquide	Départ	Arrivée	Débit [m ³ /h]			
P1	Graisse	Réservoir de graisse	Réacteur	13			
P2	Acide sulfurique	Réservoir d'acide sulfurique	Réacteur	0,5			
P3	Méthanol	Réservoir de méthanol	Réacteur	8,5			
P4	Eau de lagune	Lagune	Cuve de lavage	1			
P5	Biodiesel	Cuve de séchage	Réacteur/réservoir	13			

Tableau V.2 : Liste des pompes à utiliser dans l'installation

Dans le but de profiter de la chaleur du moteur, un système d'échangeurs peut être mis en place, le tableau V.3 représente les échangeurs requis dans le système :

Tableau V.3 : liste des échangeurs à utiliser dans le procédé						
Echangeur	Туре	Type d'échange	Fonction			
E1	Tube et	gaz/liquide	Récupération de la chaleur du			
	calendre		moteur			
E2	Plaques	Liquide/liquide	Préchauffage du biodiesel			
	planes					
E3	Evaporateur	Liquide/liquide	Récupération du méthanol			
		ou gaz/liquide				
E4	Condenseur	Refroidi à l'air	Condensation du méthanol			

Dans le cas de récupération de la chaleur des gaz d'échappement du moteur, on peut récupérer la chaleur de refroidissement sous forme d'eau à 90°C. En ce qui concerne les gaz d'échappement, leur chaleur pourra être utilisée pour produire de l'eau chaude à 90°C ou bien dans des procédés qui nécessitent des températures inférieures à 500°. Le choix de valorisation des gaz d'échappements sera pris selon les besoins du site.

Une fois que les composantes du système sont dimensionnées, leur prix d'achat sera facile à trouver. Lorsqu'on ne connaît pas le prix réel des équipements, en général, les estimations des prix d'achat sont faites à partir des formules empiriques liant le prix à un prix

135

de référence donné dans une année de référence multiplié par une grandeur caractéristique levée à une puissance n. Le prix sera actualisé en suivant les indices des prix pour l'année en cours (Sinnott 2005; Ray et Sneeby 1998).

Toutefois dans le présent travail, l'industriel a passé des commandes de devis et on a eu le prix réel du marché des équipements listés ci après entre les années 2009 et 2010.

Tableau V.4 : Bilan d'investissement de l'installation de transestérification					
	spécification	nombre	Prix [€ TTC]		
	Réservoirs				
Graisse	2 dépotage/ 4 stockage/ 1	7	25 095		
	rétention				
Acide sulfurique	Inox	1	5 975		
Méthanol	Inox	1	5 975		
Biodiesel		1	5 975		
Réacteur	$1 \text{ de } 7 \text{ m}^3$	1	14 000		
	Lavage et séchage				
Cuve de lavage	8 m ³	1	2 390		
Agitateur		1	5 377		
Cuve de neutralisation	Inox 5m ³	1	3 585		
Cuve de séchage	$3,5 \text{ m}^3$	1	2 390		
Centrifugeuse		1	23 900		
	Pompes				
P1	Graisse	1	4 182		
P2	Acide sulfurique	1	4 182		
P3	Méthanol	1	4 182		
P4	Eau	3	7 170		
P5	Biodiesel	1	4 182		
	Echangeurs				
E1	Tube et calendre	1	5 975		
E2	Plaques planes	1	5 975		
E3	Evaporateur	1	5 975		
E4	Condenseur	1	5 975		
Coût d'achat	C_a = Somme des prix d'achat		142 460		
Coût d'installation	$C_{in} = 0,4x$ coût d'achat		56 984		
Réseau de canalisation	$C_R = 0.7x$ coût d'achat		99 722		
Bâtiment	C _B		59 750		
Total de construction	$C_{\rm CT} = C_{\rm a} + C_{\rm in} + C_{\rm R} + C_{\rm B}$		358 916		
Bureau d'étude	$C_{BE} = 0.3 x C_{CT}$		107 675		
Coût d'investissement d'installation de	$\mathbf{C}_{\mathbf{I}}^{\mathrm{TE}} = \mathbf{C}_{\mathrm{CT}} + \mathbf{C}_{\mathrm{BE}}$		466 591		
transestérification					

Les prix des équipements sont ainsi listés dans le tableau V.4. Le coût d'investissement inclut le prix de la construction des bâtiments, le prix des équipements, leur coût d'installation qui est estimé à 40% du prix d'achat de tous les équipements (Sinnott 2005, Ray et Sneeby 1998). L'installation contient aussi un réseau de tuyauterie, des vannes et des raccords dont le prix est estimé à 70% du prix d'achat de tous les équipements (Sinnott 2005, Ray et Sneeby 1998). Par ailleurs, les prestations du bureau d'études qui va dimensionner les équipements sont estimées à 30% des prix de construction (Sinnott 2005, Ray et Sneeby 1998).

3.2. Coût d'investissement du groupe électrogène

136

Le choix du groupe électrogène est fait sur la base de la quantité maximale du biocarburant qui peut être produite par jour de fonctionnement de l'installation. D'après les mesures du PCI du biocarburant, on peut calculer l'énergie totale libérée par la combustion de m_{BC}^{jr} kg de biocarburant produits chaque jour. Avant de choisir le groupe électrogène il faut avoir une idée sur sa puissance. Au départ on peut estimer un rendement du groupe électrogène de 30%. En multipliant m_{BC}^{jr} par le rendement estimé η_{es} et en divisant par 86400 (24h transformées en secondes), on trouve la puissance électrique du moteur cherché.

$$P_e = \frac{\eta_{es} m_{BC}^{jr} PCI_{biodiesel}}{86400} \tag{V.2}$$

D'où le besoin d'un moteur de 350 kWe de puissance.

La recherche menée par l'industriel a aboutit au groupe électrogène GE275VPSX fabriqué par Volvo Penta et dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau V.5.

Tableau V.5 : caracteristiques du groupe electrogene GE 275 VPSA				
Génératrice : 50 Hz, alternateur synchrone, auto excitée, autorégulé, sans balais				
Triphasée (Stand by)	275 kVA (220 kW)/ 400 V/ 397,4 A			
Triphasée (puissance nominale)	250 kVA (200 kW)/ 400V/ 361 A			
Facteur de puissance (cos φ)	0,8			
Isolation	Н			
Moteur Diesel, 4 te	mps, refroidi à l'eau			
Туре	VOLVO PENTA TAD740GE			
Puissance nominale	220 kW			
Vitesse de rotation	1500 RPM			
Volume balayé	7280 cm^3			
Nombre de cylindres	6			
Consommation spécifique de carburant	200 g/ kWh			
Spécificatio	ns générales			
Capacité du réservoir	250 L			
Autonomie à 75% de charge nominale	6,5 h			
Protection	IP 44			
Dimensions L x l x h	4000x1300x1950			
Poids	3050 kg			
Niveau acoustique	(68 dB (A) -7m)			

Tableau V.5 : caractéristiques du groupe électrogène GE 275 VPSX

En utilisant deux moteurs de ce type à leur puissance nominale on peut atteindre 400 kW. Mais les consignes du constructeur (manuel du moteur) exigent pour un fonctionnement continu une production d'énergie inférieure à 80% de l'énergie nominale du moteur. L'énergie nominale du moteur est l'énergie produite lorsque le moteur est à sa puissance nominale. Ce qui rend la production à 320 kWe sur la base de 24h/24.

Donc on a deux solutions à proposer, soit on agit de manière à avoir un groupe électrogène pouvant consommer la totalité de biocarburant produit, et ça se fait en ajoutant un troisième moteur de puissance plus petite et qui assurera la combustion de l'excès ou en cherchant des moteurs de plus grande puissance. La deuxième solution consiste à vendre le biocarburant en excès, mais pour cela il faut trouver un acheteur. Le choix sera discuté après le calcul des prix de production et de rachat du biocarburant.

Afin de calculer la consommation journalière en biocarburant (le rendement étant estimé à 30% comme titre indicatif pour choisir le moteur) il faut calculer le rendement du moteur En se basant sur la consommation spécifique de $200g_{gasoil}/kWh$:

$$\eta_{eff} = \frac{3600}{CSP \times PCI_{gasoil}} = 41,9\% \tag{V.3}$$

Le rendement de l'alternateur est le rapport entre la puissance nominale de l'alternateur sur la puissance en sortie du moteur :

$$\eta_{alternateur} = \frac{P_{no\min ale}^{alternateur}}{P_{no\min ale}^{moteur}} = 91\%$$
(V.4)

Le rendement global du groupe électrogène est :

$$\eta_{GE} = \eta_{eff} \times \eta_{alternateu r} = 38\% \tag{V.5}$$

D'après l'étude de performances menée au chapitre IV, la différence dans les rendements du moteur en fonctionnant au diesel et au biodiesel de graisse animale est relativement faible. En tenant compte des incertitudes sur la teneur des boues arrivant à la station d'épuration en graisse, la prise en compte de l'écart de rendement n'ajoute pas de précision sur le calcul.

Donc la consommation spécifique du moteur en biodiesel est :

$$CSP_{Biodiesel} = \frac{3600}{\eta_{GE} \times PCI_{Biodiesel}} = 256g_{biodiesel} / kWhe$$
(V.6)

Par suite le groupe électrogène de 400 kWe consommera 2260 l/jour en fonctionnant à 80% de sa puissance maximale. Donc, chaque moteur consommera 47 l/h. Par conséquent le réservoir de chaque moteur doit être rempli toutes les 5 h 20 min.

Dans le cas d'utilisation de deux moteurs, la consommation journalière sera 2260 l/jour. On fournit au réseau d'EDF 7680 kWh/jour. La quantité supplémentaire du biodiesel qui reste sera de 892 L/jour.

Dans le cas d'utilisation des trois moteurs, il faut chercher la puissance du troisième moteur qui va consommer les 892 L restantes. On utilise l'équation V.2 en estimant le rendement de 30% et obtient une puissance de 115 kWe. Les 3150 l produits seront consommés en totalité et on vend à EDF 10 440 kWh/jour.

L'équipement électrique des deux groupes électrogènes sera fourni dans trois armoires en tôle métallique et vont contenir les composantes suivantes (tableau V.6) :

Tableau V.6 : composantes de l'équipement électrique fourni pour deux m	noteurs de cogénération
Composante	Nombre
disjoncteurs de puissance	2
disjoncteur à coupure de charge	1
pilotages générateurs asynchrones	2
système de compensation	1
transformateurs de courant	6
capteurs de nombres de tours	2
transformateur d'isolement	1
alimentation 24V DC	1
Voltmètre	1
capteur de fréquence	1
convertisseurs de puissance active	2
compteurs KWh	2
indications de position accélératrice	2
thermistors PTC température des roulements de la génératrice	2
surveillance de la température des roulements	4
automate programmable industriel	1
PC	1
licence logiciel	1

En plus de cette liste, les différents contacteurs, disjoncteurs à protection du moteur, fusibles et relais de contrôle seront fournies avec les armoires électriques.

Le pilotage de l'installation sera assuré par un ordinateur industriel (automate). Toutes les données concernant l'état de fonctionnement seront visualisées sur l'écran. La commande à distance par Internet (les mêmes fonctions que sur place) pourra être faite utilisant un ordinateur ordinaire.

Sur l'écran du PC, les informations suivantes seront visualisées:

- Puissance des génératrices
- Températures des roulements
- Kilowatt heures

138

- Dérangements
- Heures de fonctionnement
- Etat de fonctionnement des génératrices
- Position des accélérateurs

Les fonctions mise en marche/arrêt et mode automatique ou manuel des génératrices peuvent être effectués à partir de l'ordinateur.

Le prix des deux groupes électrogènes ainsi que de l'équipement électrique nécessaire pour leur fonctionnement sont obtenus à partir des devis établis par les fournisseurs (Tableau

Tableau V.7 : Bilan d'investissement des groupes électrogènes					
		Cas de deux	Cas de trois		
		moteurs	moteurs		
Composante	spécification	Prix [€ TTC]	Prix [€ TTC]		
Groupe électrogène 250 KVA	2	167 000	208 750		
Armoires électriques	3	57 767	72 000		
Coût d'installation et du	0,4 x coût d'achat	89 907	112 300		
transport					
Coût d'investissement du	CIGE	314 674	393 050		
groupe électrogène					

V.7) afin d'estimer le prix du troisième groupe électrogène on va considérer une relation linéaire entre le prix et la puissance.

