

UNIVERSITÉ CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR



Gm. 0520

ÉCOLE SUPÉRIEURE POLYTECHNIQUE

Centre de Thiès

Département Génie Mécanique

## PROJET DE FIN D'ÉTUDES

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGÉNIEUR DE CONCEPTION EN  
ELECTROMÉCANIQUE

THÈME :

***PRODUCTION ET CARACTÉRISATION PHYSICO-  
CHIMIQUE DE BIODIESEL À PARTIR D'UNE HUILE  
VÉGÉTALE PURE***

Directeur externe : **Dr. Sana FATY**

Directeur interne: **Dr. Paul Demba**

Co-directeur : **Dr. Salif GAYE**

Auteur : **Ya SANGHARE**

FSP ; juillet 2008

**REMERCIEMENTS :**

Nous remercions tous les membres de l'Ecole Polytechnique de Thiès à travers son Directeur **M. Ibrahima Kh. CINSE** et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin, à la recherche de moyens techniques et financiers pour la mise en place des dispositifs expérimentaux.

Ce travail ne saurait aboutir sans le soutien effectif de :

- **Monsieur Sana FATY :**

Directeur des biocarburants au Ministère de la Recherche.

Malgré son manque de temps, il nous a soutenu tout au long ce projet et n'a pas hésité à mettre ses propres moyens financiers dans la direction du projet et dans l'acquisition de consommables ;

- **Monsieur Salif GAYE :**

Chef de Département du Génie Electromécanique pour avoir accepté de participer à l'encadrement de ce mémoire. Sa contribution a été remarquable dans la correction du travail.

- **Monsieur Paul DEMBA :**

Coordonnateur des Projets de Fin d'Etudes au Département GEM de l'EPT pour avoir accepté de participer à l'encadrement de ce mémoire. Son expérience nous a été bénéfique pour le bon aboutissement de ce mémoire.

- **Madame Gaye Adou THIAW :**

Professeur technique adjoint au laboratoire de génie sanitaire, sa participation a été prépondérante aux travaux de recherche ;

- **Monsieur Alioune LY :**

Professeur technique adjoint au laboratoire d'hydraulique, son expérience a été salutaire dans les montages et dans les techniques de mesure en laboratoire ;

- **Monsieur Cheikh THIAM :**

Responsable de l'atelier de mécanique au nouveau lycée technique de Thiès, il a bien voulu mettre à notre disposition un moteur pour des essais.

- **Mademoiselle Marie Michelle NDIONE**

Secrétaire au département du génie électromécanique, elle a fait de considérables efforts dans la saisie du document et dans son réarrangement.

Enfin, je remercie mes parents, mes amis et tous mes camarades de classe pour leur soutien tout au long de notre cursus.

**DEDICACES :**

A tous les lecteurs de ce document qui apportent leurs suggestions et leurs critiques pour avancer la réflexion sur les biocarburants.

Pour eux.....

**SOMMAIRE :**

Ce travail a pour objet la synthèse et la caractérisation du biodiesel à partir de l'huile de palme raffinée.

La combustion de l'ester méthylique de l'huile de palme et l'influence des mélanges entre le biodiesel et le gasoil commercial sur le pouvoir calorifique inférieur ont aussi été étudiés.

Les propriétés physiques étudiées pour cet ester sont entre autres, la viscosité cinématique  $\mu$ , la masse volumique  $\rho$ , les pouvoirs calorifiques inférieur  $PCI_m$  et supérieur  $PCS_m$ , les chaleurs standards de formation  $\Delta H^0$  et la formation des polluants lors de la combustion.

Dans sa production, nous estimons que pour un kilogramme d'huile de palme, il faut en moyenne 250 grammes d'alcool et environ 2,5 à 3 grammes de soude (NaOH). Aussi, le temps et le dosage jouent un grand rôle, surtout dans l'optimisation des coûts de production.

La proportion optimale des mélanges pouvant être réalisés sans modification du moteur diesel varie entre 25 à 30%.

La viscosité cinématique du biodiesel obtenu est environ le dixième de celle de l'huile végétale prise dans les mêmes conditions mais elle varie beaucoup et la valeur moyenne est de  $3,3 \text{ mm}^2/\text{s}$ .

La formation de substances polluantes pour ce type de carburant reste inférieure à celle du gasoil jusqu'aux valeurs de richesse de mélange voisines de 1,6 dans la théorie.

Dans la pratique, la corrélation avec ces observations n'a pas été établie.

De plus, les essais sur moteur n'ont permis que de vagues observations et des efforts restent à faire dans ce sens.

**Mots clés :** biodiesel ; chaleurs, huile de palme, proportion, formation, richesse

## TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	i
DEDICACES.....	ii
SOMMAIRE.....	iii
TABLE DES MATIERES.....	iv
LISTE DES SYMBOLES ET ABBREVIATIONS.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	vi
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES ANNEXES .....	viii
INTRODUCTION.....	01
CHAPITRE I_ GENERALITES SUR LES HUILES VEGETALES PURES :.....	02
Introduction .....	03
I_1) Caractéristiques des huiles végétales pures.....	05
I_2) Détermination des indices.....	11
Conclusion.....	12
CHAPITRE II_ PRODUCTION DE BIODIESEL A PARTIR DES HUILES VEGETALES PURES : .....	13.
II_1-1) Historique et définitions.....	14
II_1_2) Formules.....	18
II_1-3) Conditions expérimentales.....	21
II_1-4) La séparation de l'ester et du méthanol.....	23
Conclusion.....	24
II_2°) Principe de production industrielle du biodiesel .....	26
CHAPITRE III_ CARACTERISATION DES BIOCARBURANTS A BASE D'HUILES VEGETALES PURES.....	28
III_ 1°) caractéristiques physico-chimiques des biocarburants.....	29
III_ 2°) Etude comparative des pouvoirs calorifiques.....	40
CHAPITRE IV_ THEORIE SUR LA COMBUSTION DE BIODIESEL : application à l'ester méthylique d'huile de palme :.....	51

Introduction.....	52
IV_ 1°) Energie de formation, loi de HESS.....	54
IV_ 2°) la combustion stoechiométrique .....	57
IV_ 3°) La combustion avec excès d'air.....	58
IV_ 4°) la combustion avec déficit d'air.....	59
IV_ 5) la combustion du gasoil.....	65
IV_ 6) variation de l'enthalpie de formation de fonction de la richesse .....	69
Critiques de la théorie .....	72
CHAPITRE V_ IMPACT ENVIRONNEMENTAL ET SOCIO-ECONOMIQUES DU BIODIESEL : .....	73
V_ 1) Exemple de l'ester méthylique d'huile de palme .....	74
V_ 2) Exemple du gasoil.....	78
V_ 3) Etude comparative des émissions du gasoil et de l'ester méthylique d'huile de palme :.....	80
V_4°) Impacts socio-économiques.....	82
V_5°) avantages et inconvénients du biodiesel.....	83
CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS .....	84
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES.....	85
WEBLIOGRAPHIE.....	85

**LISTE DES SYMBOLES ET ABBREVIATIONS :**

- ASTM: American Society for Testing and Materials;
- $B_{\alpha}$ : mélange de gasoil et de biogasoil à  $\alpha$  % en volume ;
- CPV : chromatographie en phase vapeur;
- CN : indice de cétane (cetan number) ;
- CO : monoxyde de carbone;
- CO<sub>2</sub>: dioxyde de carbone;
- $\bar{c}_p$  : chaleur spécifique à pression constante .....kJ/mol
- d : densité du composé ;
- $\Delta h$  : variation d'enthalpie ..... kJ/°C
- $\Delta H_f$  : chaleur de formation .....kJ/mol
- $\Delta H_r$  : chaleur de réaction .....kJ/mol
- E : erlenmeyer ;
- EMHV : Ester Méthylique d'Huiles Végétales ;
- ETBE : Ethyl tertio-Butyl Ether ;
- g : accélération de la pesanteur .....9,81 m/s<sup>2</sup>
- g/L : gramme par litre ;
- g/mole : gramme par mole ;
- H<sub>2</sub>O: eau ;
- HC : hydrocarbures ;
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: acide sulfurique ;
- h : hauteur ..... m
- $I_a$ : indice d'acide.....mg KOH/g.
- $I_2$ : indice d'iode..... gI<sub>2</sub>/100g
- $I_{sap}$ : indice de saponification..... mg KOH/g.
- ICl : chlorure d'iode ;
- ISO: International Organization for Standardization;
- KOH : hydroxyde de potassium ;
- kJ/mol) : kilojoule par mole ;
- kJ/g : kilojoule par gramme ;
- l : longueur .....m
- m : masse .....g
- $m_H$ : masse d'hydrogène dans un composé .....g

mm<sup>2</sup>/s : millimètre carré par seconde ;

$\bar{M}$  : masse molaire moyenne d'un mélange .....g/mol

M: masse molaire d'un composé..... g/mol.

n : nombre de moles .....moles

N<sub>2</sub> : diazote ;

NO<sub>x</sub> : oxydes d'azote ;

NaOH : hydroxyde de sodium;

p : pression .....Pa

PCS : pouvoir calorifique supérieur .....kJ/kg

PCI : pouvoir calorifique inférieur ..... kJ/kg

% A<sub>(alco) libre</sub> : pourcentage d'alcool libre .....%

Q : quantité de chaleur .....kJ

r : rayon .....m

r' : taux d'accroissement de la température .....%

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : thiosulfate de sodium;

T : température .....°C

t : temps .....mn

''' : tierces ;

V : volume .....m<sup>3</sup>

W<sub>H</sub> : pourcentage d'hydrogène dans un mélange .....%

W/m.K : watt par mètre et par kelvin ;

W/L : watt par litre ;

w<sub>H</sub> : pourcentage d'hydrogène dans un mélange .....%

g/CV.h : gramme par chevaux vapeurs par heure

α (%) : pourcentage de biogasoil .....%

β,k,γ,α,ψ : constantes ;

φ : richesse d'un mélange air-carburant ;

ρ : masse volumique .....m<sup>3</sup>/kg

μ: viscosité cinématique .....mm<sup>2</sup>/s



## LISTE DES TABLEAUX :

Tableau I.1 :Caractéristiques de l'eau .....	07
Tableau I.2 : Temps d'écoulement de l'eau à 40°C .....	07
Tableau I.3 :Temps d'écoulement de l'eau à 20°C .....	08
Tableau I.4 : Viscosité de l'huile à 20°C.....	08
Tableau I.5 : masse volumique de l'huile à 20°C.....	08
Tableau II. 1 : caractéristiques physiques du glycérol.....	21
Tableau II.2 : masse d'un litre d'huile.....	22
Tableau III.1 résultat de la mesure de la masse volumique.....	30
Tableau III.2 : relevé de temps pour la viscosité du biodiesel à 40°C.....	30
Tableaux III.3 : Relevés de mesures de températures et calcul de $\Delta T$ pour l'acide benzoïque : .....	37
Tableaux III.4 : Relevés de mesures de températures et calcul de $\Delta T$ pour le B100.....	38
Tableaux III.5: Relevés de mesures de masse d'un échantillon d'ester en fonction du temps.....	39
Tableaux III.6 : Wh en fonction des mélanges B, d'ester d'huile de palme et de gasoil .....	42
Tableaux III.7 : relevés de températures pour le B10 et le B20.....	43
Tableaux III.8 : relevés de températures pour le B30 et le B40.....	44
Tableaux III.9 : relevés de températures pour le B50 et le B60.....	45
Tableaux III.10 : relevés de températures pour le B70 et le B80.....	46
Tableaux III.11 : relevés de températures pour le B90 et le B100.....	47
Tableaux III.12 : relevés de températures pour le gasoil (B0).....	48
Tableaux III.13 : synthèse des calculs de pouvoirs calorifiques.....	49
Tableau IV.1 valeurs des énergies de liaison :.....	55
Tableau IV.2 caractéristiques du gasoil :.....	65
Tableau IV.3 : synthèse de la théorie de la combustion :.....	68
Tableaux IV.4 : évolution des enthalpies standards de formation en fonction de la richesse.....	69
Tableaux V.1 : valeurs des masses de CO et CO <sub>2</sub> formées par gramme d'ester méthylique d'huile de palme :.....	76
Tableaux V.2 : valeurs des masses de CO et CO <sub>2</sub> formées par gramme de gasoil :....	78

## LISTE DES FIGURES :

Figure I.1: schéma de la manipulation dans la détermination de la viscosité.....	06
Figure II.1 : les filières des biocarburants.....	15
Figure II.2 :les étapes de la transformation des huiles .....	15
Figure II.3 aspect cinétique de la réaction.....	22
Figure II.4 : schéma de la séparation entre l'ester et le glycérol après réaction.....	24
figure II.5 : Spectroscopie infrarouge des échantillons de biodiesel et d'huile.....	24
figure II.6 : production industrielle de biodiesel .....	25
Figure III.1 : Courbe de relevés calorimétriques : exemple de l'acide benzoïque.....	35
figure III.2 : Variation du pouvoir calorifique en fonction des mélanges ester-gasoil.....	50
Figure IV.1 : courbe d'évolution de l'enthalpie standard de formation de l'ester méthylique d'huile de palme .....	70
Figure IV.2 : courbe d'évolution de l'enthalpie standard de formation du gasoil :.....	70
Figure IV.3 : comparaison des enthalpies standards de formation en fonction de la richesse.....	71.
Figure V.1 : variation des masses de CO et CO <sub>2</sub> formés en fonction de la richesse.....	75
figure V.2 : variation de la masse d'azote formé par gramme d'ester méthylique d'huile de palme :.....	77
Figure V.3 : variation des masses de CO et CO <sub>2</sub> formés en fonction de la richesse pour le gasoil.....	79
figure V.4 : variation de la masse d'azote formé par gramme de gasoil.....	79
figure V.5 : comparaison des quantités de CO et CO <sub>2</sub> formées pour le gasoil et l'ester méthylique d'huile de palme en fonction de la richesse :.....	80
figure V.6 comparaison des quantités d'azote formés par gramme de substance brûlée .....	81
Figure V.7 : la spirale de hausse des prix.....	82

## LISTE DES ANNEXES

Annexe A : tables techniques

Annexe B : propriétés des acides gras

Annexe C : standards pour le biodiesel

Annexe D : Prix des produits chimiques sur le marché

## INTRODUCTION GENERALE:

Dans un monde en pleine mutation, bouleversé par l'évolution démographique rapide des populations et devant la raréfaction des réserves énergétiques fossiles traditionnelles (pétrole, charbon, gaz naturel,...etc.), devant la consommation croissante d'énergie et le phénomène inquiétant des changements climatiques du fait des émissions des gaz à effet de serre (GES), les défis de l'énergie sont nombreux et leurs solutions complexes.

Au Sénégal, ces défis vont de l'accès aux sources "modernes" de l'énergie, à la réduction de la dépendance énergétique en passant entre autres par l'exigence d'un développement durable. La situation énergétique du Sénégal se caractérise par une très forte dépendance aux carburants fossiles, principalement les produits pétroliers et à la biomasse constituée essentiellement de bois et de charbon de bois, ce qui se traduit par une exploitation non maîtrisée des ressources forestières.

L'importation des produits pétroliers est effectuée à des coûts durement ressentis par l'économie nationale.

Le recours systématique à la biomasse ne peut être poursuivi en raison de ses conséquences désastreuses sur l'environnement et sur le système climatique.

L'énergie étant un secteur transversal qui sert de tremplin aux activités socio-économiques, sa maîtrise à l'échelle nationale est un impératif de survie.

L'issue de cette situation énergétique à la fois complexe et critique se trouve aujourd'hui, de l'avis de tous, résider dans le recours aux bioénergies parmi lesquelles les biocarburants occupent une place privilégiée.

L'une des solutions proposées est le recours aux produits dérivés des huiles végétales. C'est le cas du biodiesel obtenu par réaction de transestérification entre l'huile végétale pure et un alcool.

Ce document porte sur la production et la caractérisation physico-chimique de ces biodiesel.

Il présente aussi une étude de la combustion d'un cas d'ester alkyl (ester méthylique d'huile de palme) et des pouvoirs calorifiques de quelques mélanges de cet ester avec le gasoil.

Les expériences réalisées en laboratoire et les tests effectués sur moteur constituent les grandes lignes et ce travail qui s'articule autour de trois points, à savoir :

- la caractérisation des huiles végétales ;
- la réaction de transestérification ;
- la caractérisation du biodiesel obtenu.

## CHAPITRE I

# GENERALITES SUR LES HUILES VEGETALES PURES

**Introduction :**

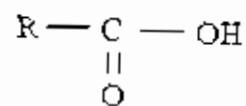
Les huiles végétales forment avec les graisses et les huiles essentielles, le groupe des lipides.

Ce sont des composés formés essentiellement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, puis éventuellement d'azote et de phosphore.

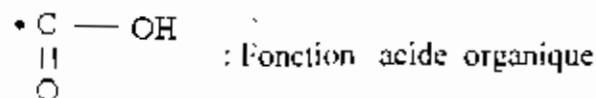
Du point de vue chimique, ce sont des esters d'acide gras et de glycérol sur lesquels peuvent se fixer l'azote et/ou le phosphore.

Plus précisément, les huiles liquides sont des esters formés à partir d'acides gras plus lourds (C<sub>12</sub> à C<sub>22</sub>). Ces esters sont appelés glycérides.

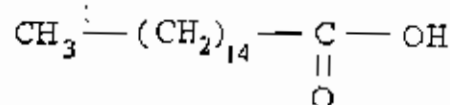
On appelle acides gras, les composés dont la chaîne moléculaire présente des liaisons du type :



R= radical : chaîne carbonée plus ou moins complexe comportant douze (12) à vingt deux (22) atomes de carbone.



Exemple : **Acide palmitique :**



Les huiles végétales ont des masses molaires allant de 200 à 600 g/mol.

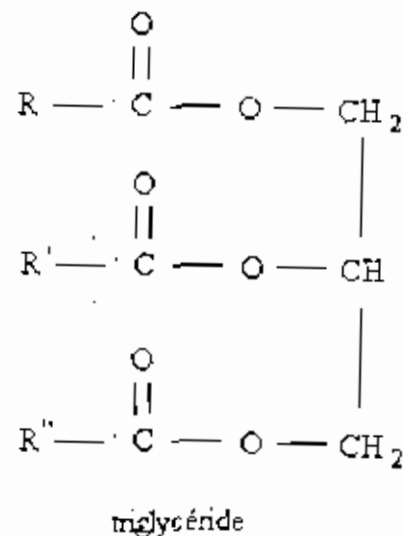
Elles s'obtiennent à partir de diverses plantes par l'intermédiaire de leurs fruits (huile de palme) ou de leur graines (arachide, huile de palmiste, etc.).

Leur transformation dans les industries de raffinage comporte différentes étapes dont :

- la décantation ;
- le dégommeage ;
- la désodorisation ;
- la déshydratation ;
- la polymérisation ;
- la décoloration ;
- ...etc.

Les huiles ne sont pas des glycérides simples mais contiennent un certain nombre d'acide gras différents distribués plus ou moins au hasard parmi les différentes molécules de glycérides.

Exemple :



L'huile que nous allons étudier tout au long de ce document est composé d'acide palmitique à 45%; d'acide oléique à 40% et d'acide linoléique à 10%. La chaîne carbonée de l'acide palmitique est saturée tandis que celles des deux autres comportent respectivement une et deux insaturations.

Dans ce chapitre, nous présentons quelques méthodes de caractérisation des huiles végétales pures. nous donnons aussi certains paramètres de notre huile( viscosité, masse volumique, densité, indices ...etc.) à partir des résultats expérimentaux.

## 1- 1°) CARACTERISATION DES HUILES VEGETALES PURES :

Pour caractériser les huiles, on utilise deux types de critères, à savoir :

- les critères distinctifs ;
- les critères de qualité.

### 1-1-a°) Définitions :

#### Les critères distinctifs :

Ils renseignent sur la composition et la structure des constituants des huiles.

Ce sont entre autres la densité ou la masse volumique ( $d ; \rho$ ), la viscosité  $\eta$ , l'indice d'iode  $I_{I_2}$ , l'indice de saponification  $I_{sap}$ , l'insaponifiable et la composition en acide gras.

- densité ou la masse volumique ( $d ; \rho$ ) :

Renseigne sur l'insaturation, l'état d'oxydation ou la polymérisation

- la viscosité  $\mu$  :

Elle indique la fluidité de l'huile à une température donnée.

- l'indice de réfraction :

C'est une caractéristique du groupe auquel appartient l'huile et elle permet d'identifier celles de composition inconnue.

- l'indice d'iode  $I_{I_2}$  :

Il renseigne sur le degré d'insaturation.

- l'indice de saponification  $I_{sap}$  :

C'est la quantité de NaOH nécessaire pour saponifier la totalité des acides gras libres ou estérifiés. Il permet donc d'évaluer la quantité d'acide non engagée dans la liaison glycéridique.

- l'insaponifiable :

C'est l'ensemble des substances qui ne réagissent pas avec les alcalis pour donner du savon et qui ne sont pas volatils à plus de 100 °C.

Exemples : stérols, hydrocarbures, phosphatiques, vitamines, liposolubles....etc.

On le détermine par CPV (chromatographie en phase vapeur):

NB: Huile de palme = glycéride + vitamine E + tocophérols

#### Les critères de qualité :

Ils concernent soit l'état d'altération plus ou moins irapnant de l'huile, soit le classement en différentes catégories (brute, vierge ou raffiné).

Nous pouvons citer parmi ceux-ci :

- L'indice d'acidité  $I_a$  :

Il est fonction de la quantité d'acides gras libres et caractérise l'état d'altération de l'huile par hydrolyse. C'est la quantité en milligramme de KOH par gramme d'huile.

- L'indice de peroxyde :

Il mesure le degré de rancidité. C'est la quantité en milligramme de dioxygène par gramme d'huile. Il permet d'apprécier l'état de dégradation par oxydation.

1-1-b°) Valeurs de quelques paramètres :

**Viscosité et masse volumique :**

- Viscosité cinématique [9]:

La viscosité est mesurée avec un viscosimètre du type « OSTWALD ».

Un tube capillaire de longueur  $l$  et de rayon  $r$  relie deux réservoirs A et B.

Le liquide, initialement dans B est introduit dans A par aspiration au dessus du repère  $X_1$ .

On chronomètre le temps  $t$  qu'il met pour s'écouler entre les deux repères  $X_1$  et  $X_2$ , ce qui correspond à un volume balayé  $V$ .

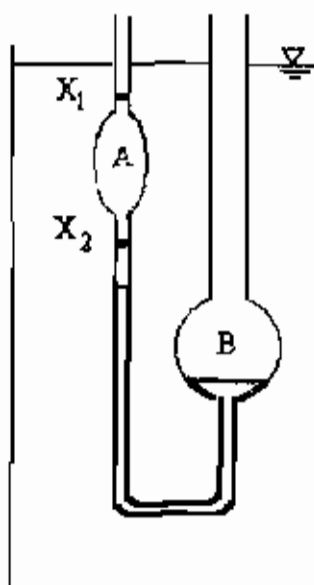


figure1.1 :schéma de la manipulation

La loi de POISEUILLE qui lie la viscosité et le temps d'écoulement du fluide s'écrit :

$$\mu = \frac{\pi r^2 p l}{8 l V} \quad (1-1)$$

Où  $p$  est l'énergie hydrostatique qui force le liquide à s'écouler.

$$p = h \rho g \quad (1-2)$$



h est la hauteur de dénivellation : elle varie au cour de l'expérience mais toujours de la même manière d'une expérience à l'autre.

$\rho$  est la masse volumique du liquide étudié et g l'accélération de la pesanteur ( $9.81 \text{ m/s}^2$ ).

Finalement, il vient

$$\mu = k \rho h t \quad (1 - 3)$$

Où k est une constante du viscosimètre utilisé.

Evidemment, plus le liquide est visqueux, plus le temps t est élevé.

