

SOMMAIRE

INTRODUCTION

Première partie : *RAPPORTS DE RECHERCHES BIBLIOGRAPHIQUES*

I. GENERALITES

I.1. Historiques

I.2. Contexte actuel

I.3. Biodiesel

I.4. Biocarburant

I.5. Biomasse

I.6. Production et propriétés de l'huile de friture usagée

II. ETUDE COMPARATIVE ENTRE HUILES VEGETALES ET CARBURANTS

II.1. Diesel

II.2. Huiles végétales non raffinées

II.3. Huiles Végétales pures

II.3. Mélanges : Huiles Végétales- gazole

II.4. Esters d'Huiles Végétales

III. PRINCIPAUX AVANTAGES ET INCONVENIENTS A L'USAGE DES BIOCARBURANTS

IV. LES RÉSULTATS DE L'ÉTUDE ÉCOBILAN 2002

V. ESSAIS DE FONCTIONNEMENT DES MOTEURS DIESEL AUX DIFFERENTS CARBURANTS DE SUBSTITUTION

VI. PARAMETRES INDISPENSABLES DE CARACTERISATION DES BIODIESELS

VI.1. Propriétés organoleptiques

VI.3. Propriétés physiques

VI.2. Propriétés chimiques

VII. TESTS DE PERFORMANCE D'UN MOTEUR DIESEL

Deuxième partie : PARTIE EXPERIMENTALE

VIII. PREPARATIONS DES ALCOOLS

VIII.1. Généralités

VIII.2. Préparation de l'éthanol

VIII.3. Méthanol

IX. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HUILE DE FRITURE USAGEE

IX.1. Indice d'acide

IX.2. L'indice d'iode

IX.3. Indice de peroxyde

IX.4. Indice de saponification

IX.5. Teneur en eau

IX.6. Indice de diène

X. TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE DE FRITURE USAGEE

X.1. Matériels et réactifs

X.2. Déroulement du procédé de préparation du bio diesel à partir de l'huile de friture usagée

X.3. Caractéristiques cinétiques de la réaction

X.4. Caractéristiques pouvant identifier un bon biocarburant diesel

X.5. L'Ester Méthylique d'Huile de Friture Usagée

Troisième partie : ETUDES ECONOMIQUES

XI. ORIGINE DU PROJET

XII. SYNTHESE

XIII. INVESTISSEMENTS

XIII.1. Temps de remboursement simplifié

XIII.2. Bénéfice actualisé

XIII.3. Taux de rentabilité interne

XIV. CONCLUSION PARTIELLE

Quatrième partie : ETUDES D'IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX

XV. ETUDES D'IMPACT ENVIRONNEMENTAL

XV.1. Baseline

XV.2. Evaluation d'impacts environnementaux sans le projet

XV.3. Effets physiques

XV.4. Effets sur l'homme

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

ANNEXE I : LEXIQUE ET ABREVIATIONS

ANNEXE II : DETERMINATION DE L'INDICE DE SAPONIFICATION

ANNEXE III : DETERMINATION DE LA TENEUR EN EAU

ANNEXE IV : DETERMINATION DE L'INDICE DE DIENE

ANNEXE V : DETERMINATION DE L'INDICE D'IODE

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Flow sheet de la transesterification de l'huile de friture usagée

Figure 2: Conversion de l'huile de friture usagée en fonction du ratio molaire

Figure 3: Conversion en fonction du temps de réaction

Figure 4: Conversion en fonction du pourcentage en alcool

Figure 5: Conversion en fonction de la température

Figure 6: Conversion en fonction du % en catalyseur

Figure 7: Flow-sheet de la transformation chimique de l'EMHFU

LISTE DES TABLEAUX

Tableau N°1: Composition chimique des huiles végétales et celle du gasoil

Tableau N°2 : Tableau comparatif des différents carburants

Tableau N°3 : Valeurs des caractéristiques de quelques huiles végétales mélangée avec du gazole

Tableau N°4 : Avantages et inconvénients à l'usage des biocarburants

Tableau N°5 : Estimation de l'évolution des consommations de carburants en France

Tableau N°6 : Différents paramètres de la transésterification pendant les expériences

Tableau N°7 : Quelques propriétés chimique et physique de l' ester méthylique de l'huile de friture usagée

Tableau N°8 : Comparaison d'émission de gaz d'échappement [société CIRAD, France]

Tableau N°9 : Estimation des rémunérations des personnels (en Ariary)

Tableau N°10 : valeurs en Ariary des divers investissements nécessaires

Tableau N°11: CADRE LOGIQUE

Tableau N° 12: Tableau comparative des émissions de gaz à effet direct des carburants fossiles et des biocarburants

Tableau N°13 : Durée de séjour approximative des GES dans l'atmosphère et leurs pouvoirs de réchauffement global

INTRODUCTION

D'une part, des échantillons de particules fines ou respirables de taille inférieure à $2,5\mu\text{m}$ et des particules inhalables de taille entre $2,5\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m}$ sont prélevés dans 6 différents sites autour de la ville d'Antananarivo. Ces échantillons sont traités par la méthode de fluorescence X à réflexion totale. Les résultats montrent que les éléments comme le soufre, le chlore, le potassium, le calcium, le titane, le chrome, le manganèse, le fer, le cuivre, le zinc, le brome, le rubidium, le strontium et le plomb sont présents dans l'air de cette ville à un taux de $1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Cette concentration dépasse la valeur limite adoptée par l'Environmental Protection Agency aux Etats Unis de l'ordre de $1,5\mu\text{g}/\text{m}^3$. Ce résultat montre que notre ville est une zone saturée.

D'autre part, l'instabilité du prix du pétrole menace l'économie à Madagascar.

Aujourd'hui, les biocarburants ont des perspectives d'avenir prometteuses. Ces nouvelles perspectives ont des contraintes de ressources et de coûts.

Ce mémoire a pour objectif de faire une étude approfondie sur l'éventuelle utilisation de l'huile de friture usagée en tant que combustible dans des moteurs diesel à Madagascar. Pour pouvoir atteindre cet objectif, nous commençons le travail par le rapport des recherches bibliographiques qui traite les travaux effectués sur les divers biocarburants.

Puis, nous passons à la partie expérimentale de l'optimisation de la transformation cette huile de friture usagée en biodiesel.

Ensuite, nous allons préoccuper sur des éventuelles études économiques, et des études d'impact environnemental.

Nous pouvons étudier le fonctionnement du carburant à partir de l'huile de friture usagée dans des moteurs diesel. Par la suite, nous pouvons étudier la rentabilité de notre projet d'optimisation de l'huile de friture en biodiesel. Enfin, nous étudions à connaître l'état environnemental du site choisi de ce projet pour pouvoir estimer l'évolution de l'Environnement afin de préparer des alternatives possibles.

Première partie :

**RAPPORT DE RECHERCHES
BIBLIOGRAPHIQUES**

Cette recherche bibliographique traite les travaux effectués sur les divers biocarburants. Une étude comparative avec d'autres combustibles nous permettra de découvrir les propriétés de notre huile et les conséquences que cela impliquera. Ainsi, nous disposons de tous les éléments pour pouvoir mettre en évidence les différents problèmes que causera l'utilisation de l'huile de friture usagée dans des moteurs diesel.

I. GENERALITES

I.1. Historiques

Des documents historiques de Peterson en 1986 mentionnent que dès 1892, Rodolphe Diesel, l'inventeur du moteur diesel essayait déjà les huiles végétales pour faire fonctionner son moteur.

Suite aux deux chocs pétroliers des années 1970, le lancement des programmes initiaux en faveur des biocarburants a très largement évolué. Les hommes ne cessaient plus de chercher des nouvelles technologies d'obtention de combustibles de substitution à partir de la biomasse.

Au début des années 1980, les politiques énergétiques ont été marquées par la volonté de trouver des substituts au pétrole. A cet égard, les biocarburants ont suscité beaucoup d'espoirs. A cette vision, le programme « proalcool » au Brésil (ou programme de développement de l'éthanol) a été le plus remarquable.

Durant le XXème siècle, les hommes ont consommé le pétrole et ses dérivés pour assouvir un besoin d'énergie toujours croissant. Or, cette combustion dégage principalement du gaz carbonique qui ne retourne jamais dans le sous-sol et dont la concentration dans l'atmosphère croît sans cesse d'où l'augmentation de la pollution ainsi que de la destruction de l'environnement par effet de serre. En effet, l'utilisation du biocarburant, liquide issu d'une plante ou d'une algue, est actuellement capable de faire retourner le gaz carbonique (CO₂) issu de la combustion à la terre. On utilise le biodiesel dans des moteurs diesel sous forme pure ou mélangée.

I.2. Contexte actuel

Les biocarburants sont aujourd'hui surtout développés pour leur bilan positif en matière de rejets de gaz à l'effet de serre même si la généralisation des pots catalytiques ainsi que l'amélioration conjointe des carburants pétroliers et de la gestion de la combustion dans les moteurs a d'ailleurs permis des gains considérables sur les niveaux d'émission des polluants des automobiles sans avoir eu à recourir aux biocarburants. Ces derniers sont de plus en plus identifiés comme de nouveaux débouchés attractifs par le monde agricole.

Actuellement, beaucoup de gens à l'étranger essaient de faire rouler leurs voitures par du biodiesel. A Madagascar en particulier, l'utilisation de l'huile transesterifiée en tant que biocarburant est en phase d'études.

Il existe aujourd'hui deux grands types de biocarburant : l'éthanol étant utilisé dans des moteurs de type essence et les Ester Méthyliques des Huiles végétales ou EMHV, destinés à faire fonctionner les moteurs de type diesel.

On remarquera que l'éthanol étant le biocarburant dont l'usage est le plus répandu dans le monde.

1.3. Biodiesel

Le biodiesel est défini d'une part par l'ester méthylique de qualité diesel produit à partir d'une huile végétale ou animale à utiliser comme biocarburant.

Les 96% au moins des constituants du biodiesel sont provenus par la transesterification des triglycérides contenus dans des matières grasses en présence d'éthanol ou de méthanol. En utilisant par exemple le méthanol, on peut obtenir des méthyles ester.:

Remarque : Il faut toujours mentionner quelle huile végétale est additionnée au diesel et ensuite dans quelle proportion même s'il n'y a qu'un seul biodiesel.

En Europe, les huiles végétales utilisées comme biodiesel sont l'huile de colza et celle du tournesol.

Aux Etats-Unis, dans les zones tropicales, on utilise de l'huile de soja et dans les zones équatoriales on utilise de l'huile de palme.

1.4. Biocarburant

C'est un combustible liquide ou gazeux utilisé pour le transport et produit à partir de la biomasse. Les biocarburants peuvent se présenter à l'état purs, ou mélangés à des dérivés d'huiles minérales (biomasse), ou encore sous forme de liquides dérivés de biocarburants, tels que l'éthyl-tertio-butyl-éther (ETBE).

Les deux derniers cas sont ceux des biocarburants industriels français qui sont commercialisés après mélanges d'huiles de pétrole avec :

- ✓ Soit de l'éthanol ou alcool éthylique ou de son dérivé ETBE (code NC 29091900) obtenu par réaction de l'éthanol avec un produit minéral : isobutène (code NC 2901)
- ✓ Soit de l'ester méthylique d'huiles végétales (EMHV, code NC 38249099) obtenu par estérification d'acides gras d'huile avec du méthanol d'origine fossile (code NC 290511)

Dans le monde, il existe 2000 plantes oléagineuses mais seulement 250 variétés peuvent donner des huiles susceptibles de remplacer le gazole.

I.5. Biomasse

C'est la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture (y compris les substances végétales et animales), de la sylviculture et des industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux.

I.6. Propriétés de l'huile de friture usagée

En utilisant l'huile de friture usagée comme carburant, il faut changer régulièrement le filtre à carburant et nettoyer les injecteurs préalablement tarés à 200Bars tous les six mois.

De plus, en hiver, un préchauffage supplémentaire peut être nécessaire en utilisant par exemple un fil chauffant ou fluydine ou stanydine.

II. ETUDE COMPARATIVE ENTRE HUILES VEGETALES ET CARBURANTS

II.1. Diesel [4]

Les propriétés du diesel serviront de références pour les autres carburants du fait qu'il s'agit d'utiliser un moteur de conception diesel avec d'autre carburant.

L'indice de cétane minimum du gazole est 40 selon ASTM 975-81.

A 0°C, la viscosité du gazole doit être 1/30 de celles des huiles végétales. A 40°C, cette valeur doit être près de 1/10.

II.2. Huiles végétales non raffinées(SVO: Straigh Vegetable Oil)

Ce terme recouvre toute une gamme d'huiles végétales. Souvent on emploie ce terme pour un mélange d'huiles végétales dites **huile friteuse**. Sans connaître la composition exacte de ce genre d'huile, on remarque que sa viscosité et sa masse volumique sont importantes par rapport au diesel.

Tableau N°1: Composition chimique des huiles végétales et celle du gasoil

Elément	Carbone C (%)	Hydrogène H (%)	Oxygène O (%)
Gasoil	86	14	0
HV	77	12	11

En effet, l'existence naturelle de l'oxygène dans les huiles végétales favorise sa combustion tandis que le diesel doit capter l'oxygène présent dans l'air pour provoquer la combustion. De plus, l'existence de certains acides gras comme l'acide myristique dans les huiles végétales optimisent leurs qualité de combustion. Ainsi, une huile végétale ne contient ni azote, ni benzène, ni métaux lourds, ni soufre.

Enfin, lors de la combustion : 1Kg de carburant consomme 2, 26Kg d'oxygène tandis que 1Kg d'huiles végétales pures en consomme seulement 1,9Kg.

II.3. Huiles Végétales pures (HVP)

II.3.1. Définition

Les huiles végétales pures sont des huiles produites à partir des plantes oléagineuses par pression, extraction ou procédés comparables, brutes ou raffinées, mais sans modification chimique, dans les cas où son utilisation est compatible avec le type de moteur concerné avec les exigences correspondantes en matières d'émissions.

Les huiles végétales sont des substances insolubles constitués essentiellement par des triglycérides et d'autres composés non triglycériques comme les acides libres, les alcools gras, les hydrocarbures, les stérols et les tocophérols. A très faible quantité, on y trouve aussi de l'eau, des diglycérides, des monoglycérides, des matières odorantes et des pigments.

II.2.2 Caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales

II.2.2.1. Couleurs

Ses couleurs varient de l'incolore au brun foncé

II.2.2.2. Longueur des chaînes

Les molécules des triglycérides ont une chaîne hydrocarbonée plus longue que celle d'un carburant diesel. Les triglycérides ont un nombre d'atomes de carbones compris entre C₁₂ et C₂₂ de formules générales C_nH_{2n}O₂ pour les acides gras saturés et C_nH_{2n-2}O₂ Pour les acides gras insaturés.

Tandis que le gazole n'est composé principalement que par C₁₄H₃₀, C₁₅H₃₂ et C₁₆H₃₄, de formule générale C_{2n}H_{2n+2}.

II.2.2.3. Point d'écoulement

C'est la température à laquelle le corps gras n'est plus capable de couler librement.

II.2.2.4. Point trouble

C'est la température à laquelle des précipités solides commencent à se former dans le corps gras liquide homogène.

II.2.2.5. Teneur en soufre

En général, la teneur en soufre des huiles végétales pures est variée entre 5 et 10 ppm.

II.2.3. Classement et types d'huiles végétales [stern et coll, 1983]

En général, on peut classer les huiles végétales différents types.

II.2.3.1. Huiles végétales de type laurique

Généralement, ce sont des huiles formant par des liaisons saturées et dont l'indice d'iode est comprise entre 5 et 30.

Exemples : huile de Coprah, huile de babassu,...

II.2.3.2. Huiles végétales de type palmitique

Ce sont des huiles possédant une composition plus de 25% en acide palmitique.

II.2.3.3. Huiles végétales de type oléique

Ce sont des huiles fluides dont les indices d'iode sont comprises entre 80 et 110. Ces huiles contiennent peu d'acide linoléique

Exemple : huile d'arachides, huile de pourghère,...

Nous allons découvrir certaines caractéristiques de l'huile de friture usagée à l'aide d'un tableau comparatif des différents carburants judicieusement choisis.

En effet, grâce à ce tableau nous pouvons rapidement percevoir certaines propriétés de l'huile de friture usagée comparée à d'autres carburants. Nous y retrouvons le diesel, l'huile de palme, l'huile de colza, l'huile de jatropha (pourghère), des huiles végétales non raffinées (SVO : Straigh Vegetable Oil). Voyons de plus près ces différents types d'huile et de carburants.