D'où le coût d'investissement total de l'installation est $C_I = C_I^{TE} + C_I^{GE} = 781\ 265 \notin TTC$ pour deux moteurs et 859 641 \notin TTC dans le cas de trois moteurs.

4. Coût de fonctionnement

De la même façon que pour le coût d'investissement, on peut partager les coûts de fonctionnement entre l'installation de transestérification et le groupe électrogène.

4.1. Coût de fonctionnement de l'installation de transestérification

Le coût de fonctionnement d'une installation peut être divisé en deux parties, les coûts de fonctionnement fixes qui représentent les coûts qu'on doit payer même si l'installation ne fonctionne pas comme la maintenance, les salaires, l'assurance, les taxes...

Les coûts variables sont ceux qui dépendent du taux de production comme les matières premières, la consommation de l'eau et d'énergie, le transport ...

Dans notre étude on va considérer les dépenses suivantes :

4.1.1. Les matières premières

La liste des matières premières utilisées pour la transformation de la graisse est :

- La graisse animale
- Le méthanol
- L'acide sulfurique
- L'eau de lavage
- Les coquilles des huîtres
- Les chlorures de calcium

La graisse animale est collectée par l'entreprise comme déchets de plusieurs restaurants, abattoirs, boucheries et autres établissements de traitement de viande. Les fournisseurs de ces

déchets payent le transport et le prix de traitement, d'où on peut considérer que le bilan de la graisse est nul.

Selon le site de Methanex, le producteur et distributeur mondial du méthanol [Methanex], le prix moyen du méthanol a fluctué entre les années 2002 et 2010 entre 170 et 350 €/Tonne, la valeur minimale des prix du méthanol était 125€/Tonne en 2002 et en maximum il atteignait 525 €/Tonne en 2008. Entre la fin de 2009 jusqu'à octobre 2010, les prix se stabilisaient dans une marge comprise entre 223 et 277 €/Tonne.

En ce qui concerne l'acide sulfurique, avant 2007, son prix était autour de 60 \$/Tonne puis il a flambé entre 2007 et 2008 à cause de la grande demande, particulièrement dans le marché des engrais et des métaux. Dans la deuxième moitié de 2008 les prix commençaient à baisser à cause de la crise économique. Entre la fin de 2009 et le début de 2010 les prix ont remonté un peu mais ils sont restés à des niveaux acceptables comparés à ceux de 2007/2008, les prix de 2010 seront maintenus stables jusqu'à 2020 [ICIS].

Les chlorures de calcium seront utilisés dans le but de sécher le biodiesel après lavage et le méthanol récupéré. Ils sont régénérables par simple chauffage à 180°C, donc leur prix n'affecte pas le bilan global mais on peut l'estimer à 1% du prix des matières premières.

L'eau de lavage provient de l'eau usagée traitée par l'entreprise qui a une capacité de traitement de 360 000 hL/an, après neutralisation de l'acide et la récupération du méthanol, cette eau sera traitée sur le site, donc on peut considérer qu'elle subit une sorte de recyclage et son prix n'entre pas dans le bilan global.

Les coquilles des huîtres sont des déchets qui peuvent être collectés des restaurants spécialisés en fruit de mer et leur coût sera estimé à 1% du prix des autres matières premières.

Un fournisseur de produit chimique en Aquitaine a proposé le prix de 336€/Tonne de méthanol et 119€/Tonne d'acide sulfurique livrés à l'entreprise.

Tableau V.8 : Bilan annuel des matières premières et de leurs prix								
	Quantité [T/an] Prix [€/T] Référence coût [€/an]							
Graisse	960	0	-	0				
Méthanol	115	336	Brenntag Aquitaine (23/06/2010)	38640				
Acide sulfurique	52	119	Brenntag Aquitaine (23/06/2010)	6188				
Sous total				44 820				
Chlorures de calcium	0,14	-		448				
Huîtres	53	-		448				
Total				45 716				

Les quantités correspondantes de chaque produit ainsi que leurs prix sont illustrés dans le tableau V.8.

4.1.2. Le coût de maintenance

Le coût de maintenance inclut la main d'œuvre et le prix des pièces de rechange. **Sinnott 2005 et Ray et Sneesby 1998,** estiment les coûts annuels de maintenance des installations chimique entre 10 et 15% de leur prix d'investissement. Dans le cas où on connaît le coût de

maintenance des installations similaires qui existent déjà on peut l'adopter, dans le cas contraire, il vaut mieux se baser sur une estimation de 10% du coût d'investissement. A. Apostolakou et al. (2009) ont estimé dans leur étude de simulation des procédés de transestérification les coûts de maintenance à 6% du coût d'investissement.

$$C_M^{TE} = 0.06 \times C_L^{TE} \tag{V.7}$$

4.1.3. Les salaires

L'installation peut être surveillée par une seule personne due à l'automatisation du système. La journée peut être divisée en trois périodes de 8h, donc on aura besoin de trois salariés dont leurs salaires brut, les impôts payés par l'entreprise leurs congés payés et leurs primes coûtent 45 000 €/salarié/an.

4.1.4. Demandes en électricité et en chaleur

L'installation sera autonome en chaleur du au choix de cogénération qui sera adopté et en ce qui concerne l'électricité, on va supposer que les prix de vente et d'achat de l'électricité sont les mêmes, d'où on peut retrancher la consommation d'électricité de la quantité produite par les groupes électrogènes.

4.1.5. L'assurance

D'après (Zhang et al. 2003; R. Sinnot, 2005; Apostolakou et al. 2009; Ray et Sneeby 1998) l'assurance annuelle est comprise entre 0,5 et 1% du coût d'investissement de l'installation.

4.1.6. Traitement des déchets

Cette installation produit entre 1 et 2 m^3 d'eau usagée par jour, mais vu la présence d'un procédé de traitement d'eau usagée on peut considérer que son traitement entre dans le bilan de traitement de la graisse.

En plus il y a une production de boues constituées essentiellement de la glycérine et des impuretés déjà existant dans la graisse. Cette quantité de boue est estimée à 10% de la masse de la graisse traitée. Ces boues seront mélangées et traités avec les boues provenant avec la graisse. Donc le coût de traitement entre aussi dans le bilan de traitement de la graisse.

Egalement, 65 Tonnes de déchets d'huîtres vont être rejetées chaque année, ce qui correspond à un volume de 28 m³. Ces déchets d'huîtres sont essentiellement composés de sulfate de calcium, qui est l'essentiel composant du gypse. Et qui peut être valorisé dans plusieurs applications, son rejet dans la nature n'est pas nuisible car il ne contient aucun effet négatif.

4.2. Les coûts de fonctionnement du groupe électrogène

Les coûts de fonctionnement du groupe électrogène sont essentiellement divisés en trois parties

4.1.1. La maintenance

La maintenance des groupes électrogènes inclut les inspections régulières, le changement d'huile de graissage et les pièces d'échange qu'on change régulièrement. Le coût de maintenance des groupes électrogènes dépend de plusieurs paramètres dont leur puissance, du type du carburant utilisé et de leur régime de fonctionnement. Dans la littérature on peut trouver des estimations du coût de maintenance des groupes électrogènes C_M^{GE} en fonction de nombre d'heures de fonctionnement ou en fonction des kWhe fournis. Dans le tableau V.9 on représente les coûts de maintenance proposés par quelques auteurs.

Tableau V.9 : Coûts de maintenance proposés par quelques auteurs							
Référence	Puissance [kW]	Coût de maintenance	Unité	Equivalence en c€/kWh	Année		
Shaahid et Elhadidy 2007	120	0,200	\$/h	0,11	2007		
Silveira et al. 2007	1000	0,012	\$/kWh	0,85	2007		
Shaahid et El- Amin 2009	1500	3,000	\$/h	0,14	2009		
Abusoglu et Kanoglu 2009	25 300	94,200	\$/h	0,27	2009		

Les valeurs citées dans le tableau V.9 sont choisit suivant l'année de publication et de la puissance. Afin d'être sûr qu'on ne sous estime pas le coût réel de maintenance on a choisit le prix 0,85 c€/kWhe. Ce choix sera discuté dans le test de sensibilité.

Donc on peut conclure que :

$$C_{M}^{GE} = P_{no\min ale}^{GE} \times N_{heures} \times 0.85$$
(V.8)

4.1.2. Les salaires

Les trois salariés qui sont déjà mentionnées dans la partie 3.1.3 sont responsables du fonctionnement de toute l'installation y compris le groupe électrogène.

4.1.3. L'assurance

En se basant sur le même principe adopté pour estimer les prix d'assurance de l'installation de transestérification, l'assurance du groupe électrogène sera estimée à 1% de son coût d'investissement.

Le tableau V.10 récapitule les dépenses annuelles de l'installation :

Tableau V.10 : Couts de fonctionnement du procédé						
Cas de deux moteurs Cas de trois moteurs						
	Coût [€/an]	Coût [€/an]				
Matières premières	45 716	45 716				
Maintenance d'installation de TE	27 995	27 995				
Maintenance du groupe électrogène	22 848	31 059				
Salaires	135 000	135 000				
Assurances	7 813	8 596				
TOTAL	239 372	248 367				

5. Bilan énergétique

5.1. Bilan d'énergie thermique

5.1.1. Energie thermique disponible

Les moteurs thermiques à cogénération peuvent atteindre des rendements de 80%, avec un rendement mécanique de 40% il reste 40% d'énergie thermique récupérable, soit 200 kW/moteur. Cette énergie peut être récupérée soit sous forme d'eau chaude à 90°C uniquement, soit sous forme d'eau chaude en récupérant la chaleur de refroidissement et des gaz à 500°C en récupérant celle de l'échappement.

5.1.2. Besoins d'énergie thermique

Les besoins en énergie thermique peuvent être classés en besoins liés à la fabrication du biocarburant et des besoins liés à d'autres types d'activités effectuées par l'entreprise.

- <u>Le prétraitement de la graisse</u> : le prétraitement de la graisse est réalisé par un chauffage de la graisse à 50°C puis un dépotage. Pour le faire, l'entreprise utilisait une chaudière qui fournissait l'eau chaude à 60°C, cette chaudière consommait 1 Tonne de fioul lourd par semaine. L'équivalent énergétique de cette quantité de chaleur est 1,6 MWh_{th} par jour.

- <u>La récupération du méthanol</u> : la récupération du méthanol consiste à faire passer l'eau de lavage après neutralisation dans un échangeur de type évaporateur et récupérer les vapeurs du méthanol qui sortent dans un condenseur puis le sécher avec des chlorures de calcium avant de le faire retourner au réservoir du méthanol. L'énergie dépensée dans ce processus est la chaleur nécessaire pour chauffer l'eau de lavage jusqu'à 64°C et puis évaporer le méthanol à température constante.

- <u>Le préchauffage du biodiesel</u> jusqu'à 60°C avant de l'introduire dans les réservoirs des groupes électrogène se fait à l'aide d'un échangeur de chaleur.

- <u>La réaction de TE</u> se déroule à une température de 60° C et elle est légèrement endothermique ce qui nécessite une quantité d'énergie pour l'activer et pour maintenir le réacteur à 60° C.

- *La régénération des chlorures de calcium*, cette réaction se déroule à 180°C, ce qui peut être assuré par les gaz d'échappement.

- *Les cuves de graisse* doivent être gardées à une température constante de 60°C, donc il faut compenser les pertes thermiques à travers leurs parois.

- <u>Autres utilisation</u> : chaque année 400 Tonnes de boues de siccité de 5% sont produites. La chaleur des gaz d'échappement peut être utilisée afin de les sécher. D'autre part, le chauffage

des bureaux ainsi que les besoins en eau chaude de l'installation sont assurés par une chaudière, toutefois avec la cogénération, la chaleur récupérée du moteur peut répondre à ces besoins et économiser le fioul consommé.

Le tableau V.11 récapitule les besoins énergétiques de l'installation et la chaleur disponible par cogénération.

Tableau V.11 : Bilan d'énergie thermique						
Q _{th} [kWh _{th} /jr] Q _{th} [MWh _{th} /an]						
Production*	7 680/11 046	2688/3 866				
Besoins						
Prétraitement de la graisse	1600	560				
Récupération du méthanol	500	175				
Réaction de TE	7,5	2,63				
Préchauffage du biodiesel	7,2	2,52				
cuves	356	124,60				
Autres utilisations de chaleur	900	315,00				
TOTAL	3 371	1 180				
*		44%/30,5%				

* Respectivement pour deux / trois moteurs

5.2. Bilan d'électricité

Afin de calculer l'énergie électrique nette vendue à EDF il faut calculer la production brute d'électricité ainsi que les besoins de l'installation ou l'autoconsommation.