On ne fait que rarement des déterminations absolues mais plutôt des mesures relatives en étalonnant le viscosimètre avec un liquide de référence, généralement de l'eau.

$$\mu_i = \mu_{ref} \times \frac{\rho_i}{\rho_{ref}} \times \frac{t_i}{t_{ref}} \quad (1 - 4)$$

$\rho_i$  : masse volumique du liquide étudié

$\rho_{ref}$  : masse volumique du liquide de référence

$\mu_i$  : viscosité du liquide étudié

$\mu_{ref}$  : viscosité du liquide de référence

$t_i, t_{ref}$  : temps d'écoulement du liquide étudié et du liquide de référence

tableau 1.1 :Caractéristiques de l'eau [3]

Température °C	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	---
Masse volumique $\text{kg/m}^3$	999,9	1000	999,7	999,1	998,2	997,1	995,7	994,1	992,2	990,2	988,1	985,7	983,2	980,6	977,8	---
Viscosité $10^{-4} (\text{m}^2/\text{s})$	1,792	1,519	1,308	1,141	1,007	0,897	0,804	0,727	0,661	0,605	0,556	0,513	0,477	0,444	0,415	---

Eau à 40° C (viscosimètre marqué)

tableau 1.2 :temps d'écoulement de l'eau à 40°C

Séries	1	2	3	4	5	6
$t_i(\text{mn})$	1'20''93	1'21''19	1'21''79	1'22''00	1'22''22	1'21''22
tiereces('')	8099	8119	8179	8200	8222	8122

$$t_{moy} = 8155,85''$$

NB : ('') : tierces

Huile à 20° C (viscosimètre sans marque)

Séries	1 -
t <sub>i</sub>	2 h 26 mn 07

$$t_{\text{moy}} = 87.6710^{\text{''}}$$

Eau à 20 °C (Viscosimètre sans marque)

tableau I.3 : temps d'écoulement de l'eau à 20°C

Séries	1	2	3	4	5	6	7	8
t <sub>i</sub>	1'38''72	1'38''69	1'37''91	1'37''56	1'37''22	1'37''19	1'38''09	1'38''43
tierces(°)	9872	9869	9791	9756	9722	9719	9809	9843

$$t_{\text{moy}} = 9798^{\text{''}}$$

tableau I.4 : Viscosité de l'huile à 20°C

Elément	Viscosité (m m <sup>2</sup> / s)
Huile à 20°C	80,125

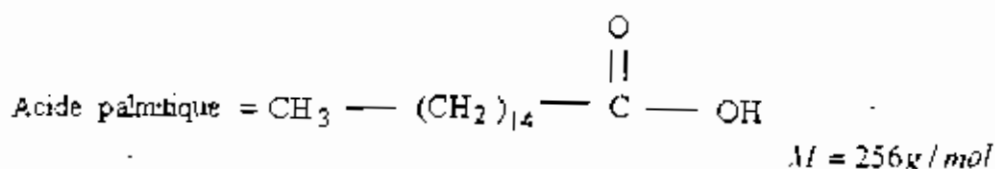
• Masse volumique

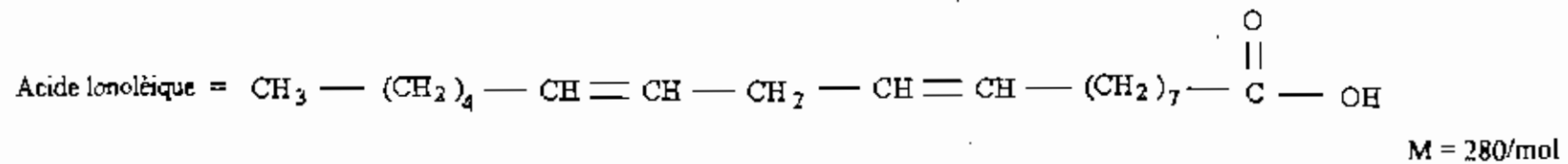
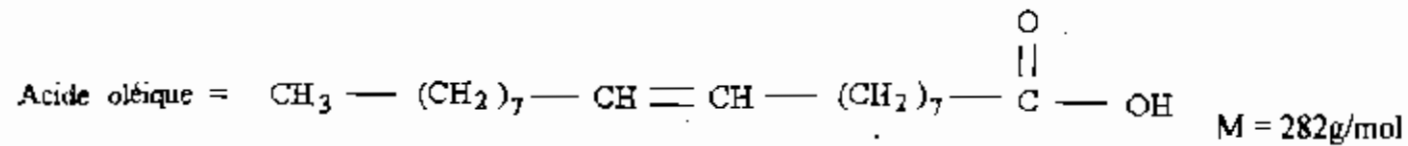
tableau I.5 : masse volumique de l'huile à 20°C

Masse à vide	Masse en charge de 25 ml	ρ (g/ml)
20,9662	43,6430	0,907072

• Masse molaire :

Huile de palme = 45 % acide palmitique + 40 % acide oléique + 10 % acide linoléique





Soit une masse  $m_H$  d'huile : les nombres de moles des différents composants peuvent s'écrire comme suit :

$$u(\text{Acide palmitique.}) = \frac{0,45}{256} m_H.$$

$$n(\text{Acide oléique}) = \frac{0,4}{282} m_H.$$

$$u(\text{Acide linoléique}) = 0,1 \frac{m_H}{280}$$

Nombre total de moles  $n_T = m_H \left( \frac{0,45}{256} + \frac{0,4}{282} + \frac{0,1}{280} \right)$

$$n_T = 3,533395 \cdot 10^{-3} m_H$$

Les fractions molaires = X ac. Palm =  $\frac{0,45 m_H}{256 \times 3,533395 \cdot 10^{-3} m_H} = 49,75\%$

$$X \text{ ac. Oléique} = \frac{0,4 m_H}{282 \times 3,533395 \cdot 10^{-3} m_H} = 40,1438\%$$

$$X \text{ ac. Linoléique} = \frac{0,1 m_H}{280 \times 3,533395 \cdot 10^{-3} m_H} = 10,10\%$$

$$M = \sum_{i=1}^3 X_i M_i$$

$$M = X_{\text{ac. Palm}} \cdot M_{\text{ac. Palm}} + X_{\text{ac. oléiq}} \cdot M_{\text{ac. oléiq}} + X_{\text{ac. lino.}} \cdot M_{\text{ac. lino.}}$$

$$M = ((49,75 \times 256) + (40,1438 \times 282) + (280 \times 10,107)) \times \frac{1}{100}$$

$$M = 268,865 \text{ g/mol}$$

1\_2) DETERMINATION DES INDICES :

1\_2-a°) L'indice d'iode :

C'est la masse de diiode (I<sub>2</sub>) en gramme capable de se fixer sur les insaturations (souvent doubles liaisons des acides gras) de 100 g de matière grasse.

L'indice d'iode d'un acide gras saturé est nul.

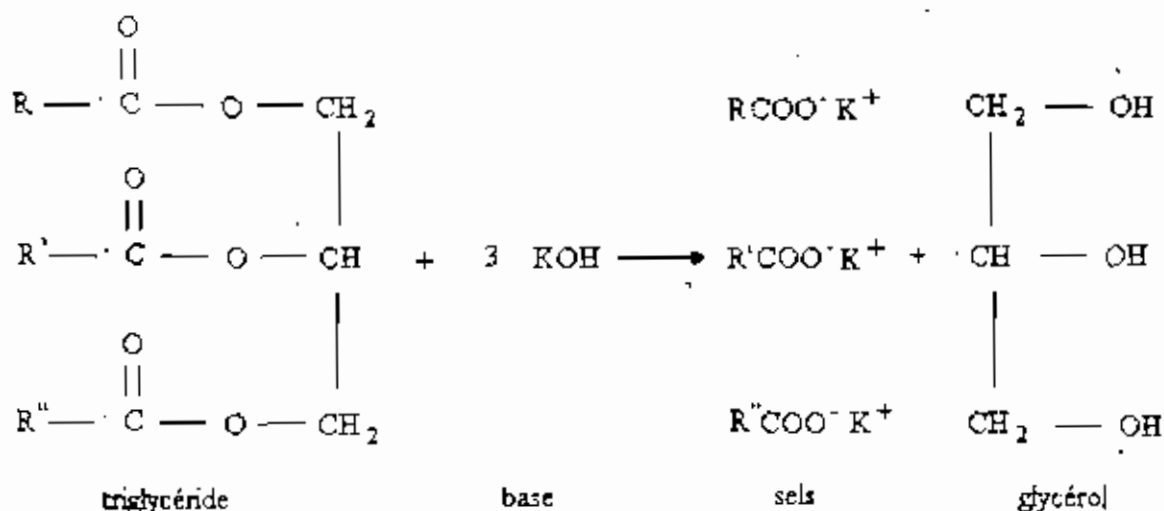
Si l'on connaît la masse molaire d'un acide gras et si l'on détermine ses indices d'acide et d'iode, on peut en déduire le nombre de doubles liaisons.

Il y'a deux méthodes de détermination de cet indice : la première avec une solution de bromure et la seconde avec une solution de monochlorure d'iode.

1\_2-b°) L'indice de saponification:

C'est la masse de NaOH ou de KOH exprimée en milligramme nécessaire pour saponifier la totalité des acides gras libres ou estérifiés contenus dans un gramme de corps gras (huile, graisse...).

La saponification est la réaction d'hydrolyse des corps gras qui donne des sels appelés savon et de l'alcool comme co-produit. Elle se fait en présence des alcalis.



### 1\_2-c°) Mesure de la densité :

Par définition, la densité de l'huile est la masse d'un volume de cette huile sur la masse d'un égal volume d'eau.

Si l'on mesure les indices d'iode et de saponification, on peut vérifier la valeur de la densité par la relation de LUND [4]:

$$d = 0,8467 + 3 \cdot 10^{-4} I_{sp} - 14 \cdot 10^{-6} I_{12} \quad (1-5)$$

### Conclusion :

Les huiles végétales pures ont l'avantage de pouvoir être caractérisées par de nombreux critères (voir annexe B, tableaux B1 à B3) mais nous ne pourrions pas tous les prendre en compte.

Pour les distinguer de façon précise, nous aurons recours à la spectroscopie infrarouge (voir fig II.5 p. 24).

Nous retiendrons aussi que leur utilisation comme carburant dans certains types de véhicules est déconseillée à cause de la faiblesse du pouvoir calorifique et de l'indice de cétane, en comparaison avec les carburants classiques.

Une autre raison est que pour certaines d'entre elles, le point trouble est assez élevé : c'est le cas de l'huile de palme : d'où la nécessité de les transformer préalablement en ester par transestérification.

CHAPITRE II

**PRODUCTION DE BIODIESEL A PARTIR DES HUILES  
VEGETALES PURES :**

## II\_1-1-a) Historique :

Il est généralement connu que les huiles végétales et graisses animales ont fait l'objet de recherches avant la crise énergétique des années 70 et au début des années 80.

Il est aussi connu que Rudolf Diesel (1858-1913), l'inventeur du moteur qui porte son nom a eu quelques intérêts pour les huiles végétales comme carburant.

Au début du premier chapitre de son livre « *Liquid Fuels* », Diesel explique l'utilisation des huiles végétales en tant que combustible.

Pour compléter, il faut mentionner que déjà en 1900, les huiles de plantation étaient utilisées avec succès dans les moteurs diesel.

Durant l'exposition de Paris en 1900, un petit moteur Diesel est mis en service avec de l'huile d'arachide par la compagnie française Otto. L'engin était construit pour le gasoil et a été utilisé sans modification.

Construit sous l'initiative du gouvernement français, le moteur se devait de fonctionner à l'huile d'arachide, une plante qui pousse en quantités considérables dans ses colonies africaines et qui est facilement cultivable.

Les consommations obtenues par test à l'époque relatées par Diesel sont les suivantes : consommation en huile d'arachide : 240g /CV.h ; pouvoir calorifique = 8 600 calories/kg,

hydrogène = 11,8%. [1]

Cette huile était presque équivalente aux hydrocarbures.

Diesel continua et nota que des expériences similaires ont été réalisées avec d'excellents résultats à St Petersburg (Russie) avec de l'huile de castors, les huiles animales comme le « train-oil ». (*Chemical abstracts* : Diesel). [1]

Les huiles végétales ont été utilisées aussi comme fuel d'urgence dans la deuxième guerre mondiale.

## II\_1-1-b) Définitions :

Les biocarburants sont des carburants obtenus à partir d'une matière première végétale (biomasse). Dans la catégorie des biocarburants de première génération, il existe deux grandes filières de production à savoir : la filière éthanol (Ethyl Tertio-Butyl Ether : ETBE) destinée aux véhicules à essence et la filière des Huiles végétales avec l'EMHV (Ester Méthylque d'Huiles Végétales) pour les véhicules à moteur diesel.

Il convient de souligner qu'il existe deux autres filières appartenant à la catégorie des biocarburants de seconde génération : il s'agit de la filière lignocellulosique et de la filière algale.



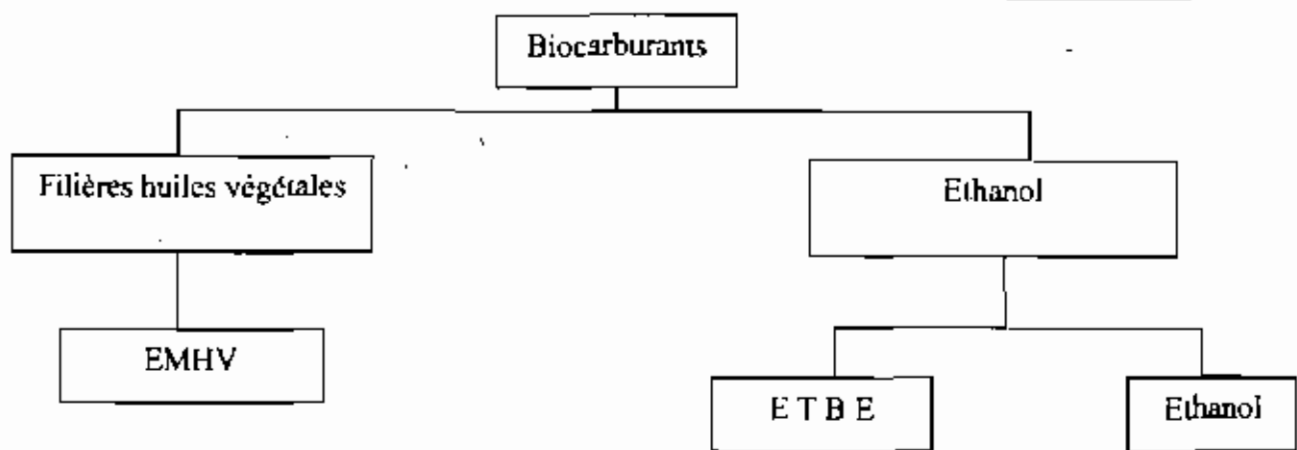


Figure II.1 : les filières des biocarburants [4]

❖ L'Ester Méthylique d'Huile Végétale (EMHV) :

La production mondiale d'huile végétale est de l'ordre de 80 millions de tonnes par an dont 30 % pour utilisation alimentaire. Inadaptées à l'alimentation des moteurs diesels modernes, les huiles végétales pures sont transformées, par une opération de transestérification avec du méthanol (possibilité d'utilisation de l'éthanol) en EMHV ou EEHV (si c'est l'éthanol qui est utilisé).

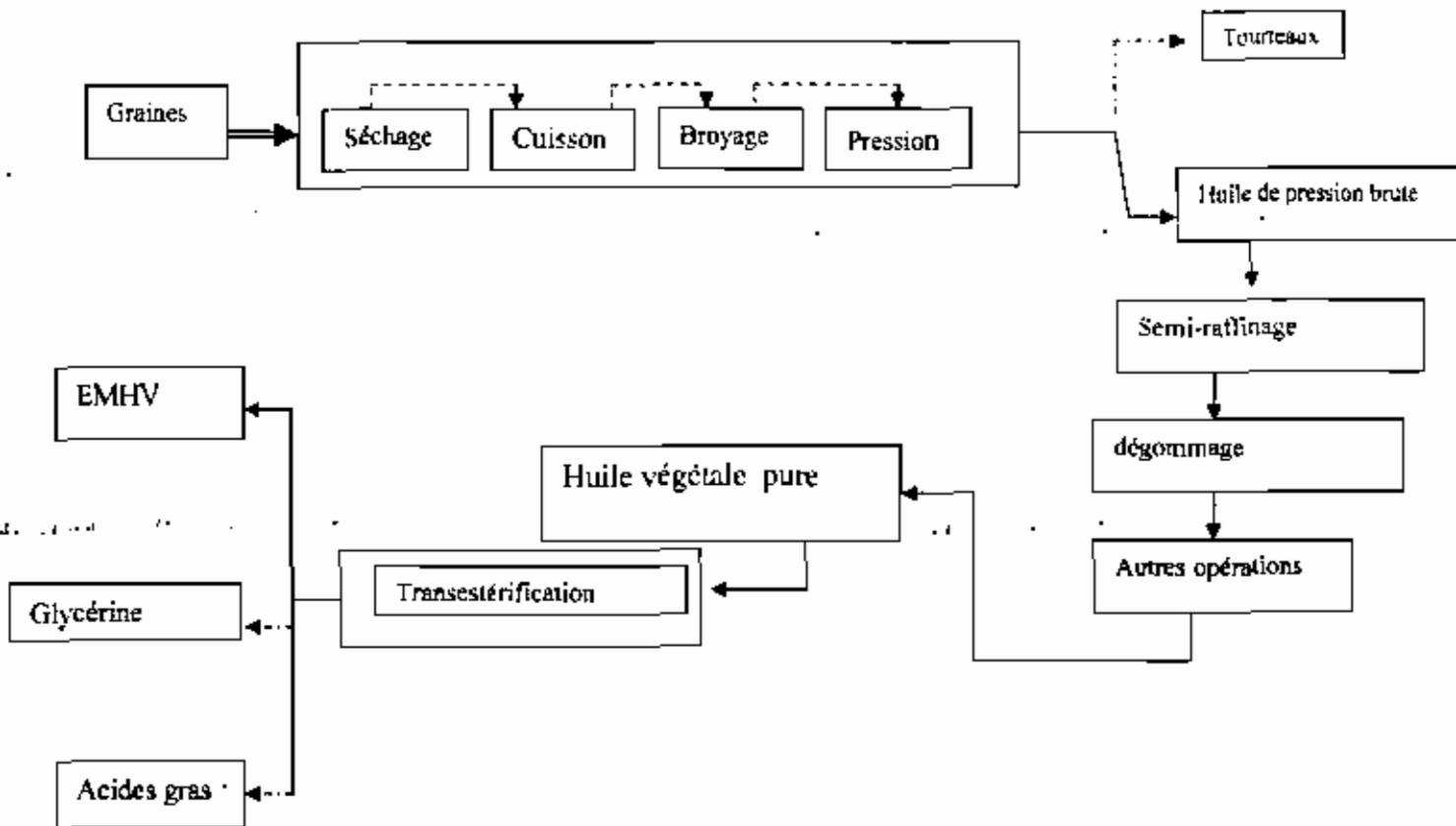


Figure II.2 : les étapes de la transformation des huiles [4]

**Le biodiesel en question :**

Comme nous l'avons vu, les biocarburants à bases d'huiles végétales sont composés en majeure partie de triglycérides qui sont chimiquement des esters d'acides gras avec du glycérol.

Pour l'obtenir, l'huile végétale ou la graisse animale est soumise à une réaction chimique appelée transestérification, consistant à déplacer le glycérol de l'acide gras.

Dans cette réaction, l'huile végétale ou la graisse réagit en présence d'un catalyseur (souvent une base) avec un alcool pour donner l'ester alkyl correspondant (pour le méthanol, on obtient l'ester méthylique : voir annexe A, figures A1.1 et A1.2).

Le biodiesel peut être produit à partir de grandes variétés d'huiles végétales (soja, palme, arachide, tournesol, jatropha, etc...), et graisses animales ou même de rebuts d'huile des restaurants.

Le choix de l'huile dépend largement de sa disponibilité, elle même tributaire du lieu de croissance de la plante.

Le biodiesel est miscible dans le carburant fossile (surtout gasoil) et dans beaucoup de pays européens en particulier, cette faculté a conduit dans la pratique, à des mélanges avec le gasoil avant utilisation dans les moteurs.

Il est important de signaler que ces mixtures ne sont pas des biodiesel, on les désigne autrement, à l'image du B20, mélange de gasoil et de biodiesel à 20 %.

Le méthanol, est utilisé pour la production de biodiesel parce que c'est le plus disponible des alcools, même si d'autres alcools comme l'éthanol ou l'iso-propanol peuvent donner des biodiesel avec de meilleures propriétés.

**Pourquoi choisit-on les huiles végétales pures (HVP) ou la graisse animale pour obtenir du biodiesel ?**

La raison majeure du choix des HVP ou de la graisse animale pour la transestérification est que la viscosité cinématique de ces biodiesel est plus proche de celle des hydrocarbures fossiles.

La grande viscosité des huiles ou graisses non transestérifiées conduit à des problèmes opérationnels dans les moteurs diesel comme des dépôts dans différentes parties.

### **Pourquoi les biodiesels peuvent être utilisés comme sources alternatives aux hydrocarbures ?**

La raison du choix des esters alkyls comme fuel démontre qu'il y a certaines similarités au gasoil ou à la limite à certains de ses composants.

La propriété qui montre le mieux cette raison est l'indice de cétane.

En addition aux caractéristiques déterminant la qualité de la combustion, d'autres propriétés sont importantes à définir à savoir la chaleur de combustion, le point éclair, le point de trouble, la viscosité cinématique, la sensibilité à l'oxydation et la lubricité.

Dans la suite, nous verrons la formule de la réaction de transestérification et l'exemple de l'huile de palme.

Nous décrirons par la suite le glycérol, sous produit de cette réaction qui connaît beaucoup d'utilisation dans les industries.

**II\_1-2) Formules**

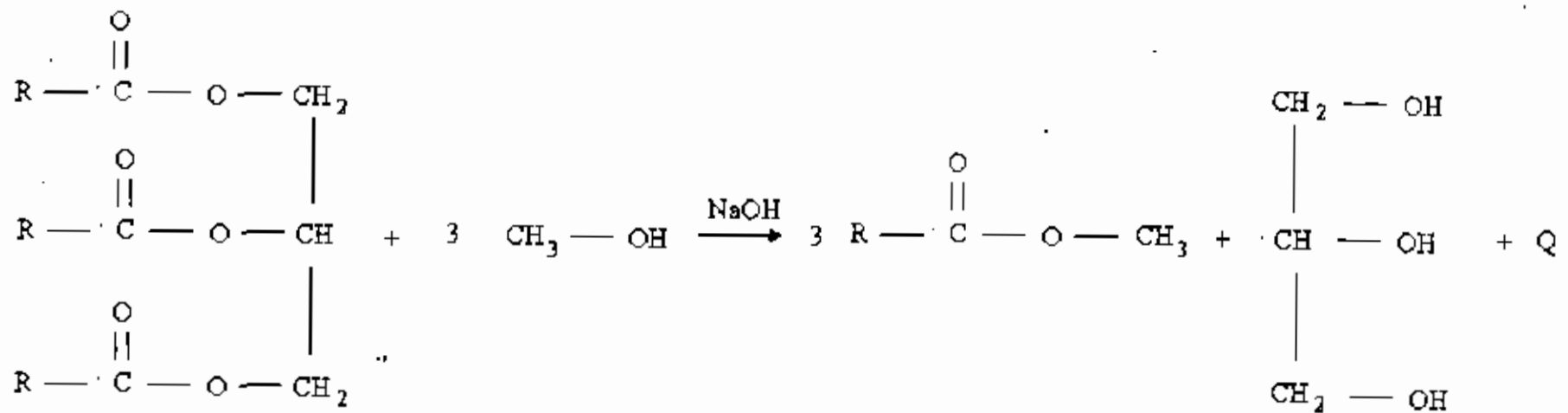
**La réaction d'estérification :**

Elle consiste à faire réagir une mole de triglycéride avec trois moles d'alcool en présence d'un catalyseur (une base) pour former trois moles d'ester et du glycérol.

La base peut être de l'hydroxyde de potassium (KOH) ou de l'hydroxyde de sodium (NaOH).

Q est la chaleur standard de formation du glycérol. elle vaut 667,8 kJ/mole.

**L'exemple de l'huile de palme raffinée :**



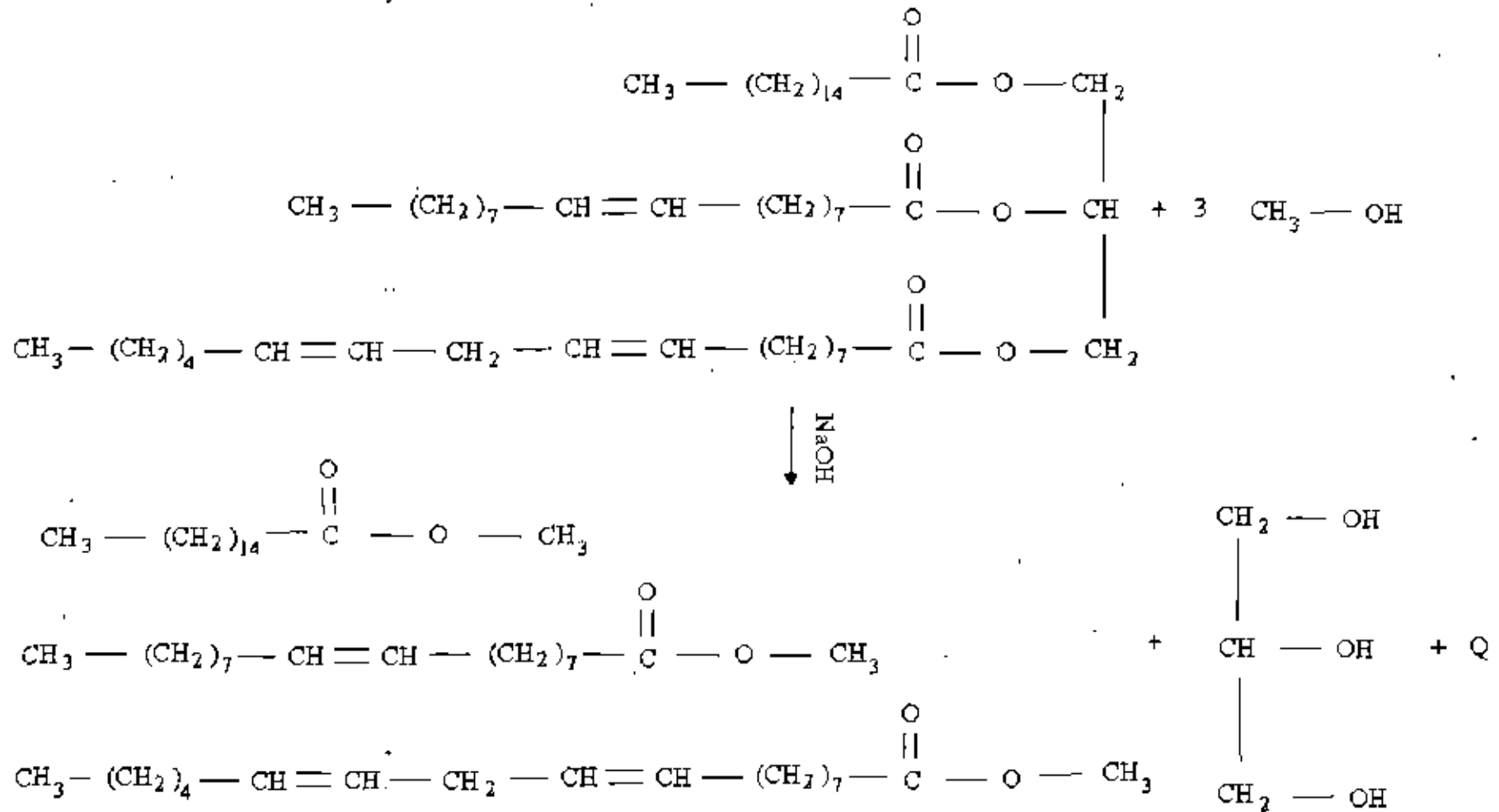
Triglycéride

alcool

(base)

ester

glycérol



**Quelques considérations sur le glycérol :**

Le glycérol, encore appelé propane 1-2-3 triol ou glycérine est un alcool trihydraté, visqueux et au goût sucré . Il a été découvert en 1779 par SCHEELE.