Tableau N°2 : Tableau comparatif des différents carburants

INDICE/HUILE	colza	purghère	palme	diesel	tournesol	EMC	soja	maïs	lin
Nom latin				Gazolus polutis			Glycine max	Zea mays	Linum usitissimum
Densité à 20°C (Kg/l)	0,90-0,93	0,91-0,92	0,92	0,81 à 0,89	0,92	0,88	0,91	0,9	0,93
viscosité à 20°C(mm2/s)		77	70	42	77	7	57 - 76		
Viscosité à 40°C(mm2/s)	35 - 38	77	95 - 106	40	36,1	3,5 - 5			
Pouvoir calorifique (Kcal/Kg)	8 850	9 300	35 600	42 500	8 900				
PCI massique (Kcal/Kg)				10 270	9 032				
PCI massique (KJ/Kg)	37 400	39 600 - 41 800		42 083	37 440	37 700			
PCI volumique (KJ/l)	34 300			35 350	34 300	33 175			
Point Trouble (°C)				1	-11	-5			
Masse volumique (Kg/m ³)	900- 930	910- 920	900 - 920	820 - 845	920				
Indice de Cétane	38		50	48 - 51	32 - 36	48 -52	65 - 72	36 -39	45 -50
Teneur en cendres(%)	0 079		0, 001	0,01	< 0,01	0 02			
Résidu en carbone (%)			0,22	0,3	0,4	0,3			
Point Eclair (°C)			280 - 300	-9 à-18	-21	-12			
Teneur en eau (mg/kg)	-		<500	200	0,075	500			
Teneur en soufre (g/l)	< 0,01	0,13		0,26	0,02	0,02			
Température de fusion (°C)				-12			-15	-10 / -18	-15 / -24

II.2.4. Propriétés relatives des huiles végétales en les utilisant comme biocarburant

II.2.4.1. *Contenu en phosphatides*

C'est la quantité de matière formant la gomme dans l'huile.

II.2.4.2. *Point d'ignition*

C'est la température la plus basse à laquelle une composition suffisante de vapeur d'huile dans l'air forme un mélange explosif au contact d'une flamme ou d'une étincelle.

C'est une caractéristique spécifique au stockage des huiles végétales.

II.2.4.3. *Teneur en eau*

La détermination de cette teneur en eau suit le protocole de la norme française NF V03-903.(voir annexes)

II.2.4.4. *Indice de saponification (IS) : NFT 60 -204*

C'est le nombre de milligrammes de KOH nécessaire pour saponifier 1 gramme de corps gras.

La connaissance de cet indice nous permet de calculer la masse moléculaire moyenne des huiles végétales en appliquant la formule ci-après :

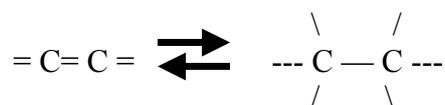
$$M(g) = \frac{56,11 \cdot 3000}{IS} \quad (1)$$

II.2.5. Polymérisation d'une huile végétale

➤ *Bref aperçu*

Une huile végétale contenant des doubles liaisons est assez fort sensible à ce phénomène de polymérisation en présence de l'oxygène. Rappelons un principe de polymérisation par voie radicalaire :

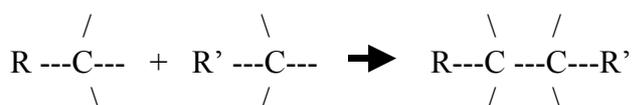
1) Initiateur



2) Polymérisation



3) Terminaison



➤ **Aspect pratique**

Une polymérisation ne se réalise que si une substance contient des doubles liaisons. Ce sont les acides oléique et linoléique surtout qui interviendront dans la réaction de polymérisation.

➤ **Conséquences**

Une des conséquences importantes de la polymérisation de l'huile de friture usagée se situe dans l'injecteur. Il s'y produit le phénomène de coking ou formation de dépôts au nez des injecteurs, du moment que l'on utilise une huile végétale transesterifiée comme carburant à cause d'une température des têtes d'injecteurs inférieures au point d'éclair. Ce dépôt a une influence sur le jet, à son apparition, il peut se former des trompettes qui deviennent des jets et détruisent la qualité de la combustion. Une trompette est une boule de dépôt se manifestant lors d'une combustion incomplète due à une obturation partielle de l'injecteur, avec formation de carbone libre et dépôt de celui-ci au niveau de la culasse. Il est recommandé de travailler à pleine charge pour empêcher la formation de ce dépôt.

Donc, le rinçage au diesel évite la formation d'un dépôt trop important d'où l'avantage de démarrer et d'arrêter le moteur au diesel.

Une huile végétale peut être attaquée par le rancissement, phénomène complexe et provoqué par des enzymes ou par oxydation. Les huiles végétales non saturées peuvent se transformer en aldéhyde qui sont la cause du goût rance. Ces aldéhydes peuvent se polymériser spontanément et d'autant mieux sous l'action de la chaleur. En effet, une huile insaturée restant au repos pendant un trop longue période ne pourra plus être utilisée comme carburant dans un moteur. D'une part, cette huile contenant des aldéhydes et de nombreux acides gras libres donne naissance à des croisements entre molécules avec comme conséquence une formation de gelée ou de beurre. D'autre part, cette huile devenue très acide attaque les éléments en cuivre et en chrome dans le moteur. Et il s'en suivra une corrosion chimique qui détériorera inévitablement ces éléments.

Donc: - C'est à l'utilisateur de veiller à ce que l'huile végétale choisie comme carburant ait un caractère acide acceptable.

- Le choix optimum est d'utiliser une huile de friture usagée récente dont la plus grande partie en eau est suffisamment éliminée et traitée d'un chauffage rapide pour l'amener à une viscosité suffisante pour obtenir une huile à faible teneur en acides gras libres permettant de réduire les phénomènes indésirables.

II.3. Mélanges : Huiles Végétales- gazole

Les propriétés des huiles végétales peuvent être améliorées en les mélangeant avec du carburant ordinaire. Les propriétés des mélanges sont généralement intermédiaires entre celle du gazole et des huiles végétales.

Tableau N°3 : Valeurs des caractéristiques de quelques huiles végétales mélangée avec du gazole

Carburant	gazole	Arachide			Maïs			Soja			Tournesol		
		%	25	50	100	25	50	100	25	50	100	25	50
Densité à 15,6°C	0,8654	0,88	0,89	0,91	0,88	0,89	0,92	0,88	0,89	0,92	0,87	0,89	0,92
Indice de cétane	44,3	41,8	40,5	39,0	42,0	40,0	34,4	43,6	41,9	41,9	42,0	40,0	33,4
Point éclair	71		84	128		83	120		82	114		81	120
Pouvoir calorifique en KJ/Kg	44,694			39,6			39,4			39,0			39,5
Point de pulvérisation en °C	-50	-15	-9	-2	-21	-21	-19	-25	-19	-9	-20	-19	-9
Viscosité à 37,8°C en mm ² /s	3,46	6,60	12,6	39,5	6,85	11,3	33,4	6,25	11,3	32,3	6,4	10,7	

En France, on utilise de l'huile de colza et de l'huile de rapeseed à mélanger avec le gazole à un taux d'huile de 5 et 30% pour obtenir des biocarburants B5 et B30.

L'union européenne a essayé de rouler ses voitures avec B2 en 2005. Elle estime que ce taux augmentera à B6 en 2010 et à B20 en 2020. Remarquons que les huiles végétales utilisées comme biocarburant en Europe sont surtout de l'huile de palme, de l'huile de rapeseed et de l'huile de tournesol.

II.4. Esters d'Huiles Végétales

II.4.1. Transésterification

Objectif : La transésterification des huiles végétales nous conduit à:

- diminuer le point éclair et point d'ébullition des huiles.
- Eliminer totalement la glycérine pour pouvoir la réutiliser dans les industries chimiques

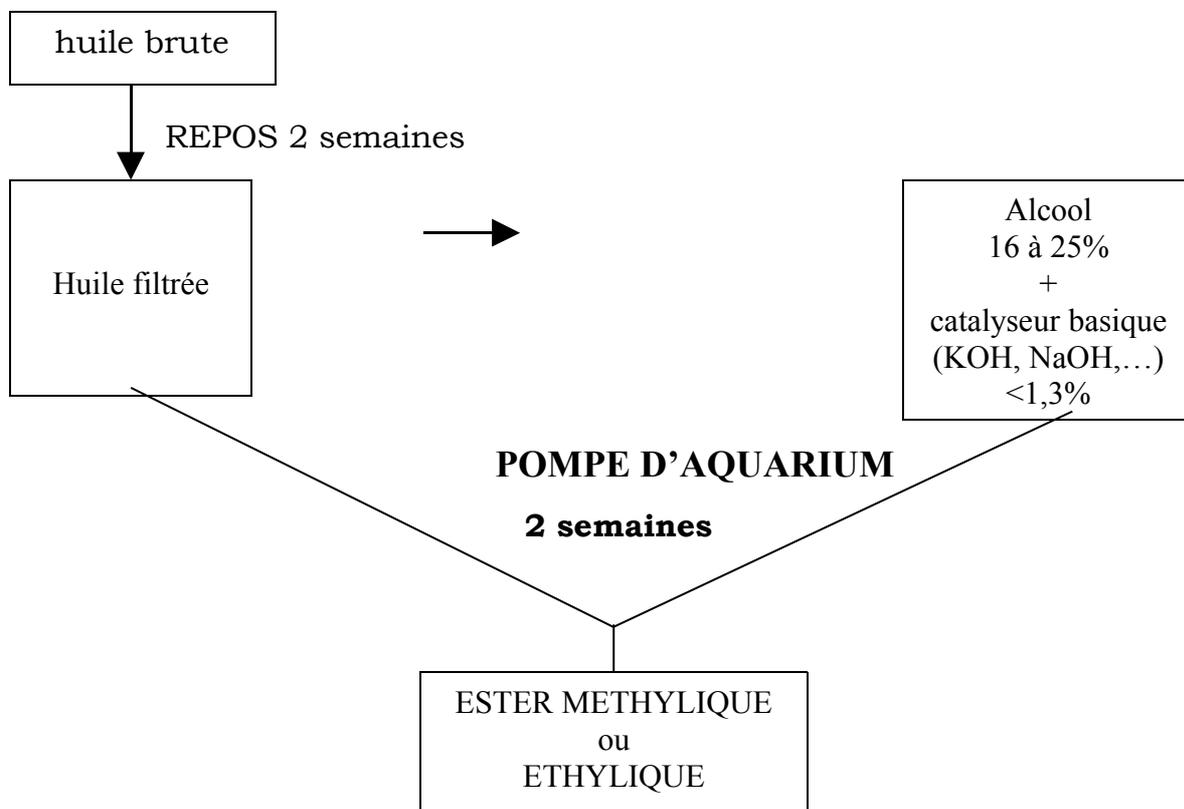
But : C'est l'alkoolyse des triglycérides avec un catalyseur alcalin afin d'obtenir les esters d'alkyles correspondant pouvant être utilisés comme carburant diesel.

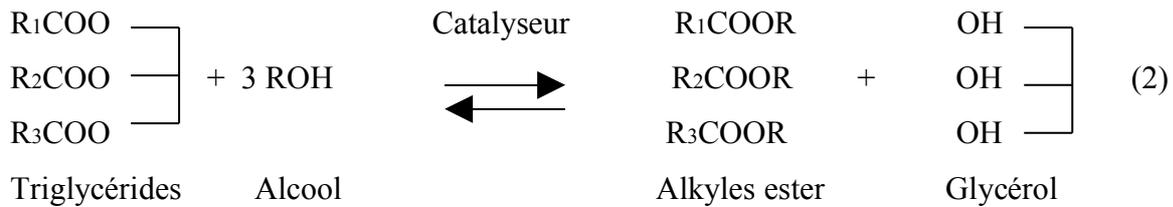
Principe : En absence d'oxygène, on décompose thermiquement une huile végétale étant un ester de glycérine pour former glycérine et un mélange d'esters méthyliques ou éthyliques..

Mode opératoire :

- ❖ Mélanger l'huile avec de l'alcool pur de l'ordre de 16% à 25% en utilisant un catalyseur basique comme le potasse (KOH), la soude (NaOH) et les alkoxydes (NaOCH_3 , NaOC_2H_5 , KOCH_3 , KOC_2H_5) à température ambiante de l'ordre maximum de 1,3%. Mélanger les deux produits pendant une semaine à l'aide d'une pompe d'aquarium.

Figure 1 : FLOW -SHEET DE LA TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE DE FRITURE USAGÉE [webographie]





❖ Les réactions de transesterification peuvent être classées selon le type et la nature du catalyseur à utiliser : basique, acide, enzymes, alcools à l'état supercritique,...

Selon les types et les acidités des huiles, le catalyseur peut être de type alcalin ou acide

1) La catalyse alcaline :

Il y a deux types de catalyseur alcaline, des catalyseurs naturels et des catalyseurs industriels.

➤ Les catalyseurs naturels :

Ils sont constitués par des résidus de carbonisation et des cendres. Parmi eux, il y a des composés susceptibles d'être facilement disponibles comme la chaux, la magnésie (les sédiments dolomitiques), les argiles de carbonate de calcium ou sédiments de calcaire et les zéolithes (terrains volcaniques)

Les faugéasites, les tamis 4A et la magnésie sont inactifs dans certaines conditions de réaction. La chaux donne des rendements en esters faibles et une formation de savons étant des produits secondaires qui provoquent de l'hydrolyse des fonctions esters avec un taux de conversion faible lorsqu'on utilise le méthanol et contrairement lorsque l'éthanol est utilisé [GRAILLE ET COLLABORATEURS, 1985]. GRAILLE a aussi utilisé les cendres des cocotiers et des rafles de palmiers contenant des ions carbonate de potassium augmenté comme catalyseurs. Les cendres utilisés comme catalyseurs assurant l'efficacité de l'alcoolise doivent être caractérisés par : leurs bonnes solubilités dans l'alcool à réagir, leurs absences des composés insolubles, leurs teneurs croissantes en carbonates.

➤ Les catalyseurs industriels :

Ce sont la potasse et la soude qui sont les catalyseurs les plus utilisés en réaction de transesterification. La potasse (KOH) est le catalyseur le plus favorable lors de la transesterification car sa dissolution dans l'alcool est facile. La soude (NaOH) n'est pas tout à fait recommandée car il favorise la formation d'émulsion. Les alkoxydes peuvent donner de bon résultats de biodiesel mais ils coûtent très chers. Donc, c'est le prix du biodiesel qui conditionnent leurs utilisations.

2) La catalyse acide :

La réaction en catalyse acide ne se déroule qu'à une température supérieure à 100°C [4]. Ainsi, à haute pression, la réaction dure entre trois et quarante huit heures [4]. Cette réaction est à conseiller lorsque les huiles sont faibles en acides gras et contiennent de l'eau

ou ont un degré d'acidité croissant. En 1985, HARRINGTON ET D'ARCY – EVANS ont utilisé l'acide sulfurique comme catalyseur à 30% de masse lors de la méthanolyse de l'huile avec un ratio molaire de 100 :1. Après cinq heure de réaction , le taux de conversion atteint 95%. Donc, la réaction de transesterification peut donner des bons rendements de conversion aussi bien en catalyse acide que basique. Cependant, la catalyse acide consomme beaucoup d'alcool pour les huiles fortement acides. En effet, il est préférable d'utiliser les catalyseurs basiques lors de la transesterification des huiles à acidité libre de 15 à 20, avec un alcool de haut point d'ébullition.

❖ Concentration du catalyseur

En utilisant le méthanol absolu, ces catalyseurs sont employés à 0,6% en masse d'huile de colza [4]

En 1991, Peterson et collaborateurs ont conclu que la quantité en masse de catalyseur ne doit dépasser 1,3% de celle de l'huile. L'utilisation à taux assez élevé de ces catalyseurs accroît le taux de saponification. La croissance de la proportion du catalyseur a pour effet d'accroître la quantité de savons obtenus jusqu'à 30%.

Si cette concentration est insuffisante, la réaction devient très lente

L'utilisation des enzymes comme catalyseurs est la plus avantageuse d'après la bibliographie :

- i. La récupération du glycérol est facile
- ii. La transestérification des huiles à acidité augmentée est possible
- iii. La transésterification sélectivement d'un acide gras donné est possible

❖ Aspect thermodynamique de la réaction de transesterification



Pour que le taux de conversion augmente, il faut que les réactions ci- dessus soient totales. Cet objectif peut être atteint :

- en retirant les glycérols formés du milieu réactionnel.
 - ou en utilisant un large excès d'alcool.
- ❖ Les concentrations en triglycérides doivent être inférieures à 0,01 mole / litre, celles de diglycérides sont inférieures à 0,02 mole/litre et enfin les concentrations en mono glycérides ne dépassent pas le taux de 0,04 mole/litre

❖ *Aspect cinétique de la réaction de transestérification*

Les constantes de vitesse des réactions (3), (4) et (5) de consommation et/ ou formation de triglycérides, diglycérides, monoglycérides sont respectivement : k_{TG} , k_{DG} , k_{MG} telles que $k_{TG} < k_{DG} < k_{MG}$.

Dans les conditions usuelles rencontrées en milieu industriel, la réaction de transestérification suit la loi cinétique de pseudo-second ordre pendant les 30 premières minutes, puis d'une loi cinétique de premier ordre ou d'une loi cinétique d'ordre nulle.