5.2.1. Production d'électricité

En se basant sur les calculs effectués dans la partie 2.2, lors de l'utilisation de deux moteurs 7 680 kWhe sont produites chaque jour soit 2 688 MWhe par an. Dans le cas de trois moteurs, 3 866 MWh/an seront produites.

5.2.2. Besoins d'électricité

L'installation de transestérification ainsi que les auxiliaires du groupe électrogène consomment une partie de l'électricité produite, une bonne estimation de leur consommation conduit à une bonne estimation de l'électricité nette vendue à EDF et par suite une bonne estimation du prix de production.

L'installation de transestérification comporte des appareils qui consomment de l'énergie électrique tels que les pompes et le réacteur de transestérification. Elle a aussi besoin de l'éclairage.

5.2.2.1. Consommation des pompes

Le travail de la pompe est défini comme :

$$w_{pompe} = \dot{Q} \times \Delta P \tag{V.10}$$

En considérant qu'il n'y a pas de différence de niveau entre les réservoirs et le réacteur ou les cuves, et en considérant qu'on est à la pression atmosphérique dans tout le système, la différence de pression ΔP est la perte de charge dans le tuyau on obtient :

$$\Delta P = 8f\left(\frac{L}{D}\right)\frac{\rho u^2}{2} \tag{V.11}$$

Où : - fest l'indice du frottement du tuyau

L: la longueur du tuyau

D : diamètre du tuyau

 ρ : la densité du liquide

u : la vitesse de l'écoulement

f est déterminée par la relation de Genereaux (1937) :

$$f = 0.04 \,\mathrm{Re}^{-0.16} \tag{V.12}$$

Où :

f peut être également estimée à partir des abaques spécialisés qui donnent le nombre l'indice de frottement en fonction du nombre de Reynolds de l'écoulement et de la rugosité du tuyau (Sinnott, 2006).

Re est le nombre de Reynolds de l'écoulement.

La vitesse d'écoulement *u* est déterminée de telle manière à avoir faibles vitesses lors de remplissage et une forte turbulence lors du lavage. La longueur équivalente de chaque tuyau doit prendre en considération le nombre de coudes, des raccords et des vannes dans le système. Il y a des ouvrages spécialisés dans l'hydraulique qui peuvent fournir ces informations. On va prendre à titre d'exemple la pompe à eau, on veut obtenir un grand nombre de Reynolds à sa sortie afin de bien brasser l'eau avec la graisse qui sort. Pour cela on a choisit un tuyau de faible diamètre (10 mm) et on a pris une longueur équivalente de 50 m, et un rendement de fonctionnement durant toute la journée ne dépasse pas les 30 minutes, elle peut consommer 0,32 kWh. Donc en global la consommation des six pompes ne dépassera pas 1,5 kWh (en considérant les courtes distances entre les équipements et les faibles vitesses de transport, la puissance de la pompe d'eau est beaucoup plus grande que celles des autres). On a considéré six pompes au lieu de sept, parce que la puissance de la septième pompe sera calculée avec les auxiliaires du groupe électrogène.

5.2.2.2. Consommation de l'agitateur

L'hélice de l'agitateur doit être choisie suivant la viscosité du liquide et le volume à mélanger. Sa puissance sera calculée par la formule suivante :

$$P = N_p D^5 N^3 \rho \tag{V.13}$$

P est la puissance de l'agitateur en W.

D est le diamètre de l'hélice en m

146

N est la vitesse de rotation de l'hélice en tours par seconde (RPS)

 ρ est la masse volumique du mélange en kg/m³

 N_P est le facteur de puissance il est estimé par la relation :

$$N_{p} = K \operatorname{Re}^{b} Fr^{c}$$

$$\operatorname{Re} = \frac{D^{2} N \rho}{\mu}$$

$$Fr = \frac{DN^{2}}{g}$$
(V.14)

Re est le nombre de Reynolds d'écoulement autour de l'hélice

Fr le nombre de Froude

ſ

K est une constante qui dépend du type et de la géométrie du réacteur

b et c sont des constantes de calibration

g est l'accélération gravitationnelle en m/s²

 μ la viscosité dynamique du mélange en Pa.s

Vu la dépendance de cette valeur avec le type de réacteur et des hélices, il sera difficile d'estimer la puissance de l'agitateur suivant cette méthode. R. Sinnot, 2006 estime la plage de variation de la puissance requise par l'agitation liquide-liquide de moyenne puissance entre 1 et 1,5 kW/m³. Donc on peut estimer la puissance du mélangeur par :

1,5 x 5,31 = 7,9 kW

5.2.2.3. Puissance d'éclairage

Un local bien éclairé doit avoir entre 400 et 700 Lux (Perraudeau 2004). Les lampes fluorescentes de teinte blancche sont conseillées pour les secteurs d'artisanat et de l'industrie et elles peuvent assurer un éclairage compris entre 1000 et 2000 Lux. Leur efficacité lumineuse varie entre 35 et 85 lum/W (Aubert et Talon 2001). En considérant un niveau d'éclairage de 1000 Lux avec des lampes de haute gamme ayant une efficacité de 75 lum/W on peut estimer la puissance électrique nécessaire pour éclairer les deux bâtiments de surface totale de 710 m² à 9,5 kWe.

5.2.2.4. Consommation des auxiliaires du moteur :

Lors du fonctionnement du moteur il y a un système d'auxiliaire qui assure son fonctionnement comme les pompes d'eau de refroidissement et du carburant, la ventilation, la

pompe d'eau couplée à l'échangeur et le système d'automatisation et de surveillance y compris l'ordinateur, les capteurs et les actionneurs. Dans une installation similaire de 200 kW de cogénération qui était utilisée dans le Département des Systémes Energétique et Environnement à l'école des Mines de Nantes, la consommation des auxiliaires était autour de 5% de la puissance du moteur. Donc en se basant sur cette information on peut estimer la consommation des auxiliaires des deux/trois groupes électrogènes.

Le tableau V.12 récapitule les besoins en énergie électrique de l'installation :

Tableau V.12 : Bilan d'électricité								
	Puissa	nce [kW]	Dure fonctionn	ée de ement [h]	Conson journ [kV	nmation alière Vh]	Conson annuelle	nmation e [MWh]
Nombre de moteurs	2	3	2	3	2	3	2	3
Pompes		1,5	0.	,5	0,	75	0,	26
Mélangeur		7,9	7	7	55	5,3	19	9,4
Eclairage		9,5	2	4	22	28	79),8
Auxiliaires	16	23	24	24	384	552	134	193
Total					668	836	234	293
Electricité nette					7 012	10 210	2 454	3 573
Electricité nette [%]					91,3	92,4		

6. Tarif d'achat de l'électricité

Le prix d'achat de l'électricité par EDF varie suivant le contrat et les critères de la production de la chaleur. Suivant les résultats de négociation de l'entreprise avec la direction régionale de l'environnement, de l'aménagement et du logement (DREAL), il est convenu de signer un contrat d'achat sous la filière de méthanisation.

Dans cette filière le tarif d'achat est une somme de trois tarifs :

- <u>Tarif fixe</u>

Il est calculé comme suit

$$T_{f} = \begin{cases} 9 & si \quad P < 150 \\ -\frac{2.5}{1850}P + 9.2 & si \quad 150 < P < 2000 \\ 7.5 & si \quad P > 2000 \end{cases}$$

Où $T_{\rm f}\,$ est le tarif fixe en c€/kWh et P est la puissance maximale fournie au réseau en kWe.

- Prime à l'efficacité

Cette prime est obtenue par les installations ayant un rendement global supérieur à 40%.

Le rendement global est calculé comme suit :

$$\eta_{g} = \frac{E_{valoris\acute{e}e}^{th} + E_{valoris\acute{e}e}^{e}}{E_{primaire} \times 0.97}$$

Avec

Ethvalorisée est l'énergie thermique vendue ou autoconsommée.

E^e_{valorisée} est l'énergie électrique vendue ou autoconsommée.

La prime d'efficacité est calculée suivant la formule :

$$T_{e} = \begin{cases} 0 \quad si \quad \eta_{g} \le 40\% \\ \frac{3}{0.35} \eta_{g} - 3.43 \quad si \quad 150 < P < 2000 \\ 3 \quad si \quad \eta_{g} \ge 75\% \end{cases}$$

- <u>Tarif de méthanisation (T_m) </u>

C'est un tarif fixe de 2c€/kWh

Le tableau V.13 représente un récapitulatif du tarif d'achat :

	Deux moteurs	Trois moteurs	
Rendement global (ng) [%]	55	51,4	
Tarif	Valeur [c€/kWh]		
Tarif fixe T _f	8,8	8,6	
Prime à l'efficacité T _e	1,3 1		
Prime de méthanisation	2,0 2,0		
Total	12,1	11,6	

Tableau V.13 : Tarif d'achat d'électricité

Le prix d'achat de l'électricité est égal à l'énergie nette fournie durant l'année multipliée par le tarif au kWh_e.

7. Analyse économique

Afin d'évaluer la rentabilité du projet et de vérifier si le choix de produire l'électricité et la vendre à EDF est le meilleur choix qui peut être pris, il faut évaluer le prix de production du biodiesel, le prix de transformation du biodiesel en électricité et comparer le prix du biodiesel valorisé au prix du gasoil.

7.1. Coût de production du biocarburant

Si on considère une durée de vie de l'installation de 20 ans et en considérant que tout les coûts de fonctionnement restent constants, on peut estimer le prix de production du biodiesel en divisant le prix d'investissement par vingt ans et y ajouter les coûts du fonctionnement durant une année et en divisant cette somme par la production annuelle du biodiesel (Tableau V.14)

V.14 : Coût de production du biodiesel			
Coût d'investissement [€/an]	23 330		
Coût de fonctionnement [€/an]	213 377		
Production de biocarburant [litre/an]	1 103 488		
Coût de production du biodiesel [€/l]	0,21		

7.2. Coût de transformation du biodiesel en électricité

En considérant une durée de vie d'un groupe électrogène de 10 ans, en passant par la même démarche de calcul on obtient les valeurs listées dans le tableau V.15 :

Tableau V.15 : Prix de transformation du biocarburant en électricité			
Coût d'investissement des groupes électrogènes [€/an]	39 305		
Coût de fonctionnement du GE [€/an]	34 990		
Production d'électricité [MWh/an]	3 654		
Coût de transformation du biodiesel en électricité [€/L]	0,07		
Consommation spécifique du carburant [L/MWh]	294		
Coût de production d'électricité [€/MWh]	80,74		
Prix de vente d'électricité [€/MWh]	118,120		

7.3. Discussions sur les choix et la rentabilité du projet

En se basant sur le tableau V.15, on peut calculer le prix équivalent de vente du biodiesel qui est égal à 36,5 c€/L. En considérant la teneur énergétique du biodiesel, on peut dire que 1 litre du biodiesel est équivalent à 0,88 litres du gasoil. Le tableau V.16 représente les prix de vente du gasoil entre Octobre 2009 et Octobre 2010. Si on considère un prix du gasoil de 114 c€/l, le prix équivalent du biodiesel est 100 c€/L. Puisque le gouvernement encourage l'utilisation du biodiesel en mélange avec le gasoil, ce qui est déjà adopté depuis quelques années en utilisant des mélanges contenant 5% du biodiesel, ce produit peut être vendu sur place à des prix supérieurs à 80 c€/L. Mais il faut trouver un acheteur et négocier avec lui.

Donc, en récapitulant le bilan de production d'électricité du biocarburant dans le tableau V.17 et en comparant l'utilisation de deux ou trois moteurs on peut constater que pour trois moteurs on peut gagner 153 871 €/an après le paiement de tous les prix de fonctionnement et le retour d'investissement peut être atteint en moins de 6 ans.