Il est présent naturellement dans toutes les huiles végétales sous forme de glycérides et se retrouve comme sous- produit quand ces huiles sont saponifiées ou transestérifiées ou dans la production d'acide gras.

Le glycérol peut être produit à des fins commerciales par synthèse à partir du propylène.

Son utilisation est diverse : elle s'étend aux industries pharmaceutiques, cosmétiques, aux pâtes dentifrices, aux résines synthétiques et aux industries de tabac et alimentaires.

Le terme glycérol s'applique seulement au propane 1-2-3 triol pur et celui de glycérine au produit commercial purifiée qui contient plus de 95% de glycérol.

Plusieurs qualités de glycérine sont disponibles sur le marché, la différence réside dans la composition en glycérol, la couleur, l'odeur et les traces d'impuretés.

**Propriétés[1] :**

Le glycérol est complètement soluble dans l'eau et l'alcool ; moyennement soluble dans l'éther diéthylique, l'acétate et le dioxane et insoluble dans les hydrocarbures.

A température ambiante, le glycérol est généralement sous sa forme cristallisée car il a tendance à se sous refroidir et sa température de congélation diminue grandement quand on le mélange à l'eau.

Ex : 66,7% glycérol +33,3% eau forment un mélange eutectique qui se solidifie à - 46,5 °C

Tableau II. 1 : caractéristiques physiques du glycérol [1]

Propriétés	Valeurs
Température de fusion à 1bar	18,17 °C
Température d'ébullition	
0,53 kPa	14,9 °C
1,33 kPa	166,1 °C
13,33 kPa	222,4 °C
101,3 kPa	290 C°
Densité à 25 °C	1.262
Pression de vapeur	
50 °C	0.33 Pa
100 °C	526 Pa
150 °C	576 Pa
200 °C	61 000 Pa
Tension de surface (20 °C)	36.4 mN/m
Viscosité 20 °C	1499 mPa .s
Chaleur de vaporisation	
55 °C	88,12 J/mol
95 °C	76.02 J/mol
Chaleur de formation	667,8 kJ/mol
Conductivité thermique	0.28W/m.K
Flash point	177 - 199°C
Température d'inflammation	204°C

**II\_1-3) Conditions expérimentales:**

La synthèse du biodiesel nécessite la maîtrise d'un certain nombre de paramètres parmi lesquels :

- la cinétique réactionnelle ;
- la stoechiométrie de la réaction ;
- la température de la réaction ;
- la séparation des différentes phases.

• Aspect cinétique de la réaction:

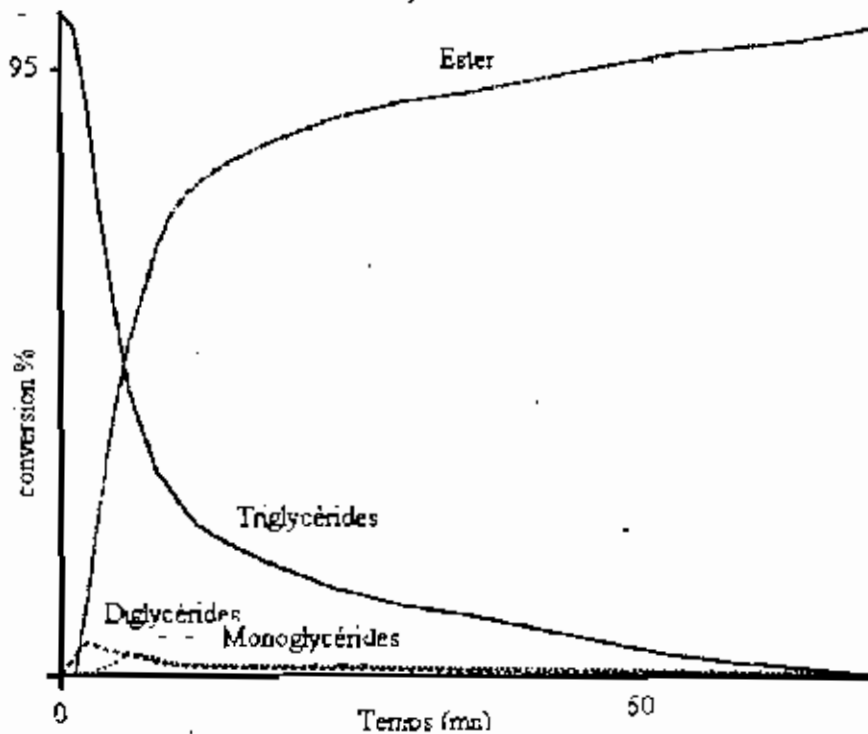


Figure II.3 cinétique de la réaction [1]

On estime qu'après une heure, la réaction est à 95% terminée. Le système réactionnel atteint dès lors un état stationnaire. Il faut néanmoins le surveiller pour éviter les réactions parasites.

• Proportion du mélange réactionnel :

Tableau II.2 : masse d'un litre d'huile

Huile	150ml	150 ml	150 ml	150 ml	150 ml	150 ml	100 ml		
Masses(g)	277,4	276,25	275,14	277,85	274,29	275,29	233,03	Masse à vide pyrex	143,06 g.

$$m_{VL} = 887,66 \text{ g}$$

Méthanol

M pyrex vide = 80.55 g

$$n_{CH_3OH} = r.n_H = 3 \times \frac{887,66}{269} = 9,9 \text{ moles}$$

$$\Rightarrow m_{CH_3OH} = 317 \text{ g.}$$



Soude

$$m = 3,17 \text{ g}$$

$$\underline{\text{masse à vide}} = 18,8 \text{ g.}$$

$$\text{En Charge } m = 22 \text{ g}$$

Le respect des proportions des réactifs est déterminant car :

- on peut déplacer la réaction dans le sens de la consommation des réactifs en ajoutant plus d'alcool que nécessaire ;
- on évite aussi les réactions parasites comme la saponification.

Proportions :

$$887,66 \text{ g huile} + 131 \text{ g méthanol} \rightarrow 826 \text{ g biod} + 192,66 \text{ g glycérol}$$

$$1 \text{ l huile} + 0,166 \text{ l méthanol} \rightarrow 1 \text{ l biodiesel} + 0,152 \text{ l glycérol}$$

- **La température :**

Dans l'expérience, on remarque que la température se stabilise à une valeur entre 60 et 70°C, ce qui correspond à la température de distillation du méthanol.

Elle demeure constante jusqu'à ce que l'excès de méthanol s'évacue entièrement.

A ce moment, nous notons la montée de température qui sera un indicateur pour arrêter le processus.

$$T \text{ chauffe} \approx 67^\circ \text{ C (méthanol)}$$

II\_1-4) **La séparation :**

Dans les expériences en laboratoire, on peut séparer l'ester formé et le glycérol par centrifugation ou par décantation.

A la fin de la réaction, lorsqu'on adopte la méthode de décantation, on observe une nette séparation entre le glycérol et l'ester.



Figure II.4 : schéma de la séparation entre l'ester et le glycérol après réaction

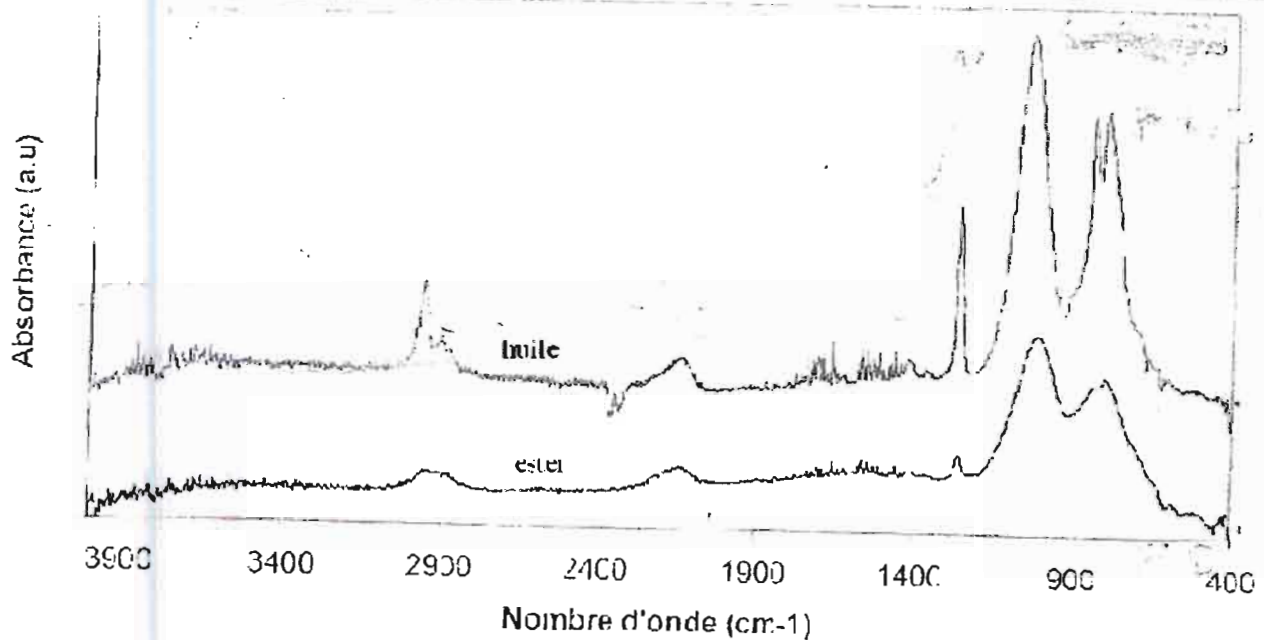


Figure II.5 : Résultat de la spectroscopie infrarouge du biodiesel et de l'huile

**Conclusion :**

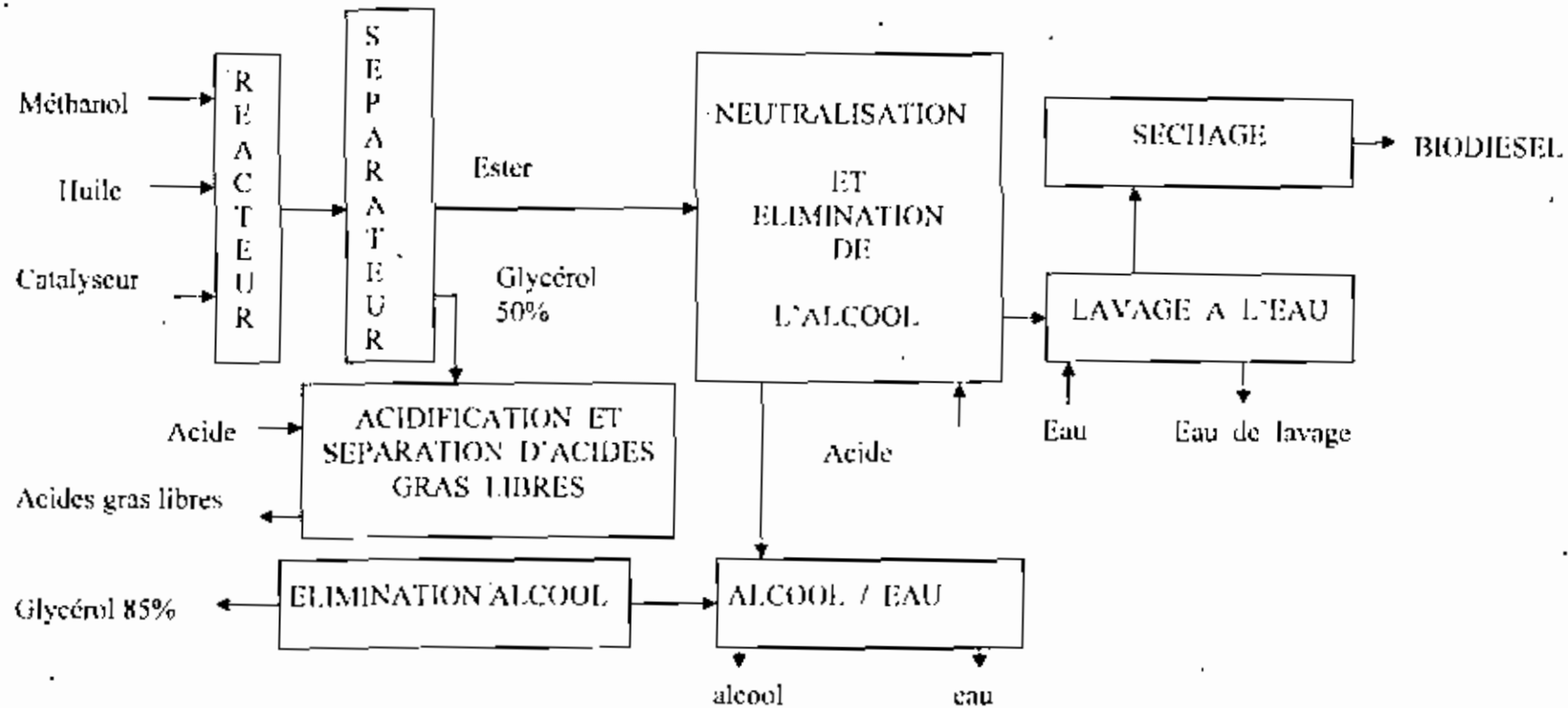
Comme le montre la spectroscopie, nous avons pu produire du biodiesel en laboratoire et la technique est assez facile avec le méthanol pour de petites quantités mais la qualité peut s'avérer insuffisante et les problèmes de séparation ne sont pas définitivement résolus.

Lorsqu'on veut envisager de grandes productions, il faudra voir les méthodes industrielles qui tiennent compte des spécifications internationales (voir annexe C, tableaux C1 à C5).

II-2°) PRODUCTION INDUSTRIELLE DU BIODIESEL :

La procédure décrite précédemment constitue la base de la production industrielle de biodiesel. Aussi, la qualité du biodiesel dépend beaucoup du processus d'élaboration.

Le processus utilisé pour raffiner l'huile brute et la transformer joue un grand rôle dans sa capacité à satisfaire l'exigence qualité.



figureII.6 : production industrielle de biodiesel [1]

**Principe de production [1]:**

L'alcool, l'huile et le catalyseur sont mélangés dans un réacteur et agités pendant environ une heure à 60° C.

La réaction est souvent effectuée en deux étapes.

Dans la première, 80% de l'alcool et du catalyseur sont ajoutés à l'huile.

Ensuite le produit passe à travers un séparateur de glycérol avant d'entrer dans le second réacteur où le reste d'alcool et de catalyseur est ajouté.

Ce système a l'avantage de donner une réaction plus complète en permettant d'utiliser moins d'alcool que si l'on opérait en réaction unique.

Après la réaction, le glycérol est séparé de l'ester.

Du fait de la faible solubilité du glycérol dans les esters, cette séparation a lieu généralement très rapidement et peut être accomplie soit avec un réservoir de décantation ou avec une centrifugeuse.

L'excès d'alcool tend à agir en tant que solvant et peut ralentir la séparation. Tout de même, cet excès n'est souvent éliminé qu'après séparation du glycérol à cause du problème de la réversibilité de la réaction.

De l'eau peut être ajoutée après transestérification complète pour accentuer la séparation du glycérol.

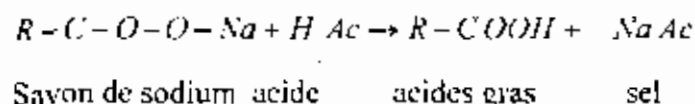
Quelques auteurs par contre trouvent que l'on peut faire la réaction sans addition de catalyseur, ce qui éliminerait la phase de lavage à l'eau.

Dans ce cas, de très hautes températures (exemple : 90 bars, 240°C) et de grandes quantités d'alcool seront alors nécessaires.

Après séparation du glycérol, l'ester entre dans une étape de neutralisation puis à travers un évaporateur à méthanol avant le lavage à l'eau.

L'acide est ajouté pour neutraliser toute trace de catalyseur et pour éliminer le savon qui pourrait se former durant la réaction.

Les savons réagissent avec l'acide pour donner des sels solubles dans l'eau et des acides gras libres selon cette équation :



Les sels seront éliminés durant le lavage à l'eau et les acides gras libres resteront dans le biodiesel.

Le lavage à l'eau a pour rôle d'éliminer toute trace de catalyseur, savon, sels, méthanol ou de glycérol libre dans le biodiesel.

La neutralisation avant le lavage réduit la quantité d'eau requise et minimise le potentiel de formation d'émulsions quand on ajoute l'eau au biodiesel.

Après le processus de lavage, l'eau est éliminée par évaporation sous vide.

Le glycérol sortant du séparateur est pur à seulement 50%. Il contient l'excès d'alcool, une grande partie du catalyseur et du savon.

Sous cette forme, il n'a qu'une faible valeur et sa vente peut s'avérer difficile.

Le contenu en alcool du glycérol le rend dangereux comme résidu.

La première étape de son raffinage est souvent l'addition d'acide pour transformer les savons en acides gras libres et sels.

Les acides gras libres ne sont pas solubles dans le glycérol, ils seront plus légers et pourront être recueillis sans difficultés et recyclés.

Les sels resteront dans le glycérol selon leurs compositions, certains formeront des précipités.

Une option fréquente est l'utilisation d'hydroxyde de potassium comme catalyseur et l'acide phosphorique pour la neutralisation.

Ainsi, le sel formé est le phosphate de potassium, utilisé comme fertilisant.

#### **Conclusion :**

Une fois produit, le biodiesel doit satisfaire certaines normes et c'est pour cela qu'il est important de le caractériser.

Dans le chapitre suivant, nous verrons certains critères de cette caractérisation.

**CHAPITRE III**

**CARACTERISATION DES BIOCARBURANTS A BASE  
D'HUILES VEGETALES PURES**

Les critères de caractérisation du biodiesel sont nombreux (voir annexe C, tableau C1 à C5). Dans cette partie, nous étudions certaines caractéristiques physico-chimiques des biocarburants, en particulier de l'ester méthylique d'huile de palme.

Ces caractéristiques concernent notamment la masse molaire, la masse volumique, l'indice de cétane, l'indice d'acide, le point trouble, la composition en alcool et les pouvoirs calorifiques.

**IV\_ 1°) Caractéristiques physico-chimiques :**

**IV\_ 1-a°) Exemple de calcul de la masse molaire moyenne :**

On peut considérer l'ester méthylique d'huile de palme comme un mélange de :

( voir annexe B, tableau B1)

$$\left\{ \begin{array}{l} 45 \% \text{ } C_{17}H_{34}O_2 \quad (1) \quad ; \quad M = (17 \times 12) + 34 + 32 = 270 \text{ g/mole} \\ 40 \% \text{ } C_{19}H_{38}O_2 \quad (2) \quad ; \quad M = (19 \times 12) + 38 + 32 = 296 \text{ g/mole} \\ 10 \% \text{ } C_{19}H_{34}O_2 \quad (3) \quad ; \quad M = (19 \times 12) + 34 + 32 = 294 \text{ g/mole} \end{array} \right.$$

Soit une masse  $m_E$  d'ester :

Le nombre total de moles sera :

$$n_T = m_E \left( \frac{0,45}{270} + \frac{0,4}{296} + \frac{0,1}{294} \right)$$

$$n_T = 3,358 \cdot 10^{-3} m_E$$

Les fractions molaires seront :

$$X_{(1)} = \frac{0,45}{270 \times 3,358 \cdot 10^{-3}} = 49,6327\%$$

$$X_{(2)} = \frac{0,4}{296 \times 3,358 \cdot 10^{-3}} = 40,2427\%$$

$$X_{(3)} = \frac{0,1}{294 \times 3,358 \cdot 10^{-3}} = 10,1291\%$$

$$\bar{M}_E = \sum_{i=1}^3 X_i M_i$$

$$\bar{M}_E = (0,496327 \times 270) + (0,402427 \times 296) + (0,101291 \times 294)$$

$$\bar{M} = 282,9 \text{ g/moles}$$

La masse molaire de l'ester peut être assimilée à celle de l'huile, à 0,497 % près.

III\_1- b°) **Masse volumique :**

Biodiesel à 25° C (pycnomètre 104).

Tableau III.1 résultat de la mesure de la masse volumique

Masse à vide	Masse en charge de 25 ml	$\rho$ (g/ml)
21,6 g	42,25 g	0,826

III\_1- c°) **Viscosité cinématique:**

Biodiesel à 40°C (viscosimètre avec marque)

Tableau III.2 : relevé de temps pour la viscosité du biodiesel à 40°C

Séries	1	2	3	4	5
t <sub>i</sub> (mn)	8'10''22	8'13''72	8'17''69	8'07''63	8'18''72
t <sub>i</sub> (")	49022	49372	49769	48763	49872

$$t_{m1} = 49360''$$

La viscosité cinématique du biodiesel a été déterminée à 40°C et vaut 3,325 mm<sup>2</sup>/s



III\_1-d°) **L'indice de cétane[2']**

L'indice de cétane est au gasoil ce que l'indice d'octane est à l'essence.

Il mesure la résistance à l'auto-inflammation ou encore la combustibilité de l'ester méthylique sous compression.

Plus cet indice est élevé, plus grande est la combustibilité du fuel.

Les moyens disponibles à ce jour ne nous permettent pas de le mesurer mais la méthode consiste à brûler un échantillon d'un volume V dans une machine appelée IQT (ignition quality tester™) et à mesurer le temps de combustion ID (ignition delay : délai d'ignition).

L'indice de cétane CN (cetane number) sera :

$$CN_{IQT} = 83,99 \times (ID - 1,512)^{-0,638} + 3,547 \quad (3-1) \quad ID \text{ (ms)}$$

Exemple : ID compris entre 3,6 et 5,5 ms ; CN = 40,5 à 55,3.

III\_1-e°) **L'indice d'acide :**

C'est la quantité en mg de solution basique pouvant neutraliser un gramme d'ester.

Dans les standards en Europe particulièrement, cette indice se donne en mg KOH / g d'ester.

Cependant, des contraintes peuvent amener à l'exprimer en mg NaOH / g d'ester.

C'est dans ce contexte que nous avons dû l'exprimer en cette unité.

Solution de NaOH ; N 0,02

m (ester) = 85,42g

m (huile) = 90,7g

V (NaOH) versé = 2 ml

V (NaOH) versé = 3,5 ml

$$I_a = \frac{V \times N}{m} \quad (3-2)$$

On trouve :  $I_a = 0,468 \text{ mg NaOH / g d'ester}$

$I_a = 0,7718 \text{ mg NaOH / g d'huile}$

III\_1-f°) **Le point trouble :**

C'est la température à partir de laquelle l'ester perd sa fluidité et où les premiers cristaux apparaissent.

Elle se mesure en plaçant un échantillon dans de la glace et en lisant la température à l'aide d'un thermocouple.

Le point trouble pour l'ester méthylique d'huile de palme étudié est :

$$T_f = 13^\circ C$$

III\_1- g°) le **point éclair [4']** :

Il est défini comme la température la plus basse à laquelle le liquide considéré fournit suffisamment de vapeurs pour former, avec l'air ambiant, un mélange gazeux qui s'enflamme sous l'effet d'une source d'énergie calorifique telle qu'une flamme pilote, mais pas suffisamment pour que la combustion s'entretienne d'elle-même (pour ceci, il faut atteindre le point d'inflammation).

Si l'inflammation ne nécessite pas de flamme pilote, on parle alors d'auto-inflammation.

III\_1- b°) La quantité de chaleur consommée par un litre d'ester méthylique

Pour une mole d'ester méthylique, il faut 667,8 kJ d'énergie, soit  $Q_m = \frac{667,8}{M}$  kJ/g.

Soit  $\rho$  la masse volumique de l'ester à 20°C. ( $\rho = \frac{g}{l}$ )

On aura  $Q_v = \rho \frac{667,8}{M}$  (kJ/l.)

De plus, il faut au maximum une heure pour une réaction complète.

Dans ce cas,  $P = \frac{667,8}{3600 \times M} \rho \cdot 10^3$  (W/l) =  $\frac{185,5}{M} \rho$  (W/l)

En Wattheure, cette puissance correspondra à :

$$P' = \frac{185,5}{M} \rho \times 1h = 185,5 \frac{\rho}{M} \text{ Wh/l}$$

$$P' = 185,5 \frac{\rho}{M} \text{ Wh/l}$$

Pour l'ester méthylique d'huile de palme,

On aura  $P = \left( \frac{185,5 \times 826}{282,9} \right) = 541,615 \text{ Wh/l}$  (3-3)

III\_1- i°) Les pouvoirs calorifiques :

Le pouvoir calorifique massique représente la quantité d'énergie par unité de masse ou de volume du carburant lors de la réaction chimique de combustion complète conduisant à la formation de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O.

Le carburant est pris, sauf mention contraire à une température de référence, généralement 25°C. L'air et les produits de combustion sont considérés à cette même température.

On fait la distinction entre le pouvoir calorifique supérieur (PCS) et le pouvoir calorifique inférieur (PCI) selon que l'eau obtenue par combustion se trouve à l'état liquide ou à l'état gazeux.

La seule grandeur véritablement utile en pratique est le PCI, puisque, dans les produits de combustion des moteurs et des brûleurs, l'eau est rejetée sous forme de vapeur.

• **Le Pouvoir calorifique inférieur**

Méthode de détermination :

Pour déterminer le PCI massique, il faut connaître, en outre, la teneur massique en hydrogène du carburant.