Pendant les quinze premières minutes :

- la vitesse de formation des alkyles esters est très rapide puis diminue jusqu'à l'obtention de l'équilibre.
- Les concentrations maximales en diglycérides et monoglycérides sont atteintes puis diminuent jusqu'à l'équilibre.

II.4.2. Les Esters Méthyliques d'Huiles Végétales (EMHV)

Les Esters Méthyliques d'Huiles Végétales sont issues par exemple de l'huile de colza, de palme, de soja, de tournesol,...Inadaptées à l'alimentation directe des moteurs diesel modernes, les Huiles Végétales doivent subir une opération transestérification avec le méthanol, qui donne les Esters Méthyliques d'Huiles Végétales et de la glycérine.

Généralement, la production mondiale en glycérine est de l'ordre de 1 million de tonnes /an dont 100 000 tonnes qui proviennent de la production d' Esters Méthyliques d'Huiles Végétales. Le rôle de ce coproduit dans la valorisation finale de la filière est donc loin d'être négligeable.

En effet, une attention particulière à l'évolution du marché de cette glycérine devra être relativement limitée . Une norme spécifiant la qualité des Esters Méthyliques d'Huiles Végétales qui a été établie n'intègre pas de contrainte sur l'indice d'iode (indice qui mesure le degré de saturations de l'ester) devant rester inférieur à 120.

La résolution des problèmes concernant le coût, la limite des volumes de production (malgré la concurrence à l'usage alimentaire des terres, la gestion des volumes de coproduits des biocarburants d'aujourd'hui, les travaux de recherche et développement sont en cours.

Ces résolutions proposent la matière lignocellulosique comme le bois et la paille, étant de ressources les plus abondantes et de meilleur marché que celle issue des cultures alimentaires.

A cette hypothèse, deux options sont envisagées :

- celle qui permet la production de carburant diesel de synthèse selon le procédé Fischer-Tropsch (FT)

- celle qui aboutit à l'éthanol

La combinaison de ces 2 filières pourraient créer une industrie de bioraffinerie car les déchets de la filière éthanol peuvent alimenter la partie gazéification synthèse de F.T.

Cette option permet également de produire du bio-kérosène pour alimenter le secteur transport aérien, à une opportunité de réduire les émissions de gaz à effet de serre dans ce domaine. Cette combinaison permet de ressembler à la fois un carburant de type essence et celui de type gazole comme les raffineries d'aujourd'hui.

III. PRINCIPAUX AVANTAGES ET INCONVENIENTS A L'USAGE DES BIOCARBURANTS

L'utilisation de l' Ester Méthylique d'Huiles Végétales pur exige des adaptations des véhicules, ce qui en limitent la diffusion. Tout comme l'éthanol, l' Ester Méthylique d'Huiles Végétales peut être utilisé pur ou en mélange à des teneurs de 30% au maximum.

Tableau N°4 : Avantages et inconvénients à l'usage des biocarburants

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Alternative au pétrole dans le secteur des transports et bilan ✓ environnemental amélioré : peu de risque d'inflammation, non toxique, absence de soufre, biodégradable, moins polluante,... ✓ production optimale du point de vue énergétique ✓ peu coûteuse à produire ✓ facile à stocker 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Disponibilité des ressources et le coût des filières ✓ Contraintes agronomiques ; concurrence avec la filière alimentaire

IV. LES RÉSULTATS DE L'ÉTUDE ÉCOBILAN 2002

Au cours du premier semestre en 2002, une étude Écobilan mandatée par l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie a été réalisée en vue d'établir les bilans énergétiques et les émissions de gaz à effet de serre des biocarburants et des carburants fossiles. A partir de l'expérience française de production de biocarburants, aucune considération de caractère économique n'a toutefois été prise en compte dans cette étude. Les résultats des bilans concernant l'étude des filières actuelles montrent un bon positionnement

de l'ensemble des filières biocarburants en comparaison des filières de carburants traditionnels.

D'un point de vue énergétique, la filière Ester Méthylique d'Huiles Végétales présente un fort rendement énergétique proche de 3, à comparer avec le rendement du gazole de 0,9.

D'un point de vue du bilan des gaz à effet de serre, les filières de production de biocarburants présentent également un gain important par rapport aux filières de carburants fossiles :

- L'impact sur l'effet de serre de la filière essence est environ 2,5 fois supérieur à celui des filières éthanol en considérant l'hypothèse de combustion totale des carburants ce qui se traduit par un gain d'environ 2,7 tonnes équivalent CO₂ / tonne pour le scénario actuel.
- Le bilan gaz à effet de serre de la filière gazole est environ 3,5 fois supérieur à celui des filières EMHV, soit un gain de 2,5 tonnes équivalent CO₂ / tonne.

Les bilans concernant l'étude des filières actuelles permettent également de constater un bon positionnement actuel des filières tournesol et colza (EMHV) par rapport aux filières de production d'éthanol et d'Ethyl tertio Butyl Ether de biocarburants.

Tableau N°5 : Estimation de l'évolution des consommations de carburants en France

Kt	2006	2007	2008
Essence	10 750	10 200	9 650
Gazole	33 100	34 200	35 300
Total carburants	43 850	44 400	44 950
En %			
Essence	24,5 %	23 %	21,5 %
gazole	75,5 %	77 %	78,5 %

V. ESSAIS DE FONCTIONNEMENT DES MOTEURS DIESELS AUX DIFFERENTS CARBURANTS DE SUBSTITUTION

A 5% d'huile végétale, on peut faire fonctionner les moteurs à injection directe de nouvelles générations, quelque soit la marque de la pompe à injection et avec ou sans turbo. Les résultats des tests moteurs montrent qu'il est indispensable d'adapter le moteur avec un système de préchauffage et certains réglages sont à prévoir comme l'avance à l'injection par exemple.

Mélange huile de friture usagée – diesel

On a constaté que l'huile de friture prétraitée peut faire fonctionner un moteur diesel sans adjonction du gazole.

D'une part, il serait de toute façon plus économique de mélanger du diesel avec une quantité bien déterminée d'huile de friture usagée.

D'autre part, il faut fluidifier l'huile de friture usagée par adjonction de diesel dans le but d'assurer le bon fonctionnement du moteur diesel

Réglage de la température de fin de compression

Actuellement, il existe trois méthodes pour pouvoir régler cette température. Voyons ces différentes méthodes : l'avance à l'injection, le piston ferrotherm et la ré injection de gaz brûlés.

- L'avance à l'injection

C'est la méthode la plus simple et non coûteuse.

En retardant l'avance à l'injection, la durée de compression est plus longue d'où une élévation de température en fin de compression. Cette augmentation peut atteindre jusqu'à 60°C, mais on observera une faible diminution de rendement. Les expériences ont montré que plus lentement tourne le moteur dont la charge est plus élevée, plus chauds sont les gaz d'échappement qui reflètent la température interne du moteur. Pour un moteur fonctionnant au diesel, l'avance à l'injection c'est à dire la position angulaire du vilebrequin est de l'ordre de 20°V pour un moteur tournant à 1000tr/minute. Cette avance à l'injection se base sur une densité minimum de fumées, non odorantes et sur le bon ronronnement du moteur.

On peut conclure qu'un retard de l'avance à l'injection de 5 °V par rapport au réglage du diesel nous apportera un gain de température de gaz d'échappement de 40 à 60°C dans de bonnes conditions de fonctionnement du moteur.

Mentionnons qu'un retard à l'injection de seulement 2 à 3°V occasionne une certaine diminution d'émission des oxydes d'azote.

- Le piston ferrotherm

Une huile ayant un point d'éclair loin de 90°C (celui du diesel pris comme référence) ne se vaporise pas totalement dans le moteur diesel mais va se coller aux parois du cylindre provoquant des dépôts goudronneux. Ces dépôts vont vite s'accumuler sur le nez des injecteurs perturbant ainsi la délicate pulvérisation et dégradant le fonctionnement du moteur. Ils vont également se loger dans la gorge du premier segment lui modifiant son élasticité. Ce qui mènera à des grippages et à une usure rapide de ce segment. Il y aura difficultés de démarrage à froid, perte de compression et détérioration du rendement moteur avec une croissance normale de la consommation. Pour pouvoir atteindre une température moyenne de dans la chambre de combustion plus élevée, les chercheurs ont conçu un matériau spécial appelé « ferrotherm ». Ce matériau spécial permet de garder une température suffisamment

élevée pour garantir une combustion optimale également à bas régime. La température du ferrotherm peut être différenciée par la nature de sa matière première :Aluminium, ou Nickel-Fer. L'utilisation du ferrotherm permet de garder des températures très élevée à la paroi et au fond de la chambre de combustion interne. Les températures aux parois internes à la chambre de combustion doit rester inférieure à 650°C. Le fond de la chambre de combustion peut résister à 450°C et celles admis par les têtes d'injecteurs sont de l'ordre de 220°C au maximum.

- La reinjection de gaz brûlés

Cette méthode se base sur les températures de gaz d'échappement. Le principe de l'enrichissement du diesel dans un moteur se fait par le rapport air/ diesel ; En effet, on peut réincorporer une quantité de gaz brûlés, chauds, dans l'air frais d'aspiration dans le but d'assurer une température de fin de compression plus augmentée et d'obtenir une température moyenne dans la chambre de combustion plus importante. En 1990, cette technique est connue sous le nom de Exhaust Gas Recirculation (EGR) ou réduction des émissions d'imbrûlés. Cette méthode varie un peu d'un moteur à l'autre. Donc, on ne peut pas définir des règles bien déterminées. Un moteur à injection indirecte fonctionnant à pleine charge ne nécessite pas indispensablement ce dispositif. Par contre, un moteur fonctionnant souvent avec des carburants différents c'est à dire plusieurs types d'huile végétale et de diesel sera plus polyvalent pour cette méthode que les autres citées ci-dessus.

VI. PARAMETRES INDISPENSABLES DE CARACTERISATION DES BIODIESELS

VI.1. Propriété organoléptique

Ils doivent avoir un aspect liquide clair limpide.

VI.2. Propriétés chimiques

VI.2.1. pH

Normalement, le pH des biodiesels doivent être égale à 7.

VI.2.2. Indice d'acide par titrage potentiométrique (D 664)

L'indice d'acide d'un bio diesel permet de déterminer la teneur en acides gras libres, en acide de traitement ou en sous- produit de dégradation qu'on ne trouve normalement pas dans un diesel.

Un indice d'acide élevé dans le bio diesel favorise la formation de dépôts dans le système d'alimentation en carburant et pourrait vraisemblablement aggraver la corrosion. Cette élévation de l'indice d'acide et un plus grand risque d'obturation des filtres sont des conséquences des températures de recyclage de nouveaux carburants pouvant accélérer la dégradation.

VI.2.3. Teneur en eau déterminée par la norme NFV03-903

VI.2.4. Taux de glycérine libre et glycérine totale (D6584)

Le dosage de la glycérine libre et la glycérine totale dans les esters méthyliques du bio diesel B- 100, par la méthode de Chromatographie en Phase Gazeuse. La plage de détection de la glycérine varie de 0,005 à 0,05% en masse, tandis que celle de la glycérine totale comprenant les mono et triglycérides ainsi que le glycérol varie de 0,05 à 0,5% en masse. Cette méthode ne s'applique pas aux huiles végétales renfermant des esters méthyliques de l'acide laurique. Une quantité élevée en glycérine libre peut causer la formation de dépôts dans l'injecteur et même obstruer le système d'alimentation en carburant. Elle peut aussi entraîner une accumulation de glycérine libre dans le fond des réservoirs de stockage et des systèmes de ravitaillement suite à la séparation de la glycérine du reste de l'huile. Une faible teneur en glycérine totale indique qu'une part très considérable de l'huile a été convertie en esters monoalkyliques

La teneur en glycérol libre qui doit être égale à 0,87% pour les méthyles esters et 1,4% pour les éthyles esters

VI.2.5. Teneur en alcool

Cette valeur doit être strictement inférieure à 0,22% pour les méthyles esters et 0,26% pour les éthyles esters

VI.2.6. Teneur en catalyseur résiduel

Cette valeur doit être strictement inférieure à 0,02%, elle est déterminée par la simple dosage avec l'acide chlorhydrique

VI.3. Propriétés physiques

VI.3.1. Densité :

La densité relative d'un ester est le rapport de la masse d'un certain volume d'ester, à une température bien choisie, à la masse d'un égal volume d'eau distillée à cette même température. Cette grandeur est sans dimension et son symbole est d

Mode opératoire

- Nettoyer le pycnomètre au moyen d'éthanol puis d'acétone
- Le sécher à l'étuve ou en faisant passer un courant d'air sec au moyen d'un séchoir
- Lorsque l'équilibre de température avec la salle de balance est réalisé, peser le pycnomètre muni de son bouchon à 1 mg près : soit m_o cette masse
- Puis remplir celui-ci avec de l'eau distillée à la température choisie et le peser : soit m_e cette masse
- Après l'avoir bien rincé, le remplir avec d'échantillons, peser le pycnomètre plein : soit m_e cette masse
- Donner les valeurs de la densité relative des échantillons

L'expression de la densité relative d est donnée par la formule :

$$d = \frac{m_e - m_o}{m_o - m} \quad (7)$$

Cette valeur est normalement équivalente à 0,88

VI.3.2. Viscosité

La viscosité des biodiesel est normalement de 1,3 à 2,1 fois par rapport à celle du gazole (la viscosité de l'éthyle ester doit être supérieure à celle du méthyle ester)

La viscosité d'un liquide a sa caractéristique :

- d'être plus ou moins fluide
- et/ou d'opposer plus ou moins de résistance au pompage, au passage à travers un orifice ou un tuyau

La température joue un rôle important sur la viscosité. Si la température d'une huile s'élève, celle-ci se fluidifie et la viscosité diminue. Un bon biocarburant doit être un liquide s'écoulant facilement. Selon les expériences effectuées, une viscosité d'un biocarburant est dix fois supérieure à celle du gazole à 40°C et trois fois supérieure à 0°C.

A 38°C, la viscosité du gazole est comprise entre 2 et 4,5.

Il existe différentes sortes de viscosité :

- la viscosité empirique ou relative ou conventionnelle de G. MARTY

C'est la viscosité déterminée par comparaison avec celle de l'eau dans des conditions d'écoulement bien déterminées et à température constante en raison de la difficulté de la détermination de la viscosité dynamique dans l'industrie.

- La viscosité ENGLER

C'est le quotient du temps d'écoulement de 200cm^3 du fluide étudié sur le temps d'écoulement de 200cm^3 d'eau à 20°C mesuré dans un viscosimètre ENGLER.

- La viscosité REDWOOD (en Angleterre)

C'est un nombre de secondes pour 50cm^3 de fluide à étudier avec un appareil REDWOOD comparé avec de l'huile de colza à $60^\circ\text{Fahrenheit}$.

- La viscosité SAYBOLD (aux USA)

C'est le temps d'écoulement de 60cm^3 de fluide étudié dans les appareils SAYBOLD

VI.3.3. Lubrlicité

Cette valeur doit être strictement inférieure à $460 \mu\text{WSD}$ (Wear Scar Diatemer), déterminée par la méthode High Frequency Reciprocrating Rig

VII. TESTS DE PERFORMANCES D'UN MOTEUR DIESEL

Quatre caractères peuvent valoriser la performance d'un moteur diesel :

- sa consommation spécifique
- son rendement thermique
- sa température de gaz d'échappement
- sa densité de fumées noires

VII.1. Analyse des gaz d'échappement

De ce fait, nous allons comparer les émissions des gaz d'échappement au diesel conventionnel et avec des moteurs fonctionnant au biocarburant. Nous savons que toute combustion produit inévitablement du gaz carbonique et de l'oxyde d'azote avec comme les principales causes. Mais pour la combustion des bio diesel les émissions dépendent de l'aggravation du phénomène d'effet de serre en partie de l'équipement des moteurs et de sa température de fonctionnement. Ainsi, l'emploi d'un catalyseur réduit fortement les émissions de monoxyde de carbone, pouvant aller jusqu'à 25% et au delà.

La différence fondamentale entre les biocarburants et les carburants d'origine fossile est que les carburants fossiles créent une accumulation de gaz carbonique lors de leur

combustion. Tandis que la quasi totalité du gaz carbonique dégagé lors de la combustion d'un biocarburant n'est autre que celui que la plante a prélevé dans l'atmosphère au cours de sa période de végétation. Malgré la dépense d'énergie pendant la phase de production des biocarburant, ils réduisent en général le dégagement de gaz carbonique de plus de 60% par rapport au gazole. En fait, l'utilisation d'une huile végétale ainsi que l'huile de friture usagée comme carburant nous apporte en général une diminution des émissions des gaz d'échappement par rapport aux carburants pétroliers d'où la diminution de la pollution.