Mais dans le cas de deux moteurs, on peut pratiquement payer les coûts de fonctionnement et gagner 68 372 € par an. Mais en plus on a 312 000 l du biodiesel en excès. Le cas extrême est la production du biodiesel sans aucune vente d'électricité, ce choix se fait en achetant un petit groupe électrogène de 12 kW et une chaudière de 110 kW qui vont consommer 127 000 L/an du biodiesel. La figure V.3 représente l'évolution de nombre d'années nécessaires pour le retour du prix d'investissement en fonction du prix de vente du biodiesel pour les cas de deux moteurs et le cas où on ne vend pas l'électricité à EDF.

dui able)				
mois	Prix du gasoil [€/hl HTT]	Prix du gasoil [€/hl TTC]		
Octobre 2009	43,29	102,95		
Novembre 2009	44,91	104,88		
Décembre 2009	44,27	104,12		
Janvier 2010	47,07	107,47		
Février 2010	47,75	108,47		
Mars 2010	50,83	111,96		
Avril 2010	53,87	115,6		
Mai 2010	54,73	116,63		
Juin 2010	54,66	116,54		
Juillet 2010	52,3	113,72		
Août 2010	52,57	114,05		
Septembre 2010	52,98	114,53		
Octobre 2010	52,49	113,95		

Tableau V.16 : Prix de vente du	gasoil suivant le site du	développement durable	(développement
	dumahla)		

150

 Tableau V.17 : Bilan de production d'électricité et des profits suivant le nombre de moteurs utilisés

	« Zéro	Deux moteurs	Trois moteurs
	moteurs »		
Puissance [kWe]	0	320	435
Electricité produite [MWh/an]	101	2 688	3 654
Electricité nette vendue à EDF [MWh/an]	0	2 554	3 471
Chaleur disponible [MWh _{th} /an]	1075	2688	3866
Chaleur utilisée [Mwh _{th} /an]	1075	1075	1075
Rendement global [%]	-	55	51,4
Tarif EDF [€/MWh]	-	121	116
Prix d'électricité vendue [€/an]	-	307 744	402 238
Coût de fonctionnement [€/an]	212 488	239 372	248 367
Profit net [€/an]	-	68 372	153 871
Coût d'investissement [€]	466 591	781 265	859 641
Excès du biodiesel [L/an]	976 488	312 107	0

On peut constater sur ce graphique que le temps de retour d'investissement est plus court lorsqu'on réduit la quantité d'électricité vendue à EDF. En fait lorsqu'on diminue l'électricité vendue à EDF on réduit les coûts d'investissement et de fonctionnement en augmentant le prix moyen de vente du litre du biocarburant. En prenant le cas des deux moteurs et en fixant un prix de vente entre 0,6 et 0,8 €/L, on peut avoir un gain annuel net compris entre 254 608 et 321 108 € en réduisant le temps d'investissement à une période comprise entre 3 et 4 ans.

Dans le cas de vente directe du biocarburant, on réussit à avoir un profit supérieur à 230 000 €/an dès la première année avec un tarif de vente 40 c€/litre, et on aura le retour sur investissements de moins de 2 ans. Donc si on vend le biocarburant au même tarif obtenu par la vente d'électricité, on peut augmenter les gains par rapport au cas de trois moteurs et diviser le temps de retour d'investissement par trois. Cette augmentation de prix est due au simple fait de réduire les coûts d'investissement et du fonctionnement presque de moitié.



Figure V.3 évolution du temps de retour d'investissement en fonction du prix de vente du biodiesel

Dans le cas où on trouve un acheteur du biodiesel, on peut épargner les prix des moteurs et de leur coût de fonctionnement. Dans le cas contraire, on peut fonctionner avec trois moteurs.

8. Etude de sensibilité :

Les paramètres influençant cette étude sont celles liées aux coûts de fonctionnement et au taux de production du biodiesel notamment le prix de matières premières et le coût de maintenance du moteur. D'autre part il y a le prix de vente d'électricité ou plus précisément le prix équivalent de vente du biodiesel. Le tableau V.18 et la figure V.4 représentent la contribution de chaque composante dans le prix de la production du biodiesel suivant les trois choix de valorisation et les prix de production et de vente du biodiesel.

L'analyse des prix de production du biodiesel suivant les différentes configurations montre que les salaires constituent entre 37 et 57% du coût de production du biodiesel. Cette grande proportion indique d'un point de vue global que la rentabilité du projet est plus intéressante que la rentabilité apparente (les profits nets) du fait de créer de l'emploi. D'autre part les salaires ne subissent pas d'énormes fluctuations au cours du temps ce qui atténue les fluctuations possibles dans les autres coûts de fonctionnement, notamment celui des matières premières.

Les matières premières constituent entre 12,6 et 19,3% du coût de production et leurs prix sont sujets de grandes fluctuations et en particulier celui du méthanol (Cf. § 3.1.1), d'autre part, le passage de l'échelle de laboratoire à l'échelle industrielle sera accompagné par des changements probables au niveau des quantités de matière première utilisés dans la fabrication du carburant. Afin d'étudier l'effet de fluctuations du coût des matières premières, on va envisager des fluctuations de prix variant entre -50% et +150% de leurs prix actuels. La

figure V.4 montre l'effet de ces fluctuations sur le temps de retour de l'investissement pour le cas de trois moteurs

152

Tableau V.18 : répartition des coûts de production sur le prix totale de production du biodiesel			
	Zéro moteurs	Deux moteurs	Trois moteurs
Investissement TE [€/an]	23 330	23 330	23 330
Investissement GE [€/an]	0	31 467	39 305
Graisse valorisée [Tonne/an]	960	960	960
Graisse valorisée [€/an]	0	0	0
Matières premières [€/an]	45 716	45 716	45 716
Maintenance TE [€/an]	27 966	27 966	27 996
Maintenance GE [€/an]	0	22 848	31 059
Salaires [€/an]	135 000	135 000	135 000
Assurance GE [€/an]	0	3 147	3 930
Assurance TE [€/an]	4 666	4 666	4 666
Total [€/an]	236 678	294 169	311 000
Production du biodiesel [L/an]	1 103 448	1 103 448	1 103 448
Consommation du biodiesel [L/an]	127 000	791 092	1 103 448
Excès du biodiesel [L/an]	976 488	312 107	0
Coût de production du biodiesel	0,19	0,27	0,28
[€/L]			
Prix d'achat du biodiesel [€/l]*	0,6-0,8	0,47-,53	0,36

* l'estimation des prix est faite pour un prix de vente du biodiesel compris ente 0,6 et 0,8 €/L



Figure V.5 : évolution du temps de retour d'investissement en fonction de la fluctuation des prix des matières premières

En ce qui concerne le reste de coûts qui entrent en jeux on va considérer des fluctuations des prix de 20% autour de leurs valeurs actuelles et on va étudier leurs effets sur le temps de retour d'investissement dans le cas de trois moteurs.



Figure V.4 : Répartition des coûts annuels en fonction de nombre de moteurs installés

Le tableau V.19 représente l'effet d'une augmentation ou d'une diminution de 20% des coûts actuels de fonctionnement sur le temps de retour de l'investissement.

d investissements.				
	-20%		+20%	
	Effet sur le retour à l'investissement			
	[années]	[%]	[années]	[%]
Salaires	-0,65	-13,52	0,9	18,7
Matières	-0,24	-5,00	0,27	5,68
premières				
Installation TE	-0,54	-11,17	0,55	11,3
GE	-0,42	-8,70	0,43	8,83
Maintenances TE	-0,15	-3,10	0,17	3,43
Maintenances GE	-0,17	-3,62	0,2	4,03
Totale	-2,17	-45,11	2,52	51,97

 Tableau V.19 : effet d'une fluctuation des coûts de fonctionnement de 20% sur le temps de retour d'investissements.

Comme on le constate dans le tableau V.19, une augmentation de 20% sur les coûts de fonctionnement peut augmenter le temps de retour de l'investissement de quelques mois et dans le cas le plus défavorable, on peut atteindre un retard de 2,5 ans. Deux autres paramètres aussi importants que les coûts de fabrication du biodiesel entrent en jeux pour déterminer le prix de production du biodiesel et la rentabilité du projet. D'une part il y a la quantité de graisse valorisée. En effet, Une baisse de production de 20% conduit à une hausse de prix du biodiesel à 0,25, 0,35 et 0,37 €/L le prix de production du carburant suivant les procédés « zéro moteurs » deux moteurs et trois moteurs. Par contre une augmentation de 20% de la production peut baisser le prix de production du biodiesel dans le procédé ayant trois moteurs diesel à 0,24 €/Litre.

La figure V.6 représente l'évolution du prix de production du biodiesel en fonction de la quantité de graisse valorisée.

D'autre part le prix d'achat de l'électricité par EDF a un effet important sur la rentabilité du projet. La figure V.7 représente l'évolution de la durée de retour d'investissement en fonction du prix de kWh_e vendu à EDF.

154



Figure V.6 : évolution du coût de production du biodiesel en fonction de la quantité de graisse valorisée



Figure V.7 : évolution de la durée de retour d'investissements en fonction du prix de vente d'électricité

Dan le cas où on choisit la configuration à trois moteurs, il faut négocier le tarif d'achat d'électricité à un seuil minimal de 11 centimes d'Euros afin que le projet soit rentable. En effet à 10c€/kWh on a un temps de retour d'investissement proche de 9 ans. Si à ce tarif on

aura des fluctuations de matière première ou une baisse de production, on s'approche de la fin de vie des moteurs, ce qui nécessite l'achat des nouveaux moteurs sans avoir réalisé des gains.

9. Conclusions

Dans cette étude, les étapes de fabrication du biodiesel à partir des déchets graisseux municipaux - collectés par le centre de traitement de matières d'assainissement CTMA à Lussac – on été détaillées et un plan de fabrication à été proposé. Les équipements nécessaires pour la fabrication du biocarburant et la production d'électricité ont été dimensionnés et leurs prix ainsi que les prix de leur installation et leur fonctionnement ont été estimés et le tarif d'achat par EDF a été calculé. Une analyse économique a été réalisée et dont on peut conclure les points suivants :

- Le coût de production du biodiesel dépend essentiellement des prix de la matière première, des salaires et du coût d'investissement ainsi que de la capacité de production. En se basant sur les données de base (devis et estimations des coûts suivant les bases de l'analyse économique) le prix de production du biodiesel est de 21 c€/L et le coût de la transformation en électricité est de 6 c€/L. Et le tarif d'achat proposé par EDF (11,8 c€/kWh) correspond à 36,5 c€/L.

- Pour que le projet soit rentable et sans risques, le tarif d'achat d'électricité par EDF ne doit pas être inférieur à 11 c€/kWh.

- A partir de l'évolution du prix du gazole en France durant l'année 2010 on peut constater que le biodiesel peut être vendu à des tarifs meilleurs que ceux proposés par EDF.

- Une comparaison entre un procédé basé sur la vente du biodiesel comme carburant au marché et le procédé basé sur la vente d'électricité à EDF montre une réduction du temps de retours d'investissement de trois fois.

Enfin on peut dire qu'un tel projet a un impact social intéressant, d'une part il aide à éliminer les déchets graisseux d'une manière utile et contribue à la résolution des problèmes d'énergie et du développement durable et introduit une nouvelle filière d'énergies renouvelables basée sur la valorisation des déchets. Et d'autre part il aide à créer de l'emploi.

Conclusions et perspectives

Dans le cadre de la gestion des déchets pour un développement durable de la société et suivant les orientations du comité Européen concernant le sujet, cette thèse a pour but de valoriser un effluent de déchets graisseux de 960 tonnes/an collecté par le centre de traitement de matières d'assainissement (CTMA) à Lussac.

Après avoir fait le tour des méthodes de valorisation énergétique de ce type de déchet, la transestérification semblait être la plus adéquate en offrant plus d'avantages que les autres méthodes existantes.

En attendant la réception des premiers échantillons de résidus graisseux, l'étude a été menée sur l'huile de friture usagée afin de produire du biodiesel et tester ses caractéristiques et son comportement dans le moteur.

Préparation du carburant à partir de l'huile de friture

158

La transestérification à catalyse basique s'est avérée efficace pour transformer l'huile de friture en biodiesel.

Le méthanol a montré une meilleure réactivité que l'éthanol avec l'huile ce qui conduit à la réduction du temps de réaction et de quantités d'alcool mises en jeux. L'utilisation de l'éthanol a conduit à une baisse de rendement de la transestérification de l'huile de friture par rapport au cas d'utilisation du méthanol. Donc le méthanol est plus apte à être utilisé dans ce type de réaction surtout en ajoutant à ces particularités son prix et la facilité de sa récupération par distillation de l'eau de lavage.

Lors de l'utilisation des échantillons d'huile de friture, l'acidité réduit le rendement en neutralisant le catalyseur et le savon formé lors de la réaction empêche la séparation des phases lors de lavage et l'effet est plus grave lors de l'utilisation d'éthanol. Par conséquence l'augmentation de la teneur de l'huile en acides gras libres augmente la quantité de catalyseur requise et diminue la quantité récupérable du biodiesel et dans le cas le plus défavorable la réaction peut s'arrêter comme le cas de la transestérification de l'huile de friture ayant une acidité de 6,5 mg_{KOH}/g_{huile} avec l'éthanol.