Si W<sub>H</sub> désigne cette teneur en pourcentage, la masse d'eau formée lors de la combustion du carburant s'écrit :

$$m_{H_2O} = \frac{\bar{M}}{2} W_H M_{H_2O} \quad (3-4)$$

avec  $\bar{M} = \frac{(\alpha I_i + \beta_i I_i) \times M_i \times M_c}{M_i \alpha I_i + M_i \beta_i I_i}$  pour un mélange de deux corps i et i' (3-5)

M<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = masse molaire de l'eau (= 0,018 kg)

En prenant en compte l'enthalpie massique de vaporisation Δh de l'eau à 25°C, soit 2358 kJ/kg, on obtient [5,4] :

$$PCI_m = PCS_m - \frac{\bar{M}}{2} W_H M_{H_2O} \Delta h$$

$$P C I_m = P C S_m - 21,22 \bar{M} W_H \quad (3 - 6)$$

PCI<sub>m</sub> et PCS<sub>m</sub> exprimée en kJ/kg.

- **Le pouvoir calorifique supérieur :**

**Bombe calorimétrique, principe de la mesure [5] :**

Une masse connue de la substance ou du matériau est introduite dans la bombe calorimétrique (cylindre en acier). On y installe un dispositif de mise à feu constitué d'électrodes et on procède au remplissage de la bombe en oxygène sous forte pression.

Elle est placée ensuite dans un calorimètre rempli d'eau dont on peut mesurer la température.

Le dispositif de mise à feu est par la suite connecté et l'agitation mise en marche.

On déclenche la mise à feu et on lit la variation de température de l'eau.

L'acide benzoïque est utilisé comme étalon et par comparaison, on déduit le pouvoir calorifique supérieur de l'échantillon inconnu

**Mode Opératoire :**

Placer quelques grammes du combustible dans une cuvette prévue à cet effet et la mettre en place. Relier les électrodes avec du fil en alliage de nickel-chromium ou même en platine.

Placer 10 ml d'eau distillée dans la bombe calorimétrique et fermer.

Remplir le seau de 2 l d'eau et démarrer l'agitateur.

Pendant 5 mn, noter l'évolution de la température de l'eau.

Mettre à feu et noter l'évolution de la température de l'eau à partir de la sixième minute jusqu'à la cinquième minute après la première valeur de constance.

- **Calcul du pouvoir calorifique supérieur**

Evolution de la température

Soient :  $a$  = instant de mise à feu

$b$  = temps au bout duquel la montée de température a atteint 60 % de sa valeur totale

$c$  = instant du début de la période dans laquelle la température commence à être constante

$t_a$  = la température à l'instant de mise à feu

$t_c$  = température à l'instant  $c$

$r'_1$  = taux d'accroissement de la température durant les cinq (5) premières minutes avant la mise à feu

$r'_2$  = taux d'accroissement de la température pendant cinq minutes après l'instant  $C$ .

Si la température chute au contraire,  $r'_2$  devient négative.

$C_1$  = volume (ml) de la solution standard alcaline utilisée pour titrer l'acide.

$C_1$  = volume (ml) de la solution standard alcaline utilisée pour titrer l'acide.

$C_2$  = pourcentage de soufre dans l'échantillon

$C_3$  = longueur du fil fusible (cm) consommée lors de la mise à feu.

$W$  = énergie équivalente du calorimètre ou chaleur spécifique du calorimètre

$m$  = masse de l'échantillon brûlé

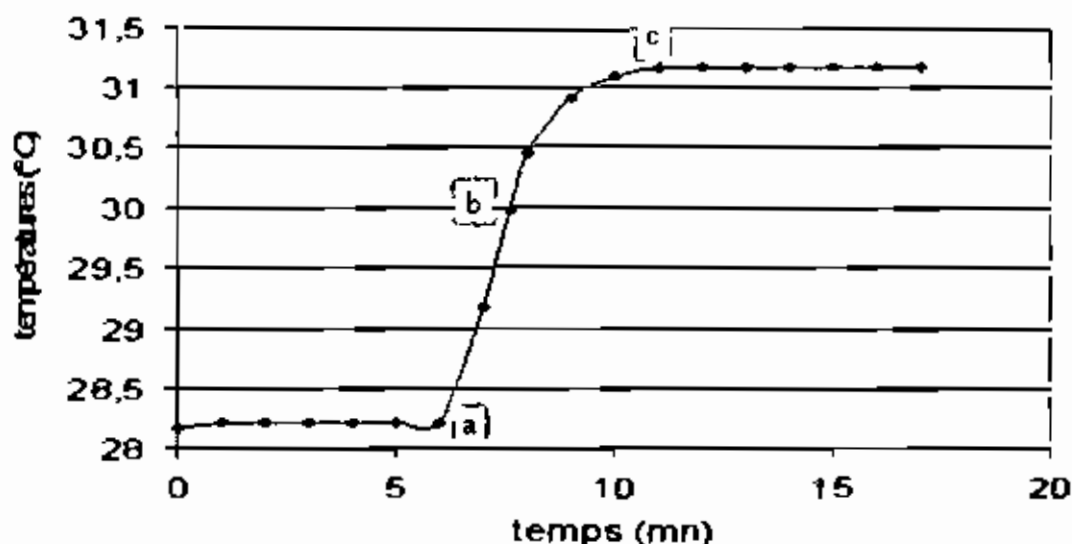


Figure III.1 : Courbe de relevés calorimétriques : exemple de l'acide benzoïque

- **L'accroissement de température**

L'accroissement net de température corrigé  $t$  est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta T = T_c - T_a - r'_1 (b - a) - r'_2 (c - d) \quad (3-7)$$

- **Corrections thermochimiques**

$e_1$  = correction en calories pour la chaleur de formation de l'acide nitrique ( $HNO_3$ )

$e_1 = C_1$  si 0,0725 N est utilisé pour la titration

$e_2$  = correction en calories pour la chaleur de formation de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ )

$$e_2 = (14 \times C_2 \times m)$$

$e_3$  = correction en calories pour la chaleur de combustion du fusible

= 2,3  $C_3$  si on utilise le nickel-chromium

= 2,7  $C_3$  si on utilise de l'acier galvanisé

- **Le pouvoir calorifique supérieur**

$$PCS_i = \frac{\Delta T \times W - e_1 - e_2 - e_3}{m} \quad (3-8)$$

#### Standardisation du calorimètre

Il s'agit de déterminer la chaleur spécifique  $W$  du calorimètre en connaissant l'évolution de la température après combustion d'une masse  $m$  d'acide benzoïque (voir formule 3-7).

$$W = \frac{\Delta h \times m + C_1}{\Delta T} \quad (3-9)$$

$\Delta h$  = Chaleur de combustion de l'acide benzoïque ( $6318 \text{ cal/g} = 26452,2024 \text{ kJ/kg}$ )

$m$  = masse de l'échantillon brûlé

$C_1$  = correction due à la chaleur de combustion du fil :  $C_1 = 2,3 \text{ cal/cm}$  (nickel – chromium)

Pour cela nous avons brûlé 1,1553g d'acide benzoïque et avons relevé l'évolution de la température dans le calorimètre.

Nous avons aussi opéré à la combustion de 1,4302 g d'ester dans les mêmes conditions et les résultats fournis ci-après ont permis de calculer les pouvoirs calorifiques supérieur et inférieur de cet ester.

**Résultats :**

Acide benzoïque

$m = 1,1534 \text{ g}$

$L_f = 10 \text{ cm}$

$L_c = 7 \text{ cm}$

Tableaux III.3 : Relevés de mesures de températures et calcul de  $\Delta T$  pour l'acide benzoïque

temps	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Températures	28.78	28.22	28.22	28.22	28.22	28.22	28.22	29.18	30.46	30.92	31.10	31.16	31.18	31.18	31.18	31.18	31.18

	Masses (g)	$L_{\text{fus. cons.}}$ (cm)	V KOH (ml) ; 0.0725 N	$T_a$ (°C)	$T_c$ (°C)	b (mm)	$r_1$ (°C/mm)	$r_2$ (°C/mm)	c (mm)	$\Delta T$ (°C)
Acide benzoïque	1,1534	9	9,10	28,22	31,18	7,6375	0,008	0	12	2,9469

$L_{\text{fus. cons.}}$  : longueur de fusible consommée

« valeurs tirées des expériences réalisées avec la bombe calorimétrique 1341, PARR instrument Co »

B100

$m = 1.4302g$

$L_f = 10 \text{ cm}$

$L_c = 7 \text{ cm}$

Tableaux III.4 : Relevés de mesures de températures et calcul de  $\Delta T$  pour le B100

temps	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
températures	28.24	28.32	28.32	28.32	28.32	28.32	28.32	30.80	32.64	33.20	33.40	33.48	33.48	33.48	33.48	33.48	33.48

Mélanges	Masses (g)	$L_{\text{fus}}$ (cm)	V KOH (ml) ; 0.0725 N	$T_a$ (°C)	$T_c$ (°C)	b (mm)	$r_1$ (°C/mm)	$r_2$ (°C/mm)	c (mm)	$\Delta T$ (°C)	$W_b$	PCS (kJ/kg)	PCI (kJ/kg)
B <sub>100</sub>	1,4302	7	14,214	28,32	33,48	7,3348	0,016	-0,004	11	5,1533	12,3034	37353,7259	37277,2561

« valeurs tirées des expériences réalisées avec la bombe calorimétrique 1341, PARR instrument Co »



III\_1-j) Détermination de la composition en alcool libre:

**Méthode :**

C'est une méthode basée plus sur l'observation que sur un standard international.

Nous avons pu observer qu'un échantillon de masse connue  $m_0$ , posé sur une balance de grande précision ( $1/10^4$ ) perd de manière quasi linéaire en fonction du temps, une partie de cette masse.

Cette perte ne se constatera plus au bout d'un temps suffisamment long.

Pour expliquer ceci, nous avons considéré que l'échantillon qui est en grande partie composé d'ester et contenant aussi des glycérides libres et de l'alcool ne peut perdre en masse que si l'alcool s'évapore.

Or l'alcool s'évapore bien à la température ambiante.

Donc la masse perdue correspond à l'alcool évaporé et cet effet peut être accéléré par une ventilation supplémentaire ou un chauffage par lampe incandescente.

Dans ce cas, nous sommes en mesure de déterminer la proportion d'alcool contenue dans l'ester par la formule suivante :

$$\% A_{alcool\ libre} = \frac{m_{t_0} - m_{t_i}}{m_{t_0}} \quad (3-10)$$

$m_0$  = relevés de masses à différents instants  $i$ .

Tableaux III.5: Relevés de mesures de masse d'un échantillon d'ester en fonction du temps

t,(mn)	0	7	22	31	45	54	62	76	288	352	$\infty$
$m_i$ (g)	2,5169	2,5075	2,4927	2,4858	2,4775	2,4731	2,4701	2,4656	2,4505	2,45	2,45

$$\% A_{alcool\ libre} = \frac{2,5169 - 2,45}{2,5169}$$

$$\% A_{alcool\ libre} = 2,66$$

### Conclusion

L'analyse de ces différents paramètres a permis de voir que les esters gardent un point trouble toujours élevé hérité des huiles végétales.

Lorsqu'on parle de pouvoir calorifique, il ne s'agit pas seulement de le déterminer mais aussi de pouvoir le comparer avec des substances étalons.

C'est dans ce cadre que nous nous sommes intéressés à une étude comparative des pouvoirs calorifiques de l'ester méthylique d'huile de palme et du gasoil.

Des mélanges volumétriques ont été réalisés et leurs pouvoirs calorifiques ont été aussi mesurés pour pouvoir déterminer un taux de mélange optimal dont les caractéristiques énergétiques sont proches de celles du gasoil.

### III\_2°) Etude comparative des pouvoirs calorifiques de l'ester d'huile de palme et du gasoil :

Soit  $W_b$  le pourcentage massique d'hydrogène dans un mélange gasoil-biodiesel.

Soient les deux entités :

Gasoil :  $w_H; \rho; V; m_H; m; M$

Biodiesel :  $w_H; \rho; V; m_H; m; M$

Avec :

$w_H$  : pourcentage massique d'hydrogène dans l'entité spécifiée

$\rho$  : masse volumique

$V$  : volume

$m_H$  : masse d'hydrogène dans un composé

$m$  : masse du volume utilisé

$M$  : masse molaire

On a :

$$W'_b = \sum_i m_{H_i} \times \frac{1}{m_T} \quad (3-11) \quad \text{avec } m_T = \text{masse totale du mélange}$$

Soit  $\alpha$  = pourcentage volumique d'ester :

$$W_h = (m_i \times w_H) \times \frac{1}{\rho_T \times V_T} + (m_i \times w_H) \times \frac{1}{\rho_T \times V_T}$$

$$W_h = (\rho_i \times V_i \times w_H) \times \frac{1}{\rho_T \times V_T} + (\rho \times V_i \times w_H) \times \frac{1}{\rho_T \times V_T}$$

$$W_h = (\rho_i \times \alpha \times w_H) \times \frac{1}{\rho_T} + (\rho \times (1 - \alpha) \times w_H) \times \frac{1}{\rho_T}$$

$$\rho_T = \alpha \rho_i + (1 - \alpha) \rho$$

$$W_h = (\rho_i \times \alpha \times w_H) \times \frac{1}{\rho_T} + (\rho \times (1 - \alpha) \times w_H) \times \frac{1}{\rho_T} \quad (3-12)$$

$$\rho_i = 0,840 \text{ kg/L}$$

$$w_H = 0,123034$$

$$\rho = 0,826 \text{ kg/L}$$

$$w_H = 0,16037$$

$$M_i = 212 \text{ g/mol}$$

$$M = 292,9 \text{ g/mol}$$

Tableaux III.6 :  $W_h$  en fonction des mélanges d'ester d'huile de palme et de gasoil B<sub>1</sub>

Mélanges	$\alpha$ (%)	$\bar{M}$ (g/mol)	$W_h$ (%)
B <sub>0</sub>	0	212	16,037
B <sub>10</sub>	10	218,116188	15,66924975
B <sub>20</sub>	20	224,573224	15,30026957
B <sub>30</sub>	30	231,400419	14,93005327
B <sub>40</sub>	40	238,63054	14,55859463
B <sub>50</sub>	50	246,300342	14,18588739
B <sub>60</sub>	60	254,451191	13,81192525
B <sub>70</sub>	70	263,129807	13,43670185
B <sub>80</sub>	80	272,389166	13,06021081
B <sub>90</sub>	90	282,288577	12,68244569
B <sub>100</sub>	100	292,9	12,3034

A présent, nous pouvons reprendre les manipulations pour la détermination du pouvoir calorifique de certains mélanges volumétriques.

Les tableaux qui suivent décrivent l'évolution des températures dans le calorimètre pour chaque échantillon et la synthèse de tous ces paramètres donne les pouvoirs calorifiques calculés suivant les formules précédentes (3-5 ;3-6 ;3-7 ;3-8 ;3-9 ;3-12 ;).

**B10 :** $m = 0,529 \text{ g}$  $L_f = 9 \text{ cm}$  $L_c = 8 \text{ cm}$ 

Tableaux III.7 : relevés de températures pour le B10 et le B20

temps	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Températures	29,6	30,02	30	29,98	29,96	29,94	29,94	30,64	31,66	32	32,10	32,19	32,18	32,18	32,18	32,18	32,18

**B20 :** $m = 0,8644 \text{ g}$  $L_f = 11 \text{ cm}$  $L_c = 7 \text{ cm}$ 

temps	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Températures	29,6	29,52	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	30,62	32,32	32,84	33,02	33,10	33,12	33,12	33,12	33,12	33,12	33,10

« valeurs tirées des expériences réalisées avec la bombe calorimétrique 1541, PARR instrument Co »

**B30 :**

$m = 0,8952 \text{ g}$

$L_j = 10 \text{ cm}$

$L_c = 6 \text{ cm}$

Tableaux III.8 : relevés de températures pour le B30 et le B40

temps	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Températures	29,76	29,88	29,9	29,9	29,9	29,9	29,9	30,64	32,94	33,38	33,54	33,6	33,62	33,62	33,62	33,62	33,62	33,60

**B40 :**

$m = 0,7897 \text{ g}$

$L_j = 10 \text{ cm}$

$L_c = 8 \text{ cm}$

temps	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Températures	29,88	29,92	29,94	29,94	29,94	29,94	29,94	30,0	32,56	33	33,14	33,20	33,22	33,22	33,22	33,22	33,22	33,20

« valeurs tirées des expériences réalisées avec la bombe calorimétrique [34], PARR instrument Co »

**B50 :**

$m = 0,8649 \text{ g}$

$L_f = 10 \text{ cm}$

$L_c = 7,5 \text{ cm}$

Tableaux III.9 : relevés de températures pour le B50 et le B60

temps	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Températures	29,72	29,9	29,9	29,9	29,9	29,9	29,9	31,3	32,7	33,20	33,36	33,42	33,44	33,44	33,44	33,44	33,44	33,44

**B 60**

$m = 1,1200 \text{ g}$

$L_f = 10 \text{ cm}$

$L_c = 9 \text{ cm}$

temps	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Températures	28,06	28,08	28,08	28,08	28,08	28,08	28,08	30	31,7	32,46	32,46	32,52	31,56	31,56	31,56	31,56	31,56

« valeurs tirées des expériences réalisées avec la bombe calorimétrique I341, PARR instrument Co »

B 70

$m = 1,46g$

$L_f = 10cm$

$L_c = 10cm$

Tableaux III.10 : relevés de températures pour le B70 et le B80

temps	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Températures	29.18	29.22	29.22	29.20	29.20	29.18	29.18	31.40	33.9	34.56	34.78	34.86	34.88	34.88	34.88	34.86	34.84

B 80

$m = 1,452g$

$L_f = 10cm$

$L_c = 8cm$

temps	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Températures	29.40	29.68	29.66	29.64	29.62	29.62	29.62	31.2	33.74	34.58	34.88	35	35.20	35.20	35.2	35.10	35

« valeurs tirées des expériences réalisées avec la bombe calorimétrique 1341, PARR Instrument Co »



**B 90** $m = 1.1545g$  $L_f = 10cm$  $L_c = 9cm$ 

Tableaux III.11 : relevés de températures pour le B90 et le B100

temps	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
températures	29,12	28,18	28,18	28,18	28,18	28,18	28,18	30,20	31,84	32,34	32,54	32,60	32,62	32,62	32,62	32,62	32,62	32,62

**B 100** $m = 1.4302g$  $L_f = 10cm$  $L_c = 7cm$ 

temps	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
températures	28,24	28,32	28,32	28,32	28,32	28,32	28,32	30,80	32,64	33,20	33,40	33,48	33,48	33,48	33,48	33,46	33,46

« valeurs tirées des expériences réalisées avec la bombe calorimétrique 1341, PARR instrument Co »

Gasoil (Bo)

$m = 0,7507g$

$L_f = 10cm$

$L_c = 9cm$

Tableaux III.12 : relevés de températures pour le gasoil (B0)

temps	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
températures	28.7	28.66	28.32	28.60	28.60	28.60	28.60	29.22	30.72	31.26	31.60	31.77	31.80	31.84	31.84	31.84	31.84	31.84	31.82

« valeurs tirées des expériences réalisées avec la bombe calorimétrique 1341, PARR instrument Co »

SYNTHESE : ( $W= 2479,85381 \text{ cal}^\circ\text{C} = 10382,6519 \text{ kJ}^\circ\text{C}$ )

Tableaux III.13 : synthèse des calculs:

Mélanges	Masses (g)	L <sub>fus-cons</sub>	V KOH (ml);	T <sub>a</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	b (mn)	r <sub>1</sub> (°C/mn)	r <sub>2</sub> (°C/mn)	c (mn)	ΔT (°C)	W <sub>h</sub>	PCS (kJ/kg)	PCI (kJ/kg)
B <sub>0</sub>	0,7507	9	9,97324138	28,60	31,84	7,8826	0,02	-0,004	13	3,2228	16,037	44444,6126	44372,4679
B <sub>10</sub>	0,5	8	9,48310345	29,94	32,18	7,63137	0,068	0	11	2,12907	15,669	44124,83035	44052,3084
B <sub>20</sub>	0,8644	7	11,2092414	29,5	33,12	7,6188	-0,02	-0,004	12	3,66990	15,300	44033,75447	43960,8419
B <sub>30</sub>	0,8952	6	12,9566897	29,9	33,62	7,3785	0,028	-0,004	12	3,69989	14,930	42869,29451	42785,9832
B <sub>40</sub>	0,7897	8	11,2944828	29,94	33,22	7,5534	0,012	-0,004	12	3,27914	14,558	43056,07227	42982,3513
B <sub>50</sub>	0,8649	7,5	10,6125517	29,9	33,44	7,5171	0,036	0	12	3,48538	14,186	41791,50622	41717,3638
B <sub>60</sub>	1,12	9	11,7206897	28,08	32,56	7,967	0,004	0	11	4,47213	13,812	41369,8052	41295,2283
B <sub>70</sub>	1,46	10	11,4649655	29,18	34,88	7,48	0	-0,008	12	5,73616	13,436	40718,3503	40643,3249
B <sub>80</sub>	1,452	8	10,8256552	29,62	35,2	7,696	0,044	-0,04	12	5,6775	13,080	40536,9446	40481,4553
B <sub>90</sub>	1,1545	9	12,7435862	28,18	32,62	7,3927	0,012	-0,004	12	4,4417	12,882	39858,9994	39783,0238
B <sub>100</sub>	1,4302	7	14,214	28,32	33,48	7,3348	0,016	-0,004	11	5,1533	12,303	37353,7259	37277,2581
Acide benzoïque	1,1534	9	9,09951724	28,22	31,18	7,6375	0,008	0	12	2,9469	-	-	-

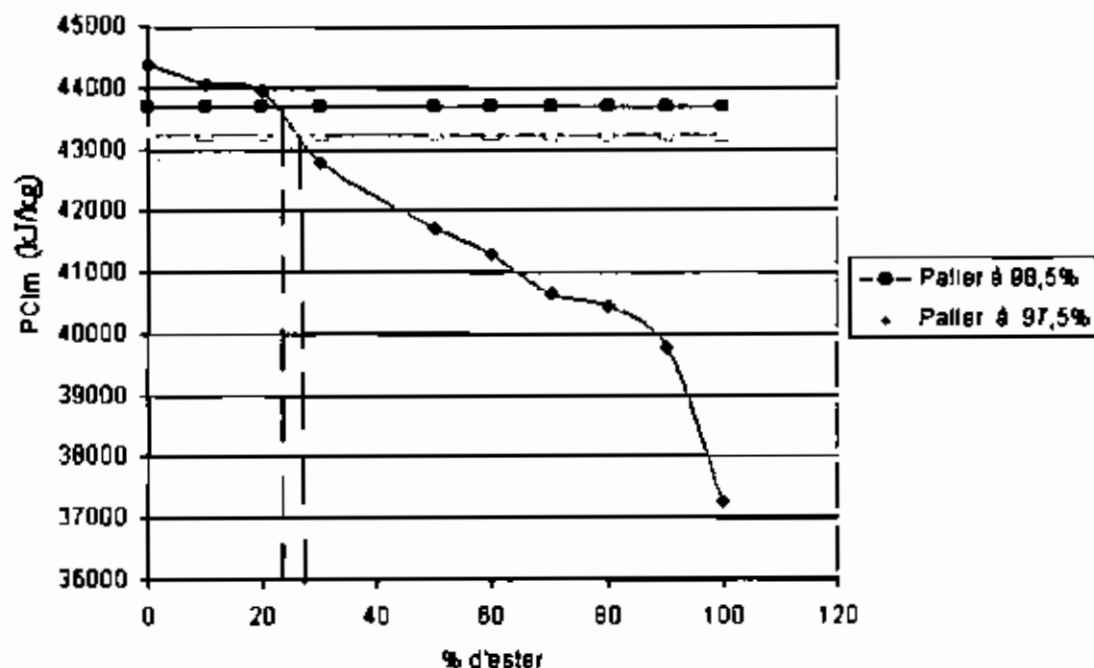


figure III.2 : Variation du pouvoir calorifique en fonction des mélanges ester-gasoil

On voit que pour être entre 97,5 et 98,5% des performances du gasoil en terme calorifique, il faudrait un mélange entre 25 et 30% en volume d'ester.

Il reste à signaler que contrairement au biodiesel pur, aucun mélange n'a atteint un point trouble au voisinage de 0°C.

On pourrait aussi expliquer les raisons de mélanger les biocarburants et le gasoil par le relèvement de l'indice de cétane, bien que nous ne l'ayons pas démontré.

Enfin, il est aussi déconseillé d'utiliser les esters à 100% dans les moteurs parcequ'ils n'ont pas un pouvoir lubrifiant et seraient très corrosifs (voir annexe A, figures A2.1 et A2.2).

Bien que le pouvoir calorifique soit un critère prépondérant dans la distinction des carburants, les conditions dans lesquelles ils sont calculés ne reflètent pas celles d'utilisation.

Pour compléter cette étude, il serait intéressant de voir la combustion des esters et du gasoil.

Pour cela, nous verrons la combustion de l'ester méthylique de l'huile de palme puis nous la comparerons avec celle du gasoil commercial.

## CHAPITRE IV

# THEORIE DE LA COMBUSTION

## Introduction

La combustion est un processus d'oxydation exothermique.

En ingénierie, le processus généralement utilisé est celui qui transforme les hydrocarbures en dioxyde de carbone et en eau.

La théorie développée dans cette partie sera appliquée à tout mélange inflammable quelle que soit la proportion avec l'air.

En réalité, une vraie combustion est plus complexe que cela parce que sa vitesse est déterminante (même si elle est extrêmement rapide), la composition chimique du mélange et les températures d'air admis aussi varient considérablement dans les chambres de combustion.

Du fait de cette composition, la combustion peut être incomplète, ceci permettant aux autres corps présents dans l'air de se transformer et de se combiner avec ceux pour qui ils ont une plus grande affinité.

Dans un premier temps, l'hydrogène et le carbone se disputent les particules d'oxygène pour former :

- de l'eau  $H_2O$ ,
- du monoxyde de carbone  $CO$

S'il reste assez d'oxygène et si la température est encore assez élevée dans le cylindre, l'oxygène va se fixer sur le  $CO$  pour faire du  $CO_2$ .

L'azote lui, ne se fixe pas facilement et il faut que la température soit très élevée ( $\sim 3000^\circ C$ ) et que le temps de combustion soit très long pour qu'il se combine à l'oxygène pour faire des  $NO_x$  (oxydes d'azote) [7].