Tableau N°6 : Comparaison d'émission de gaz d'échappement [société CIRAD, France]

	CO (ppm)	HC (ppm)	NO_x (ppm)
Diesel fuel	655	253	1270
Ester méthylique de Rapeseed	555	295	1180
Rapeseed	910	235	1235

Ce tableau nous montre que :

- ❑ les émissions des huiles végétales ainsi que leurs esters méthyliques ne sont pas toujours inférieures à celles du diesel.
- ❑ l'utilisation d'une huile végétale ou de son ester méthylique comme biocarburant diminue en général les émissions des gaz d'échappement

VII.2. Problèmes rencontrés dans les moteurs

VII.2.1. Moteur fonctionnant au diesel

Présentement, les carburants habituels tels que le diesel et l'essence, sont de composition chimiquement neutre. En effet, les moteurs construits sont de type « basique », voulant désigner les caractères basiques de l'huile lubrifiante. Ceci dans le but de remédier les problèmes suivants :

- ✓ Les huiles moteurs ont un caractère basique, elles neutralisent l'acide le cas échéant pour former un dépôt dans le carter moteur (c'est une des raisons pour laquelle une vidange est régulièrement nécessaire)
- ✓ Lors de la combustion, si le diesel contient du soufre, il dégagera en plus des habituels CO, NO_x, du SO₃. Dans le cas du dégagement du SO₃, il réagit avec de l'eau pour former l'acide sulfurique. L'acide présent lors de la combustion peut se retrouver dans l'huile de lubrification du moteur.

VII.2.2. Problèmes rencontrés lors de l'utilisation d'une huile végétale dans un moteur

Une maigre quantité d'huile végétale se retrouve inévitablement d'une manière ou d'une autre dans l'huile lubrifiante. La plus grande partie de l'huile végétale (acide) passant à travers les segments se mélange à l'huile lubrifiante (basique), cela se produit lors du démarrage à froid du moteur avec l'huile végétale. En effet, à ce moment, les segments sur le

piston ne procurent pas une étanchéité suffisante pour éviter le passage de l'huile végétale vers le carter. Au démarrage à froid, les segments ne procurent pas une étanchéité suffisante.

Le carburant non brûlé est approximativement de 2,5ml pour les moteurs de puissance moyenne 20 à 50 KW et de 1,5ml pour les moteurs à petite puissance de 5 à 10KW.

Ces chiffres ne se sont expliqués seulement par le fait que les segments n'apportent pas d'étanchéité suffisante lors du démarrage à froid, mais également par une mauvaise combustion au démarrage (la chambre de combustion est encore à température ambiante ce qui empêche la combustion).

Les chercheurs chez une firme allemande Anlagen-und Antriebstechnik Nordhausen observent que l'huile carburant passant à travers les segments lors du fonctionnement du moteur à chaud est de l'ordre de 5 mm³ à vide et de 500mm³ par heure en pleine charge pour un moteur de moyenne puissance.

VII.2.3. Optimisation du fonctionnement d'un biocarburant dans un moteur diesel

Une réflexion de bon sens est de préchauffer le biocarburant juste au bon fonctionnement du moteur. Ce préchauffage peut être effectué :

- Soit par un système interne au moteur, par un échangeur de chaleur (des gaz d'échappement ou du système de refroidissement)
- Soit par utilisation d'une énergie externe comme le charbon de bois ou autre combustible

Deuxième Partie :

PARTIE EXPERIMENTALE

On suppose que la connaissance des divers conditions d'utilisation et caractéristiques des biocarburants durant l'étude bibliographique nous permet d'optimiser la transformation de l'huile de friture usagée en biodiesel dans le cas de Madagascar.

VIII. PREPARATIONS DES ALCOOLS

VIII.1. Généralités

VIII.1.1. Choix d'utilisation d'un alcool pour la préparation du biodiesel

✓ *Quantité de l'alcool*

D'après les expériences, on a vérifié que l'utilisation d'une quantité importante d'alcool est indispensable pendant une réaction de transestérification pour la préparation du biodiesel. Mais il faut que l'alcool utilisé soit purifié dans le but de protéger les moteurs diesel.

On a vu que les alcools actifs pour la préparation du biodiesel ne sont que des hydroxyles simples à courtes chaînes hydrocarbonées.

Exemple : méthanol ou éthanol

✓ *Coût de l'alcool*

Au marché, le coût de l'alcool anhydre dépend de la longueur de la chaîne hydroxylée : plus la longueur de la chaîne diminue, plus l'alcool coûte cher.

Donc, il est préférable d'utiliser l'éthanol.

VIII.1.2. Différents modes de purification des alcools

Pour pouvoir obtenir un alcool presque pur, c'est-à-dire à un degré alcoolique $90 < d < 100$, il faut utiliser:

- des agents de déshydratation comme la chaux vive, la glycérine anhydre, la baryte,...
- des tamis moléculaires

Si l'alcool à rectifier est en grande quantité, on peut le distiller par méthode azéotropique c'est-à-dire par la méthode d'extraction liquide- liquide (extraction de l'alcool par l'huile de ricin par exemple)

❖ Purification de l'alcool par utilisation d'agent de déshydratation

On élimine la majeure partie de l'eau dans l'alcool à l'aide des agents de déshydratation. Il faut déterminer le degré alcoolique pour savoir la quantité d'agents de déshydratation nécessaire.

Exemple : si on utilise la chaux vive comme agent de déshydratation, pour purifier l'éthanol 95°, il faut au moins 150 grammes de chaux vive par litre d'éthanol.

On filtre le mélange lorsque l'activité des agents de déshydratation utilisés est terminée.

❖ Purification de l'alcool par utilisation de la glycérine anhydre

La glycérine anhydre à utiliser n'est autre que le sous produit du biodiesel après la réaction de transésterification.

Principe : mélanger l'alcool de composition azéotropique avec de la glycérine anhydre puis faire passer les vapeurs d'éthanol étant très inflammables à travers la solution de glycérine. Une fois refroidies, ces vapeurs fourniraient un alcool beaucoup plus pur.

❖ Purification de l'alcool avec des tamis moléculaires

Les tamis moléculaires sont des granulés réutilisables, caractérisés par des cavités de 3 Angstroms pour les alcools. La quantité de granulés utilisés dépend de la pureté de l'alcool.

Exemple : pour 1 litre d'éthanol 90°, il faut 500 grammes de tamis moléculaires

Pour 1 litre d'éthanol 95°, il faut 250 grammes de tamis moléculaires

C'est la meilleure méthode de déshydratation pour protéger l'environnement.

Pour pouvoir réutiliser les granulés, chauffer les restes du filtrat à 300°C pendant 1 heure sous la grille d'un four par exemple.

❖ Purification de l'alcool par extraction liquide-liquide

C'est le procédé le plus utilisé en milieu industriel.

Principe : Séparation azéotropique éthanol-eau à l'aide de composé organique lui-même azéotrope avec l'éthanol comme le benzène et l'huile de ricin,...

VIII.2. Préparation de l'éthanol

VIII.2.1. Préparation de l'agent déshydratant

La chaux commerciale contient encore de l'eau. Il faut déshydrater cette chaux si l'on veut l'utiliser comme agent déshydratant.

VIII.2.1.1. Matériels et réactifs

- Balance de précision
- Fleur de chaux
- Four de calcination
- Récipient en porcelaine résistant à haute température
- Récipient hermétique

VIII.2.1.2. Mode opératoire

- Après pesage, mettre la fleur de chaux dans des récipients en porcelaine
- Chauffer la fleur de chaux dans le four à une température de 900°C pendant trente minutes
- Laisser la se refroidir dans le four encore fermé.

- Verser rapidement dans le récipient pour éviter la réaction d'oxydation avec l'oxygène de l'air
- Conserver dans un endroit sec

VIII.2.2. Distillation fractionnée

La distillation fractionnée permet d'amener la composition de l'alcool commercial 90° à la composition voisine de l'azéotrope 95°.

VIII.2.2.1. *Matériels et réactifs*

- ⇒ Colonne de distillation et condenseur
- ⇒ Récipient de récupération de l'éthanol
- ⇒ Ballon
- ⇒ Eau réfrigérant
- ⇒ Pierre ponce
- ⇒ Ethanol 90°
- ⇒ Chauffe ballon électrique équipé d'un régulateur

VIII.2.2.2. *Mode opératoire*

- Remplir les 2/3 du ballon par de l'éthanol 90°
- Le mettre quelques grains de pierre ponce
- Chauffer le ballon
- Faire circuler l'eau de réfrigération

VIII.2.2.3. *Purification de l'éthanol par la chaux activée*

- Peser 150g de chaux activée pour 1000 ml d'éthanol 95°
- La verser dans une bouteille puis verser l'éthanol à déshydrater
- Fermer et laisser la réaction pendant 48 heures
- Faire une distillation fractionnée de l'éthanol obtenu tout en filtrant la chaux activée pour pouvoir obtenir l'éthanol 99°

VIII.3. Méthanol

VIII.3.1. Caractéristiques

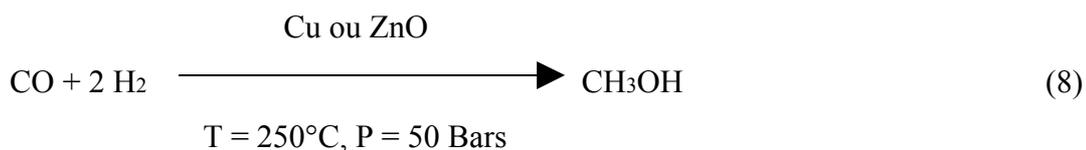
Densité : 0,79

Température de fond ou de solidification : -95°C

Température d'ébullition : 64,5°C

VIII.3.2. Réaction de formation

Dans les industries, la réaction de formation du méthanol est :



VIII.3.3. Production mondiale

13 millions de tonnes par an.

IX. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HUILE DE FRITURE USAGEE

IX.1. Indice d'acide

L'indice d'acide d'un acide gras peut être déterminé selon la norme NFT 60- 204 (voir annexes). Il donne une évaluation sur la quantité d'acides libres. C'est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser l'acidité libre d'un gramme de ce corps. Ces acides sont responsables d'une grande facilité au rancissement. Chaque huile végétale selon son origine présente un caractère d'acidité contrairement au gazole. Si la valeur de cet indice est trop élevée, il faut sécher préalablement l'huile avant sa transesterification à une température ne dépassant pas 90°C. L'oxydation de cette huile ou rancissement est catalysée par la chaleur, la lumière et certains métaux comme le cuivre, fer, Ce phénomène naturel commence à la production de l'huile raffinée, se poursuit aux utilisations, puis au stockage. Mais ce phénomène améliore légèrement l'indice de cétane.

IX.2. Indice d'iode

C'est le nombre de grammes d'halogène fixé par 100 grammes de produit exprimé en milligramme d'iode.

L'indice d'iode s'échelonne entre 10 (huile de coprah) et 180 (huile de poisson).

La connaissance de cet indice permet de :

- Connaître le degré d'instauration d'un acide gras. porter un premier jugement sur
- l'aptitude à la combustion de l'huile

En effet, on peut évaluer sa facilité de rancir. Plus l'indice d'iode est élevé, plus la combustion peut poser des problèmes.

IX.3. Indice de peroxyde

C'est le nombre de micro grammes actif de peroxyde contenu dans un gramme de produit et qui oxyde l'iodure de potassium avec la libération d'iode. L'indice de peroxyde permet d'indiquer alors la quantité d'acide gras déjà rance.

IX.4. Indice de saponification

Cette valeur est déterminée en appliquant le protocole de la norme française

NFT 60 –206.(voir annexes)

IX.5. Teneur en eau

Il est indispensable de chauffer l'huile de friture usagée pour éliminer totalement la quantité d'eau restante dans l'huile après sa récupération. Mais, il est recommandé de ne pas maintenir l'huile trop longtemps à une température supérieure à 90°C pour préserver ses propriétés. Plusieurs examens ont pu démontrer que la plupart des huiles végétales ont une température critique aux alentours de 110°C selon la norme DIN 6886. En effet, l'huile de friture non traitée était oxydée car une quantité importante de graisse non utilisable pour l'injection dans le moteur est apparue lors de son pré traitement (filtration et décantation). Ce qui se traduira par une polymérisation de l'huile.

IX.6. Indice de diène

Cet indice est une mesure d'insaturation des huiles à partir des doubles liaisons conjuguées qu'elles contiennent. Il représente la quantité d'iode exprimée en gramme équivalent d'anhydride maléique fixé par les doubles liaisons présentes dans 100g de graisse . En 1975, Diels et Alder ont découvert que les composés carbonyles non saturés réagissent avec les hydrocarbures diènes conjugués par addition 1,4 [7]. Il est exprimé par le nombre équivalent de centigramme d'iode par gramme d'échantillon.

X. TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE DE FRITURE USAGEE

X.1. Matériels et réactifs

- Agitateur magnétique
- Becher
- Couvercle
- Balance électronique
- Méthanol pur ou éthanol 99°
- Soude ou potasse

X.2. Déroulement du procédé de préparation du bio diesel à partir de l'huile de friture usagée

X.2.1. Filtration

Après approvisionnement et transport de l'huile de friture usagée, débarrasser de toutes les particules d'une taille supérieure à 5 micromètres. Cette étape est une condition sine qua non à la protection du moteur.

X. 2.2. Purification

En présence d'eau, une huile végétale s'hydrolyse donnant lieu à la formation d'acides gras libres. En effet, il faut chauffer l'huile à une température 90°C pendant quelques heures avant de la laisser reposer l'huile brute pendant deux semaines au maximum afin de laisser de côté toute l'eau contenue dans celle-ci.

X.2.3 Réaction de transesterification

C'est un des moyens de diminuer la viscosité de l'huile de friture usagée mais une question de coût revient souvent à ce stade.

X.2.3.1. **Optimisation**

Il faut optimiser la réaction de transesterification par le respect de la concentration ainsi que de la nature de la qualité des paramètres en terme de séparation, de conversion, et de purification du biodiesel.

❖ **Qualité de l'huile à transesterifier**

L'huile utilisée doit être claire, exempte des particules solides, ne contenant aucune trace d'eau car ces impuretés citées ci-dessus :

- favorisent la formation d'une émulsion stable et donc perturbent l'efficacité de l'opération de lavage.
- Peuvent diminuer le taux de conversion, ce qui entraîne la non obtention du biodiesel.

❖ **Qualité de l'alcool**

La teneur en eau de l'alcool doit être la plus faible possible car l'excès en eau peut :

- désactiver les catalyseurs
- empêcher la formation du savon dans le milieu réactionnel
- diminuer le taux de conversion lors de la transesterification
- annuler la séparation biodiesel - glycérol

❖ **Nature de l'alcool**

- Ethanol

L'éthanol est aujourd'hui produit à partir de deux grands types de cultures : les plantes amylacées comme le blé et maïs et les plantes sucrières comme la canne à sucre et la betterave. Ces différentes filières passent toutes par une étape de fermentation qui transforme les sucres en éthanol. Une étape plus ou moins poussée de distillation peut séparer l'alcool de l'eau. L'éthanol peut être utilisé pur ou en mélange ou bien sous forme d'éther produit par réaction

avec de l'iso butène issu des raffineries. L'usage de l'éthanol pur ou à très forte concentration nécessite une adaptation spécifique du véhicule :

- système d'injection
- Réglages moteur
- Compatibilité des plastiques et des joints
- Stratégies spécifiques pour le démarrage à froid pour l'éthanol pur (par exemple, mélange de teneurs de 5 à 10% ou à 85%)

- Méthanol

On peut choisir le méthanol comme le meilleur réactif lors de la transesterification des huiles de friture usagée. Malgré son coût un peu cher que les autres alcools, il peut augmenter le taux de conversion d'où la facilité de la séparation du biodiesel

❖ **Nature du catalyseur**

La nature du catalyseur est une caractéristique importante de la réaction de transesterification. La bibliographie nous conseille d'utiliser un catalyseur de type alcalin.

❖ **Température de la réaction**

La température accroît considérablement la vitesse de la réaction. Il est conseillé de travailler à une température voisine du point d'ébullition de l'alcool car : Si elle est trop élevée, elle peut diminuer le rendement de la réaction. En effet, la formation du savon est accélérée et les alcools s'évaporent..

X. .2.3.2. Les réactions secondaires

NEUTRALISATION DES ACIDES GRAS

Cette réaction s'effectue lors de la transesterification des huiles à acidité croissante comme les huiles rancies, les huiles usagées,...



SAPONIFICATION

Cette réaction peut être observée lors d'une utilisation excessive de catalyseur et/ou la présence d'eau dans le milieu réactionnel à température augmentée.

La réaction s'effectue en deux étapes :



Neutralisation des acides gras en catalyse basique



Ces réactions sont susceptibles de consommer la totalité des triglycérides et des alkyles esters.

Remarque : Les réactions de neutralisation et de saponification influent fortement sur l'avancement de la réaction de transesterification dans le but d'obtenir le biodiesel. Elles peuvent diminuer le taux de conversion et entraver la séparation et le lavage des alkyles esters obtenus.