La température optimale de la réaction n'a pas été affectée par le teneur en acides gras libres ou par le type d'alcool utilisé dans les plages étudiées, mais elle était plus faible que celle conseillée pour les huiles végétales pures.

Les caractéristiques physiques et chimiques mesurées du biodiesel produit à partir de cette huile étaient conformes aux normes Européennes (EN 14214)

Préparation du carburant à partir des résidus de graisse animale

L'analyse des résidus de graisse animale a révélé des signes d'une forte dégradation. Leur teneur en acides gras libres est estimée à 30% et leur viscosité est plus faible que les graisses ou les huiles fraîches. La teneur assez élevée en acide gras libres rend leur utilisation directe dans les moteurs impossibles. Parmi les procédés de réduction d'acidité de la graisse, la préestérification à catalyse acide est jugée la plus convenable. D'après les conclusions tirées de la transestérification de l'huile de friture, le méthanol a été adopté pour accomplir cette réaction.

Les effets du temps de réactions ainsi que ceux des quantités de méthanol et du catalyseur utilisés sur la réduction de l'acidité de la graisse après pré-estérification ont été évalués en fixant la température de la réaction à 60°C. Une corrélation a été établie entre les

différents paramètres étudiés et l'acidité de la graisse après pré-estérification par une régression linéaire.

L'analyse de la régression a montré que le temps est le paramètre qui a la plus grande influence sur le déroulement de la réaction durant les premieres trois heures, mais l'eau produite par l'estérification des acides gras libres ralentit la réaction jusqu'à l'inhiber.

Les influences de la quantité du méthanol et celle du catalyseur sur la réaction arrivent en deuxième place après celle du temps et leurs effets sont linéaires sur l'acidité.

Les interactions entre les paramètres ont une mauvaise influence sur la réaction mais le fait que les effets directs des paramètres sont plus importants, l'augmentation simultanée des paramètres réduit d'avantage l'acidité. Autrement dit, l'augmentation d'un paramètre réduit d'avantage l'acidité pour les faibles valeurs des autres paramètres que pour les hautes valeurs.

L'analyse par spectrométrie de masse des échantillons de graisse après prétraitement a montré des très faibles teneurs en glycérides ce qui laisse dire que la transestérification a eu lieu en parallèle avec l'estérification acide et que les deux réactions ont atteint des vitesses équivalentes.

L'analyse de la régression linéaire ainsi établie entre les paramètres de la réaction et l'acidité d'une part et l'analyse des produits de la réaction de pré-estérification d'autre part ont conduit à la nécessité de faire subir à la graisse à une réaction en deux étapes afin de transformer la totalité de cette dernière en biodiesel.

La réaction établie en deux étapes a donné lieu à un produit d'acidité de $0,3 \text{ mg}_{koh}/g_{biodiesel}$ et dont les propriétés physiques et chimiques respectent les consignes des normes Européennes.

En comparant les résultats de ce travail avec ceux d'autres chercheurs on constate que la dégradation de la graisse a contribué à accélérer la réaction de transestérification à catalyse acide en rendant les durées nécessaires à accomplir la réaction acceptables pour une application industrielle.

Essais moteur et modélisation de la combustion

Une fois les caractéristiques physiques et chimiques du carburant vérifiées et validées pour l'utilisation sur les moteurs diesel, on a procédé à des tests sur un banc d'essai moteur équipé d'un système d'acquisition rapide, d'un système d'acquisition de basse fréquence et d'un système d'analyse des émissions polluantes.

Les essais moteurs ont été effectués à pleine charge à 1500, 1800, 2000 et 2200 trs/min respectivement. Les charges partielles (20%, 40%, 60% et 80% de la puissance maximale) à 1500 et 1800 trs/min ont été aussi testées.

Les essais à 1500 trs/min ont été présentés en détail dans cette thèse dont le but est de produire de l'électricité à partir du biodiesel de graisse animale, et la vitesse de 1500 trs/min est celle qui est adopté sur les groupes électrogènes en France.

Les autres essais réalisés sont utilisés dans le calage d'un modèle de combustion monozone. Une analyse des performances du moteur a été effectuée avec l'utilisation de différents carburants. Les biocarburants ont généré des performances comparables à celles du gazole lors de leur utilisation sur le moteur. Néanmoins, le biodiesel produit à partir de la graisse animale a provoqué une légère baisse en puissance.

Un modèle d'analyse de dégagement de chaleur est développé en se basant sur la courbe de pression du cylindre. L'analyse du dégagement de chaleur permet de définir le début et la fin de la combustion, les fractions de carburant brûlées par prémélange et par diffusion ainsi que la vitesse de la combustion. Ces informations peuvent aider à expliquer les évolutions du rendement effectif, de la pression maximale du cycle, de la température des gaz d'échappement ainsi que ceux des émissions polluantes.

L'indice de cétane plus élevé des biocarburants a conduit à des délais d'autoinflammation plus courts.

La fraction brûlée par pré-mélange du gazole est supérieure à celles du BDHF et BDGA, cet effet peut être dû à sa meilleure viscosité et son plus long délai d'auto-inflammation favorisant son mélange avec l'air.

La combustion des biocarburants s'est avérée plus rapide que celle du gazole, ce qui peut être dû à la présence d'oxygène dans leur structure ce qui facilite la production des radicaux oxygénés et accélère la combustion.

Malgré sa vitesse de combustion plus élevée, le BDHF a une durée de combustion plus longue. En fait le pouvoir calorifique inférieur à celui du gazole provoque une consommation plus élevée du BDHF afin d'aboutir à la même puissance, donc la quantité de carburant injectée dans le cylindre est plus grande et prend plus de temps à brûler.

Les émissions d'hydrocarbures imbrûlés, des suies et du CO ont été réduites lors de l'utilisation des biocarburants grâce à la présence d'oxygène incorporé dans leurs molécules. Les émissions de NOx sont similaires pour les trois carburants.

En ce qui concerne la modélisation, l'analyse du taux de dégagement de chaleur fournit les éléments essentiels pour le modèle prédictif de la combustion. En analysant les débuts de la combustion sur les différents points de fonctionnement étudiés on peut établir des corrélations entre le délai d'auto-inflammation et les paramètres opérationnels. La même règle peut s'appliquer sur le taux de combustion (évolution de la fraction brûlée durant le cycle).

Ainsi en se basant sur l'analyse de la combustion on a pu établir une corrélation de type loi d'Arrhenius entre le délai d'auto-inflammation d'une part et les paramètres opérationnels de l'autre part.

D'autre part, l'évolution de la fraction brûlée le long du cycle a été modélisée suivant une triple loi de Wiebe dont les paramètres ont été corrélés à la charge du moteur à 1500 trs/min à l'aide de l'analyse de la courbe de dégagement de la chaleur.

Le modèle à une zone de combustion a été confronté aux essais moteurs réalisés à 1500 tr/min et il a montré une bonne reproduction des résultats expérimentaux avec des erreurs maximales de l'ordre de 3,5% sur la pression du cylindre.

Ainsi ça nous permettra de réaliser un modèle qui pourra couvrir toute la plage de fonctionnement du moteur en utilisant tous les essais réalisés et en corrélant les paramètres de

la loi de Wiebe aux paramètres de fonctionnement du moteur comme la température d'admission, la richesse du mélange de carburant, le délai d'auto-inflammation...

Etude technico-économique

A la fin de la thèse un procédé de fabrication à l'échelle industrielle a été proposé en détails. Les équipements nécessaires pour la fabrication du biocarburant et pour la production d'électricité ont été dimensionnés. Leurs prix ainsi que les prix de leur installation et leur fonctionnement ont été estimés et le tarif d'achat d'électricité par EDF a été calculé. Une analyse économique a été entamée dont on a calculé le prix de production de carburant, de sa transformation en électricité et le tarif d'achat d'électricité par EDF, une durée de retour d'investissements de six ans a été prédite suivant les prix actuels du marché des matières premières. On a constaté que cette durée peut être réduite à un seul an si le carburant peut être vendu au marché sous forme de mélange avec le gazole à des prix compris entre 60 et 80c€/l.

Une étude de sensibilité a été menée et il était établi que le prix de vente d'électricité à EDF ne doit pas être inférieur 11 c€/kWh afin de garantir la rentabilité du projet.

Perspectives

- La dégradation de la graisse a engendré un effet positif sur la réaction de transestérification en l'accélérant. L'étude de cet effet et la comparaison du rendement de la réaction sur différents échantillons de graisse à différentes étapes de dégradation semble être une piste très intéressante pour essayer de réduire d'avantage les quantités d'alcool et de catalyseur ainsi que la durée de la réaction.

- Cette étude a été faite au niveau du laboratoire, donc il est indispensable de tester l'effet du passage à grande échelle sur le déroulement de la réaction, et la construction d'un pilote industriel est indispensable.

- Au niveau du laboratoire et par mesure de sécurité, la température maximale qu'on a pu adopter est de 60°C, mais sur un pilote industriel on peut dépasser ces valeurs de température, donc on pourra essayer d'améliorer le rendement en augmentant la température de la réaction.

- L'optimisation de la première étape de fabrication du biocarburant a été établie, et la faisabilité de la réaction en deux étapes a été prouvée, mais l'optimisation de la deuxième étape n'était pas menée. Après la construction du pilote industriel, l'optimisation de cette étape doit être établie et elle sera plus réaliste qu'au niveau du laboratoire.

- Le moteur utilisé dans cette étude ne disposait pas d'un système de réglage de l'avance à l'injection. Ce paramètre est très important pour régler les performances du moteur tout en respectant les consignes d'émissions polluantes. Donc l'essai de ce carburant sur un moteur doté d'un dispositif de réglage de l'avance à l'injection est très important pour compléter cette étude. - La viscosité du carburant est responsable de la dégradation des performances du moteur, l'une des méthodes de réduction de la viscosité est le préchauffage, donc l'effet de la température de l'injection de carburant est aussi un paramètre qu'il faut étudier.

- Le carburant produit a été destiné au début à être utilisé sur des moteurs stationnaires directement après sa production, donc la possibilité de préchauffer le carburant avant de l'injection dans le moteur a rendu l'étude des caractéristiques du carburant à froid non nécessaire, d'autre part la stabilité à l'oxydation n'était pas étudiée en raison de la consommation directe dans les moteurs. Mais d'après l'étude technico-économique, le fait de vendre le carburant aux stations est plus rentable. Ce carburant sera utilisé sur les véhicules en mélange avec le gazole et il fera objet d'un stockage dans les stations de service avant d'être vendu. Donc il est nécessaire d'étudier les caractéristiques à froid et la stabilité au stockage du biocarburant et de ses mélanges avec le gazole.

- Sur le moteur, il faut tester les mélanges de biodiesel-Gazole et analyser les performances et les émissions polluantes.

- Au niveau du modèle de combustion, il est envisagé d'étendre le modèle mono-zone sur toute la plage de fonctionnement en reliant les paramètres de Wiebe aux paramètres opérationnels (température d'admission, délai d'auto-inflammation, richesse...)