La distribution de la température et des constituants entraîne un zonage de la combustion : il existe des endroits chauds où se forment des  $NO_x$ , des endroits froids où ne brûle pas le carburant qui réapparaît dans l'échappement.

Les proportions de ces oxydes d'azote restent toutefois très faibles par rapport aux produits principaux qui sont :  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ .

Dans ce travail, nous examinons la combustion selon trois cas de figure, à savoir :

- en condition stoechiométrique ;
- avec déficit d'air ;
- avec excès d'air.

Nous étudions les chaleurs de réactions selon la loi de HESS et les masses des différents produits de combustion.

Ces chaleurs sont déterminées à partir des celles de formation des produits de combustion, des réactants et dans certains cas, les chaleurs spécifiques molaires moyennes à pression constante. Notre approche est simplifiée mais elle est assez raisonnable dans la quête de la prédiction de la combustion dans de bonnes conditions.

Une étude critique sera ensuite réalisée.

### Richesse du mélange air-carburant

Dans les applications industrielles de la combustion (moteurs, turbines, foyers, etc...), les conditions de combustion ne sont pas nécessairement celles correspondant à la stoechiométrie.

Elles se caractérisent soit par un excès, soit par un défaut de carburant par rapport à l'oxygène.

La composition du milieu réactionnel s'exprime alors par la richesse  $\phi$ , définie par la relation :

$$\phi = \frac{(m_c / m_a)_{re}}{(m_c / m_a)_{st}} \quad (4-1)$$

$\left(\frac{m_c}{m_a}\right)_{re}$  : Rapport des masses respectives  $m_c$  et  $m_a$  de carburant et d'air effectivement utilisées.

$\left(\frac{m_c}{m_a}\right)_{st}$  : Rapport des masses respectives  $m_c$  et  $m_a$  de carburant et d'air à la stoechiométrie

La richesse s'écrit également en fonction du rapport stoechiométrique  $r$ .

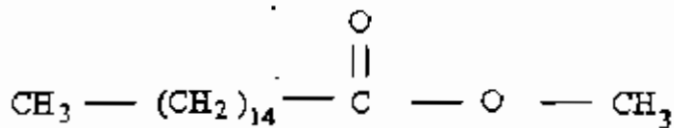
$$\phi = (q_{m_c} / q_{m_a}) r \quad (4-2)$$

$q_{m_a}$  = débit - masse d'air

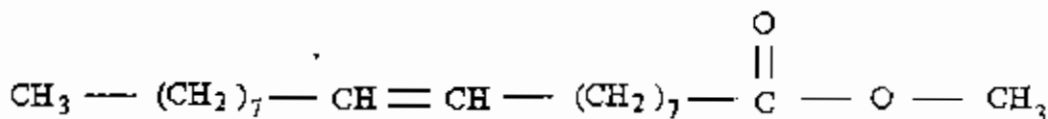
$q_{m_c}$  = débit - masse de carburant

$$r = \left(\frac{m_a}{m_c}\right)_a$$

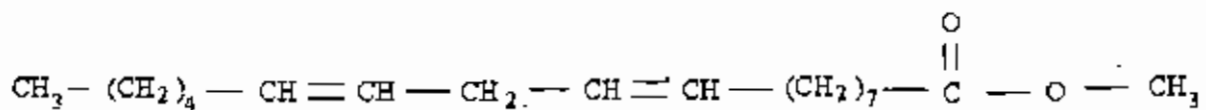
**Identification des composés :**



Ester d'acide palmitique : M = 270 g/mole



Ester d'acide oléique: M = 296 g/mole



Ester d'acide linoléique : M = 294 g/mole

**IV\_ 1°) Energie de Formation, loi de HESS [3,8]:**

La chaleur de formation peut être évaluée expérimentalement en brûlant le carburant. Elle peut aussi être évaluée en considérant la structure chimique du composé.

Chaque composé est constitué d'un nombre d'éléments unis par des liaisons.

L'énergie d'atomisation est celle nécessaire pour casser la molécule en atomes ou en fragments atomiques.

L'hypothèse est que les molécules peuvent être fragmentées en atomes (à pression constante) par addition d'une énergie égale à  $\Delta H_a$ .

Si ces atomes sont ensuite mis ensemble, ils réagiront et libéreront une énergie d'association

$\sum \Delta H(x - y)_R$  pour former les réactifs.

La somme des énergies de d'association et d'atomisation conduit à l'enthalpie de formation des réactifs : (loi de HESS).

$$\Delta H_f = \sum \Delta H_a - \sum \Delta H(x - y)_R - \Delta H_{\text{rx}} - \sum \Delta H_{\text{latente}} \quad (4-3)$$



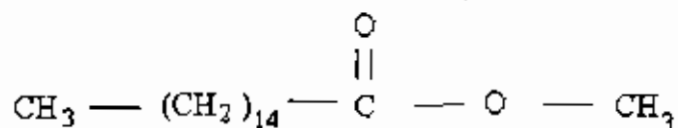
- Quelques énergies d'association, d'atomisation et de résonance :

Tableau IV.1 valeurs des énergies de liaison [2] :

Atomisation de liaisons	Energie kJ/mol	Association de liaisons	Energie kJ/mol	Résonance	Energie (kJ/mol)
H-H	435,4	C-H	414,5	Benzène (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	150,4
C (graphite)	717,2	N-H	359,5	Naphtalène (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )	255,4
		O-H	428,7		
O=O	498,2	H-OH	497,5	CO <sub>2</sub> groupe COOH	137,9 117
N≡N	946,2	C-O	351,7		
		C=O	698,1		
		C-C	347,5		
		C=C	615,5		
		C≡C	812,2		

Les énergies de formation des esters étudiés :

➤ Ester d'acide palmitique :



$$\Delta H_f = 17 \Delta H_a [C_{(graphite)}] + 17 \Delta H_a [H-H] + \Delta H_o [O=O] - 34 \Delta H_{as} [C-H] -$$

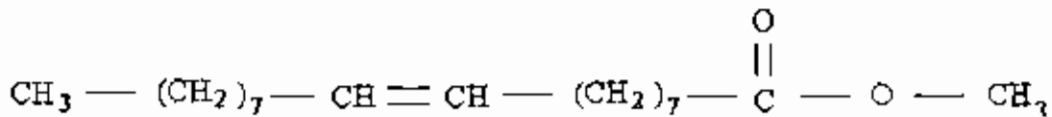
$$15 \Delta H_{as} [C-C] - \Delta H_{as} [C=O] - 2 \Delta H_{as} [C-O]$$

AN :

$$\Delta H_f = [17 \times 717,2] + (17 \times 435,4) + (498,2) - (34 \times 414,5) - 15(347,5) - (698,1) - (2 \times 351,7)$$

$$\Delta H_f = -614,6 \text{ kJ/mol.}$$

➤ Ester d'acide Oléique

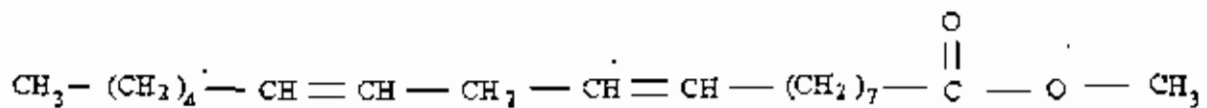


$$\Delta H_f = 19 \Delta H_a [C_{(graphite)}] + 18 \Delta H_a [H-H] + \Delta H_a [O=O] - 36 \Delta H_{dis} [C-H] \\ - 16 \Delta H_{dis} [C-C] - \Delta H_{dis} [C=O] - 2 \Delta H_{dis} [C-O]$$

$$AN: \Delta H_f = (19 \times 717,2) + (18 \times 435,4) + 498,2 - (36 \times 414,5) - (16 \times 347,5) - 698,1 - (2 \times 351,7)$$

$$\Delta H_f = +78,7 \text{ kJ/mol}$$

➤ Ester d'acide linoléique :



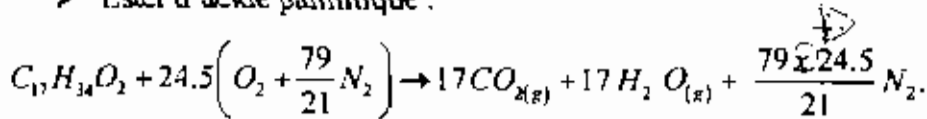
$$\Delta H_f = 19 \Delta H_a [C_{(graphite)}] + 17 \Delta H_a [H-H] + \Delta H_a [O=O] - 34 \Delta H_{dis} [C-H] \\ - 15 \Delta H_{dis} [C-C] - \Delta H_{dis} [C=O] - 2 \Delta H_{dis} [C-O] - 2 \Delta H_{dis} [C=C]$$

$$\Delta H_f = (19 \times 717,2) + (17 \times 435,4) + 498,2 - (34 \times 414,5) - (15 \times 347,5) - 698,1 - (2 \times 351,7) - (2 \times 615,5)$$

$$\Delta H_f = -411,2 \text{ kJ/mol.}$$

IV\_ 2°) la combustion stoechiométrique

➤ Ester d'acide palmitique :



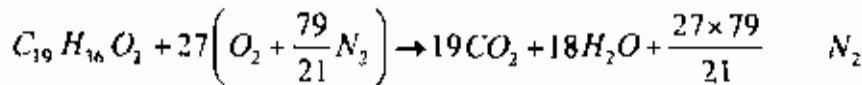
La chaleur de réaction est, selon la loi de HESS :

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_{fp} - \Delta H_{fr} \quad (\text{Voir annexe A, tableau A3})$$

$$\Delta H_R = (17 \times -393,5) + (17 \times -241,8) - (-614,6)$$

$$\Delta H_R = -10185,5 \text{ kJ/mol}$$

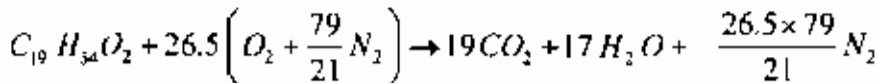
➤ Ester d'acide oléique:



$$\Delta H_R = (19 \times -393,5) + (18 \times -241,8) - (+78,7)$$

$$\Delta H_R = -11907,6 \text{ kJ/mol}$$

➤ Ester d'acide linoléique



$$\Delta H_R = (19 \times -393,5) + (17 \times -241,8) - (-411,2)$$

$$\Delta H_R = -11175,9 \text{ kJ/mol}$$

En considérant les fractions molaires des constituants, l'énergie totale libérée par la combustion stoechiométrique d'une mole d'ester d'huile de palme sera :

$$Q = \sum_{m=1}^3 X_m \Delta H_{Rm}$$

$$AN \quad Q = -(0,496327 \times 10185,5) - (0,402427 \times 11907,6) - (0,101291 \times 11175,9)$$

$$Q = -10979,296 \text{ kJ/mol} \quad ; \quad m CO_2 = (0,496327 \times 17) + (0,402427 \times 19) + (0,101291 \times 19)$$

$$\text{Soit } Q = -38809,814 \text{ kJ/kg} \quad m CO_2 = \frac{44 \times 18,008}{282,9} \text{ g/g}$$

$$m CO = 0$$

$$m N = \frac{25,71 \times 79}{21 \times 282,9} \text{ g/g}$$

IV\_ 3<sup>o</sup>) La combustion avec excès d'air : mélanges pauvres  $\phi < 1$

Dans cette partie, nous supposons que le gaz restant ( $O_2$ ) aura gagné en température et sa capacité calorifique à pression constante sera de la forme  $Cp = a + Tb + CT^2$

Pour le dioxygène [2]:

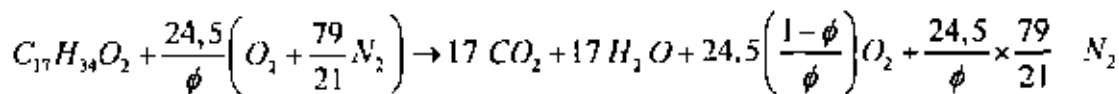
$$a = 26,2 \text{ J/mol.K}$$

$$b = 11,493 \cdot 10^{-3} \text{ J/mol.K}$$

$$c = -3,222 \cdot 10^{-6} \text{ J/mol.K}$$

$$R = 8,32 \text{ J/mol.K}$$

➤ Ester d'acide palmitique



Dans ce cas, comme dans les cas qui suivront, nous déduisons de la chaleur de réaction, le gain en enthalpie du  $O_2$  pour des températures entre 25-29°C.

Nous aurons alors à déduire :

$$\bar{Q} = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) .dT$$

$$\bar{Q} = [aT]_{T_1}^{T_2} + \left[ \frac{b}{2} T^2 \right]_{T_1}^{T_2} + \left[ \frac{c}{3} T^3 \right]_{T_1}^{T_2}$$

AN.

$$\bar{Q} = [26,2 \times (29 - 25)] + [0,5 \times 11,493 \cdot 10^{-3} \times (29^2 - 25^2)] + [(1/3) \times -3,222 \times 10^{-6} \times (29^3 - 25^3)]$$

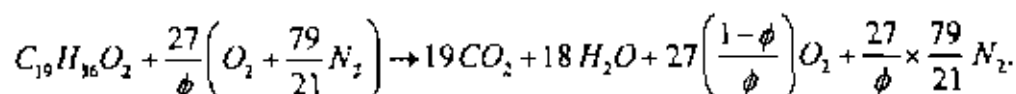
$$Q = 106,032 \text{ J/mol.}$$

La chaleur de réaction sera alors :

$$\Delta H_R = (-17 \times 393,5) + (17 \times 241,8) + 614,6 + 24,5 \left( \frac{1-\phi}{\phi} \right) \times 106,032 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta H_R = -10185,5 + 2,6 \left( \frac{1-\phi}{\phi} \right) \text{ kJ/mol}$$

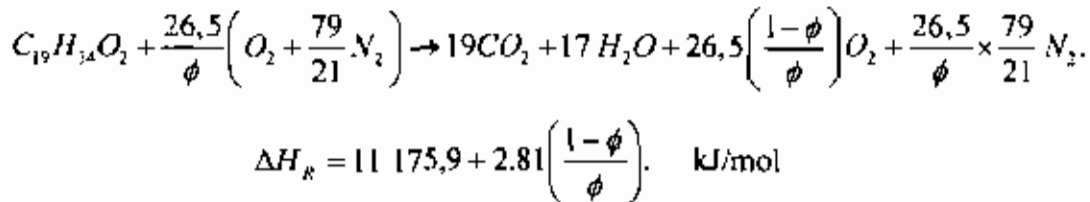
➤ Ester d'acide Oléique :



$$\Delta H_R = (-19 \times 393,5) + (-18 \times 241,8) + 27 \left( \frac{1-\phi}{\phi} \right) \times 106,032 \cdot 10^{-3} - 78,7$$

$$\Delta H_R = 11907,6 + 2,863 \left( \frac{1-\phi}{\phi} \right) \text{ kJ/mol}$$

➤ Ester d'acide linoléique.



Dans ces conditions la fonction approchée de la chaleur de réaction d'une mole d'ester méthylique sera :

$$Q_r = \sum_{i=1}^3 X_i Q_i$$

$$Q_r = -10\,979,296 + \left( \frac{1-\phi}{\phi} \right) \cdot (0,496327 \times 2,6 + 0,402427 \times 2,80613 + 0,101291 \times 2,81)$$

$$Q_r = -10\,979,296 + 2,727 \times \left( \frac{1-\phi}{\phi} \right) = \frac{10982,023\phi + 2,727}{\phi} \text{ kJ/mol.}$$

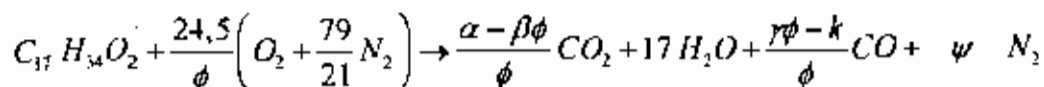
$$Q_r = \frac{-38\,819,45\phi + 9,639}{\phi} \text{ kJ/kg}$$

#### IV\_ 4°) Combustion avec déficit d'air = Mélange riche : $\phi > 1$

Ici, l'hypothèse est que la combustion libère du dioxyde de carbone, de l'eau et du monoxyde de carbone, le diazote étant considéré comme gaz inerte.

Exprimons les chaleurs théoriques de réactions :

➤ Ester d'acide palmitique

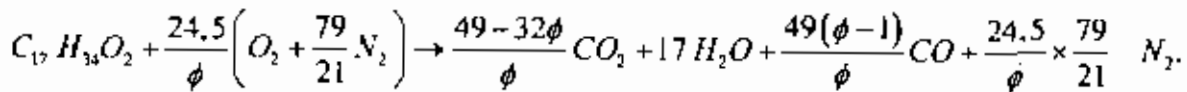


Equation générale d'équilibrage :

$$\begin{cases} 17 = \frac{\alpha}{\phi} - \beta + \gamma - \frac{k}{\phi} & (1) \\ 2 + \frac{24,5 \times 2}{\phi} = \frac{2\alpha}{\phi} - 2\beta + \gamma - \frac{k}{\phi} + 17 & (2) \end{cases}$$

$$\begin{cases} (2)-(1) \\ 1 \times (1) + (2) \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} 2 - 17 + \frac{49}{\phi} = \frac{\alpha}{\phi} - \beta + 17 = 0 \quad \frac{\alpha}{\phi} - \beta = \frac{49 - 32\phi}{\phi} \\ 34 - 2 - \frac{49}{\phi} = \gamma - 17 = 0 \quad \gamma - \frac{k}{\phi} = 49 \left( \frac{\phi - 1}{\phi} \right) \end{array} \right.$$

d'où



$$\text{Condition : } \begin{cases} 49 - 32\phi > 0 \\ 32\phi - 1 > 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \phi < \frac{49}{32} \\ \phi > 1 \end{cases} \Rightarrow \phi \in ]1; 1,53[$$

Dans ce cas, la chaleur de réaction à la température standard sera :

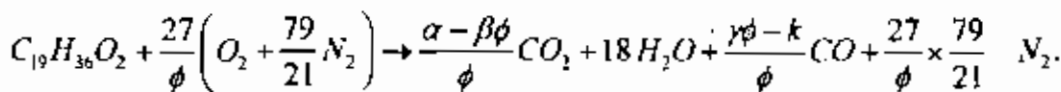
$$\Delta H_R = 393,5 \left( \frac{49 - 32\phi}{\phi} \right) - (17 \times 241,8) - 49 \left( \frac{\phi - 1}{\phi} \right) \times 110,5 + 614,6$$

$$\Delta H_R = \frac{-49}{\phi} (393,5 - 110,5) + (32 \times 393,5) - (49 \times 110,5) - (17 \times 241,8) + 614,6$$

$$\Delta H_R = \frac{13867}{\phi} + (3681,5)$$

$$\Delta H_R = \frac{3681,5\phi - 13867}{\phi} \quad \text{kJ/mol}$$

➤ Ester d'acide Oléique :

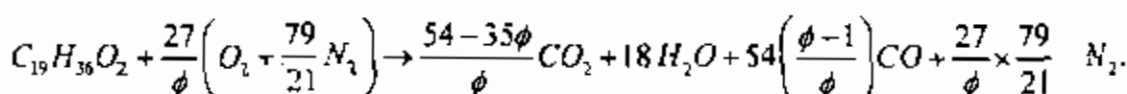


$$\begin{cases} 19 = \frac{\alpha}{\phi} - \beta + \gamma - \frac{k}{\phi} & (1) \end{cases}$$

$$\begin{cases} 2 + \frac{54}{\phi} = \frac{2\alpha}{\phi} - 2\beta + 18 + \gamma - \frac{k}{\phi} \end{cases}$$

$$-(1) \times (2) \left\{ \begin{array}{l} 2 + \frac{54}{\phi} - 19 = \frac{\alpha}{\phi} - \beta + 18 \Rightarrow \frac{\alpha}{\phi} - \beta = \frac{54}{\phi} - 35 \Rightarrow \frac{\alpha}{\phi} - \beta = \frac{54 - 35\phi}{\phi} \end{array} \right.$$

$$2(1) \times (2) \left\{ \begin{array}{l} 38 - 2 - \frac{54}{\phi} = -18 + \gamma - \frac{k}{\phi} \Rightarrow \frac{\gamma\phi}{\phi} = 54 \left( \frac{\phi - 1}{\phi} \right) \end{array} \right.$$



$$\text{condition } \begin{cases} 54 - 35\phi > 0 \\ \phi - 1 > 0 \end{cases} \Rightarrow \phi \in ]1; 1,543[$$

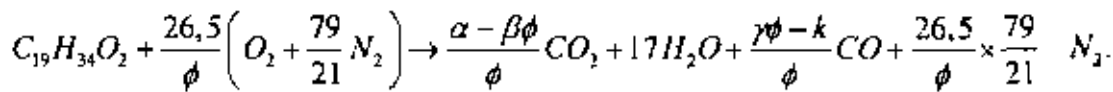
$$\Delta H_R = -393,5 \left( \frac{54 - 35\phi}{\phi} \right) - (18 \times 241,8) - 54 \left( \frac{\phi - 1}{\phi} \right) \times 110,5 - 78,7$$

$$\Delta H_R = -\frac{54}{\phi} (393,5 - 110,5) + (35 \times 393,5) - (54 \times 110,5) - (18 \times 241,8) - 78,7$$

$$\Delta H_R = -\frac{15282}{\phi} + 3374,1 \quad \text{kJ/mol}$$

$$\Delta H_R = \frac{3374,1\phi - 15282}{\phi} \quad \text{kJ/mol}$$

➤ Ester d'acide linoléique :

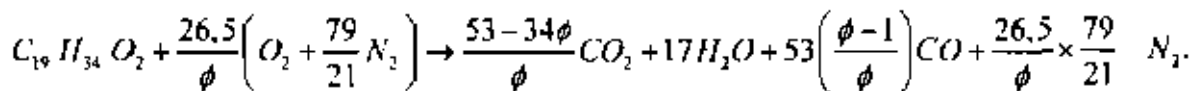


$$(1) \begin{cases} 19 = \frac{\alpha}{\phi} - \beta + \gamma - \frac{k}{\phi} \end{cases}$$

$$(2) \begin{cases} 2 + \frac{53}{\phi} = \frac{2\alpha}{\phi} - 2\beta + 17 + \alpha - \frac{k}{\phi} \end{cases}$$

$$(2)-(1) \begin{cases} 2 + \frac{53}{\phi} - 19 = \frac{\alpha}{\phi} - \beta - 17 \Rightarrow \frac{\alpha}{\phi} - \beta = \frac{53 - 34\phi}{\phi} \end{cases}$$

$$2 \times (1)-(2) \begin{cases} 38 - 2 - \frac{53}{\phi} = \gamma - \frac{k}{\phi} - 17 \Rightarrow \alpha - \frac{k}{\phi} = 53 \left( \frac{\phi - 1}{\phi} \right) \end{cases}$$



$$\text{Condition : } \begin{cases} 53 - 34\phi > 0 \\ \phi - 1 > 0 \end{cases} \Rightarrow \phi \in ]1; 1,558[$$

$$\Delta H_R = -393,5 \left( \frac{53 - 34\phi}{\phi} \right) - (17 \times 241,8) - 53 \left( \frac{\phi - 1}{\phi} \right) \times 110,5 + 411,2$$

$$\Delta H_R = -\frac{53}{\phi} (393,5 - 110,5) + (34 \times 393,5) - (53 \times 110,5) - (17 \times 241,8) + 411,2$$

$$\Delta H_R = -\frac{14\,999}{\phi} + 3823,1 \quad \text{kJ/mol}$$

$$\Delta H_k = -\frac{3823,1\phi - 14\,999}{\phi} \quad \text{kJ/kg}$$

Ainsi, nous pouvons prévoir l'énergie libérée (théorique) par la combustion d'une mole d'ester méthylique pour :

$$\phi \in ]1; 1,53[$$

$$Q = \sum_{i=1}^3 X_i \Delta H_{Ri}$$

$$mCO = \left(\frac{\phi-1}{\phi}\right) \times (0,496327 \times (49) + 0,402427 \times (54) + 0,101291 \times 53) \times \frac{12+16}{282,9}$$

$$Q_T = 0,496327 \left(\frac{3681,5 - 13867}{\phi}\right) + 0,402427 \left(\frac{3374,1\phi - 15282}{\phi}\right) + 0,101291 \left(\frac{3823,1\phi - 14999}{\phi}\right)$$

$$Q = \frac{3572,472\phi - 14551,72}{\phi} \quad \text{kJ/mol}$$

$$mCO = 5,09 \left(\frac{\phi-1}{\phi}\right) \quad \text{g/g}$$

$$\phi \in ]1; 1,53[$$

$$Q_T = \frac{12628,04\phi - 51437,68}{\phi} \quad \text{kJ/kg}$$

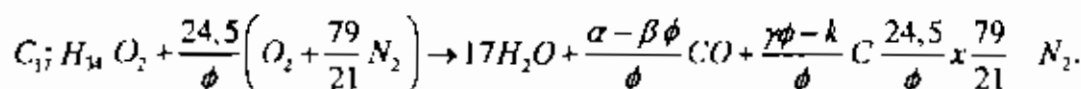
$$mN = \frac{2 \times 25,71 \times 79}{21\phi \times 282,9} \times 14 \quad \text{g/g}$$

Pour des valeurs entre [1,53; 1,558], nous considérons la combustion peu modélisable puisque ce ne seront plus seulement les produits cités plus haut qui se formeront.

Pour des valeurs de  $\phi$  supérieures à 1.558. nous ferons l'hypothèse que le CO<sub>2</sub> se transformera en CO et en carbone (graphite).