X.2.4. Séparation des phases et purification des esters

Après la réaction de transesterification, on sépare les différentes phases par la méthode de décantation. La phase légère est constituée essentiellement d'alkyle ester, d'une certaine quantité d'alcool, d'une faible quantité de monoglycérides, de diglycérides, de savon de catalyseur et d'une trace de triglycéride.

X.2.4.1. Procédés de lavage du bio diesel

LAVAGE À L'EAU EN PRÉSENCE DE BULLES D'AIR

Principe : mélanger le bio diesel brut avec une quantité de 30 à 50 % d'eau avec injection de bulles d'air. Le déplacement vertical des bulles d'air évite la formation des émulsions et aussi accroît la performance du lavage. En montant, les bulles d'air activent l'eau de lavage du bio diesel. En descendant, ces mêmes bulles s'éclatent et libèrent l'eau pour être prêts à faire le second lavage. Le phénomène de lavage doit être effectué sous agitation pour accélérer la diffusion des impuretés vers l'eau de lavage et d'accroître les aires inter faciales entre l'eau et le bio diesel. Enfin, laisser se décanter le mélange jusqu'à obtenir deux phases : la phase lourde est constituée par l'eau de lavage et la phase légère est constituée par le bio diesel.

LAVAGE À L'EAU CHAUDE

A la fin de la réaction de transesterification et après quelques minutes de décantation, lorsque les différentes couches sont bien apparues, ajouter de l'eau distillée à 15% de son volume dans le mélange puis agiter vigoureusement le mélange pendant 40 minutes. Ensuite, le décanter et la phase lourde est constituée par le glycérol, la phase légère est constituée par le biodiesel brut devant être lavé successivement jusqu'à ce qu'on obtienne un biodiesel clair et une eau de lavage ne réagissant pas avec le phénolphtaléine.

X.2.4.2. Purification de la glycérine

Résultant de la transesterification, le catalyseur et le savon restent en grande partie avec le glycérol.

Principe : neutraliser les catalyseurs résiduelles et transformer les savons en leurs acides gras correspondants

Mode opératoire : Ajouter au mélange une certaine quantité d'acide phosphorique. Les acides gras libres vont surnager et les sels de potasse vont se précipiter.

Séparer les différentes couches, évaporer les alcools, puis filtrer les sels : la glycérine immédiatement commercialisable est obtenue.

X.2.4.3. Récupération des alcools excédentaires

L'alcool restant dans le bio diesel peut être récupéré par évaporation sous vide et/ou par lavage à l'eau. L'alcool retenue par le glycérol peut être extrait par évaporation sous pression ambiante.

X.2.4.4. Sechage du bio diesel

- ❑ Chauffer le bio diesel sous pression réduite jusqu'à ce qu'il s'éclaircisse
- ❑ Stocker le produit obtenu dans un récipient sec fermé

Nous allons maintenant aborder à la recherche appliquée et l'apport scientifique personnel de ce travail de fin d'études qui consiste en l'étude des différents problèmes rencontrés lors de la transestérification de l'huile de friture usagée pour être prête à fonctionner des moteurs diesel. Quelques méthodes seront proposées, d'une part spécialement pour le cas de Madagascar et d'autre part des méthodes qui sont déjà appliqués dans l'industrie française.

X.2.5. Paramètres

CONDITIONS INITIALES						BILAN		
Huile (g)	Température (°C)	Agitation	Catalyseur (g)	Alcool ratio	Temps (h)			
100	environ 50	très forte pendant les 15 premières minutes	NaOH 1	Méthanol 4 :1	2	Le mélange se gélifie, impossible de récupérer le biodiesel		
	méthanol 6 :1			glycérol (g)		ester (g)		
	ambiante		KOH 1	méthanol 4 :1	24	15,44	84,56	
	environ 50°C					15,52	84,48	
	ambiante		1,1 1,2			12	25,34	74,66
						6	27,34	72,66
							27,32	72 ;68
						Éthanol 4 :1	Mélange fluidisé, on n'arrive pas à récupérer le biodiesel	

Tableau N°6 : Différents paramètres de la transestérification pendant les expériences

X.3. Caractéristiques cinétiques de la réaction

- D'après la réaction (23), si on veut obtenir un taux de conversion maximal, il faut que le nombre de moles de l'ester à l'équilibre soit égal à la moitié du nombre de moles des triglycérides initial.
- En effet, si ce taux de conversion est maximal, on doit obtenir 84,655 g d'ester et 15,345 g de glycérol
- Donc, nous avons atteint un taux de conversion maximal de l'ordre de 99,79%
- En prenant que la réaction est du second ordre, on peut utiliser la formule :

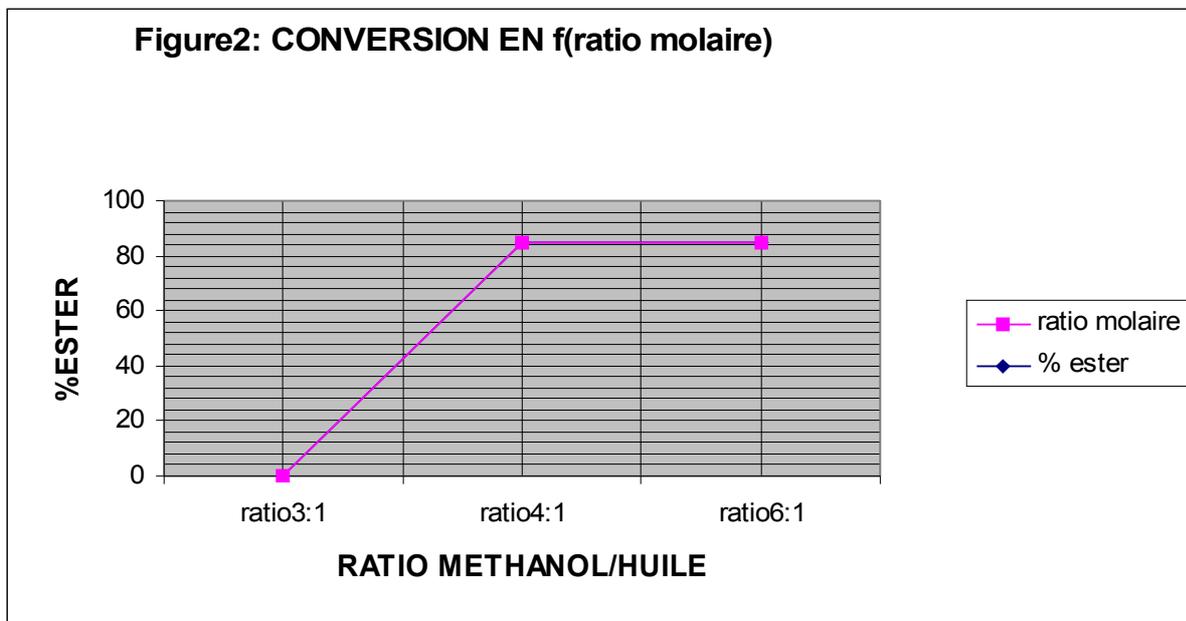
$\tau = 1 / \text{concentration initiale des triglycérides}$, l a période de la réaction. Dans notre cas, cette valeur est de 23h41mn.

Remarque : La période d'une réaction est le temps nécessaire où la moitié du nombre de moles initiales a réagi.

X.3.1. Influence de la stœchiométrie

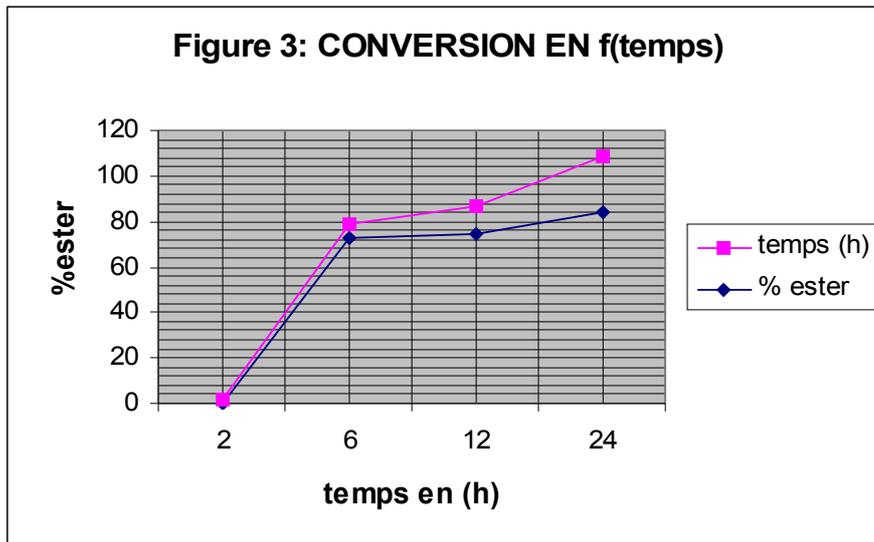
Normalement, 3 moles d'alcool doivent réagir avec 3 moles d'huile. c'est à dire un ratio molaire 3 :1. D'après la loi cinétique des réaction chimiques, cette réaction est très complexes en utilisant ce ratio normal. En effet, pour favoriser la réaction, on a introduit le ratio à 4 :1, le pourcentage d'ester obtenu croît mais la conversion reste incomplète.

On a essayé de faire réagir 1 mole d'huile par 6 moles d'alcool, l'augmentation du taux de conversion n'est pas remarquable et la récupération du glycérol se complique.



.3.2. Influence du temps de la réaction

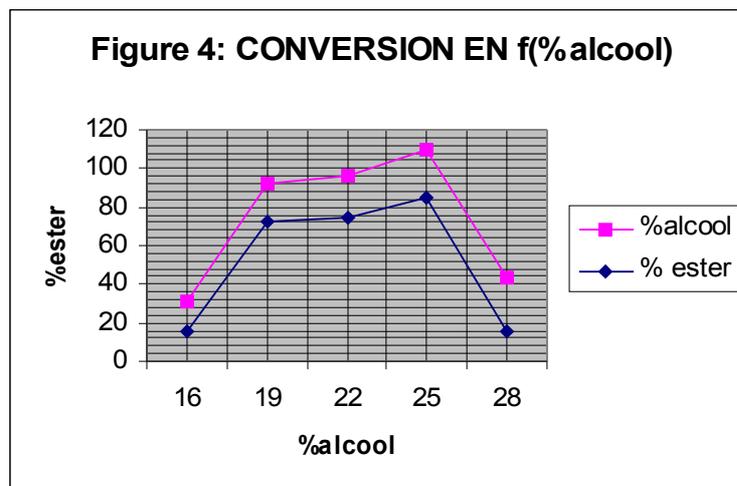
On a essayé de faire réagir l'alcool et l'huile pendant 24 heures et plus, on a observé que la conversion reste la même qu'à une réaction pendant 4 heures. Après les 15 premières minutes on suppose qu'on obtient la conversion maximale mais seule la facilité de la séparation de l'ester et du glycérol qui nous oblige à continuer la réaction.



X.3.3. Influence de l'alcool

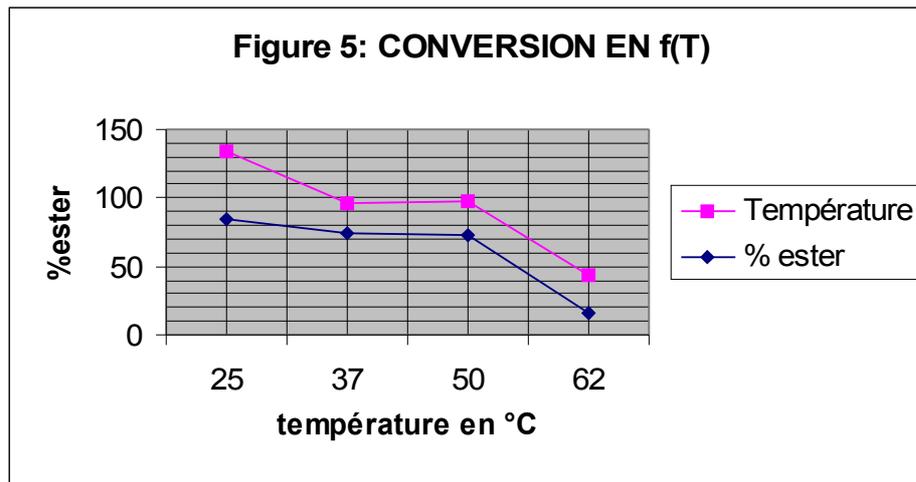
Même si on a purifié l'éthanol à 99° avant de l'utiliser, la séparation de l'ester avec du glycérol est impossible. L'utilisation du méthanol pur comme réactif ne crée pas de problème durant la transestérification des huiles de friture usagée.

L'augmentation de la quantité d'alcool utilisé à un taux supérieur à 25% complique la réaction et parfois on n'arrive plus à séparer l'ester et le glycérol.



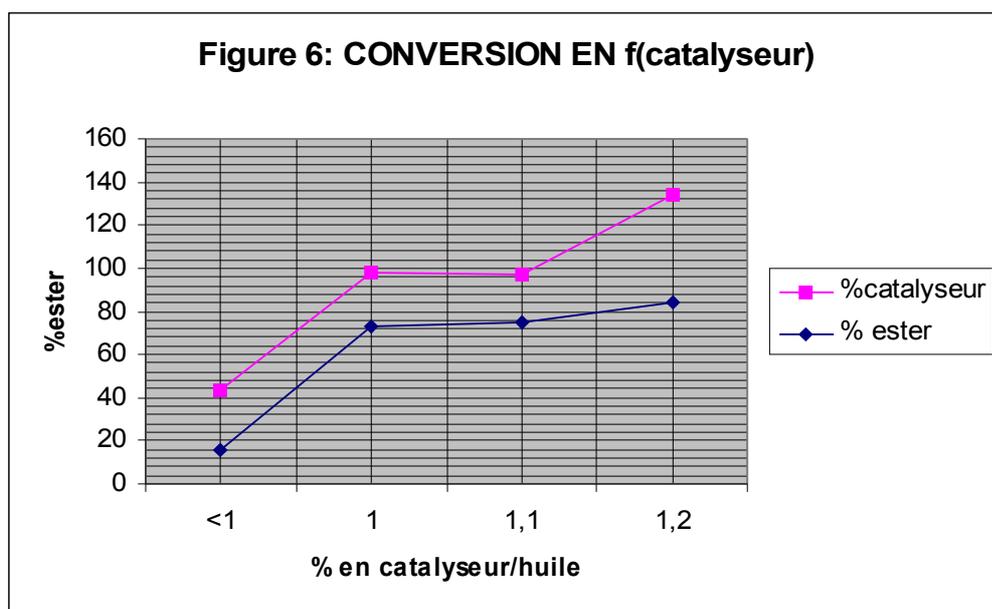
X.3.4. Influence de la température

héoriquement, l'alcoololyse des huiles végétales doit être effectué à une température proche de la température d'ébullition de l'alcool. Mais, on préfère de faire la réaction à température ambiante car il n'y a pas de grande différence au niveau des taux de conversion obtenus. Ce qui confirme que la réaction est exothermique.



X.3.5. Effet du catalyseur

Initialement, on a utilisé la soude comme catalyseur, la séparation des phases est très compliqué. L'utilisation de KOH à un taux variant de 1 à 1,3% favorise la transesterification de l'huile de fritures usagées. A cause du coût un peu cher de potasse, on a dû chercher tous les moyens pour minimiser la quantité du catalyseur à utiliser.



X.4. .Caractéristiques pouvant déterminer un bon biocarburant diesel

Avant l'utilisation d'un tel biocarburant, il faut mesurer sa densité, son indice de cétane, son point de pulvérisation [°C], son point de trouble [°C], son pouvoir calorifique [KJ/l], et sa viscosité [mm²/s].

X.4.1. Indice de cétane (D613)

L'indice de cétane peut mesurer globalement l'aptitude d'auto inflammation et la combustion dans un moteur diesel. Les indices de cétane des bons biocarburants doivent être inférieures à celui du gazole normal. Ils doivent être compris entre 28,3 et 41,5 ; et celui du gazole doit être supérieure à 40 selon ASTM-D 275-81

Cette diminution de la valeur de l'indice de cétane donne des avantages à ceux qui utilisent le bio diesel:

- Faculté de démarrage à froid
- Calage du cycle de combustion
- Pression maximum et bruit

Sinon, un indice de cétane suffisamment augmenté provoque :

- Un cognement à haute volatilité
- à basse température de l'auto inflammation

La façon la plus rapide pour pouvoir déterminer cet indice est l'utilisation de l'équation de Klopfenstein :

$$IC = 58,1 + 2,8 (n - 8)/2 - 15,9 \cdot N \quad (13)$$

$$IC = 46,3 + 545,8/x - 0,225 \cdot y \quad (14)$$

Où : n, nombre de carbone

N, nombre de double liaisons

x, indice de saponification

y, indice d'iode

X.4.2. Point de pulvérisation

Ce point de pulvérisation limite l'utilisation des bio carburants sous climat froid.