- Dans un deuxième temps, le développement d'un modèle à deux zones ou en multizones de combustion est plus important puisqu'ils permettent de modéliser les émissions polluantes du moteur.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

Abusoglu A., Kanoglu M., Exergetic and thermoeconomic analyses of diesel engine powered cogeneration: Part 2 – Application, Applied Thermal Engineering 29 (2009) 242– 249

Agarwal A. K., Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines, Progress in Energy and Combustion Science 2007; 33: 233–271

Agarwal A. K., Rajamanoharan K., Experimental investigations of performance and emissions of Karanja oil and its blends in a single cylinder agricultural diesel engine, Applied Energy 2009; 86:106–112

Agarwal D., Agarwal A. K., Performance and emissions characteristics of Jatropha oil(preheated and blends) in a direct injection compression ignition engine, Applied Thermal Engineering 2007; 27:2314–2323

Alamu O.J., Waheed M.A., Jekayinfa S.O., Effect of ethanol-palm kernel oil ratio on alkali-catalyzed biodiesel yield, Fuel 2008; 87: 1529–1533

Altin R., çetinkaya S., Yucesu H. S., The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines, Energy Conversion and Management 2001; 42:529 – 538

Al-Widyan M. I., Al-Muhtaseb M. A., Experimental investigation of jojoba as a renewable energy source, Energy Conversion and Management 2010; 51:1702–1707

Al-Widyan M. I., Tashtoush G., Abu-Qudais M., Utilization of ethyl ester of waste vegetable oils as fuel in diesel engines, Fuel Processing Technology 2002; 76:91–103

Apostolakou A.A., Kookos I.K., Marazioti C., Angelopoulos K.C., Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oil, Fuel Processing Technology 2009; 9:1023–1031

Araujo V. K. W. S., Hamacher S., Scavarda L. F., Economic assessment of biodiesel production from waste frying oils, *Bioresource Technology* 2010; 101(12):4415-4422

Arquès P., Conception et construction des moteurs alternatifs de la théorie à la compétition, Ellipses, 2000

Arquès P., La combustion : Inflammation, combustion, pollution, Ellipses Edition Marketing, 2004

Asad U., Zheng M., Fast heat release characterization of a diesel engine, International Journal of Thermal Sciences 2008; 47:1688–1700

Auber R. et Talon R., Electricité dans le bâtiment, Techniques de l'ingénieur 2001, ref : C3750

Azcan N., Danisman A., Microwave assisted transesterification of rapeseed oil, Fuel 2008; 87: 1781–1788

Balat M., Balat H., A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel, Energy Conversion and Management 2008; 49: 2727–2741

Bautista L. F., Vicente G., Rodrìguez R., Pacheco M., Optimisation of FAME production from waste cooking oil for biodiesel use. biomass and bio energy 2009; 33: 862-872

Belardini P., Bertoli C., Beatrice C., D'ANNA A., Del Giacomo N., Application of a reduced kinetic model for soot formation and burnout in three dimensional diesel combustion computations Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 1996; 2517–2524

Bouaid A., Martinez M., Aracil J., Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils, Fuel 2007; 86:2596–2602

Borman G., Nishiwaki K. Internal-combustion engine heat transfer. Progress in. Energy and Combustion. Sciences., 1987 ; 13 :1–46.

Bozbas K., Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2008; 12:542–552

Broughton M.J., Thiele J., Birch E., Cohen A., Anaerobic batch digestion of sheep tallow, Wat. Res. 1998; 32, (5): 1423-1428

Bulent Koc A., Ultrasonic monitoring of glycerol settling during transesterification of soybean oil, Bioresource Technology 2009; 100: 19–24

Canakci M., Ozsezena A. N., Turkcan A., Combustion analysis of preheated crude sunflower oil in an IDI diesel engine, biomass and bioenergy 2009; 33: 760 – 767

Canakci M., The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks, Bioresource Technology 2007; 98: 183–190

Cao P., Dubé M. A., Tremblay A.Y., High-purity fatty acid methyl ester production from canola, soybean, palm, and yellow grease lipids by means of a membrane reactor, BIOMASS AND BIOENERGY 2008; 32: 1028 – 1036

Carlsson A. S., Plant oils as feedstock alternatives to petroleum – A short survey of potential oil crop platforms, Biochimie 2009; 91: 665–670

çetinkaya M., Ulusoy Y., Tekin Y., Karaosmanoglu F., Engine and winter road test performances of used cooking oil originated biodiesel, Energy Conversion and Management 2005; 46:1279–1291

Challen B. & Baranescu R., Diesel Engine Reference Book, second edition, British library cataloguing in publication data, 1999

Chen Y., Xiao B., Chang J., Fu Y., Lv P., Wang X., Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using immobilized lipase in fixed bed reactor. Energy Convers Manage 2009; 50: 668–73.

Chiaramonti D., Bonini M., Fratini E., Tondi G., Gartner K., Bridgwater A.V., Grimme H.P., Soldainif I., Websterg A., Baglioni P.; Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines—Part 2: tests in diesel engines Biomass and Bioenergy 2003; 25:101 – 111

Chiaramonti D., Bonini M., Fratini E., Tondi G., Gartner K., Bridgwater A.V., Grimme H.P., Soldainif I., Websterg A., Baglioni P., Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines—Part 1: emulsion production Biomass and Bioenergy 2003; 25:85 – 99

Chmela F. G., Pirker G. H., Wimmer A., Zero-dimensional ROHR simulation for DI diesel engines – A generic approach, Energy Conversion and Management 2007; 48:2942–2950

Choi CY, Reitz RD. A numerical analysis of the emissions characteristics of bio-diesel blended fuels. Trans ASME, J Eng Gas Turbines Power 1999;121:31–7.

Cirne D.G., Paloumet X., Bjornsson L., Alves M.M., Mattiasson B., Anaerobic digestion of lipid-rich waste—Effects of lipid concentration, Renewable Energy 2007; 32:965–975

Da Cunha M. E., Krause L. C., Aranda Moraes M. S., Faccini C. S., Jacques R. A., Almeida S. R., Alves Rodrigues M. R., Caramão E. B., Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale, Fuel Processing Technology 2009; 90:570–575

Das L.M., Bora D. K., Pradhan S., Naik M. K., Naik S.N., Long-term storage stability of biodiesel produced from Karanja oil, Fuel 2009; 88:2315–2318

Demirbas A., Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods, Progress in Energy and Combustion Science 2005; 31:466–487

Demirbas A., Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections, Energy Conversion and Management 2008 a; 49: 2106–2116

Demirbas A., Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review, Applied Energy 2009 a; 86: 108–117

Demirbas A., Progress and recent trends in biodiesel fuels, Energy Conversion and Management 2009; 50: 14-34

Demirbas A., Use of algae as biofuel sources, Energy Conversion and Management 2010; 51:2738–2749

Demirbas M.F., Balat M., Recent advances on the production and utilization trends of biofuels: A global perspective, Energy Conversion and Management 2006; 47: 2371–2381

Deshpande A., Anitescu G., Rice P.A., Tavlarides L.L., Supercritical biodiesel production and power cogeneration: Technical and economic feasibilities, Bioresource Technology 2010; 10:1834–1843

Dias J. M., Alvim-Ferraz M. C.M., Almeida M. F., Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality, Fuel 2008; 87: 3572–3578

Dias J. M., Alvim-Ferraz M. C.M., Almeida M. F., Production of biodiesel from acid waste lard, Bioresource Technology 2009; 100: 6355–6361

Diaz-Felix W., Riley M. R., Zimmt W., Kazz M., Pretreatment of yellow grease for efficient production of fatty acid methyl esters, biomass and bioenergy 2009; 33: 558–563

Dmytryshyn S.L., Dalai A.K., Chaudhari S.T., Mishra H.K., Reaney M.J., Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties, Bioresource Technology 2004; 92: 55–64

Dos Santos I.C.F., De Carvalho S.H.V., Solleti J.I., Ferreira de La Salles W., Da Silva de La Salles K. T., Meneghetti S.M.P., Studies of Terminalia catappa L. oil: Characterization and biodiesel production, Bioresource Technology 2008; 99:6545–6549

Dunn R., Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel), Fuel Processing Technology 2005; 86:1071–1085

Ellis N., Guan F., Chen T., Poon C., Monitoring biodiesel production (transesterification) using in situ viscometer Chemical Engineering Journal 2008;138: 200–206

Felizardo P., Machado J., Vergueiro D., Correia M.a, Pereira Gomes J., Moura Bordado J., Study on the glycerolysis reaction of high free fatty acid oils for use as biodiesel feedstock, Fuel Processing Technology 2011; 92:1225–1229

Ferguson C. R., Internal combustion engines, John Wiley & sons, 1986

Fitzherbert E. B., Struebig M. J., Morel A., Danielsen F., Bruhl C. A., Donald P. F., Phalan B., How will oil palm expansion affect biodiversity?, Trends in Ecology and Evolution 2008; 23, (10):538 – 545

Freedman B., Pryde E.H., Mounts T.L., Variables affecting the yields of fat esters from transesterified vegetable oils, J. Am. Oil Chem. Soc. 1984; 61:1638–1643

Fujimoto H., *Illumination Delay in Diesel Spray*, JSAE *Entrainment* 1980, J. Fluid Paper No. 800-13

FUKUDA H., KONDOAND A., NODA H., Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils, JOURNAL OF BIOSCIENCE AND BIOENGINEERING 2001; 92 No. 5: 405 – 416

Gateau P., Twelve years of using 50% RME fuel mixture in heavy trucks and light vehicles, 3ème Congrès Européen ALTERNATIVES ENERGETIQUES DANS L'AUTOMOBILE, 5 et 6 avril 2006, Palais des Congrès du Futuroscope - Poitiers, France

Ghadge S. V., Raheman H., Biodiesel production from mahua (Madhuca indica) oil having high free fatty acids, Biomass and Bioenergy 2005; 28:601–605

Ghadge S. V., Raheman H., Process optimization for biodiesel production from mahua (Madhuca indica) oil using response surface methodology, Bioresource Technology 2006; 97:379–384

Ghojel J., Honnery D., Al-Khaleefi K., Performance, emissions and heat release characteristics of direct injection diesel engine operating on diesel oil emulsion, Applied Thermal Engineering 2006; 26:2132–2141

Ghojel J., Honnery D., Heat release model for the combustion of diesel oil emulsions in DI diesel engines, Applied Thermal Engineering 2005; 25: 2072–2085

Gonzalez Gomez M. E., Howard-Hildige R., Lehay J., Rice B., Winterisation of waste cooking oil methyl ester to improve cold temperature fuel properties, Fuel 2002; 81: 33-39

Graboski M. S. & McCormick R. L., Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines, *Progress in. Energy and Combustion. Sciences*. 1998; 24: 125-164

Gui M.M., Lee K.T., Bhatia S., Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock, Energy 2008; 33: 1646–1653

Gumus M., A comprehensive experimental investigation of combustion and heat release characteristics of a biodiesel (hazelnut kernel oil methyl ester) fueled direct injection compression ignition engine2010; Fuel 89:2802–2814

Guru M., Artukoglu B. D., Keskin A., Koca A., Biodiesel production from waste animal fat and improvement of its characteristics by synthesized nickel and magnesium additive, Energy Conversion and Management 2009; 50:498–502

Haas M. J., Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock, Fuel Processing Technology 2005; 86:1087–1096

Hanh H. D., Dong N. T., Okitsu K., Nishimura R., Maeda Y., Biodiesel production by esterification of oleic acid with short-chain alcohols under ultrasonic irradiation condition, Renewable Energy 2009; 34 : 780–783

Hanh H. D., Dong N. T., Okitsu K., Nishimura R., Maeda Y., Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field, Renewable Energy 2009 a; 34: 766–768

Hazar H., Aydin H., Performance and emission evaluation of a CI engine fueled with preheated raw rapeseed oil (RRO)–diesel blends, Applied Energy 2010; 87:786–790

He H., Wang T., Zhu S., Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process, Fuel 2007; 86: 442–447

Henein N.A. and Bolt J., Correlation of air charge temperature and ignition delay for several fuels in a diesel engine, 1969, SAE Paper 690252

Heywood J. B., Internal combustion engines fundamentals, Mc Graw Hill, 1988
Ikura S. Kadota, T. and Hiroyasu, H., "Ignition Delay of Fuel Sprays in a Constant Volume Bomb"l Trans. of JSNIE, 1975; 41(345): 1559

Issariyakul T., Kulkarni M. G., Dalai A. K., Bakhshi N. N., Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system, Fuel Processing Technology 2007; 88: 429–436

Jain S., Sharma M.P., Prospects of biodiesel from Jatropha in India: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2010; 14:763–771

Jeong G-T., Yang H-S., Park D-H., Optimization of transesterification of animal fat ester using response surface methodology, Bioresource Technology 2009;100:25–30

Ji J., Wang J., Li Y., Yu Y., Xu Z., Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation, Ultrasonics 2006; 44:411–414

Joelianingsiha, Maedaa H., Hagiwaraa S., Nabetania H., Sagarac Y., Soerawidjayad T. H., Tambunane A. H., Abdullah K., Biodiesel fuels from palm oil via the non-catalytic transesterification in a bubble column reactor at atmospheric pressure: A kinetic study, Renewable Energy 2008; 33: 1629–1636

Karabektas M., The effects of turbocharger on the performance and exhaust emission of a diesel engine fuelled with biodiesel, Renewable Energy 2009; 34: 989–993

Karmakar A., Karmakar S., Mukherjee S., Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production, Bioresource Technology 2010;101: 7201–7210

Keeney D., Nanninga C., Biofuel and Global Biodiversity, Institute for Agriculture and Trade Policy (IATP) Minneapolis, Minnesota Published April, 2008.