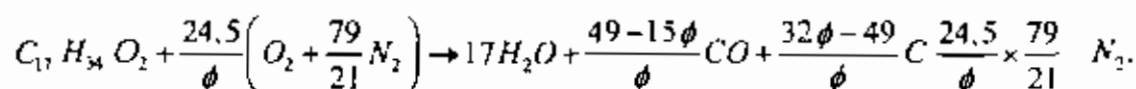
Dans ce cas, nous nous proposons de donner les équations et de faire le bilan énergétique simplifié :

➤ Ester d'acide palmitique :



$$(1) \begin{cases} 17 = \frac{\alpha}{\phi} - \beta + \gamma - \frac{k}{\phi} \end{cases}$$

$$(2) \begin{cases} 2 + \frac{49}{\phi} = 17 + \frac{\alpha}{\phi} - \beta \end{cases} \Rightarrow \frac{\alpha}{\phi} - \beta = \frac{49 - 15\phi}{\phi} ; \frac{\gamma - k}{\phi} = \frac{32\phi - 49}{\phi}$$





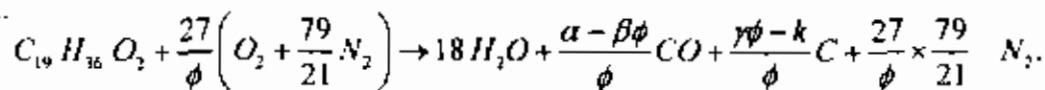
Dans ce cas  $\Delta H_R = (-17 \times 241,8) - \left( \frac{49 - 15\phi}{\phi} \right) \times 110,5 + 614,6$

$$= (-17 \times 241,8) + (15 \times 110,5) + 614,6 - \left( \frac{49 \times 110,5}{\phi} \right)$$

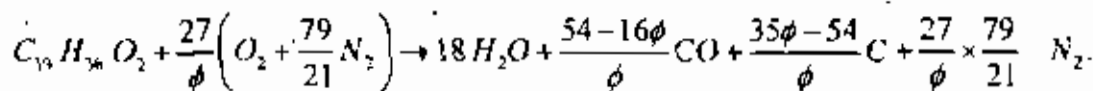
$$\Delta H_R = - \left( \frac{1838,5\phi + 5414,5}{\phi} \right) \quad \text{kJ/mol}$$

$$\phi \in ]1,53; 3,26 [$$

➤ Ester d'acide oléique :



$$\begin{cases} 19 = \frac{\alpha}{\phi} - \beta + \gamma - \frac{k}{\phi} \\ 2 + \frac{57}{\phi} = 18 + \frac{\alpha}{\phi} - \beta \end{cases} \Rightarrow \frac{\alpha}{\phi} - \beta = \frac{54 - 16\phi}{\phi} ; \gamma - \frac{k}{\phi} = \frac{35\phi - 54}{\phi}$$



$$\phi < \frac{54}{16} ; \phi > 54/35$$

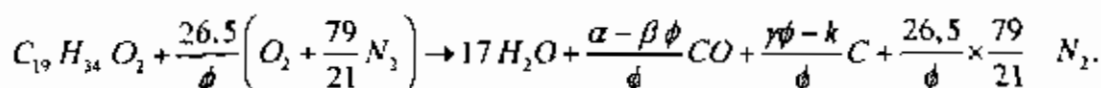
$$\phi \in ]1,54; 3,37 [$$

$$\Delta H_R = (-18 \times 241,8) - \left( \frac{54 - 16\phi}{\phi} \right) \times 110,5 - 78,7$$

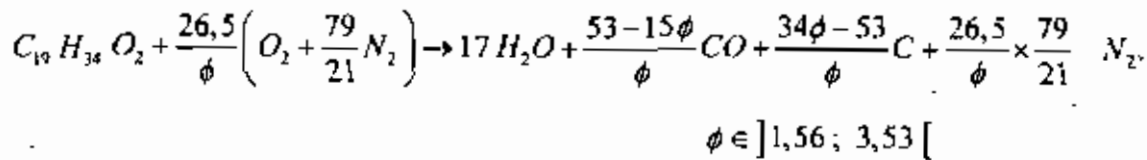
$$= (-18 \times 241,8) + (16 \times 110,5) - \left( \frac{54 - 110,5}{\phi} \right) - 78,7$$

$$\Delta H_R = - \left( \frac{2663,10\phi + 5967}{\phi} \right) \quad \text{kJ/mol}$$

➤ Ester d'acide linoléique :



$$\begin{cases} 19 = \frac{\alpha}{\phi} - \beta + \gamma - \frac{k}{\phi} \\ 2 + \frac{53}{\phi} = 17 + \frac{\alpha}{\phi} - \beta \end{cases} \Rightarrow \frac{\alpha}{\phi} - \beta = \frac{53 - 15\phi}{\phi} ; \gamma - \frac{k}{\phi} = \frac{34\phi - 53}{\phi}$$

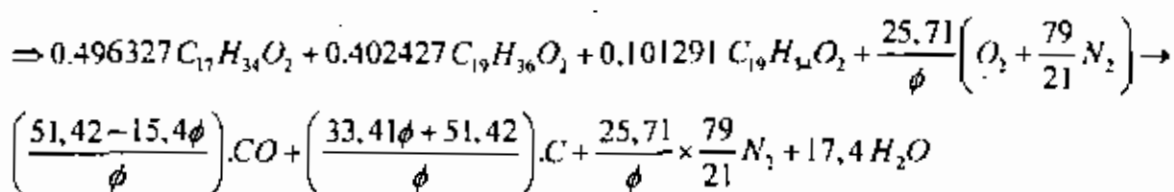
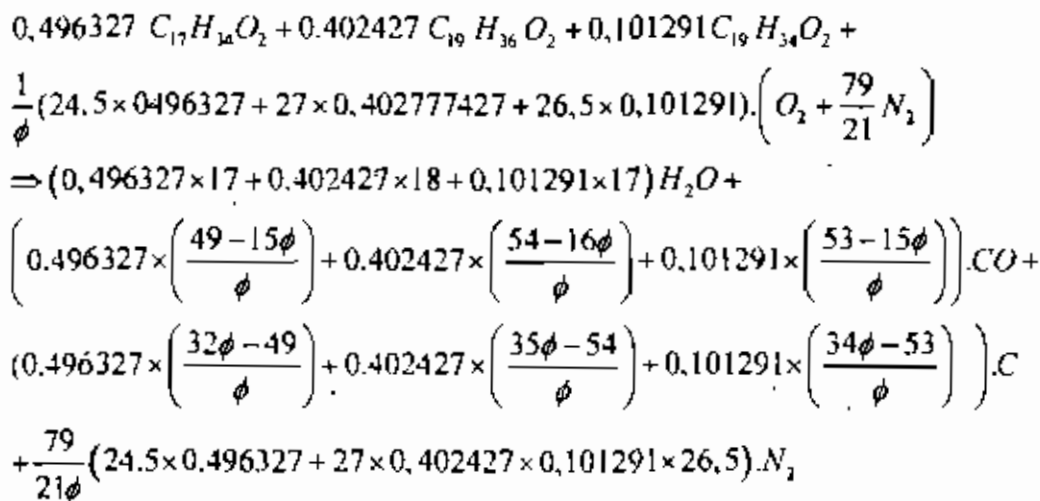


$$\Delta H_R = (-17 \times 241,8) - \left( \frac{53-15\phi}{\phi} \times 110,5 \right) + 411,2$$

$$\Delta H_R = (-17 \times 241,8) + (15 \times 110,5) - \left( \frac{53}{\phi} \times 110,5 \right) + 411,2$$

$$\Delta H_R = - \left( \frac{2041,9\phi + 5856,5}{\phi} \right) \text{ kJ/mol}$$

Dans ce cas aussi, nous pouvons tenter de prévoir l'énergie de la combustion d'une mole d'ester d'huile de palme :



$$Q = -0,496327 \times \left( \frac{1838,5\phi + 5414,5}{\phi} \right) - 0,402427 \left( \frac{2653,1\phi + 5967}{\phi} \right) - 0,101291 \left( \frac{2041,9\phi + 5856,5}{\phi} \right)$$

$$Q = - \left( \frac{2187\phi + 5681,85}{\phi} \right) \text{ kJ/mol}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi \in ] 1,53; 3,26 [ \\ Q = - \left( \frac{7730,64\phi + 20084,323}{\phi} \right) \quad \text{kJ/kg} \\ m_{CO} = \left( \frac{51,42 - 15,4\phi}{\phi} \right) \times \frac{(12+16)}{282,9} \quad \text{g/g} \end{array} \right.$$

$$m_N = \frac{2 \times 25,71 \times 79}{21\phi} \times \frac{14}{282,9} \quad \text{g/g}$$

IV\_ 5) la combustion du gasoil :

Le gasoil commercial :  $C_{15}H_{32} \Rightarrow M = (15 \times 12) + 32 = 212 \text{ g/mol}$

Propriétés :

Tableau IV.2 caractéristiques du gasoil [1']

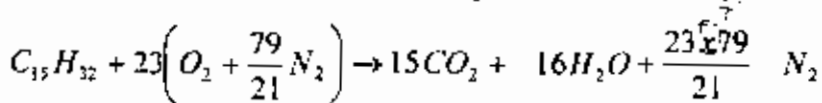
Caractéristiques	Gazole
Densité à 15° C	0,840
PCI volumique (kJ/l)	35 952
Viscosité à 20° C (mm <sup>2</sup> /s)	3.8 à 8.52
Viscosité à 40° C ((mm <sup>2</sup> /s)	2 à 4.5
Température limite de filtrabilité (° C)	-2 à -15
Indice de cétane	48 - 52
PCI massique (kJ/kg)	42 800

- Chaleur de formation à la température standard :

$$\Delta H_f = 15 \Delta H_a(C_{\text{graphite}}) + 16\Delta H_a(H-H) - 14\Delta H[C-C] - 32\Delta H[C-H]$$

$$\Delta H_f = -404,6 \text{ kJ/mol}$$

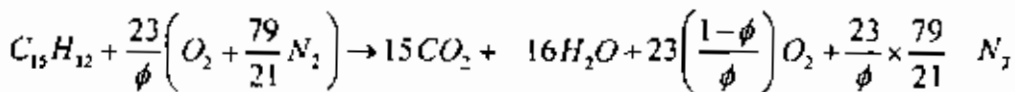
- Combustion stoechiométrique :



$$\Delta H_f = (-15 \times 393,5) + (-16 \times 241,8) + 404,6 = 9366,7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f = -44184,547 \text{ kJ/kg}; \quad mCO_2 = \frac{15 \times 44}{212} = 3,11 \text{ g/g}; \quad mN = \frac{23 \times 79 \times 2 \times 14}{21 \times 212} = 11,42 \text{ g/g}$$

- Combustion en mélange pauvre  $\phi < 1$



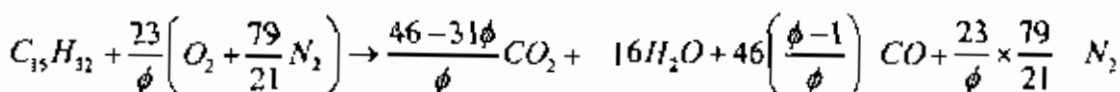
$$\Delta H_f = [-15 \times 393,5] + [-16 \times 241,8] + 23 \times 106,032 \times 10^{-3} \times \left(\frac{1-\phi}{\phi}\right) + 404,6 = -9366,7 + 2,93\left(\frac{1-\phi}{\phi}\right) \text{ kJ/mol}$$

$$mCO_2 = 3,11 \text{ g/g}; \quad mN_2 = \frac{11,42}{\phi} \text{ g/g}; \quad \Delta H_f = \frac{-44196,37\phi - 13,82}{\phi} \text{ kJ/kg}$$

- Combustion en mélange riche  $\phi > 1$

$$\begin{cases} (1) \left\{ 15 = \frac{\alpha}{\phi} - \beta + \frac{\gamma}{\phi} - \frac{k}{\phi} \right. \\ (2) \left\{ \frac{46}{\phi} = \frac{2\alpha}{\phi} - 2\beta + 16 + \gamma - \frac{k}{\phi} \right. \end{cases}$$

$$\begin{cases} (2)-(1) \left\{ \frac{46}{\phi} - 15 = \frac{\alpha}{\phi} - \beta + 16 \Rightarrow \frac{\alpha}{\phi} - \beta = \frac{46}{\phi} - 31 = \frac{46 - 31\phi}{\phi} \right. \\ \left. \gamma - \frac{k}{\phi} = 46\left(\frac{\phi - 1}{\phi}\right) \right. \end{cases}$$



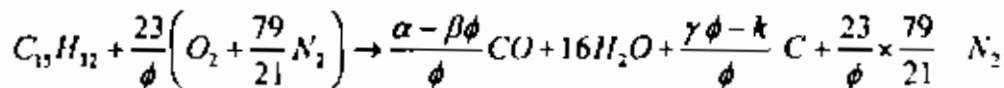
$$\Delta H_f = \left(-393,5 \times \frac{46 - 31\phi}{\phi}\right) + (-16 \times 241,8) + \left(46 \times \left(\frac{\phi - 1}{\phi}\right) \times -110,5\right) + 404,6 = -\frac{13018}{\phi} + 3651,3$$

$$\Delta H_f = \frac{17223,11\phi - 61405,6}{\phi} \quad \text{kJ/kg}$$

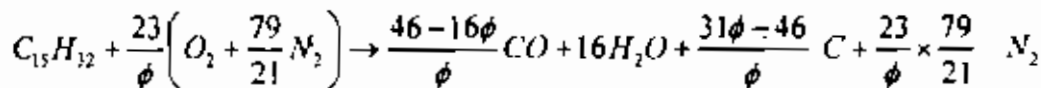
$$m_{CO} = 46 \times \left( \frac{\phi - 1}{\phi} \right) \times \frac{28}{212} = 6,07 \left( \frac{\phi - 15}{\phi} \right) \text{ g/g}$$

$$\phi \in ]1,1,48[ \quad ; m_{CO_2} = \frac{44}{212} \times \left( \frac{46 - 31\phi}{\phi} \right) = \frac{9,54}{\phi} - 6,434 \text{ g/g} \quad ; m_N = \frac{11,42}{\phi} \text{ g/g}$$

• Combustion en mélange riche :  $\phi > 1,48$



$$\begin{cases} 15 = \frac{\alpha}{\phi} - \beta + \gamma - \frac{k}{\phi} \\ \frac{46}{\phi} = \frac{\alpha}{\phi} - \beta + 16 \end{cases} \Rightarrow \frac{\alpha}{\phi} - \beta = \frac{46 - 16\phi}{\phi} \quad ; \gamma - \frac{k}{\phi} = \frac{31\phi - 46}{\phi}$$



$$\Delta H_f = \left( \frac{46 - 16\phi}{\phi} \right) \times (-110,5) + (16 \times -241,8) + 404,6 = \frac{-5083}{\phi} - 1696,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f = - \left( \frac{8001\phi + 23976,415}{\phi} \right) \text{ kJ/kg}$$

$$m_{CO} = \frac{28}{212} \times \left( \frac{46 - 16\phi}{\phi} \right) = \frac{6,07}{\phi} - 2,11 \text{ (g/g)}$$

$$m_N = \frac{23 \times 79}{\phi \times 21} \times \frac{2 \times 14}{212} = \frac{11,427}{\phi} \text{ (g/g)}$$

$$m_{CO_2} = 0$$

$$\phi \in ]1,48 ; 2,875[$$

Tableau IV.3 : synthèse de la théorie de la combustion

$\phi$	Biodiesel (Ester méthylique Huile de Palme)				Gasoil (C15 H32)			
	$mCO_2$ (g/g)	$mCO$ (g/g)	$mN$ (g/g)	$Q(kJ/kg)$	$mCO_2$ (g/g)	$mCO$ (g/g)	$mN$ (g/g)	$Q(kJ/kg)$
<1	2,8	0	$\frac{9,57}{\phi}$	$\frac{9,639 - 38819,45\phi}{\phi}$	3,11	0	$\frac{11,42}{\phi}$	$\frac{-44196,37\phi + 13,82}{\phi}$
=1	2,8	0	9,57	-38809,814	3,11	0	$\frac{11,42}{\phi}$	-44182,547
]1;1,48[	$\frac{8}{\phi} - 5,2$	$5,09\left(\frac{\phi-1}{\phi}\right)$	$\frac{9,57}{\phi}$	$\frac{12628,04\phi - 51437,68}{\phi}$	$\frac{9,54}{\phi} - 6,434$	$6,07\left(\frac{\phi-1}{\phi}\right)$	$\frac{11,42}{\phi}$	$\frac{17223,11\phi - 61405,6}{\phi}$
]1,48;1,53[	$\frac{8}{\phi} - 5,2$	$5,09\left(\frac{\phi-1}{\phi}\right)$	$\frac{9,57}{\phi}$	$\frac{12628,04\phi - 51437,68}{\phi}$	0	$\frac{6,07}{\phi} - 2,11$	$\frac{11,42}{\phi}$	$-\left(\frac{8001\phi + 23976,415}{\phi}\right)$
]1,53;2,875[	0	$\frac{5,09}{\phi} - 1,524$	$\frac{3,57}{\phi}$	$-\frac{(7730,64\phi + 20084,323)}{\phi}$	0	$\frac{6,07}{\phi} - 2,11$	$\frac{11,42}{\phi}$	$-\left(\frac{8001\phi + 23976,415}{\phi}\right)$
]2,875;3,26[	0	$\frac{5,09}{\phi} - 1,524$	$\frac{3,57}{\phi}$	$-\frac{(7730,64\phi + 20084,323)}{\phi}$				

## IV\_ 6) Variation de l'enthalpie de formation de fonction de la richesse :

Tableaux IV.4 : évolution des enthalpies standards de formation en fonction de la richesse

Variation de l'enthalpie standard de formation en fonction de la richesse  $\Phi$  (Biodiesel (Ester méthylique Huile de Palme))

$\Phi$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4	1,50	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,26
$-\Delta H^{\circ}$ $\cdot 10^3$ (kJ/kg)	-	38,77	38,8	38,803	38,807	39,81	30,23	24,11	21,66	20,28	18,9	17,77	16,86	16,10	15,45	14,9	14,42	14

Variation de l'enthalpie standard de formation en fonction de la richesse  $\Phi$  (Gasoil (C15 H32))

$\Phi$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4	1,50	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,875
$-\Delta H^{\circ}$ $\cdot 10^3$ (kJ/kg)	-	44,127	44,161	44,173	44,179	44,182	33,95	26,64	23,98	22,986	21,32	19,99	18,9	17,99	17,22	16,34

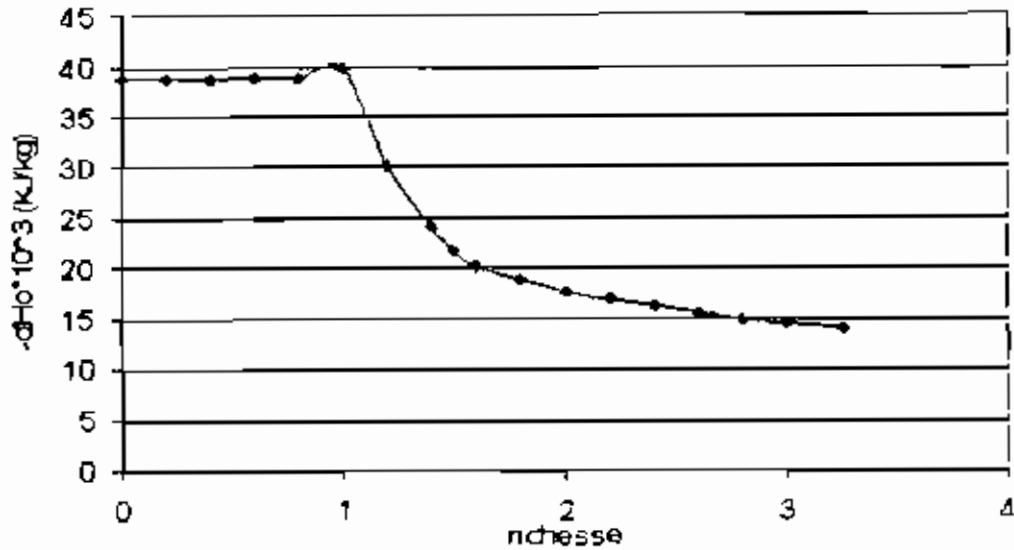


Figure IV.1 : courbe d'évolution de l'enthalpie standard de formation de l'ester méthylique d'huile de palme:

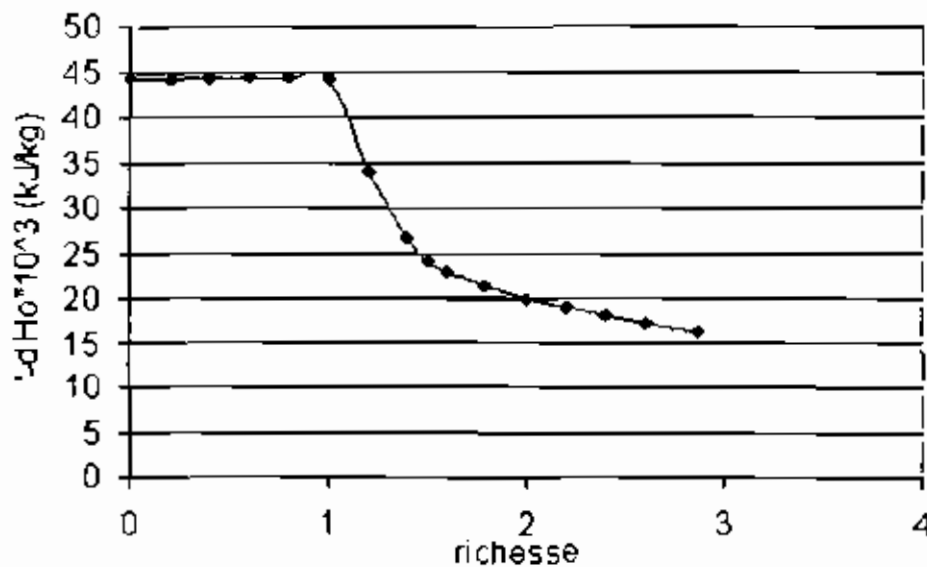


Figure IV.2 : courbe d'évolution de l'enthalpie standard de formation du gasoil

On remarque que la chaleur de formation est presque constante avant les conditions stoechiométriques. Le maximum sera atteint quand la richesse est égale à l'unité puis la fonction va décroître au fur et à mesure que le mélange s'appauvrit en carburant.

Dans la réalité, certaines valeurs de la richesse proches de 0.5 ne permettent pas une inflammation du mélange, de même que certaines valeurs supérieures à 1.

Alors on observera plutôt une courbe en cloche qui aura son maximum dans les conditions stoechiométriques [6.7].



On peut aussi rassembler ces deux courbes sur une même figure pour nous permettre de déduire l'efficacité énergétique de l'ester d'huile de palme par rapport au gasoil pour toute valeur de richesse.

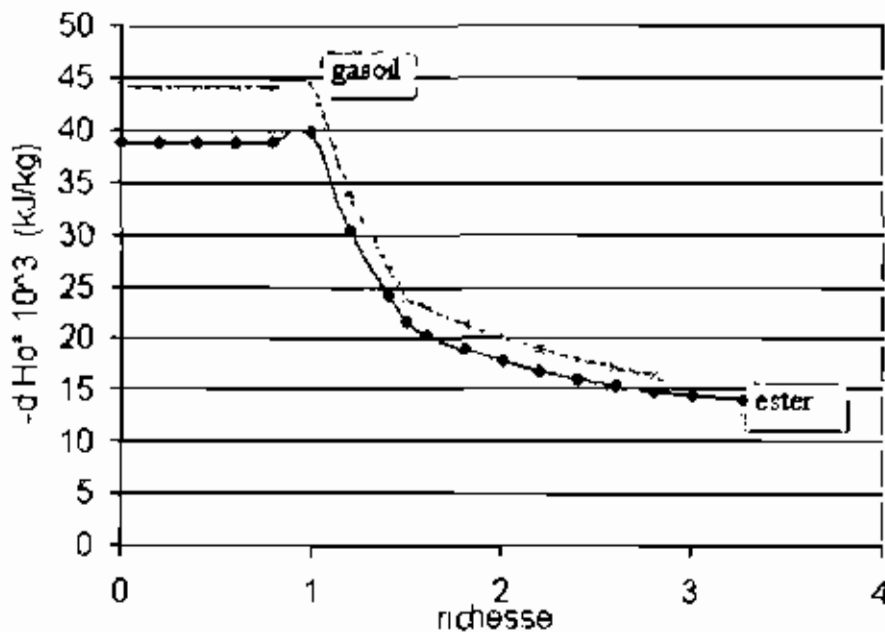


Figure IV.3 : comparaison des enthalpies standards de formation en fonction de la richesse

Nous avons vu que dans la réalité, ces courbes sont en cloche, par conséquent, cette efficacité ne pourra pas être connue de manière théorique pour les valeurs de richesse inférieures à l'unité.

Lorsque nous sommes à la stoechiométrie, elle est entre 84 et 90%.

**Critiques de la théorie :**

- Les pertes ne tiennent pas compte de l'énergie fournie à l'azote.
- Les réactions de formations sont théoriques et ne tiennent pas compte de la formation de NO<sub>x</sub>.
- les impuretés du carburant participent pourtant à la combustion (soufre ; glycérides libres ; alcool, etc.) ;
- le gasoil a une composition plus variée ;
- ces conditions ne tiennent pas compte de la réalité où la formation des produits se fait à des températures plus élevées.

Cette approche appellera la loi de KIRCHOFF énoncée comme suit [9]:

$$\Delta h_T = \Delta h_{T0} + \int_{T0}^T \Delta \bar{C}_p \, dT.$$

$$\Delta \bar{C}_p = \sum \bar{C}_p_{\text{produits}} - \sum \bar{C}_p_{\text{réactifs}}$$

Avec :

$\bar{C}_p_{\text{produits}}$  : chaleurs spécifiques moyennes à pression constantes des produits ;

$\bar{C}_p_{\text{réactifs}}$  : chaleurs spécifiques moyennes à pression constantes des réactifs.

## CHAPITRE V

### IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX ET SOCIO-ECONOMIQUES DU BIODIESEL

**V\_ 1) Exemple de l'ester méthylique d'huile de palme [6,7]:**

La combustion du mélange est une réaction chimique qui libère de l'énergie.