X.4.3. Point de trouble.(D 2500)

C'est la température au dessous de laquelle s'amorcera la précipitation des cristaux dans le carburant .Cet indice indique généralement la température au dessous de laquelle

s'amorcera la précipitation de cristaux dans le carburant. L'utilisateur des biodiesel devrait déterminer ce point pour pouvoir évaluer l'impact sur les propriétés d'écoulement des mélanges, pour s'assurer d'un bon fonctionnement des moteurs par temps froid.

En général, les bio diesels ont un point de trouble plus élevé que les diesels. Cet indice doit être inférieur à 49°C et le produit doit être transparent en couche de 40mm.

X.4.4. Pouvoir calorifique (PC)

Le pouvoir calorifique correspond à la quantité d'énergie libérée pour la combustion d'un kilogramme de combustible liquide ou solide ou d'un m³ de gaz.

On a la formule suivante :

$$\begin{aligned} \text{PCS} &= \text{PCI} \cdot 1,1 & (15) \\ &= \text{PCI} + \text{Chaleur latente de vaporisation} & (16) \end{aligned}$$

où PCI le pouvoir calorifique inférieur [KJ ou en kWh/l ou par m³]

PCS le pouvoir calorifique supérieur [KJ ou en kWh/l ou par m³]

Chaque combustible contient une certaine quantité d'hydrogène réagissant lors de la combustion avec l'oxygène dans l'air pour former la vapeur d'eau. La formation de cette dernière demande toutefois de l'énergie que l'on appelle chaleur latente de vaporisation.

Pour vaporiser 1Kg d'eau, on nécessite une chaleur latente de 2000 à 2500KJ/m³.

Cette chaleur latente se perd avec les gaz de combustion évacués par le pot d'échappement à moins de condenser la vapeur d'eau et de récupérer la chaleur s'y étant accumulée ..

Le pouvoir calorifique du gazole normal est plus 5 à 18% de celui d'un biocarburant.

La formule pour calculer le pouvoir calorifique est :

$$\text{PC} = 11,38 - I_i - 9,15 \cdot \text{IS} \quad \text{où}$$

I_i est l'indice d'iode de l'huile végétale

IS est l'indice de saponification de l'huile végétale

Le pouvoir calorifique d'un bio carburant doit être supérieur ou égal à 9000Kcal/kg.

X.4.5. Point éclair

Le point d'éclair est la température à laquelle un fluide émet assez de vapeur pour qu'elles puissent s'enflammer au contact d'une flamme ou d'une étincelle.

Ce point se trouve à 55°C au minimum et est souvent aux alentours de 90°C pour le diesel.

Un point d'éclair augmenté diminue les risques d'incendies.

X.4.6. Résidu de carbone (micro méthode) D 4530

La quantité de résidu de carbone est une mesure des tendances du carburant à former des dépôts. Quoique cette quantité ne soit pas corrélée directement avec la formation de résidus dans les moteurs, elle est considérée comme une approximation. Cette méthode s'applique :

- À la détermination de la quantité de résidu de carbone après évaporation et pyrolyse d'un bio diesel. Elle permet d'obtenir certaines indications sur les tendances de ces produits à former du coke. .
- Aux produits pétroliers qui se décomposent en partie lorsqu'ils sont distillés à la pression atmosphérique et dont la quantité de résidu en carbone est comprise entre 0,1 et 30% (m/M).

X.4.7. Température de fin de compression

Il faut que la température de fin de compression de l'huile de friture usagée et de son ester alkyle approche celle du diesel dans le but d'avoir une bonne combustion. Une bonne combustion est marquée par des dégagements légers de fumées noires et d'une odeur typique de l'huile. Il y a plusieurs moyens de régler la température de fin de compression d'un moteur selon la qualité et le rendement que l'on désire avoir ainsi que le coût que l'on est disposé à investir.

X.4.8. Haute volatilité

Une haute volatilité du biocarburant :

- forme un mélange facile à la combustion.
- Assure un bon mélange c'est-à-dire pour obtenir une complète

X.4.9. Odeur et fumée

Un bon carburant diesel ne doit dégager ni odeur ni fumée par le tuyau d'échappement.

X.4.10. Corrosion et usure

Un bon biocarburant n'a pas de corrosion et usure ni avant ni après la combustion. Ce phénomène peut être testé par la quantité de soufre dans le carburant

X.4.11. Intervalle d'ébullition lors de la distillation sous vide des produits pétroliers

Les produits pétroliers peuvent être partiellement ou complètement vaporisés à une température maximale du liquide de 400°C dans le cas des biodiesels. Il faut procéder par distillation sous vide car ces produits ne décomposeront l'effet de la chaleur au cours de la distillation à la pression atmosphérique. Une méthode manuelle et une méthode automatique sont prescrites. Comme les biodiesels sont constitués d'esters monoalkyliques d'acides gras contenant de 16 à 18 atomes de carbone, leurs points d'ébullition sont très semblables et sont

compris entre 330 et 357°C. Par conséquent, les biodiesels sont caractérisés par un point d'ébullition plutôt que par une courbe de distillation. Ainsi, la température de 360°C prévue dans la spécification ne constitue pas un problème. Cette température s'assure que le carburant n'a pas été altérée par l'addition de contaminant à haut point d'ébullition.

X.4.12. Détection de la corrosion du cuivre (D 130 : essai à la lame de cuivre)

Cette méthode s'applique à la détection des tendances corrosives à l'égard du cuivre du carburant diesel. Cette méthode permet d'évaluer les difficultés possibles découlant de la corrosion des pièces en cuivre, en laiton ou en bronze du système d'alimentation en carburant. La présence d'acides ou de composés contenant du soufre peut ternir la lame de cuivre, indiquant ainsi qu'il y a risque de corrosion.

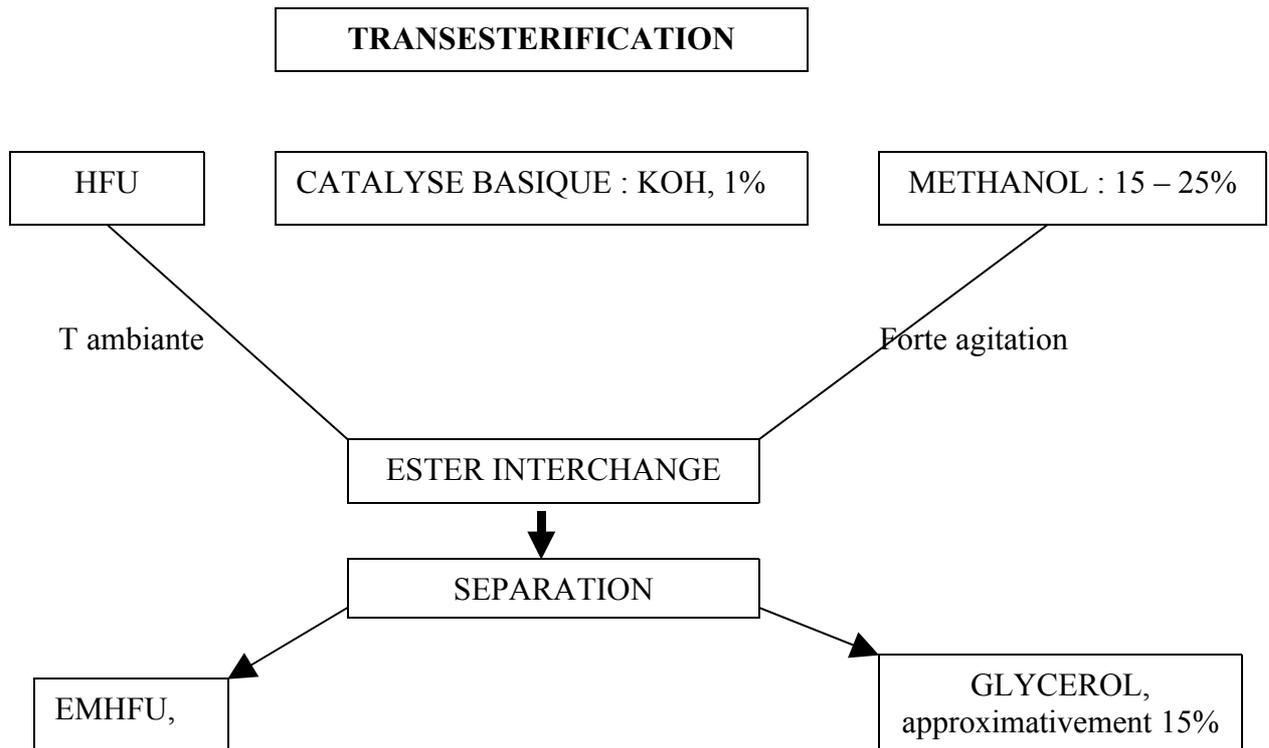
X.4.13. Cendres sulfatées dans les huiles de graissage et les additifs (D874)

Cette méthode s'applique au dosage des cendres sulfatées dans les huiles de graissage et les additifs concentrés utilisés pour le compoundage. Habituellement, ces additifs contiennent un des plusieurs métaux suivants : Ba, Ca, Mg, Zn, K, Na, et Sn. Les éléments S, P et Cl peuvent aussi être présents sous forme combinée. Les matières fuligineuses peuvent être présentes dans le biodiesel sous trois formes: solides abrasifs, catalyseurs résiduels et savons métalliques solubles. Les 2 premiers peuvent contribuer à l'usure de l'injecteur, de la pompe à carburant, des pistons et des segments de piston. Ils peuvent aussi lieu à des dépôts dans les moteurs. Les savons métalliques solubles n'ont guère d'effet sur l'usure, mais peuvent boucher les filtres et provoquer la formation de dépôts dans les moteurs.

X.5. L'Ester Méthylique d'Huile de Friture Usagée (EMHFU)

D'après les expériences, l'EMHFU doit être transformé chimiquement. Voyons à l'aide d'un schéma élémentaire le flow-sheet de ce processus :

Figure N°7 : Flow-sheet de la transformation chimique de l'EMHFU



X.5.1. Propriété organoléptique

Aspect liquide clair limpide.

X.5.2. Propriétés chimique et physique

Résumons à l'aide d'un tableau les différentes propriétés chimique et physique de l'huile de friture usagée, ainsi que celles de son ester méthylique.

Tableau N°5 : Quelques propriétés chimique et physique de l'ester méthylique de l'huile de friture usagée

paramètres	HFU	Gazole	EMHFU
Densité	0,97	0,88	0,91
Ph	5,88	7,69	7,25
Indice de saponification	186,375		
Indice d'acide	0,07		
Indice de cétane		35 - 65	40
Indice d'iode			100
Viscosité à 20°C		2,5 - 5,5	6,8

Troisième partie :

ETUDES ECONOMIQUES

XI. ORIGINE DU PROJET

Cette partie traite l'étude de faisabilité du projet de fabrication de l'Ester Méthylique de l'Huile de Friture Usagée par la méthode de rentabilité interne.

XII. SYNTHÈSE

Marché cible : utilisateurs des moteurs diesels

Caractéristiques techniques : transesterification, filtration, décantation, normalisation,...

Personnels : un agent de production, une femme de ménage, 2 agents de sécurité, un secrétaire comptable, un directeur général

Les personnels doivent être présents 5 jours par semaine. Des alarmes d'urgences sont à installer à différents points de contrôle. En effet, en cas d'urgences, un agent de maintenance sera prévenu. Les employés touchent le 13^{ème} mois. Les charges patronales de l'ordre de 42,5% portent sur les rémunérations et primes.

Tableau N° 9 : Estimation des rémunérations des personnels (en Ariary)

PERSONNELS	SALAIRE MENSUEL	TOTAL ANNUEL	CHARGES PATRONALES
directeur général	500 000	6 500 000	2 762 500
agent de production	300 000	3 900 000	1 657 500
secrétaire comptable	160 000	2 080 000	884 000
2 agents de sécurité	140 000	1 820 000	773 500
femme de ménage	70 000	910 000	386 750
TOTAL		15 210 000	6 464 250

XIII. INVESTISSEMENTS

Comme cette unité de production n'existe pas encore à Madagascar donc, on prévoit d'installer tout si on veut exploiter l'Ester Méthylique de l'Huile de Friture Usagée à utiliser comme biocarburant. Voyons à l'aide du tableau suivant les valeurs en Ariary des divers investissements nécessaires afin de déterminer la rentabilité interne de ce projet :

Tableau N°10 : valeurs en Ariary des divers investissements nécessaires

	Matériels principaux: réacteurs, sécheurs, filtres, décanteurs, ...	17 160 000
	Matériel secondaire : électricité, bâtiments, instruments usuels,...	12 012 000
	Montage : génie civil, fondations, préparation du site, voirie,...	12 012 000
	Frais indirects de chantiers : bâtiments provisoires, transports,taxes...	13 728 000
	Imprévus	5 148 000
I1	Investissement en limite des unités de fabrication	60 060 000
I2	Installation général et stockage	12 012 000
I3	Frais d'engineering	14 414 400
I4	Stock de rechange	0
I5	Frais de contracter	6 006 000

CF	Capital fixe	92 492 400
I6	Intérêts intercalaires	8 318 916
MO	Main d'œuvres	21 674 250
CV	Charges variables	206 475 750
FO	Frais opératoire	228 150 000
I7	Frais de démarrage	57 037 500
FR	Fonds de roulement	114 075 000

XIII.1. Temps de remboursement simplifié (Pay out time) : POT

C'est le temps de récupération du montant de l'investissement.

$$POT = I / [B (1-a) + A] \text{ où} \quad (17)$$

I: capital amortissable = CF+ I6+ I7 ,

A: amortissement annuel constant,

B: bénéfice brut annuel,

a : taux d'imposition sur les bénéfices = 0,35

Soit un capital amortissable de 156 918 996 Ariary avec un bénéfice brut constant de 85 133 079, 72 Ariary, un amortissement linéaire pendant une durée de vie de notre projet 5 ans nous permettent de trouver POT = 3 ans.

XIII. 2. Bénéfice actualisé (Discounted cash-flow)

$$VAN = - I_0 + \sum_{p=1}^{p=n} (CF)_p / (1 + i)^p \text{ où} \quad (18)$$

I0 est l'investissement global = I+ FR

(CF)_p est le revenu annuel à l'année p

i est le taux d'actualisation = 0,15

(CF)_p = (V_p - C_p) (1 - a) + A_p

V_p est la recette d'exploitation à l'année p, on a V_p = 342 225 000 Ariary

C_p est le coût opératoire à l'année p, on a C_p = 259 533 799,2 Ariary

a est le taux d'imposition sur les bénéfices = 0,35

Un investissement global de 270 993 996 Ariary présente une période de vie de 5 ans, ont les flux de trésorerie suivants :

Année 1 : 74 065 779,36 Ariary

Année 2 : 64 701 140,59 Ariary

Année 3 : 56 187 832,62 Ariary

Année 4 : 51 079 847,83 Ariary

Année 5 : 42 566 539,86 Ariary

On a VAN = 14 201 821,06 Ariary,

$VAN > 0$ nous permet de calculer le taux de rentabilité interne de notre projet.

XIII.3. Taux de rentabilité interne (Rate of return) : TRI

C'est la valeur du taux d'actualisation i qui annule le bénéfice actualisé sur n années. Autrement dit, c'est le taux maximum auquel les revenus du projet permettent de rémunérer le capital investi sans que le projet devienne déficitaire. Cette valeur peut être déterminée en résolvant l'équation suivante :

$$- I_0 + \sum_{p=1}^{p=n} (CF)_p / (1 + TRI)^p = 0 \quad (19)$$

Nous obtenons $TRI = 0,17$ donc, notre projet est rentable.

XIV. CONCLUSION PARTIELLE

La recette d'exploitation annuelle 342 225 000 Ariary nous oblige à produire au moins 180 tonnes par an d'Ester Méthylique de l'Huile de Friture Usagée dont 215 tonnes d'Huile de Friture Usagée nécessaire comme matière première. Il faut importer la matière première car la récupération de l'Huile de Friture Usagée n'est pas suffisante à réaliser le projet. Cette nécessité en matière première exige 2,58 tonnes par ans de potasse si on maintient les résultats expérimentaux à la phase d'exploitation industrielle.