Kerihuel A., Senthil Kumar M., Bellettre J., Tazerout M., Ethanol animal fat emulsions as a diesel engine fuel – Part 1: Formulations and influential parameters, Fuel 2006; 85: 2640–2645

Kerihuel A., Senthil Kumar M., Bellettre J., Tazerout M., Use of animal fats as CI engine fuel by making stable emulsions with water and methanol, Fuel 2005; 84: 1713–1716

Keskin A., Guru M., Altiparmak D., Influence of tall oil biodiesel with Mg and Mo based fuel additives on diesel engine performance and emission, Bioresource Technology 2008; 99:6434–6438

Kiwjaroun C., Tubtimdee C., Piumsomboon P., LCA studies comparing biodiesel synthesized by conventional and supercritical methanol methods, Journal of Cleaner Production 2009; 17:143–153

Knothe G., Biodiesel and renewable diesel: A comparison, Progress in Energy and Combustion Science 2010; 36: 364–373

Knothe G., Some aspects of biodiesel oxidative stability, Fuel Processing Technology 2007; 88:669–677

Koh L. P., Ghazoul J., Biofuels, biodiversity, and people: Understanding the conflicts and finding opportunities, Biological conservation 2008; 141: 2450 –2460

170

Korbitz W., Biodiesel production in Europe and North America an encouraging prospect, Renewable Energy 1999; 16: 1078 – 1083

Kraemer V., Araujo W., Hamacher S., Scavarda L. F., Economic assessment of biodiesel production from waste frying oils, Bioresource Technology 2010; 101:4415–4422

Krautgartner R., Henard M-C., Lieberz S., Boshnakova M., Flach B., Wilson J., Wideback A., Bettini O., Guerrero M., Bendz K., and the group of FAS oilseeds specialists in the EU, Oilseeds and Products Annual - Modest Rebound in EU-27 Oilseeds Production, USDA Foreign agricultural service 2011

Labeckas G., Slavinskas S., Comparative performance of direct injection diesel engine operating on ethanol, petrol and rapeseed oil blends, Energy Conversion and Management 2009; 50:792–801

Labeckas G., Slavinskas S., Performance of direct-injection off-road diesel engine on rapeseed oil, Renewable Energy 2006; 31:849–863

Lam M. K., Lee K. T., Mohamed A., Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review, Biotechnology Advances 2010; 28: 500–518

Lertsathapornsuk V., Pairintra R., Aryusuk K., Krisnangkur K., Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator, Fuel processing technology 2008; 89: 1330–1336

Lima D. G., Soares V. C.D., Ribeiro E. B., Carvalho D. A., Cardoso E. C.V., Rassi F. C., Mundima K.C., Rubim J. C., Suarez P. A.Z., Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils J. Anal. Appl. Pyrolysis 2004; 71: 987–996

Lin C-Y., Lin H-A., Effects of NOx-inhibitor agent on fuel properties of three-phase biodiesel emulsions, Fuel processing technology 2008; 89:1237 – 1242

Lin C-Y., Wang K-H., Diesel engine performance and emission characteristics using three-phase emulsions as fuel, Fuel 2004; 83:537–545

Lin C-Y., Wang K-H., Effects of an oxygenated additive on the emulsification characteristics of two- and three-phase diesel emulsions, Fuel 2004 a; 83: 507–515

Maceiras R., Vega M., Costa C., Ramos P., Márquez M.C., Effect of methanol content on enzymatic production of biodiesel from waste frying oil, Fuel 2009; 88:2130–2134

Maher K.D., Bressler D.C., Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals, Bioresource Technology 2007; 98: 2351–2368

Martin C., Moure A., Martin G., Carrillo E., Dominguez H., Parajo J. C., Fractional characterisation of jatropha, neem, moringa, trisperma, castor and candlenut seeds as potential feedstocks for biodiesel production in Cuba, biomass and bioenergy 2010; 34:533–538

Mata T. M., Martins A. A., Caetano N. S., Microalgae for biodiesel production and other applications: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2010;14: 217–232

Meher L.C., Vidya Sagar D., Naik S.N., Technical aspects of biodiesel production by Transesterification a review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2006; 10: 248–268

Meng X., Chen G., Wang Y., Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test, Fuel processing technology 2008;89: 851 – 857

Mitchell D., A note on rising food prices, The World Bank Development Prospects Group 2008

Mondala A., Liang K., Toghiani H., Hernandez R., French T., Biodiesel production by in situ transesterification of municipal primary and secondary sludges, Bioresource Technology 2009; 100:1203–1210

Montefrio M. J., Xinwen T., Jeffrey Philip Obbard, Recovery and pre-treatment of fats, oil and grease from grease interceptors for biodiesel production, Applied Energy 2010; 87: 3155–3161

Monteiro M. R., Pepe Ambrozin A. R., Morais Lião L., Ferreira A. G., Critical review on analytical methods for biodiesel characterization, Talanta 2008; 77: 593–605

Murugan S., Ramaswamy M.C., Nagarajan G., The use of tyre pyrolysis oil in diesel engines, Waste Management 2008; 28: 2743–2749

Murugana S., Ramaswamya M.C., Nagarajan G., Performance, emission and combustion studies of a DI diesel engine using Distilled Tyre Pyrolysis oil-diesel blends, Fuel processing technology 2008;a; 89: 152–159

Ngo T-A., Kim J., Kim S. K., Kim S-S., Pyrolysis of soybean oil with H-ZSM5 (Protonexchange of Zeolite Socony Mobil #5) and MCM41 (Mobil Composition of Matter No. 41) catalysts in a fixed-bed reactor, Energy 2010; 35; 2723–2728

Nwafor O.M.I., Emission characteristics of diesel engine running on vegetable oil with elevated fuel inlet temperature, Biomass and Bioenergy 2004; 27: 507 – 511

Oh S. T., Martin A. D., Long chain fatty acids degradation in anaerobic digester: Thermodynamic equilibrium consideration, Process Biochemistry 2010; 45:335–345

Ollivier E., Contribution à la caractérisation des transferts thermiques dans les moteurs à allumage commandé. Application à la détection du cliquetis, Thèse de Doctorat de l'Université de Nanres - Spécialité : Energétique, 2006

Ozbay N., Oktar N., Tapan N. A., Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resins Fuel 2008; 87: 1789–1798

Peng B-X., Shu Q., Wang J-F., Wang G-R., Wang D-Z., Han M-H., Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis, process safety and environment protection 2008; 86: 441–447

Perraudeau M., Lumière et couleur, Techniques de l'ingénieur 2004, ref : C3340

Phan A. N., Phan T. M., Biodiesel production from waste cooking oils, Fuel 2008; 87: 3490–3496

Pramanik K., Properties and use of jatropha curcas oil and diesel fuel blends in compression ignition engine, Renewable Energy 2003; 28:239–248

Predojevic Z. J., The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps, Fuel 2008; 87: 3522–3528

Pugazhvadivu M., Jeyachandran K., Investigations on the performance and exhaust emissions of a diesel engine using preheated waste frying oil as fuel, Renewable Energy 2005; 30:2189–2202

Qi D.H., Chen H., Matthews R.D., Bian Y.ZH., Combustion and emission characteristics of ethanol–biodiesel–water micro-emulsions used in a direct injection compression ignition engine, Fuel 2010; 89:958–964

Rahimi H., Ghobadian B., Yusaf T., Najafi G., Khatamifar M., Diesterol: An environment-friendly IC engine fuel, Renewable Energy 2009;34: 335–342

Rakopoulos C.D., Antonopoulos K.A., Rakopoulos D.C., Development and application of multi-zone model for combustion and pollutants formation in direct injection diesel engine running with vegetable oil or its bio-diesel, Energy Conversion and Management 2007 a; 48:1881–1901

Rakopoulos C.D., Antonopoulos K.A., Rakopoulos D.C., Experimental heat release analysis and emissions of a HSDI diesel engine fueled with ethanol-diesel fuel blends, Energy 2007; 32:1791–1808

Rakopoulos C.D., Antonopoulos K.A., Rakopoulos D.C., Giakoumis E.G., Study of combustion in a divided chamber turbocharged diesel engine by experimental heat release analysis in its chambers, Applied Thermal Engineering 2006 a; 26:1611–1620

Rakopoulos C.D., Antonopoulos K.A., Rakopoulos D.C., Hountalas D.T., Giakoumis E.G., Comparative performance and emissions study of a direct injection Diesel engine using blends of Diesel fuel with vegetable oils or bio-diesels of various origins, Energy Conversion and Management 2006; 47: 3272–3287

Rakopoulos C.D., Rakopoulos D.C., Giakoumis E.G., Kyritsis D.C., Validation and sensitivity analysis of a two zone Diesel engine model for combustion and emissions prediction, Energy Conversion and Management 2004; 45:1471–1495

Ramadhas A.S., Jayaraj S., Muraleedharan C., Use ofvegetable oils as I.C. engine fuels— A review, Renewable Energy 2004; 29:727–742

Ramos M. J., Fernández C. M., Casas A., Rodríguez L., Pérez A., Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. Bioresource Technology 2009; 100: 261–268

Ranganathan S. V., Narasimhan S. L., Muthukumar K., An overview of enzymatic production of biodiesel, Bioresource Technology 2008; 99:3975–3981

Ray M. S. and Sneesby M. G., Chemical engineering design project, 2nd edition 1998, British library cataloguing in publication data, ISBN 90-5699-136-1

Reyes J.F., Sepulveda M.A., PM-10 emissions and power of a Diesel engine fueled with crude and refined Biodiesel from salmon oil, Fuel 2006; 85: 1714–1719

Rodríguez R. P., Sierens R., Verhelst S., Ignition delay in a palm oil and rapeseed oil biodiesel fuelled engine and predictive correlations for the ignition delay period, Fuel 2011; 90:766–772

Sadrameli S.M., Green A. E.S., Systematics of renewable olefins from thermal cracking of canola oil, J. Anal. Appl. Pyrolysis 2007; 78: 445–451

Sahin Z., Durgun O., Multi-zone combustion modeling for the prediction of diesel engine cycles and engine performance parameters, Applied Thermal Engineering 2008; 28:2245–2256

Salamatinia B., Mootabadi H., Bhatia S., Abdullah A. Z., Optimization of ultrasonicassisted heterogeneous biodiesel production from palm oil: A response surface methodology approach, Fuel Processing Technology 2010; 91: 441–448

Salminen E., Rintala J., Anaerobic digestion of organic solid poultry slaughterhouse waste – a review, Bioresource Technology 2002; 83:13–26

Saraf S., Thomas B., Influence of feedstock and process chemistry on biodiesel quality, Process Safety and Environmental Protection 2007; 85 (B5):360–364

Senthil Kumar M., Kerihuel A., Bellettre J., Tazerout M., Ethanol animal fat emulsions as a diesel engine fuel – Part 2: Engine test analysis, Fuel 2006; 85:2646–2652

Senthil Kumar M., Kerihuel A., Bellettre J., Tazerout M., Experimental investigations on the use of preheated animal fat as fuel in a compression ignition engine, Renewable Energy 2005; 30: 1443–1456

Serrano J.R., Climent H., Guardiola C., Piqueras P., Methodology for characterisation and simulation of turbocharged diesel engines combustion during transient operation Part 2: Phenomenological combustion simulation, Applied Thermal Engineering 2009; 29:150–158

Sharma Y.C., Singh B., Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India, Fuel 2008; 87: 1740–1742

Shaahid S.M., Elhadidy M.A., Technical and economic assessment of grid-independent hybrid photovoltaic–diesel–battery power systems for commercial loads in desert environments, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007; 11:1794–1810

Shaahid S.M., El-Amin I., Techno-economic evaluation of off-grid hybrid photovoltaicdiesel-battery power systems for rural electrification in Saudi Arabia—A way forward for sustainable development, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009; 13:625–633

Silveira J. L., De Carvalho Jr J. A., De Castro Villela I. A., Combined cycle versus one thousand diesel powerplants: pollutant emissions, ecological efficiency and economic analysis, Renewable and Sustainable Energy Reviews , 2007; 11: 524–535

Singh S.P., Singh D., Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2010;14: 200–216

174

Sinnott R. K., Chemical engineering design, Volume 6, 4th edition 2005, British library cataloguing in publication data, ISBN-13: 978-0-7506-6538-4, ISBN-10: 0-7506-6538-6

Smith J., Garcia-Perez M., Das K.C., Producing fuel and specialty chemicals from the slow pyrolysis of poultry DAF skimmings, J. Anal. Appl. Pyrolysis 2009; 86:115–121

Srivastava P.K., Verma M., Methyl ester of karanja oil as an alternative renewable source energy, Fuel 2008; 87: 1673–1677