Lors de cette combustion, l'hydrogène et le carbone se combinent avec l'oxygène contenu dans l'air, l'azote ne participant pas à la réaction chimique.

Sar un moteur idéal, il ne se produit uniquement que du gaz carbonique ( $CO_2$ ) et de l'eau ( $H_2O$ ).

On retrouve également l'azote à l'échappement sans aucune transformation ou recombinaison de sa part.

En fait, un moteur idéal ne pollue pas car il ne produit que du gaz carbonique et de l'eau.

Le gaz carbonique n'est pas un gaz polluant puisque tout animal en rejette naturellement lors de la respiration.

Ce gaz carbonique est ensuite transformé en dioxygène par les arbres lors de la photosynthèse.

Lors de la combustion du mélange, il se produit une multitude de réactions chimiques difficiles à modéliser et donc à prévoir.

Tous les paramètres ont une importance capitale (température, homogénéité du mélange, pression atmosphérique, régime de rotation, avance à l'allumage...). Le moindre écart sur ces paramètres peut avoir des conséquences importantes sur les émissions produites. En dehors du dioxyde de carbone :  $CO_2$ , de l'eau :  $H_2O$  et du diazote :  $N_2$ , il se produit également à la sortie de l'échappement :

- du monoxyde de carbone (CO)
- des oxydes d'azote ( $NO_x$ )
- des hydrocarbures (HC)

De plus, il peut se passer des réactions chimiques dans l'atmosphère où certains composants issus de la combustion vont se recombiner avec d'autres éléments.

Exemple :

- acide sulfurique ( $H_2SO_4$ )
- ozone ( $O_3$ )
- dioxyde de soufre ( $SO_2$ )

➤ La formation de CO<sub>2</sub> :

Sans être un polluant, le CO<sub>2</sub> pose quand même des problèmes d'environnement car c'est un gaz à effet de serre

Autrement dit, il participerait au réchauffement climatique de la planète qui lui même entraîne des perturbations écologiques importants ( fonte des glaciers, montée des eaux, tempêtes et tornades plus fréquentes et d'ampleur plus importante, etc )

Le biocarburant à base d'huile végétale étudié dans la théorie de la combustion présente un dégagement de CO<sub>2</sub> inférieur à celui du gasoil. Lorsqu'on est à la stoechiométrie, on trouve 2,3 et 2,5 kg de CO<sub>2</sub> produits pour un litre d'ester et de gasoil brûlés

Nous pourrons par la suite suivre l'évolution de ces émissions en fonction de la richesse. Cependant, il ne faudrait pas oublier la respiration des plantes dans l'écobilan

➤ La formation de CO :

Lorsque la combustion s'effectue avec un manque d'oxygène, le CO apparaît.

Le carbone ne trouve pas suffisamment d'oxygène pour brûler complètement et donner du CO<sub>2</sub>. Au dessus d'une certaine température, le CO reste stable et ne reprend plus d'oxygène. L'effet néfaste que présente le monoxyde de carbone vient du fait qu'il s'allie 200 à 300 fois plus facilement avec les globules rouges du sang que l'oxygène.

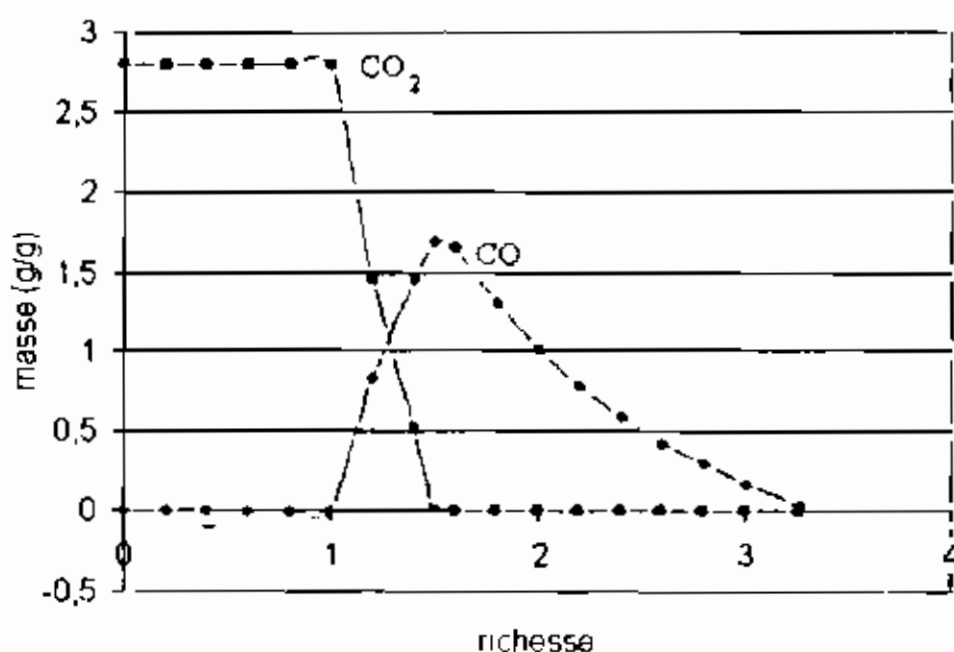


Figure V.1 : variation des masses de CO et CO<sub>2</sub> formées en fonction de la richesse

La formation de CO<sub>2</sub> et CO en fonction de la richesse  $\phi$  :

Tableaux V.1 : valeurs des masses de CO et CO<sub>2</sub> formées par gramme d'ester méthylique d'huile de palme :

Variation massique de CO<sub>2</sub> en fonction de la richesse  $\Phi$

$\Phi$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4	1,5	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3	3,26
m CO <sub>2</sub> (g/g)	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	1,46	0,514	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Variation massique de CO en fonction de la richesse  $\Phi$

$\Phi$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4	1,5	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3	3,26
m CO (g/g)	0	0	0	0	0	0	0,84	1,45	1,69	1,65	1,3	1,021	0,79	0,6	0,43	0,3	0,17	0,037

➤ L'azote formé :

Nous avons vu que l'azote ne participait à la réaction que sous certaines conditions bien spécifiques

La connaissance de la quantité d'azote libérée n'est pas vraiment ce qui est important dans la mesure où seule une petite partie de celle-ci se combine avec l'oxygène pour former des  $\text{NO}_x$

Néanmoins, il serait intéressant de connaître son évolution pour pouvoir la superposer avec des valeurs expérimentales d'émissions pour voir dans quelle plage de richesse elles sont maximales

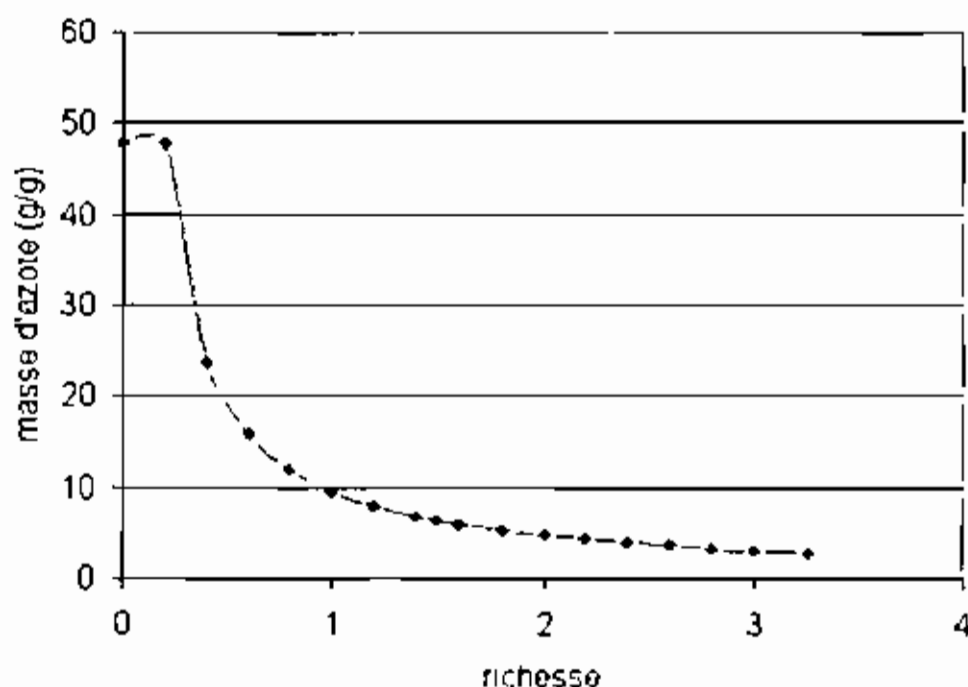


figure V.2 : variation de la masse d'azote formée par gramme d'ester méthylique d'huile de palme

V\_ 2) Exemple du gasoil ( $C_{15}H_{32}$ )

> La formation de  $CO_2$  et  $CO$  en fonction de la richesse  $\phi$  :

Tableaux V.2 : valeurs des masses de  $CO$  et  $CO_2$  formées par gramme de gasoil :

Variation massique de  $CO_2$  en fonction de la richesse  $\Phi$

$\Phi$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4	1,5	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,875
m $CO_2$ (g/g)	3,11	3,11	3,11	3,11	3,11	3,11	1,516	0,38	0	0	0	0	0	0	0	0

Variation massique de  $CO$  en fonction de la richesse  $\Phi$

$\Phi$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4	1,5	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,875
m $CO$ (g/g)	0	0	0	0	0	0	1,01	1,73	1,93	1,68	1,26	0,925	0,65	0,42	0,22	0



➤ La formation de CO<sub>2</sub> et CO

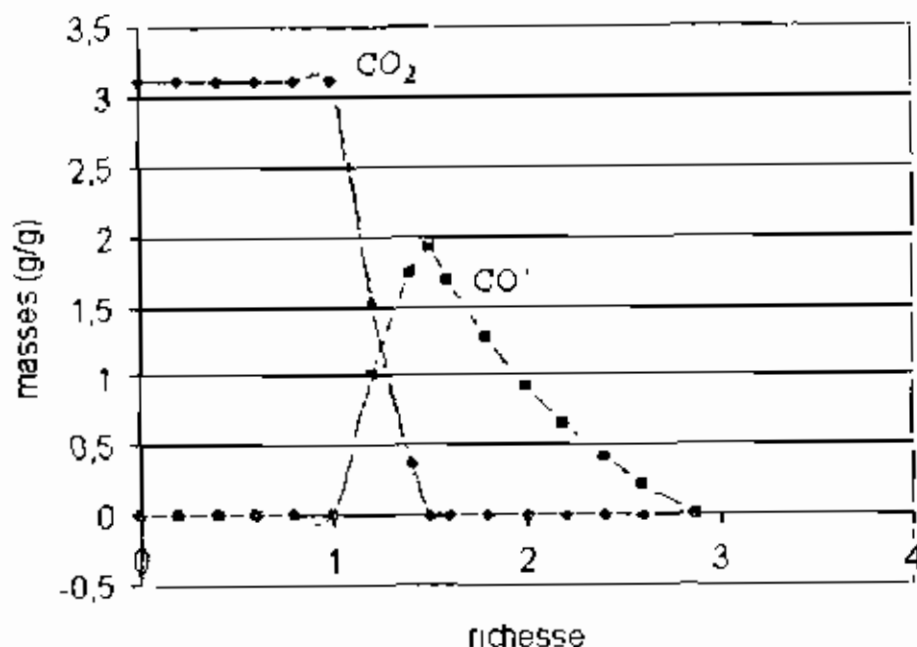


Figure V.3 : variation des masses de CO et CO<sub>2</sub> formées en fonction de la richesse pour le gasoil

➤ L'azote formé :

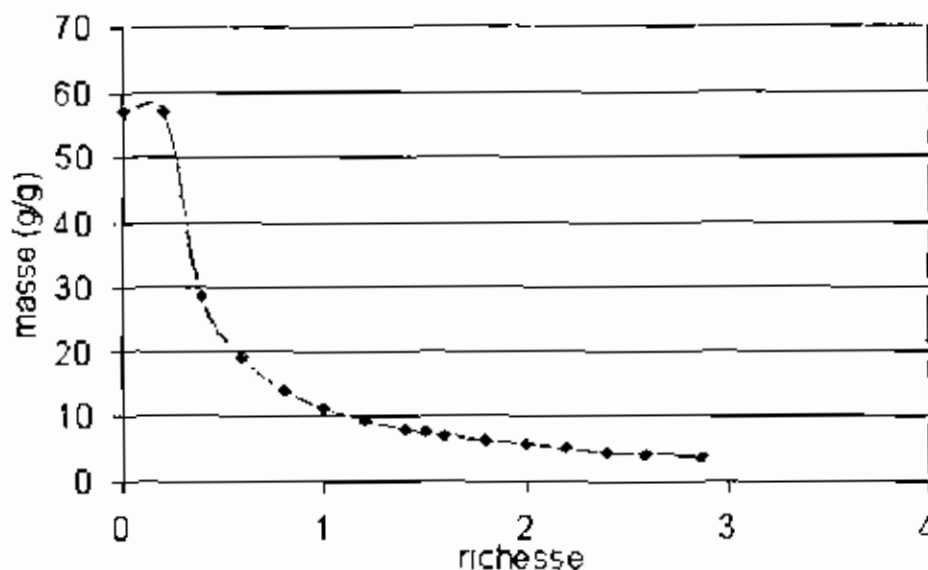


Figure V.4 : variation de la masse d'azote formée par gramme de gasoil

Ces courbes présentent des similitudes avec celles de l'ester méthylique d'huile de palme et il serait plus intéressant de les compiler pour pouvoir faire une étude comparative des émissions

V\_3) Etude comparative des émissions du gasoil et de l'ester :

➤ La formation de CO<sub>2</sub> et CO :

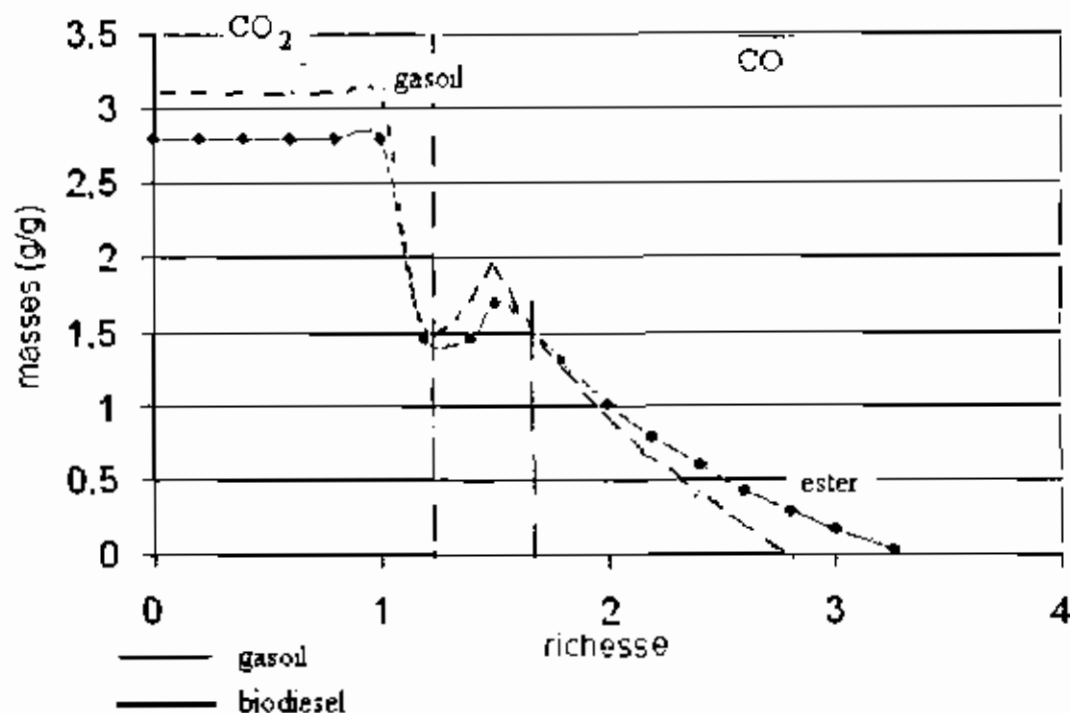
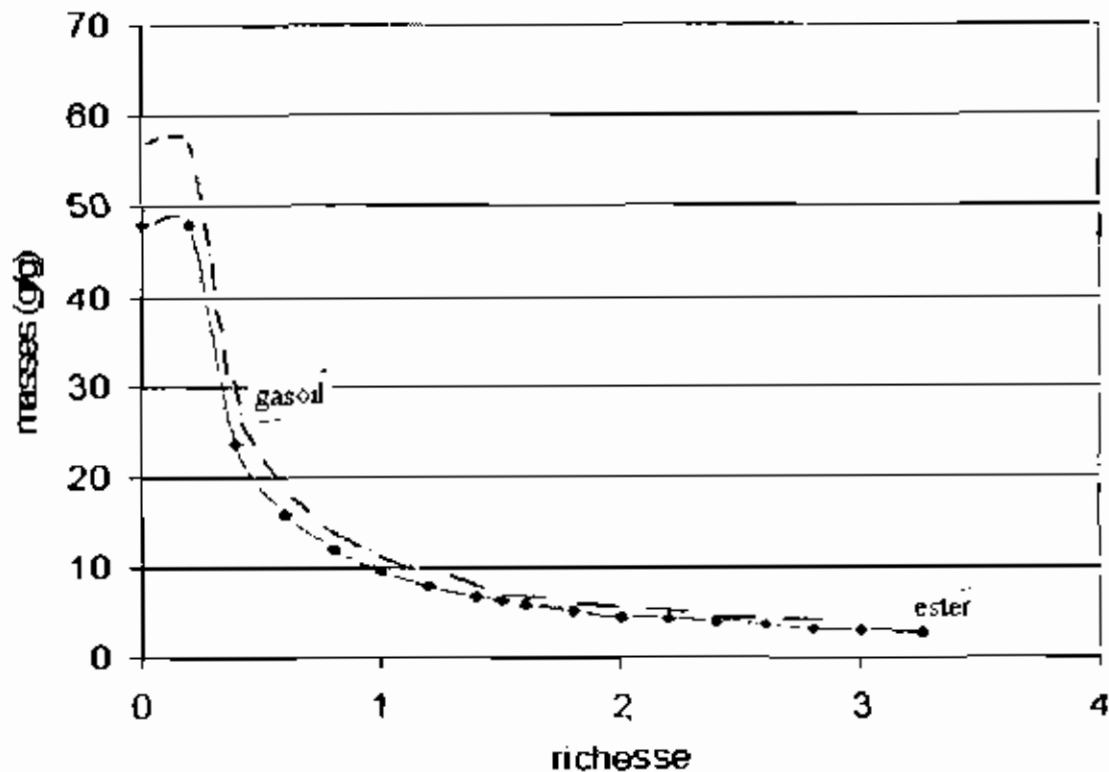


Figure V.5 : comparaison des quantités de CO et CO<sub>2</sub> formées pour le gasoil et l'ester méthylique d'huile de palme en fonction de la richesse

Pour des valeurs de richesse inférieures à 1,2, la formation de CO<sub>2</sub> est plus importante pour le gasoil que pour l'ester méthylique de l'huile de palme.

Cette tendance se manifeste aussi pour la formation de CO jusqu'aux environs de 1,6. Au delà de cette valeur, nous observons des quantités de CO plus importantes pour l'ester.

➤ L'azote formé :



figureV.6 comparaison des quantités d'azote formés par gramme de substance brûlée

On voit que la formation d'azote pour le biodiesel à base d'huile de palme est inférieure à celle du gasoil.

On pourrait supposer la même tendance pour la formation de NO<sub>x</sub> dans les véhicules légers mais aucune expérience n'a été réalisée pour confirmer la thèse

### Conclusion

En dehors de l'effet de serre dû au CO<sub>2</sub> et les effets sur la santé, les émissions polluantes entraînent également des incidences comme :

- la corrosion des bâtiments et des monuments à cause des pluies acides ;
- la baisse de la productivité agricole et donc un recours intensif aux engrais eux même sources de pollution ;
- le dépérissement des forêts et la dégradation des sols entraînant une difficulté supplémentaire pour le traitement du CO<sub>2</sub>

En marge de ces impacts, nous trouvons aussi des effets socio-économiques que nous nous proposons d'étudier dans le point suivant.

V-4°) **Impacts socio-économiques :**

Les plantes oléagineuses vraiment rentables quand elles arrivent à maturité en zones arides ou semi-arides sont :

- Le jatropha (1890 l/ha.an)
- Le palmier (5000 l/ha.an)

Certes la culture de ces plantes contribue à baisser le chômage, à réduire la dépendance énergétique, à diversifier les industries de transformation des huiles mais il n'en demeure pas moins que de vastes étendues de terres risquent d'être utilisées au détriment des cultures vivrières.

Nous avons vu auparavant que ces plantes contribuent aussi à améliorer l'équilibre des biocarburants mais il faudra, à ce stade, prendre en compte la pollution des industries affiliées à leur transformation.

Les biocarburants ont déjà trouvé leur place sur les marchés européens, américains et brésiliens, mais au Sénégal, même si on peut espérer des exonérations de taxes sur les produits entrant dans la fabrication du biodiesel, des efforts considérables seront à entreprendre pour gagner du terrain.

Nous nous proposons à présent d'observer le lien entre la culture d'oléagineuses pour carburants et ses effets probables sur l'économie.

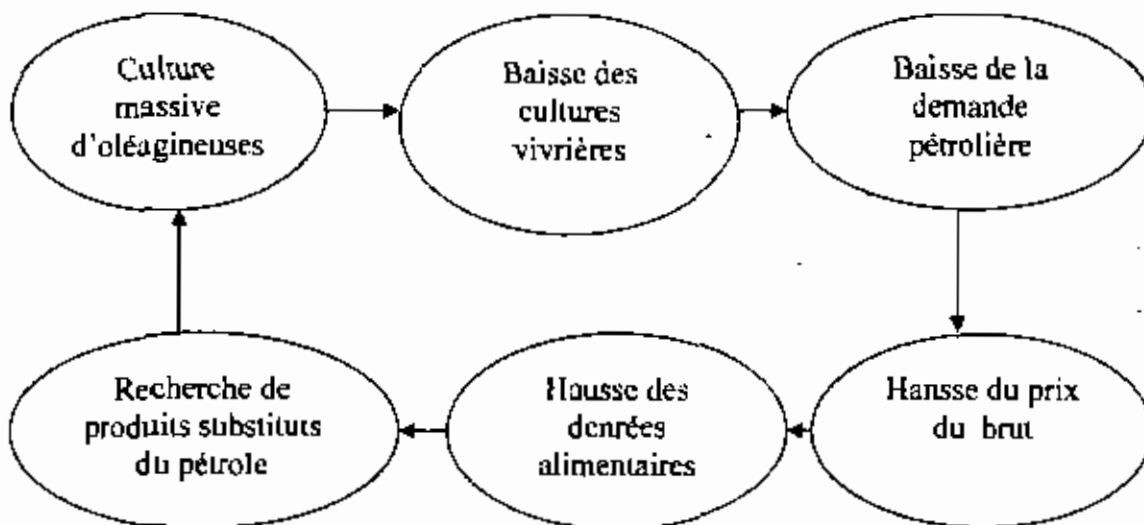


Figure V.7 : la spirale de hausse des prix

Lorsqu'on intensifie la culture de plantes oléagineuses, les cultures vivrières peuvent être laissées en rade et leurs entreprises de transformation se retrouvent par conséquent avec moins de matières premières.

A leur tour, ces entreprises voient leurs demandes en produits pétroliers diminuer.

Mais pour rentabiliser un produit dont la demande chute, l'une des solutions consiste à augmenter son prix en le produisant moins.

Par ailleurs, lorsque le cours du pétrole brut augmente, la recherche de solution de substitution à son égard s'accroît et nous aurons de plus en plus recours à la culture de plantes oléagineuses.

#### V\_5°) avantages et inconvénients du biodiesel :

Les biocarburants (esters) sont des énergies "renouvelables" et leur objectif principal ne doit être que la réduction de la facture énergétique.

Leur coût de production peut être abordable dans le cas où les sous produits issus du processus d'élaboration peuvent être mis en valeur (tourteaux ; glycérol).

Ils peuvent être utilisés en mélange avec le gasoil jusqu'à 25% sans modification du moteur et sont naturellement moins chargés en métaux lourds.

Cependant ils sont corrosifs car ce sont des composés oxygénés qui peuvent facilement évoluer vers des formes acides nuisibles pour les organes métalliques et en caoutchouc du moteurs quand on les utilise à 100%.

Ils n'ont pas un pouvoir lubrifiant comme les carburants fossiles et leurs pouvoirs calorifiques sont bien moindres.

Les engrais que l'on pourrait utiliser dans les champs présentent aussi des risques de contamination des nappes phréatiques.

### CONCLUSION :

Ce travail se veut un point de départ pour la maîtrise des problèmes liés à la production et à l'utilisation du biodiesel pour ceux qui s'intéressent au domaine.

A travers ce document, nous avons pu montrer que les huiles végétales, prises comme carburants, ont de médiocres propriétés et que leur transestérification donne un produit plus acceptable.

Cet ester, encore appelé biodiesel présente aussi des limites face au carburant fossile comme le gasoil.

C'est dans ce contexte que nous avons réalisé des mélanges de ces deux types de carburant et leur étude a permis de déterminer un seuil optimal de 25 à 30% en biodiesel.

Nous n'avons certes pas réussi à remplacer entièrement le gasoil mais nous espérons que les générations futures pourront s'y atteler, notamment avec une technique qui consiste à transformer les huiles végétales pures en alcanes : c'est l'hydrogénation.

### RECOMMANDATIONS :

Ce projet a été initié dans un cadre pédagogique et concerne en grande partie la maîtrise du procédé de transestérification et la caractérisation physico-chimique du biodiesel obtenu.