Tableau N°11: CADRE LOGIQUE

Projet : transformation de l'huile de friture usagée en biocarburant

Début : Novembre 2007

Fin : Décembre 2012

	IOV	MV	CC
FI	Création d'emplois	Frais de personnels : 21 674 250Ar/an	Gestion de l'ensemble du projet : temps, produits, personnels
NA	Valorisation de la Chimie Appliquée	Ester Méthylique : environ 2000 Ar/l	
LI		Glycérine brut : 7840Ar/Kg au maximum	
TES	Intérêts économiques de l'Etat	Impôts, taxes et assurances : 1 082 928 Ar/an	
B	Huile de Friture Usagée en biocarburant	Effets indésirables à son rejet ou à son réutilisation : euphorbie , cancer	Coût
U			Moteurs diesels
TS			Normes
EX	Amélioration de l'environnement	Economie d'énergie : 0,36Kg d'oxygène/Kg de carburant utilisé	Participation de chaque consommateur de produits pétrolier
TR		Diminution d'émission de gaz polluants : vers 148 ppm/m3	
AN	Découverte d'une nouvelle firme	Exportation de glycérine : consommation mondiale (11Kt/an)	
TS			
IN	Huile de Friture Usagée	Au moins 21 tonnes /mois	Importation en matières premières
TR	Personnels techniques	Taux de conversion : 85%	
AN	Investissements divers	Environs 5 personnes	
TS	Développement de l'écotourisme	Environ 5% du chiffre d'affaire	
	Marketing sur les huiles comestibles	Partenariats	Basse saison
		Consommation locale actuelle	Crise économique

Quatrième partie :

**ETUDES D'IMPACT
ENVIRONNEMENTAL**

XV. ETUDES D'IMPACT ENVIRONNEMENTAL

Nous avons choisi le district d'Ambatolampy comme site de production du biocarburant à partir de l'huile de friture usagée car:

- Elle n'est pas loin de la capitale de Madagascar
- Son climat permet nous aider à assurer les tests du bon fonctionnement de notre produit
- Sa population est l'une des premières utilisateurs de diesel à Madagascar

XV.1. Baseline

Cette étude de l'état initial du site d'implantation a pour objectifs de mieux connaître l'environnement du site choisi pour estimer l'évolution de l'état environnemental avec le sous projet, ainsi que de préparer les alternatives possibles.

XV.1.1. Localisation du site

Ambatolampy est limité par les coordonnées géographiques suivantes :

- entre 46°17' et 47°19' de longitude Est
- entre 18°59' et 20°03' de latitude Sud

Elle fait partie des hautes terres, située à 60Km environ d'Antananarivo, centre ville de Madagascar et sur la Route Nationale N°7 (RN7).

XV.1.2. Caractérisation de l'environnement bio-physique

XV.1.2.1. Milieu physique

CLIMAT

Type tropical d'altitude. La moyenne annuelle de température se situe aux environ de 17°C avec des maxima de 25°C aux mois d'Octobre et Novembre, et de minima de 5°C en Juin. L'amplitude est forte, en particulier en saison fraîche. Les gelées sont fréquentes. La grêle provoque parfois de nombreux dégâts. La pluviométrie diminue d'Est en Ouest dont la moyenne annuelle est supérieure à 1 300 millimètres.

GÉOMORPHOLOGIE, GÉOLOGIE

Sols ferrallitiques humifères noirs ou ando-sols, très poreux et gorgé d'eau.

HYDROLOGIE

Zone montagneuse renferme le plus de plans d'eau. La comparaison des images satellites (Landsat) a montré que sa superficie a été de 40, 8Km² en 2005, soit une diminution de 5% en 5 ans. La longueur de rivière et plans d'eau ayant subi un envasement était de 51785 mètres en 2004 [*Tableau environnemental*, ONE]

XV.1.2.2. Milieu biologique

FLORE ET VÉGÉTATION, FAUNES ET ANIMAUX SAUVAGES

La superficie des forêts naturelles ne couvre que 9% de la superficie totale du district.

XV.1.3. Caractérisation de l'environnement humain

XV.1.3.1. Zone d'habitation.

Le district d'Ambatolampy est assez urbanisé car presque le quart de la population vit dans les grandes agglomérations.

XV.1.3.2. Densité de la population

On trouve une population totale autour de 17 800 habitants repartis dans 1709Km².

XIV.1.3.3. Infrastructures existantes

Infrastructures sociales relativement peu développées.

ECOLE

Malgré la forte implication du secteur privé surtout confessionnel (46% d'école primaire public, 55% des centre d'enseignement général et 80% des lycées), la couverture en matière d'éducation n'est pas suffisante : le taux de scolarisation est faible (51%) et le nombre d'élèves par enseignant est de 45 pour le secteur privé et 53 pour le secteur public.

HÔPITAL

Une vingtaine de médecins et environ 55 personnes soignants travaillent dans une vingtaine de centre de santé de base.

XIII.1.4. Cadre socio-économique

- ❑ On estime que la création de micro unité de fabrication de biocarburant à partir de l'huile de friture usagée induirait à la création d'au moins 10 emplois (Horaire de travail :40 heures par semaine).
- ❑ Le coût d'un chômeur est évalué à 840 000 Ariary par an au minimum en se référant sur le salaire minimum (SMIG)
- ❑ Concernant l'épuisement des ressources : au rythme de la consommation actuelle, il ne reste plus que 40 années de réserve de pétrole. Or, le pétrole est le résultat d'un processus qui dure plusieurs millions d'années. Durant les 100 dernières années, 30% de l'humanité a utilisé plus de la moitié des matières premières fossiles

XIV.1.5. Bilan matière

XIV.1.5.1. Matières premières

Huiles de friture usagée.

XIV.1.5.2. Energie

Au début, on utilise l'électricité de la JIRAMA mais après on prévoit l'autonomie de production de cette énergie en utilisant les esters méthyliques obtenus par exemple.

XIV.1.5.3. Produits finis

- Ester méthylique d'huile de fritures usagées
- Glycérol brut

XIV.1.6. Processus de production

Ce processus de production pourra :

- identifier les différentes sources de pollutions, de nuisances, risques et dangers.
- Déterminer le coût excessif : BATNEE ou Best Available Technique Not Entailing Excessive Cost
- Rechercher les alternatives plus propres

XIV.2. Evaluation d'impacts environnementaux sans le projet

XIV.2.1. Analyse de la gravité des nuisances, de l'origine et de la nature sans le projet

Cette analyse a pour objectif de mettre en relief les différents sources de pollution. Pour les phases d'implantation, de construction et d'implantation, nous caractérisons les pollutions atmosphériques, les bruits, les odeurs et les vibrations. Ensuite, nous allons identifier les médias touchés intra et extra muros comme l'air, l'eau et le sol. Après, nous caractérisons les activités et/ou produits à risque pouvant provoquer les accidents, les incendies, les empoisonnements... Enfin, évaluons l'ampleur de ces risques et dangers.

XIV.2.1.1. Informations spécifiques pour les produits chimiques toxiques et déchets dangereux

Les contacts avec les produits chimiques ou déchets dangereux peuvent provoquer des accidents. Il est alors nécessaire de prévoir les principaux signes de toxicité des produits à risques, les mesures de prévention et la conduite à tenir en cas d'accident.

- ✓ Types:: solvants organiques

Méthanol : intoxication par injection. Les yeux sont sensibles

- ✓ caractéristiques des produits et déchets spéciaux : dangereux pour l'environnement
- ✓ Origine des produits et déchets spéciaux : importés
- ✓ Transport et approvisionnement : par voie maritime
- ✓ Stockage : dans des récipients plastiques , secs, sombres, hermétiquement fermés

Il faut prévenir aussi les interventions possibles en cas d'accident ou de déversement.

XIV.2.2. Prévisions d'impacts sans le projet

- Sans notre projet, Ambatolampy ⁵¹ actuellement des problèmes de pollutions industrielles à cause des productions abondantes des marmites en aluminium
- La biodiversité est menacée : on observe dans les forêts denses humides, les défrichements annuels respectifs de l'ordre de 3 à 7%.

Ces menaces risquent de nuire à une potentialité reconnue qu'est le développement de l'écotourisme qui favorise l'augmentation de ressources en matières premières de notre projet.

XIV.3. Effets physiques

XIV.3.2. Effets sur le sol

Sur la qualité, la structure, le caractère du paysage et les ressources géologiques du sol

- ❖ Le soufre, un constituant du gazole contribue aux pluies acides étant responsables de la dégradation des sols, du dépérissement des forêts et de nécroses sur les végétaux.
- ❖ L'utilisation des huiles végétales comme carburant peut tenter de recourir aux cultures génétiquement modifiés. Les organismes génétiquement modifiés sont dangereux. Par exemple, le colza génétiquement modifié en Europe a contaminé la ravenelle et une espèce sauvage. L'exploitation des biocarburants doit être préconisé dans ce domaine.
- ❖ Pour les pratiques culturales :

Bilan protoxyde d'azote (N₂O)

La production d'azote est très gourmande en énergie : une tonne d'énergie équivalent de pétrole est nécessaire pour produire une tonne d'azote. Une fois épandu sur le sol, l'azote rejette dans l'atmosphère de l'ammoniac (NH₃) par volatilisation et du protoxyde d'azote. Ce dernier participe à l'effet de serre de 310 fois plus élevé que le CO₂. Une fois enterré, l'azote peut ressurgir des sols sous forme d'oxyde nitreux.

En effet, sans compter les émissions de N₂O résultant de la production et de l'épandage des engrais azotés, il est possible d'estimer que la culture d'une plante oléagineuse comme le tournesol permet d'éviter l'émission de 0, 52 tonnes d'équivalent de CO₂ par hectare.

XIV.3.3. Effets sur l'atmosphère

LES GAZ À EFFET INDIRECT

Il est indéniable que l'augmentation de la température accompagné d'un dérèglement climatique étendu à toute la planète, une violence et une fréquence sans cesse accrue des phénomènes météorologiques extrêmes sont des conséquences des gaz à effet de

serre (indirect). Il existe plusieurs gaz à effet de serre (GES) dont la nocivité se mesure en équivalent du gaz carbonique. Ce sont : le gaz d'échappements (CO₂ et NO_x), les pratiques culturales, les pluies, ...

Bilan des oxydes d'azote (NO_x)

D'après le tableau N°8, la combustion de gazole dégage 0,1 g plus par kilomètre que Huile Végétale Pure. Soit une diminution de 1,2Kg de NO_x par voiture par an. De plus, les oxydes d'azote ont un impact sur l'effet de serre de 150 fois plus grande que le dioxyde de carbone.

Bilan du dioxyde de carbone (CO₂)

Un moteur diesel émet environ 300g de CO₂/Km en roulant à 90Km/h. Comme la combustion des Huiles Végétales Pures est réabsorbée par la plante, les Huiles Végétales Pures ne contribuent pas à l'effet de serre. L'utilisation de Huiles Végétales Pures de tournesol comme carburant par exemple permet d'éliminer l'émission de 2,85 tonnes de CO₂ par véhicule par an.

XIV.4. Effets sur l'homme

XIV.4.1. Effet socio-économique

- ✓ Ce projet permet de créer des emplois.
- ✓ Sécurité sociale accrue
- ✓ Dans le domaine de l'économie, des valeurs ajoutées au niveau du ménage peuvent être ajoutées. Pour l'Etat, les impôts, les agios et charges financières peuvent augmenter.

XIV.4.2. Santé et sécurité

XIV.4.2.1. Gaz d'échappement

Deux catégories de gaz doivent être distinguées :

- les gaz à effet direct qui ont une incidence locale
- les gaz à effet indirect

LES GAZ À EFFET DIRECT

La pollution est réduite jusqu'à 50% en moyenne en utilisant un biocarburant. Le tableau suivant résume les effets des émissions des carburants gazole et l'huile de colza.

XIV.4.3. Gazole

Le gazole brûle de manière hétérogène à cause de son abondance en particules et des suies particulièrement fines (<1µm). Ses conséquences sont décrites dans le tableau

précédent. De plus, les décès d'environ 3000 personnes plutôt âgées sont avancés de quelques mois par la pollution du diesel [9].

Tableau N° 12: Tableau comparative des émissions de gaz à effet direct des carburants fossiles et des biocarburants[webographie]

Émission	Particules suies		CO		NO _x		HAP		Aldéhydes	
	Gazole	HVP	Gazole	HVP	Gazole	HVP	Gazole	HVP	Gazole	HVP
EMPA (n g/Km)	0,12	0,07	0,12	0,07	0,53	0,43	0,53	0,13		
Tuv (n g/m3)	0,584	0,066	0,009	0,008	0,212	0,066			0	0,001
Solar Diesel (en %)		-50		-50		-20		-40		
Effets/ méfaits	<ul style="list-style-type: none"> □ Asthme, □ Bronchiolite □ cancérigène □ irritations oculaires □ mutagène 		<ul style="list-style-type: none"> ➤ Atteinte du système nerveux ➤ crises cardiaques ➤ leucémie ➤ maux de tête 		<ul style="list-style-type: none"> • Crises d'asthme chez les enfants de 3 à 12 ans • Développement tumoral 		<ul style="list-style-type: none"> ✓ Bronchites ✓ cancers des voies respiratoires ✓ diminution des capacités respiratoires ✓ tumeur pulmonaire ✓ toux 		<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cancérogène ▪ irritations 	

CONCLUSION

En conclusion, grâce au tableau comparatif des combustibles, nous avons pu jeter un premier coup d'œil sur quelques propriétés de l'huile de friture usagée. Nous avons déjà réussi à situer l'huile de friture usagée parmi d'autres combustibles et en tirer quelques premières constatations. Le procédé de transformation de l'huile de friture usagée dans un moteur diesel est très simple et peu coûteux. Son utilisation dans un moteur diesel nécessite avant tout une connaissance de ses propriétés physico-chimiques. Une brève étude sur l'émission des gaz d'échappement sortant du moteur à l'huile végétale, nous montre une tendance globale moins polluée, vu que la qualité de gaz carbonique rejeté est plus ou moins égale à celle qu'une plante oléagineuse à absorber durant sa croissance. . Les caractéristiques physico-chimiques des Esters Méthyliques d'Huile de Friture Usagée sont voisines de celles du gazole et du fioul domestique, ce qui permet de les utiliser en mélange avec du gazole dans les moteurs diesel classiques pour véhicules routiers ou en mélange avec du fioul domestique. Malgré l'insuffisance locale des matériels et des produits chimiques nécessaires à la caractérisation de notre biodiesel ainsi qu'aux tests de fonctionnement au moteurs diesel, nous n'avons pas pu effectuer beaucoup d'expériences. L'utilisation de l'huile de friture usagée comme carburant est essentielle si le prix de revient de l'huile de friture usagée sera inférieure au prix d'achat du diesel. La production sur place de notre propre carburant vert permettra de réduire la dépendance énergétique de notre pays. Ce projet peut s'inscrire dans une vision future.

Rappelons que notre objectif est de faire une étude sur l'éventuel emploi de l'huile de friture usagée dans un moteur diesel. En effet, il est important de faire une analyse économique à ce sujet là. Alors, nous pouvons conclure, que vu le moindre coût d'achat de l'huile de friture usagée par rapport au diesel dans le monde jusqu'à présent, il serait avantageux de faire fonctionner des moteurs diesel à l'huile de friture usagée transesterifiée.

Localement, la quantité d'huile de friture usagée disponible à être transformée en bio diesel n'est pas suffisante car même s'il a beaucoup de restaurants de grandes étoiles on ne peut trouver que 50 litres d'huile de friture usagée par jour. Donc, ce projet ne puisse pas aboutir :

- sans sensibilisation du peuple à n'utiliser qu'en deux fois au maximum une huile comestible pour préserver surtout sa santé.
- Ou on importe de l'huile de friture usagée comme matières premières du bio diesel

BIBLIOGRAPHIE

1. LEMENA Donatien, Mémoire de fin d'études d'ingénieur, filière Génie Chimique, ESPA, Promotion 2003- 2004
Valorisation des huiles usagées
2. RASON Hans, Mémoire de fin d'études, Génie chimique, ESPA, 1986
Les plantes oléagineuses du sud de Madagascar et leur utilisation
3. RABARISOA Isabelle, Thèse de doctorat de troisième cycle en Chimie, 1976
Valorisation des huiles et identification des gaz provenant de la distillation du grès de Bemolanga
4. BARTHELEMY de Theux, Mémoire de fin d'études d'ingénieur en industriel
Haute Ecole Léonard de Vinci
Utilisation de l'huile de palme comme combustible dans les moteurs diesel
5. Programme de Développement Régional du Vakinankaratra, Mars 2005
6. RANDIMBISOA Mirindra Tsitohaina, Mémoire de fin d'études d'ingénieur, filière Génie Chimique, ESPA, Promotion 2003- 2004
Conception d'un réacteur et expérimentation à l'échelle pilote de la transestérification de l'huile de *Jatropha curcas* en biodiesel
7. Hand book of organic Chemistry
8. Politique nationale de gestion des produits chimiques à Madagascar, Novembre 2004
9. Société française de santé publique, 1996
10. Aliou Ousmane HAIDARA, Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées, spécialité Génie Chimique, Université de Sherbrooke, Canada, Août 1996
Valorisation d'une huile végétale tropicale : l'huile de pourghère

WEBOGRAPHIE

- www.biocarb.ch
- www.ec.gc.ca/cleanair-airpur/CAOL/transport/publications/biodiesel/biodieseltocfr.htm
- www.pages.drexel.edu/raj123/Biodiesel02.pdf
- www.oliomobile.com
- www.elsbett.com
- www.solaroilsystems.nl/p3.html
- www.ademe.fr
- www.valenergol.free.fr
- www.usinenouvelle.com
- www.insee.fr

ANNEXES

ANNEXE I : LEXIQUE ET ABREVIATIONS

ETBE: Ethyl tertio butyl éther

GES: Gaz à effet de serre

HVP : Huile végétale pure

Diesel = gazole = gasoil

EMC : Ester méthylique de colza

EMHV : Ester Méthylique d'huile végétale

PRG : Pouvoir de réchauffement global de GES

DSAA : Durée de séjour approximative dans l'atmosphère

PC : pouvoir calorifique

WSD : Wear Scar Diameter

Tableau N°13 : Durée de séjour approximative des GES dans l'atmosphère et leurs pouvoirs de réchauffement global (source Edition tournesol, rapport Nov 2005)

DSAA (ans)		GAZ	PRG /CO ₂ à 100 ans	
Fossile	Biomasse		Fossile	Biomasse
100	1	Gaz carbonique (CO ₂)	1	0
12	1 à 12	Méthane (CH ₄)	23	1 à 23
		Hydrofluorocarbures (C _n H _m F _p)	140 à 11 700	
		Hexafluorure de soufre (SF ₆)	23 900	
Jusqu'à 50 000		Perfluorocarbures (C _n F _{2n+2})	6 500 à 8 700	
120		Protoxyde d'azote (N ₂ O)	296 à 298	

LA COMBUSTION

En général, les produits de la combustion sont :

- ❑ 75,5 % d'azote
- ❑ 10% de gaz CO₂
- ❑ 8% de vapeur d'eau
- ❑ 6% d'oxygène

ANNEXE III : DETERMINATION DE L'INDICE DE SAPONIFICATION

selon NFT 60-206

But: étalonner la solution d'acide chlorhydrique donnée puis faire essais et témoin.