Stiesch G., Modeling engine spray and combustion processes, Springer 2003

Tashtoush G. M., Al-Widyan M. I., Al-Jarrah M. M., Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel, Energy Conversion and Management 2004;45:2697–2711

Tauzia X., Maiboom A., Chesse P., Thouvenel N., A new phenomenological heat release model for thermodynamical simulation of modern turbocharged heavy duty Diesel engines, Applied Thermal Engineering 2006; 26:1851–1857

Thompson W., Meyer S., Green T., The U.S. biodiesel use mandate and biodiesel feedstock markets, biomass and bioenergy 2010; 3 4: 883 – 889

Tian H., Li C., Yang Ch. and Shan H., Alternative Processing Technology for Converting Vegetable Oils and Animal Fats to Clean Fuels and Light Olefins, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 2008; 16(3) : 394-400

Tiwari A. K., Kumar A., Raheman H., Biodiesel production from jatropha oil (Jatropha curcas) with high free fatty acids: An optimized process, Biomass and Bioenergy 2007; 31:569–575

Valente O. S., Duarte Pasa V. M., Pereira Belchior C. R., Sodré J. R., Physical–chemical properties of waste cooking oil biodiesel and castor oil biodiesel blends. Fuel 2011; 90: 1700–1702

Van Gerpen J., Shanks B., Pruszko R., Clements D., Knothe G., Biodiesel Production Technology, July 2004 NREL/SR-510-36244

Van Thuijl E., Deurwaarder E.P., European biofuel policies in retrospect, Energy research center of the Netherlands, may 2006

West A. H., Posarac D., Ellis N., Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant, Bioresource Technology 2008; 99: 6587–6601

Wiggers V.R., Meier H.F., Wisniewski Jr. A., Chivanga Barros A.A., Wolf Maciel M.R., Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: A pilot plant study, Bioresource Technology 2009; 100: 6570–6577 Wiggers V.R., Wisniewski Jr. A., Madureira L.A.S., Chivanga Barros A.A., Meier H.F., Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Continuous production in a pilot plant, Fuel 2009 a; 88:2135–2141

Winfried R., Roland M-P., Alexander D., Jurgen L-K., Usability of food industry waste oils as fuel for diesel engines, Journal of Environmental Management 2008; 86:427–434

Wisniewski Jr. A., Wiggers V.R., Simionatto E.L., Meier H.F., Barros A.A.C., Madureira L.A.S., Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Chemical composition, Fuel 2010; 89:563–568

Xin J., Imahara H., Saka S., Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant, Fuel 2009; 88:282–286

Yu D., Tian L., Wu H., Wang S., Wang Y., Ma D., Fang X.; Ultrasonic irradiation with vibration for biodiesel production from soybean oil by Novozym 435, Process Biochemistry 2010; 45: 519–525

Yuan X., Liu J., Zeng G., Shi J., Tong J., Huang G., Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high FFA to biodiesel using response surface methodology, Renewable Energy 2008; 33:1678–1684

Yuan, W., Computational modeling of NOx emissions from biodiesel combustion based on accurate fuel properties. Ph.D. dissertation, University of Illinois at Urbana-Champaign, Department of Agricultural and Biological Engineering 2005.

Zhang Y., Dubé M.A., McLean D.D., Kates M., Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment, Bioresource Technology 2003; 89:1–16

Zhang Y., Dubé M.A., McLean D.D., Kates M., Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis, Bioresource Technology 2003; 90:229–240

Références Wéebographiques:

Biofuels platform: http://www.biofuels-platform.ch/infos/eu-biodiesel.php Développementdurable : http://www.developpementdurable.com/conso/2010/11/A5601/dechets-une-semaine-pouralleger-nos-poubelles.html Développement-durable : http://www.developpementdurable.gouv.fr/energie/petrole/se_cons_fr.htm Economie d'énergie : http://www.economiedenergie.fr/majic/pageServer/190300002h/fr/Lesdechets--presentation-generale.html FAO : http://faostat.fao.org/site/567/default.aspx#ancor ICIS : http://www.icis.com/staticpages/sulphur_sulphuric_acid_lp.htm?cp=KNC-CHPR-AdWD-PentaSul-SulphuricAcid_2010&sfid=7012000000IOZ1&mode=ICISpricing&kw=sulphuric%20acid% 20price Methanex : http://www.methanex.com/products/methanolprice.html Methanex : www.methanex.com/products/documents/MxAvgPrice_October152010.pdf

ONU : <u>http://esa.un.org/unpp/</u>



Planetoscope : <u>http://www.planetoscope.com/recyclage-dechets/dechets</u> PROLEA : <u>http://www.prolea.com/index.php?id=1826</u>

ANNEXE A : coefficients de la loi polynômiale de la chaleur massique appliqués à l'équation (III.4)

	a ₁	\mathbf{a}_2	a ₃	a ₄	a ₅
O_2					
300-1000 K	0,03212936 E+2	0,11274867 E-2	-0.05756150 E-5	0.13138773 E-8	-0.08768554 E-11
1000-5000 K	0,03697578 E+2	0.06135194 E-2	-0.12588420 E-6	0.01775281 E-9	-0.11364354 E-14
N_2					
300-1000 K	0.03298677 E+2	0.14082404 E-4	-0.03963222 E-4	0.05641515 E-7	-0.02444854 E-10
1000-5000 K	0.02926640 E+2	0.14879768 E-2	-0.05684760 E-5	0.10097038 E-9	-0.06753351 E-13
CO ₂					
300-1000 K	0.02275724 E+2	0.09922072 E-1	-0.1040911E-4	0.6866686 E-7	-0.0211728 E-10
1000-5000 K	0.04453623 E+2	0.03140168 E-1	-0.12784105 E-5	0.02393996 E-8	0.1690333 E-13
H ₂ O					
300-1000 K	0.03386842 E+2	0.03474982 E-1	-0.06354696 E-4	0.06968581 E-7	-0.02506588 E-10
1000-5000 K	0.02672145 E+2	0.03056293 E-1	-0.08730260 E-5	0.12009964 E-9	-0.06391618 E-13

Annexe B : confrontation des résultats du modèle de combustion aux résultats expérimentaux :

Les résultats de la modélisation du cycle moteur à 1500 trs/min lors de l'utilisation des différents carburants dans le moteur diesel sont présentés ci-dessous. Chaque illustration est une comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus sur une charge donnée du moteur et le modèle de combustion évoqué dans les chapitres III et IV et elle est subdivisée en quatre figures : en haut à gauche, le Taux de dégagement de chaleur et à droite l'évolution de la fraction brûlée. En bas sont représentés les courbes de pression entière (à gauche) et au voisinage du PMH (à droite).

Gazole:N= 1500 trs/min; P=20%Pmax Gazole:N= 1500 trs/min; P=20%Pmax 35 1.2 Expérimentale [°/J] 30 carburant brûlée [-] Modèle chaleur 25 0.8 20 de 0.6 de dégagement 15 0.4 10 Fraction de 0.2 MExpérimentale Taux 0 Modèle -0.2└ -20 -5 -20 60 60 20 40 20 40 Position du vilebrequin [°] Position du vilebrequin [°] Gazole: N= 1500 trs/min; P=20%Pma Gazole: N= 1500 trs/min; P=20%P 8 <u>x 1</u>0⁶ x 10 8 Expérimentale Expérimentale Modèle Modèle [Pa] [Pa] 6 Pression du cylindre Pression du cylindre 5 5 4 3 3 0 0 -300 -200 -100 0 100 200 300 -40 20 40 -20 Position du vilebrequin [°] Position du vilebrequin [°]

C1 Modélisation du cycle lors de l'utilisation du gazole

Figure B.1 : Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux à 20% de la puissance maximale du moteur



Figure B.2 : Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux à 40% de la puissance maximale du moteur



Figure B.3 : Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux à 60% de la puissance maximale du moteur



Figure B.4 : Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux à 80% de la puissance maximale du moteur



Figure B.5 : Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux à la Puissance maximale du moteur



B2 Modélisation du cycle lors de l'utilisation du biodiesel de l'huile de friture

Figure B.6 : Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux à 20% de la puissance maximale du moteur



Figure B.7 : Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux à 40% de la puissance maximale du moteur



Figure B.8 : Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux à 60% de la puissance maximale du moteur



Figure B.9 : Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux à 80% de la puissance maximale du moteur



Figure B.10 : Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux à 100% de la puissance maximale du moteur



B3 Modélisation du cycle lors de l'utilisation du biodiesel de la graisse animale

Figure B.11 : Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux à 20% de la puissance maximale du moteur



Figure B.12 : Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux à 40% de la puissance maximale du moteur



Figure B.13 : Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux à 60% de la puissance maximale du moteur



Figure B.14 : Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux à 80% de la puissance maximale du moteur



Figure B.15 : Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux à 100% de la puissance maximale du moteur

ANNEXE C : Diagrammes de l'installation de transestérification et de son fonctionnement

C1 : schémas de l'installation de transestérification



Étude expérimentale de la valorisation énergétique des résidus graisseux en biocarburants et de leur combustion dans les moteurs à allumage spontanée

C2 : Diagramme de fonctionnement du procédé

	Préparation		Réacti	ion		Lavage + séch:	age Réaction	Lavage + séchage
Centrifugeuse						0	1	
Mélangeur							0	1
Pompe du biodiesel	3					0		
Pompe de graisse								
Pompe d'acide sulfurique							0	
Pompe de Méthanol						0		
Pompe d'eau						0		
	0 1	+				6 7		
		4	3		1	0 7	0	× 10

Contribution à l'étude de la valorisation énergétique des résidus graisseux et de leur combustion dans les moteurs à combustion interne

Résumé :

Les huiles végétales et les graisses animales usagées sont des déchets produits quotidiennement par les activités humaines dont l'impact environnemental s'amplifie avec l'augmentation de la population mondiale. En revanche, leur composition chimique et leur teneur énergétique leur offrent le potentiel d'être utilisées comme carburants. Pour cela une adaptation des propriétés physiques de la graisse est requise. La transformation de ces déchets en biodiesel est très prometteuse vu sa compatibilité avec les moteurs diesel et ses caractéristiques très proches du gazole.

Dans le cadre de ces travaux thèse deux types de déchets graisseux (l'huile de friture usagée et des résidus graisseux) ont été traités pour les transformer en biocarburants. Les réactions de transformation des déchets en biodiesel ont été optimisées et les carburants produits ont été caractérisés et ont été conformes avec la norme européenne EN14214.

Afin de tester les biocarburants mis en œuvre, un banc d'essais équipé de systèmes d'acquisition rapide et lente et des appareils de mesure des émissions polluantes a été utilisé. Les performances énergétiques et les émissions d'un moteur alimenté par les biocarburants et le gazole ont été mesurées et un modèle d'analyse de combustion a été développé. Les résultats obtenus ont montré que les biocarburants ont donné des performances comparables à celles du gazole avec une réduction drastique des émissions d'hydrocarbures.

Un modèle à une seule zone de combustion a été développé et confronté aux résultats expérimentaux.

Une étude technico-économique a été conduite à la fin de la thèse afin d'analyser la rentabilité et d'appliquer l'étude à l'échelle industrielle.

Mots clés : Déchets graisseux, Biodiesel, Biocarburants, Combustion, Moteurs diesel, Etude technicoéconomique

Contribution on the study of the energetic valorisation of fat wastes and their combustion in internal combustion engines

Abstract:

Waste animal fats and vegetable oils are produced daily by human activities. Their impact on the environment is worsening with the increase in world's population. But on the other hand their chemical composition and calorific value make them good alternatives to fossil fuels. In order to make them compatible with engines, some transformations are required to decrease their viscosity and improve their properties. Among the possible fat derived fuels, the bio-diesel seems to be the most suitable to be used on engines because their properties are similar to diesel fuel.

In this work municipal fatty wastes are transformed to bio-diesel via catalysed transesterification. The corresponding processes and their parameters were optimized and the produced fuels were characterised with respect to European norms (EN 14214).

An equipped test bench was used to measure performance, emissions and combustion parameters. The collected data were analysed and a comparison between the produced bio-diesel and diesel fuel was established..

The use of bio-diesel results on comparable performance with diesel fuel with a drastic reduction of unburned hydrocarbons.

A single zone model was also developed to compare theoritical results and experimental results which show good agreements between them.

A techno-economic study was carried on in order to analyse the profitability and to realize the project on an industrial scale.

Keywords: Fat wastes, Bio-diesel, Bio-fuels, Combustion, Diesel engines, techno-economic study