Dans le but d'exploiter cette ressource pour réduire la facture énergétique ou même pour une aide au développement, il faudrait entre autres:

- une étude expérimentale des émissions de polluants avec un analyseur de gaz d'échappement;
- une levée des taxes sur les produits entrant dans la fabrication du biodiesel (voir annexe D);
- un projet pilote mettant en place un prototype d'équipement de production, ceci pour permettre de simuler les coûts liés à la fabrication;
- un partenariat avec les entreprises locales produisant de l'alcool; un intrant qui, nous l'avons vu, coûte assez cher sur le marché.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

- (1) Gerhard KNOTHE; Jon Van GERPEN, JURGEN KRAHL: *The biodiesel handbook*, Illinois, AOCS, 2004, 303 p.
- (2) Desmond E. WINTERBONE: *Advanced Thermodynamics for engineers*; London, ARNOLD, 1997, 393 p
- (3) National Council of Examiners for Engineering and Surveying (NCEES), *fundamentals of engineering, supplied reference handbook, fifth edition, 2001, 176p*
- (4) Eugene AVALLONE, Theodore BAUMEISTER III, *Standard handbook for mechanical engineers, 10<sup>th</sup> edition*, New York; McGraw-hill, 1995, 1683p
- (5) *Instructions for the 1341 Plain Jacket oxygen bomb calorimeter*, manuel n° 147, 23p
- (6) *Pollution automobile*, Centre International de Formation Citroën; édition juin 2003, 26p
- (7) *Dépollution Moteur Essence*, Centre International de Formation Citroën; édition septembre 1998, 54p
- (8) S. GAYE et G. MENGUY : *Energie et Environnement*, Presse Universitaire de Dakar, 2008
- (9) S. FATY : *Cours de Chimie de l'Ingénieur*, DIC1, 2005

## WEBLIOGRAPHIE

- (1') <http://www.Techniques-ingenieur.fr>
- (2') <http://www.Biofueltesting.net>
- (3') <http://www.bioléa.net>
- (4') <http://www.wikipédia.org>
- (5') <http://www.industrie.gouv.fr>

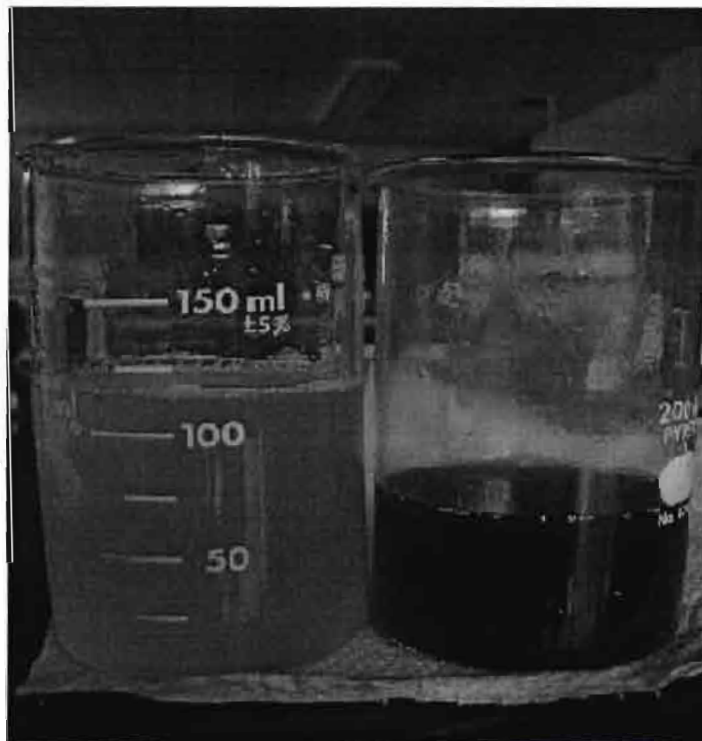
## **ANNEXE A**



Figures A.1 : le biodiesel :



figureA1.1 : éléments de la production de biodiesel : à gauche : NaOH ; au milieu : huile de palme raffinée ; à droite : méthanol



figureA1.2 : Produits de la transestérification : à gauche : biodiesel ; à droite : glycérol

Figures A.2 : la corrosion :

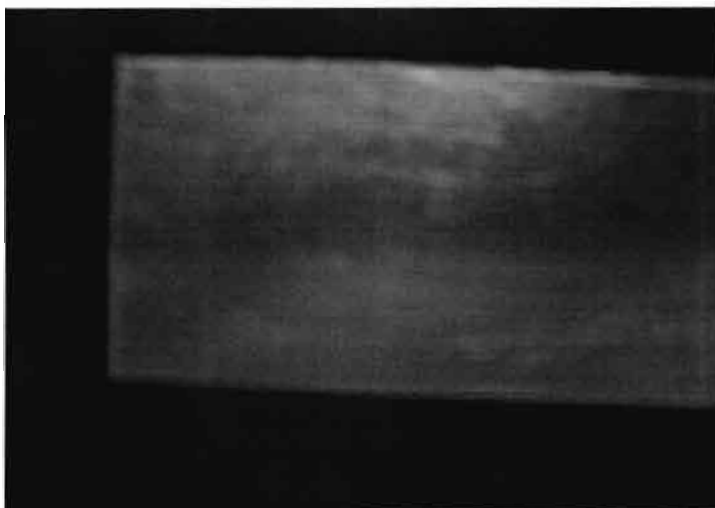


Figure A.2.1 : plaque en cuivre polie avant attaque superficielle



Figure A2.2 : plaque en cuivre après attaque

Tableau AJ : Chaleurs de formation standard de diverses substances à 25°C (kJ/mol)

Substance	$\Delta H_f^\circ$	Substance	$\Delta H_f^\circ$	Substance	$\Delta H_f^\circ$
Al(s)	0	CO(g)	-110,5	NO <sub>2</sub> (g)	33,85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1676	CO <sub>2</sub> (g)	-393,5	N <sub>2</sub> O(g)	81,55
Ag(s)	0	Cl(g)	131,7	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	9,66
AgBr(s)	-100,4	Cl <sub>2</sub> (g)	0	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (l)	39,56
AgCl(s)	-127,1	Cl(aq)	-167,2	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (s)	-41,8
Ag(aq)	105,6	Cu(s)	0	NOCl(g)	51,9
Ba(s)	0	CaO(s)	-157	O(g)	247,3
BaCO <sub>3</sub> (s)	-1216	Cu <sub>2</sub> O(s)	-169	O <sub>2</sub> (g)	0
BaO(s)	-552,5	Cu(aq)	64,77	O <sub>3</sub> (g)	142
Ba(aq)	-537,6	Fe(s)	0	F(s, blanc)	0
Br(g)	111,9	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-824,2	F(s, rouge)	-18,4
Br <sub>2</sub> (g)	30,91	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	-1118	FeO <sub>2</sub> (s)	-298,4
Br <sub>2</sub> (l)	0	F(g)	78,99	POCl <sub>3</sub> (g)	-558,5
Br(aq)	-121,6	F <sub>2</sub> (g)	0	POCl <sub>3</sub> (l)	-597,0
Ca(s)	0	F(aq)	-332,6	PCl <sub>3</sub> (g)	-306,4
CaC <sub>2</sub> (s)	-59,8	H(g)	218	PCl <sub>5</sub> (g)	-375,0
CaCO <sub>3</sub> (s)	-1207	H <sub>2</sub> (g)	0	PH <sub>3</sub> (g)	5,3
CaO(s)	-635,1	H <sub>2</sub> O(g)	-241,8	KCl(s)	-436,7
CaSO <sub>4</sub> (s)	-1434,1	H <sub>2</sub> O(l)	-285,8	KCO <sub>3</sub> (s)	-397,7
Ca(aq)	-542,8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187,8	K(aq)	-252,4
C(s, diamant)	1,90	HF(g)	-271,1	Na(g)	107,1
C(s, graphite)	0	HCl(g)	-92,31	Na(s)	0
CH <sub>4</sub> (g)	-74,86	HBr(g)	-36,4	NaHCO <sub>3</sub> (s)	-947,7
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	226,7	HI(g)	26,1	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s)	-1131,1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	52,28	H <sub>2</sub> S(g)	-20,1	Na <sub>2</sub> O(s)	-418
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-84,68	H(aq)	0	NaCl(s)	-411,2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (l)	-103,8	OH(aq)	-230,0	NaBr(s)	-361,4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (l)	49,03	I(g)	106,8	NaI(s)	-278,8
CH <sub>3</sub> OH(l)	-238,7	I <sub>2</sub> (g)	62,4	Na(aq)	-240,1
CH <sub>3</sub> OH(g)	-200,86	I <sub>2</sub> (s)	0	S(s, rhomb.)	0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-277,7	Mg(s)	0	S(s, monoc.)	0,30
CHCl <sub>3</sub> (g)	-80,83	MgO(s)	-601,7	SO <sub>2</sub> (g)	-296,8
CHCl <sub>3</sub> (l)	-102	MgCO <sub>3</sub> (s)	-1096	SO <sub>3</sub> (g)	-395,7
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (g)	-97,47	Mg(aq)	-466,9	SF <sub>6</sub> (g)	-1209,3
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (l)	-121	N(g)	472,6	SO <sub>4</sub> (aq)	-909,3
CHCl <sub>2</sub> (g)	-103,1	N <sub>2</sub> (g)	0	Zn(s)	0
CHCl <sub>2</sub> (l)	-134,5	NH <sub>3</sub> (g)	-46,19	ZnO(s)	-348,3
CCl <sub>4</sub> (g)	-103	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (l)	50,6	ZnS(s)	-208
CCl <sub>4</sub> (l)	-135,4	NO(g)	90,37	Zn(aq)	-153,9

Tableau A.4 tableau de Mendeleïev :

											<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;">                     Numéro atomique symbole poids atomique                 </div>						
1 H 1.0079											2 He 4.0026						
3 Li 6.941	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.179
11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.981	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.88	23 V 50.941	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.69	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.921	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57* La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.21	76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226.02	89** Ac 227.03	104 Rf (261)	105 Db (262)													
			58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.92	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97	
			90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)	

## **ANNEXE B**

Tableau B 1 : Quelques acides gras des HV utilisés ou testés comme alternative au gasoil.

Huile ou graisse	Indice d'iode	Indice saponif	Composition en acide gras									
			8 :0	10 :0	12 :0	14 :0	16 :0	18 :0	18 :1	18 :2	18 :3	22 :1
Babasse	10-18	245-246	2,6-7,3	1-2-7-6	40-45	11-27	5,2-11	1-8-7-4	9-20	1,4-6,6		
Colza	110-126	188-193					1,5-6	1-2,5	52 ; 66,9	16-1-31	6-4-14,1	1-2
Coco	6-12	248-265	4,6-9,5	4,5-9,7	44-51	13-20,6	7,5-10,5	1-3,5	5-8,2	1-2,6	0-0,2	
Maïs	103-140	187-198				0-0,3	7-16,5	1-3,3	20-43	39-62,5	0,5-1,5	
Cotton	90-119	189-198				0,6-1,5	21-4-26-4	2,11-5	14,7-21,7	46,7-58,2		
Olive	75-94	184-196			0-1,3	7-20	0,5-5	55-84,5	3,5-21			
Palme	35-61	186-209		0-0,4	0,5-2,4	32-47,5	3,5-6,3	36-53	6-12			
Arachide	80-106	187-196				0-0,5	6-14	1,9-6	36,4-67,1	13-43		0-0,3
Sésame	104-120	187-195					7,2-9,2	5,8-9,2	35-46	35-48		

Tableau B2 : Propriétés de quelques acides gras comme fuel

Huile ou graisse	Indice de cétane	Pouvoir calorifique (kJ/kg)	Viscosité cinématique A 37,8°C (mm <sup>2</sup> /s)	Point de trouble (°C)	Point de figeage	Flash point
Maïs	37	39 500	34	-1 ; 1	- 40	277
Colza	37,6	39 709	37,0	-3,9	- 31,7	246
Coco						
Soja	37,0	39 623	32,0	-3,9	-12,2	254
Cotton	41,8	39 468	33,5	1,7	-15	234
Palme	42					
Arachide	41,8	39 782	39,6	12,8	-6,7	271
Sésame	40,2	39 349	35,5	-3,9	-9,4	260
Castor**		39 500	297		-31,7	260

**Tableau B3** :Caractéristiques principales relatives des esters d'acides gras.

Huile – ester	Indice de cétane	Pouvoir calorifique (kJ/kg)	Viscosité cinématique 40°C ; mm <sup>2</sup> /s	Point de trouble (°C)	Point de figeage	Flash point
*Coco -éthyle	67,4	38 158	3,08	5	-3	190
* Maïs - Méthyle	65	38 480	4,52	-3,4	-3	111
Coton - méthyle	51,2		6,8 (212)		- 4	110
* Olive - méthyle	61	37 287	4,70	-2	- 3	>110
*Palme -éthyle	56,2	39070	4,5(37,8°C)	8	6	193
*Colza - Méthyle	56	37500	4,53	-6		169
- Méthyle	53,7	8850	4,96	-6		
- Méthyle	47,9	39870	4,76 (37,82)	-3	-9	166
- éthyle	67,4	40663	6,02	1	-12	170
Friture méthyle	59	37337	4,5	1	-3	>110



## **ANNEXE C**

Table C1. : Propriétés des acides gras et des esters servant de Biodiesel.

Nom trivial (système)	Masse molaire (g/mol)	Point de fusion (°C)	Température D'ébullition °C	Indice de cétane
*Acide caprylique (octanoïque) (8 :0)	144.213	16.5	239.3	
Ester éthylique	158.24		193	33,6
Ester éthylique	172.268	43.1	208.5	
Ester butylique	200.322			39,6
*Acide caprique (décanoïque) (10 :0)	172.268	31.5	270	47,6
Ester méthylique	186.295		224.	47,2 : 47,9
Ester éthylique	200.322	-20	243-245	51,2
Ester propylique	214.349			52,2
Ester iso-propylique	214.349			46,6
Ester butylique	228.376			54,6
*Acide laurique (dodécanoïque ) (12 :0)	200.322	44	131	
Ester méthylique	214.349	5	266	61,4
Ester éthylique	228.376	-1.8	163	
*Acide Myristique (14:0) (tétradécanoïque)	228.376	58	250,5	
Ester méthylique	242.430	18,5	295	66,2 : 73,5
Ester éthylique	256.430	12,3	295	66,9
Myristate de butyle	284.484			69,4
*Acide palmitique (16:0) (hexadécanoïque)	256.430	63	350	
Ester méthylique	270.457	30,5	415-418	74,5
Ester éthylique	284.454	19,3-24	191	93,1
Ester propylique	298.511	20,4	190	85
Ester isopropylique	298.511	13-14	160	82,6
Ester butylique	312.538	16,9		91,9
Ester 2-butylique	312.538			84,8
Ester isobutylique	312.538	22,5-28,9	199	83,6
Triglycérol	807.339	66,4	310-320	85
*Acide palmitoléique (16 :1) (9-z,hexadécanoïque)	254.412			
Ester méthylique	268.439			51
*Acide Stéarique (18 : 0) (octadécanoïque)	284.484	71	360	61,7
Ester méthylique	298.511	39	442-443	75,6-101
Ester éthylique	312.538	31-33,4	199	76,8 : 97,7
Ester propylique	312.538			69,9 ; 90,9
Ester isopropylique	312.538			96,5

Table C1 : suite

Ester butylique	326,565	27,5	343	80-92,5
Ester 2 butylique	326,565			97,5
Ester isobutylique	326,565			99,3
Triglycérol	891,501	73		85
* Acide Oléique(9(Z) octadécanoïque) (18 :1)	282,468	16	286	41,1
Ester méthylique	296,495	-20	48,5	55 ; 59,3
Ester éthylique	310,522		216-217	53,9 ; 67,8
Ester propylique	324,547			55,7 ; 58,8
Ester iso propylique	324,547			86,6
Ester butylique	338,574			59,8-61,6
Ester 2-butylque	338,574			71,9
Ester isobutylique	338,574			59,6
Triglycérol	885,453	-5,5	235-240	45
* Acide linoléique (18 :2) (9(z) ; 12(z) (octadécanoïque)	280,452	-5	229-230	31,2
Ester méthylique	294,475	-35	215	42,2
Ester éthylique	308,506		270 ; 275	37,1 ; 39,6
Ester propylique	322,533			40,6 ; 44
Ester butylique	336,56			41,6 ; 53
Triglycérol	879,405			32
Acide linoléique (9Z ; 12Z ; 15Z; octadécatrienoïque) (18 :3)	278,463	-11	230-232	20-4
Ester méthylique	292,463	-57 ; -52		22,7
Ester éthylique	306,49		174	26,7
Ester propylique	320,517			26,8
Ester butylique	324,544			28,6
Triglycérol	873,357			23
* Acide Éurique (22 :1) 13z-docosénoïque)	338,574	33	265	
Ester méthylique	352,601	30	221-222	
Ester éthylique	366,628		229-230	

Tableau C2 : Standard ASTM (D6751) USA pour le biodiesel

Propriétés	Limites	Unités	Méthode
Flash point	120 min	C°	D 93
Eau et sédiments	0,050 max	% volume	D 2709
Viscosité cinématique (40°C)	10,9 ; 6,0	mm <sup>2</sup> /s	D 445
Résidu de sulfate	0,020 max	% masse	D 874
Soufre	0,0015 max	masse	D 5453
Indice de corrosion du cuivre	n°3 max		D 130
Indice de cétane	47 min		D 613
Point de trouble		°C	D 2500
Résidu en carbone (100% d'échantillon)	0,05 max	% masse	D 4530
Indice d'acide	0,8 max	mg KOH/8	D 664
Glycérine libre	0,020 max	% masse	D 6584
Total en glycérine	0,24 max	% masse	D 6584
Contenu en phosphore	0,001 max	% masse	D 4951
Température de distillation (conditions atmosphériques d'évaporation)	360 max	°C	D1160

**Tableau C3 :** Standard Européen EN 14 213 pour les biodiesel comme combustibles de chauffage

Propriétés	Méthode	Limites		Unités
		Min	Max	
Contenu en Ester	EN 14103	96,5		% (masse)
Masse volumique à 15°C	EN 180 3675 EN 180 12185	860	900	kg/m <sup>3</sup>
Viscosité 40°C	EN 180 3164 1803105	3,5	5	mm <sup>2</sup> /s
Flash Point	EN 180 3679	120		°C
Contenu en soufre	EN 180 20846-24180 20884		10	mg/kg
Résidu en carbone	EN 150 10 370		0,3	% masse
Résidu de sulfate	150 3987		0,02	% masse
Contenu en eau	EN 15012937		500	mg/kg
Contamination Totale	EN 12662		24	mg/kg
Stabilité à l'oxydation 110 °C	EN 14112	4		h
Indice d'acide	EN 14104		0,5	mg KOH/g
Indice d'iode	EN 14111		130	g I <sub>2</sub> /100g
Contenu en Monoglycéride	EN 14105		0,8	% masse
Contenu en diglycéride	EN 14105		0,2	%masse
Contenu en Triglycéride	EN 14105		0,2	% masse
Glycérine libre	EN 14105 EN 14106		0,02	% masse
Pointe trouble	180 3016		0	°C
Pouvoir calorifique	DIN 51 900-1 DIN 51 900-2	35		MJ/kg

**Tableau C4 : Standard Brésilien pour le Biodiesel ( ANP : agência Nacional do Petróleo)**

<b>Propriétés</b>	<b>Limites</b>	<b>Méthodes</b>
Flash point (°C)	min 100	ISO/CD 3679
Eau et sédiments	max 0.02	D 2709
Viscosité cinématique (mm <sup>2</sup> /s)	Spécifications actuelles sur pétrodiesel	D 445 ; EN 150 3104
Résidu sulfaté (% massique)	max 0.02	D 874 ; 150 3987
Soufre (%massique)	max 0.001	D 5453 ; EN 150 14596
Corrosion du cuivre 50°C, 3 h	max N° 1	D 130 ; EN 150 2160
Indice de cétane	min 45	D613 ; EN 1502160
Point trouble	Spécifications actuelles sur pétrodiesel	D 6371
Résidu de carbone	max 0.05	D 4530 ; EN 150 10 370
Indice d'acide (mg KOH/g)	max 0.8	D 664 ; EN 14 104
Glycérine libre (%masse)	max.0.02	D 6854 EN 14 105-6
Total en glycérine (%masse)	max 0.38	D 6854 ; EN 14105
Température d'évaporation (95%)	max 360	D 1160
Phosphore ( mg/kg)	max 10	D 4951 ; EN 14 107
Densité	Spécifications actuelles sur pétrodiesel	D 12 98/4052
Alcool (%masse)	max 0.5	EN 14 110
Indice d'iode	----	EN 14 111
Monoglycéride (% massique)	max 1,00	D 65 84 ; EN 14 105
Diglycéride (%massique)	max 0,25	D 65 84 ; EN 14 105
Triglycéride (%massique)	max 0,25	D 65 84 ; EN 14 105
Na +K (mg/kg)	max 10	EN 14 108-9
Sensibilité à l'oxydation à 110 °C (h)	min 6	EN 14 112

**Tableau C5 : Standard SUD- Africain pour le biodiesel**

Propriétés	Limites	Méthodes de Teste
Composition es ester (% massique)	min 96.5	EN 14 103
Masse volumique ( kg/m <sup>3</sup> ) à 15°C	min 860	ISO 3675- 150 12 185
Viscosité cinématique à 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	3.5-5	150 31 04
Flash point (°C)	Min -120	ISO 3 679
Composition en soufre (mg/kg)	Max 10	ISO 20846 -150 20 884
Résidu de carbone (10%)(%masse)	0.3	ISO 10370
Indice de cétane	51	ISO 5165
Contenu en cendre sulfatée (% masse)	0,02	ISO 12 937
Contenu en eau (% massique)	0.05	EN 12 937
Contamination Totale (mg/kg)	max 24	ISO 21662
Taux de Corrosion du cuivre (3hr, 50°C)	max N°1	ISO 21 60
Indice d'acide	0.5 mg KOH/g	EN 14 104
Stabilité à l'oxydation à 110 °C	min 6 h	EN 14 112
Indice d'iode	max 140 g <sub>2</sub> /100g	EN 14 111
Lister méthylique d'acide linoléique	12% max	EN 14 103
Ester méthyliques polyinsaturés (% massique) (≥4 doubles liaisons)	max 1%	
Contenu en méthanol (% massique)	max 0.2	EN 14 110
Contenu en Monoglycéride (% massique)	max 0.8 %	EN 14 105
Contenu en Diglycéride	max 0.2 %	EN 14 105
Contenu en Triglycéride	max 0.2 %	
Glycérol libre	max 0.02 %	EN 14 105-EN 14 106
Total de glycérol	max 0.2 5%	EN 14105
Métaux Groupe 1 (Na+K)	max 5 mg/kg	EN 14 108-EN 14109
Moteurs Groupe 2 (Mg+Ca)	max 5 mg/kg	pr EN 14 538
Contenu en phosphore	max 10 mg/kg	

## **ANNEXE D**





# Laboratoire d'Analyses et d'Essais



Ecole Supérieure Polytechnique • Université Cheikh-Anta Diop • B.P. 5085 • DAKAR Fann SENEGAL  
☎ (221) 825. 08. 94 ☎ (221) 824. 37. 11

N. Réf. : CMD/ARD/0536/0291/2008

Dakar, le 16 mai 2008

N° Client : < 13 >

## CERTIFICAT N°0586/2008

Demandeur	ESPT / UT
Adresse	Campus ESP BP THIES
Echantillon	Huile et Ester
Nombre d'échantillons	02
Analyses	Spectre Infrarouge
Date de réception	13-05/2008
Votre référence	Sans réf.

### Tableau des résultats

N.B : La validité de ce certificat d'analyses ne concerne que le ou les échantillons soumis aux analyses effectuées au laboratoire.

« La reproduction de ce certificat n'est autorisée que sous la forme de fac-similé photographique intégral »



Dakars, le 05 Mars 2008

UNIVERSITE DE  
THIES  
ECOLE POLYTECHNIQUE DE THIES  
Tel:9511409  
Fax:951476

FACTURE  
PROFORMA

N°

2008/03/007

CODE	DESIGNATION	QTE	PU	TOTAL
PA-131091-1612	METHANOL PA B/2,5L	2	28 000	56 000
W2185X	IODE CHLORURE SOLUTION 1M B/800ML	3	240 000	720 000
PA-131771-1608	IODE Bisublimé PA B/100G	2	37 000	74 000
W0132A	AMPOULE A BROME 125 ML RIN 19/26	3	78 600	235 800
PA-131199-2209	BROME B/250ML	2	66 000	132 000
PA-181723-1211	SODIUM THIOSULFATE SOLUTION 0,1M B/1L	3	12 000	36 000
PA-131250-1612	CYCLOHEXANE PA B/2,5L	4	60 000	240 000
PA-131515-1211	POTASSIUM HYDROXYDE PASTILLE B/1KG	2	34 000	68 000
W0872K	SODIUM METHOXYDE ANHYDRE POUFRE B/500G	2	39 000	78 000

PA-131245-1612	CARBONE - TETRACHLORURE B/2,5L	4	108 000	432 000
W03359	100ML AMIDON SOL 0,5% INDICATEUR Code fabricant : CLO6260101	2	13 000	26 000
PA-121096-1210	AMIDON SOLUBLE POUR ANALYSE B/500G	1	16 000	16 000
PA-131252-1612	Trichlorométhane B/2,5L	1	59 000	59 000
PA-121542-1209	POTASSIUM IODEURE POUR ANALYSES B/250G	2	44 000	88 000
PA-281327.1211	PHENOLPHTALEINE SOLUTION 1% B/1L	1	22 000	22 000
PA-121086-1211	ETHANOL ABSOLU PUR B/1L	5	14 000	70 000
02970/5	ETHANOL 95% B/5L	2	15 000	30 000
PA-121086-1211	ETHANOL ABSOLU PUR B/1L	2	14 000	28 000
			<b>TOTAL FCFA HTVA</b>	<b>2 410 800</b>

REPRESENTANT EXCLUSIF AU SENEGAL DU **GROUPE FERMON**