Principe: Il s'agit du dosage en retour en faisant réagir à chaud une solution d'acide gras avec un excès de potasse. Cet excès est ensuite dosé par une solution d'acide chlorhydrique.

Si l'on porte à l'ébullition un corps gras en présence de potasse, les acides gras se saponifient. C'est une réaction totale lente à température ambiante mais qui prend au bout de 40 à 60 minutes par chauffage par ébullition douce. La potasse réagit avec les acides gras libérés pour former du savon.

Matériel

- Becher équipés de bouchon
- Burette
- Pipette jaugée de 10ml
- Pipette jaugée de 25ml
- Bain marie

Solutions :

- ✓ Acide chlorhydrique de concentration 0,5 mole / litre exactement connue
- ✓ Ethanol
- ✓ Oxyde d'éthyle
- ✓ Phénol phtaléine
- ✓ Potasse alcoolique de concentration 0,5 mole/litre

Mode opératoire :

1) Préparation de la solution de corps gras

Le corps gras étant insolubles dans l'eau, il faut les dissoudre dans un solvant.

- Peser une masse connue et voisine de 4g dans un bêcher
- Ajouter 100ml de solvant constitué d'éthanol et d'oxyde d'éthyle dans les proportions volume à volume
- Agiter pour dissoudre le corps gras

2) Dosage de l'indice d'acide

- Introduire dans un bêcher 10ml de solution de corps gras
- Ajouter 25ml de potasse alcoolique de concentration 0,5 mol/l
- Mettre au bain marie bouillant pendant 45 à 60 minutes

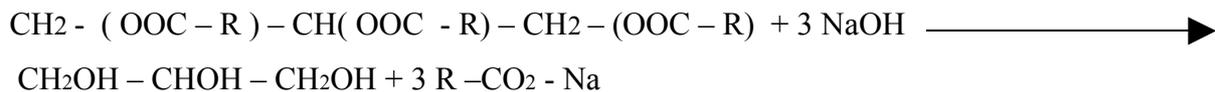
- Ajouter 3 à 4 gouttes de phénolphtaléine
- Doser l'excès de potasse par l'acide chlorhydrique de concentration 0,5 mol/l en agitant constamment jusqu'au virage à l'incolore de la phénolphtaléine (VE)
- Faire deux essais

3) Réalisation des témoins

Comme la concentration de la potasse alcoolique n'est pas exactement connue, il est nécessaire de la déterminer par un témoin.

- ❑ Introduire dans un Becher de 25ml de potasse alcoolique
- ❑ Introduire dans un Becher de 10 ml de solvant
- ❑ Traiter dans les mêmes conditions opératoires que les essais (bain marie)
- ❑ Ajouter 2 ou 3 gouttes de phénolphtaléine
- ❑ Doser jusqu'au virage à l'incolore de la phénolphtaléine

4) Equation de la réaction



5) Modes de calculs

a. De la concentration de la potasse alcoolique

nombre d'ions OH = nombre d'ions H₃O⁺

$$C(\text{KOH}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{H}_3\text{O}^+)}{V(\text{OH})}$$

5.2. De l'indice de saponification

$$\text{IS} = \frac{(\text{VT} - \text{VE}) \cdot C(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH})}{M} \quad \text{où}$$

IS: indice de saponification

VT : volume versé au témoin (ml)

VE : volume de l'essai en ml

C (KOH) : concentration de la potasse déterminée par le témoin en mol/ l

M (KOH) : masse molaire du KOH en g/mol

M : masse d'huile exactement pesée en g

ANNEXE IV : DETERMINATION DE LA TENEUR EN EAU (NFT 60 – 201)

Principe : L'échantillon est soumis à une température supérieure à la température d'ébullition de l'eau jusqu'au moment où sa masse ne change plus.

Matériels :

- Balance analytique
- Dispositif de chauffage
- Becher

Mode opératoire :

- Peser 5 g d'huile
- Mettre dans l'étuve à une température de 105°C environ
- Peser toutes les 15 minutes jusqu'à ce que le poids devient constant

Mode de calcul :

$$M_e - M_f$$

TE = _____ où M_e est la masse d'huile initiale

M_e M_f est la masse d'huile après élimination d'eau

ANNEXE V : DETERMINATION DE L'INDICE DE DIENE

I. Mode opératoire par la méthode AOCS

- Peser 3 g d'huile dans un erlenmeyer sec
- ajouter avec une pipette 25 ml du réactif anhydride maléico- toluène qu'on prépare en dissolvant 6 g d'anhydride maléique finement pulvérisé de grade réactif (point de fusion = 52 – 54°C) dans 94g de toluène séché avec du sulfate cuivrique anhydride
- ajouter une petite quantité de pierres à ébullition et on branche un condenseur. On chauffe doucement à reflux pendant 3 heures.
- Préparer et effectuer une détermination du blanc simultanément avec l'échantillon d'huile
- Au bout de 3 heures, ajouter 5 ml d'eau à travers le condenseur
- Continuer le chauffage à reflux pendant 15 mn de plus
- Laisser refroidir
- Ajouter 5 ml d'éther et 20 ml d'eau toujours à travers le condenseur.
- Transvaser soigneusement le contenu de l'erlenmeyer dans une ampoule à décanter
- Laver l'erlenmeyer avec 3 portions d'éther de 7 ml chacune suivies d'autres 3 portions d'eau et 8 ml chacune en ajoutant dans l'ampoule les produits des lavages successifs
- Boucher l'ampoule et agiter puis laisser reposer
- Recueillir la phase aqueuse (inférieure) dans un erlenmeyer de 300 ml
- Répéter l'extraction de la phase organique avec 25 ml d'eau et après avec 10 ml tout en récupérant les phases aqueuses dans l'erlenmeyer
- Titrer les extraits rassemblés avec une solution 1N de soude en employant la phénol phtaléine comme indicateur coloré (1% dans de l'éthanol 95°)
- Faire un essai à blanc simultanément

II. Matériels

- Ampoule à décanter
- Condenseurs
- Erlenmeyers de 50 et 500 ml
- Pipettes de 5, 10 et 25 ml

III. Réactifs

- Anhydride maléique de grade réactif
- Ethanol 95°
- Ether
- Huile
- Phénolphtaléine
- Pierre à ébullition
- Soude
- Sulfate cuivrique anhydre (ou tamis moléculaire)
- Toluène

IV. Mode de calcul

On peut calculer l'indice de diène par :

$$Id = \frac{(V - V') \cdot 12,692 \cdot N}{P} \quad \text{où}$$

Id est l'indice de diène

V est volume en ml de la solution de soude consommé pour le titrage du blanc

V' est le volume en ml de la solution de soude consommée pour le titrage de l'échantillon

N est la normalité de la solution de soude

P est la masse en g de l'échantillon d'huile

ANNEXE VI : DETERMINATION DE L'INDICE D'IODE

I. MATÉRIELS

- Ballons de 500 ml et 1000ml
- Erlenmeyers de 50 et 100ml
- Bêchers de 100, 500 et 1000 ml
- Filtre en papier
- Flacon étalon pour contenir 5 livres (2,3 Kg) d'acide acétique glacial
- Petites fioles translucides pour garder les réactifs de wijs
- Pipettes de 2 et 25 ml
- Flacon en verre foncé

II. REACTIFS

- Acétate de mercure II $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Hg}$
- Acide acétique glacial 99,5%
- Acide sulfurique
- Acide chlorhydrique
- amidon
- bichromate de potassium
- chloroforme (solvant)
- chlorure de mercure
- chlorure d'iode
- iode (I_2)
- iodure de potassium
- permanganate de potassium
- tétrachlorure de carbone (solvant)
- thiosulfate de sodium

III. SOLVANTS ET PRÉPARATION DES RÉACTIFS

L'absence des substances réagissant avec l'iode et des matières inoxydables, la pureté des réactifs sont très importantes.

1) Matières oxydables

Ajouter 1 à 2ml de tétra chlorure de carbone avec un peu d'acide sulfurique concentré et une goutte de bichromate de potassium concentré. On ne doit pas obtenir une solution verte.

2) Solution de thiosulfate

✓ Stabilité de la solution

La solution se détériore facilement par : l'action des bactéries, la contamination métallique, l'influence catalytique de la lumière, le gaz carbonique et l'oxydation atmosphérique.

✓ Préparation de la solution

Dissoudre 24,8g de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) de grade ACS Dans de l'eau distillée récemment bouillie et diluée jusqu'à 1 litre.

✓ Normalisation de la solution

- ❖ Peser 0,16g à 0,22g de bichromate de potassium séché finement pulvérisé dans un bécher de 500ml
- ❖ Dissoudre le bichromate dans 25ml d'eau et ajouter 5ml de HCl concentré, 20ml de solution de KI 15%
- ❖ Agiter doucement pour mélanger
- ❖ Laisser reposer la solution pendant 5 mn et ajouter 5 ml d'eau distillée
- ❖ Titrer le mélange avec la solution de thiosulfate de sodium avec agitation constante jusqu'à presque disparition de la couleur jaune
- ❖ Ajouter 1 à 2 ml d'amidon et suivre le titrage jusqu'à disparition de la couleur bleue

3) Substances réagissant avec l'iode

Ajouter 0,05ml de solution d'iode 0,1N à 25ml de CCl_4 . La solution doit demeurer violette pendant 30mn.

4) Acide acétique glacial

Essais pour la vérification des substances réductrices : ajouter 10 ml d'eau distillée et 0,1ml de permanganate (0,1N) à 2ml d'acide acétique glacial. La couleur rouge ne doit pas disparaître complètement avant 2 heures

5) Acétate de mercure II

Il augmente la vitesse d'addition d'iode sur les liaisons insaturées. On ajoute ce réactif dans l'acide acétique glacial car ceci réduit le temps de réaction de 30 à 3 mn

6) Détection du point final du titrage

Méthode calorimétrique : utiliser comme l'amidon comme indicateur coloré dont la solution se prépare de la façon suivante :

- Faire une pâte avec 5g d'amidon soluble dans l'eau, 10 mg de HgCl_2 et 30 ml d'eau
- Mettre le mélange dans 1 litre d'eau bouillante en poursuivant l'ébullition pendant 3 mn

1) Réactif d'halogénéation

□ Méthode de Wijs

Une des caractéristiques la plus importante du réactif de Wijs est son instabilité. Quand on l'emploie couramment, on referme la bouteille chaque fois que l'on prélève un échantillon. La vie du réactif est de 30 à 90 jours sans changement sensible dans le tirage du blanc. Le réactif doit être gardé dans plusieurs petites fioles translucides à l'abri de la lumière et de la chaleur et que l'on utilise l'une après l'autre. Toutefois l'instabilité du réactif n'est pas un grand défaut si l'on refait chaque fois le calibrage du blanc

□ Préparation du réactif de Wijs en employant le chlorure d'iode

- ❖ Ajouter 317g de ICl₃ à 1 litre d'acide acétique glacial
- ❖ Filtrer rapidement sur un flacon en verre foncé (pour éviter la contamination avec l'humidité)
- ❖ Conserver la solution dans un endroit frais (lorsqu'un précipité se forme, la solution n'est plus utilisable)
- ❖ Ajouter 117ml de la solution concentrée préparée dans un flacon étalon de 5 litres d'acide acétique glacial
- ❖ L'agiter fortement pour bien mélanger
- ❖ Conserver cette solution à l'abri de la lumière et de la chaleur

□ Méthode expérimentale

- ❖ Filtrer l'échantillon d'huile à travers un filtre de papier pour éliminer quelques impuretés solides et toute trace d'humidité
- ❖ Peser une quantité entre 0,2309g à 0,2886g et mettre dans un ballon sec de 500ml dans lequel il y a déjà 20ml de tétrachlorure de carbone
- ❖ Ajouter à l'aide d'une pipette 25ml de solution de Wijs
- ❖ Boucher le ballon et agiter pour assurer un bon mélange
- ❖ Préparer au moins 2 déterminations du blanc avec chaque groupe d'échantillons
- ❖ Garder les ballons à l'abri de la lumière et à une température de 25 ± 5°C et pendant 30mn
- ❖ Prendre les ballons et ajouter à chacun 20ml de solution de KI 15% pour réduire l'halogène en excès
- ❖ Ajouter 100ml d'eau distillée
- ❖ Titrer la solution avec de thiosulfate 0,1N graduellement en l'agitant sans cesse
- ❖ Continuer le titrage jusqu'à presque disparition de la couleur jaune
- ❖ Ajouter 1 à 2ml de la solution d'amidon et continuer le titrage jusqu'à disparition de la couleur bleue

□ Précision et exactitude

La méthode de Wijs est la plus exacte pour la mesure de l'insaturation des graisses et des huiles possédant seulement des doubles liaisons non conjuguées. Elle n'est pas satisfaisante pour les huiles avec des acides conjugués et dans d'autres cas spécifiques. Un excès d'halogène est ajouté à l'échantillon. Cet excès est réduit avec de l'iodure potassique, et finalement le titrage est fait avec une solution de type thiosulfate de sodium, tout en utilisant l'amidon comme indicateur.

2) Mode de calcul

$$I_i = \frac{(V - V') \cdot N \cdot 12,69}{P} \quad \text{où}$$

V: volume en ml de thiosulfate de sodium consommé pour le titrage du blanc

V' : volume en ml de thiosulfate de sodium consommé pour le titrage de l'échantillon

N : normalité du thiosulfate de sodium

P : masse de l'échantillon en g

I_i : indice d'iode

Auteur : RAMILIARISOA Faratiana

Adresse : Lot 0512 D 80 Tsarasaotra ANTSIRABE 110

Titre de l'ouvrage :

**OPTIMISATION DE LA TRANSFORMATION DE L'HUILE DE
FRITURE USAGEE EN BIODIESEL**

Nombre de pages : 78

Nombre de figures : 7

Nombre d'annexes : 5

1.0.1 Nombre de tableaux : 13

RESUME :

En résumé, la connaissance de quelques caractéristiques physico-chimiques de l'Ester Méthylique d'huile de friture usagée nous permet de la situer parmi les autres diesels. Les différentes caractéristiques cinétiques lors de la transesterification de l'huile de friture usagée ont de grande influences sur le prix de revient de l'Ester Méthylique obtenu. L'avantage principal de notre étude d'optimisation de la transformation de l'huile de friture usagée en biodiesel réside dans son faible coût d'achat par rapport au diesel ainsi que sa facilité d'obtention. Cependant, l'utilisation de cet biocarburant soulève quelques problèmes environnementaux par rapport à celle du diesel. Ce projet nous provient d'un devoir de notre pays.

MOTS CLES : huile de friture usagée, transesterification, biodiesel, biocarburant, ester méthylique, méthanol, glycérol, caractéristiques physico-chimiques, normes.

ABSTRACT :

In summary, the knowledge of some physicochemical characteristics of Ester Methylic of used frying oil allows us to locate it among others biodiesel. The different kinetic characteristics during the transesterification of the used frying oil have big influence on the cost price of acquired Ester Methylic. The advantage main of our study of optimization of the transformation of the used frying oil on biodiesel domiciles its weak-willed person expense of purchase in comparison with diesel as well as its easiness of getting. However, the use of this biocombustible raises some environmental problems in comparison with that some diesel. This plan comes use from a duty of our country.

KEY WORDS: used frying oil, transesterification, biodiesel, biocarburizing, ester methylic, methyl alcohol, glycerol, physicochemical characteristics, norms.

Rapporteur : Monsieur ANDRIANARY Philippe