



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DJILLALI LIABES – SIDI BEL ABBES
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de **DOCTEUR EN SCIENCES**

Par : **Ahmed Lamine BOUKHALKHAL**

Spécialité : Génie Mécanique

Option : Transfert et conversion d'énergie

L'ADVECTION CHAOTIQUE: NOUVEAU PROCÉDÉ DE PRODUCTION EN CONTINU du biodiesel

devant le jury composé de : Messieurs

LAOUEDJ	Samir	MCA	Président	Université Djillali Liabes de SBA
MAKHLOUF	Mohammed	Pr	Directeur de thèse	Université Djillali Liabes de SBA
TARABET	Lyes	MCA	Examineur	Ecole Militaire Polytechnique - Alger
BACHIRI	Mohamed	MCA	Examineur	Université Amar Tilidji de Laghouat
LOUBAR	Khaled	MC/HDR	Invité	Ecole des Mines de Nantes - France
LASBET	Yahia	MCA	Invité	Université Ziane Achour de Djelfa

Année universitaire 2017-2018

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier vivement mon directeur de thèse Pr Mohammed MAKHLOUF qui n'a ménagé aucun effort pour m'assister tout au long de ce travail et m'encourager.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur Mohand TAZEROUT, Professeur à l'Ecole des Mines de Nantes et responsable de l'équipe Systèmes Energétiques Moteurs et Carburants Alternatifs, pour m'avoir invité et offert la chance et la confiance d'effectuer ce stage, dans le cadre d'une bourse PNE, au sein de laboratoire du Département Systèmes Énergétiques et Environnement (DSEE) de l'Ecole des Mines de Nantes (France). Je le remercie pour son aide précieuse, pour les conseils qu'il m'a prodigués ainsi que pour sa mansuétude.

Bien sûr, je n'oublierai pas mes deux co-directeurs de thèse, véritables catalyseurs de ce travail, qui ont toujours su valoriser mon travail. Merci à Docteur Yahia LASBET, Maître de Conférence A à l'université de Djelfa, d'avoir toujours été disponible, avec le sourire, la bonne humeur et l'envie d'avancer. Nos discussions pour comprendre le mélange par l'advection chaotique ont été aussi intéressantes qu'enrichissantes. Merci à Docteur Khaled LOUBAR, Maître de Conférence-HDR à l'Ecole des Mines de Nantes, pour ses conseils toujours judicieux, sa disponibilité, sa contribution à ce travail et son aide inestimable lors de la rédaction de ce mémoire. Merci à vous deux pour votre remarquable efficacité de correction, j'ai eu de la chance de vous avoir. Je suis vraiment heureux d'avoir pu travailler à vos côtés durant ces quelques années.

Un grand merci à Docteur Samir LAOUEDJ, Maître de Conférence A à l'université de Sidi Bel Abbes d'avoir présidé ce jury. Je remercie vivement Docteur Lyes TARABET, Maître de Conférence A à l'Ecole Militaire Polytechnique d'Alger et Docteur Mohammed BACHIRI, Maître de Conférence A à l'université de Laghouat, pour avoir accepté d'être examinateurs de ma thèse.

Je n'oublie pas l'équipe de techniciens et des ingénieurs, Patrick BRION, François-Xavier BLANCHET, Eric CHEVREL, Katell CHAILLOU et Gaëtan BURNENS, qui ont été toujours présents pour m'aider à résoudre tous les problèmes techniques que ce soit au niveau des appareils de mesure ou au niveau de réalisation du banc d'essai. Je les remercie tous, chacun pour son apport, pour leur dévouement et leur sincérité au travail.

Finalement, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes parents, mes frères et sœurs, pour leurs affections, encouragements et soutien tout au long de ces années de thèse.

TABLE DES MATIÈRES

Liste des symboles et abréviations	I
Liste des figures.....	IV
Liste des tableaux	VIII
Introduction générale.....	1
Chapitre I. Etat de l’art	5
I.1. Introduction.	5
I.2. Techniques de production du biodiesel.....	6
I.2.1. Dilution.....	7
I.2.2. Microémulsions	8
I.2.3. Craquage thermique (Pyrolyse)	9
I.2.4. Transestérification	10
I.3. La réaction de transestérification	10
I.3.1. Principe.....	10
I.3.2. Paramètres influençant la réaction de transestérification	12
I.3.2.1. Effet de l’origine de la matière première, la teneur en acides gras libres et en eau	12
I.3.2.2. Effet de catalyseur.....	13
I.3.2.3. Effet de type et le rapport molaire alcool/huile	15
I.3.2.4. Effet de la température et la durée de la réaction.....	16
I.3.2.5. Effet de l’intensité de mélange	17
I.4. Qualité, stockage et stabilité du biodiesel	18
I.4.1. Qualité du biodiesel.....	18
I.4.2. Stockage et stabilité du biodiesel.....	19
I.5. Différents réacteurs utilisés pour produire du biodiesel.....	20
I.5.1. Procédés en batch	20
I.5.2. Procédés en continus	21
I.5.3. Conclusion partielle.....	28
I.6. L’advection chaotique	29
I.6.1. Présentation du phénomène	29
I.6.2. Différentes méthodes de mise en évidence du chaos	30
I.6.2.1. Sensibilité aux conditions initiales.....	30
I.6.2.2. Caractérisations topologiques	31
I.6.2.3. Transformation de type fer à cheval	32

I.6.3. Effet de l'advection chaotique sur les phénomènes de transferts	32
I.7. Conclusion.....	38
Chapitre II. Caractérisation de la géométrie chaotique en termes de mélange et d'échange thermique.	41
II.1. Description des géométries et méthodologie numérique	41
II.1.1. Description des géométries	41
II.1.2. Méthodologie numérique	41
II.1.3. Sensibilité du code au maillage	43
II.1.4. Grandeurs physiques utilisées pour la caractérisation du mélange	44
II.2. Résultats et discussion	45
II.2.1. Validation de l'approche numérique	45
II.2.2. Efficacité de mélange	46
II.2.3. Comportement cinématique chaotique des particules fluides	52
II.2.4. Etude thermique (Transfert de chaleur)	56
II.2.4.1. Le transfert de chaleur pariétal	56
II.2.4.2. Mélange thermique	57
II.2.5. Pertes de charge.....	58
II.3. Conclusion	60
Chapitre III. Simulation de la réaction de transestérification.	63
III.1. Introduction.	63
III.2. Transestérification des triglycérides.	63
III.3. La transesterification : Modèles cinétiques	65
III.4. Simulation numérique de la réaction de transestérification.....	70
III.4.1. Description de la géométrie	70
III.4.2. Les équations de base	70
III.4.3. Méthodologie numérique	72
III.5. Résultats et discussion.....	73
III.6. Conclusion.	78
Chapitre IV. Etude expérimentale	80
IV.1. Introduction	80
IV.2. Développement du dispositif expérimental.....	80
IV.3. Description du dispositif	82
IV.3.1. Les réservoirs de réactifs	82
IV.3.2. Mélangeur – réacteur chaotique.....	83
IV.3.3. Séparation des produits.....	84

IV.4. Méthodes d'analyses et de caractérisations du biodiesel	86
IV.4.1. Chromatographe en phase gazeuse (CPG-SM-DIF)	86
IV.4.2. Chromatographe en phase gazeuse (CPG-DIF).....	87
IV.4.3. La bombe calorimétrique	88
IV.4.4. Analyse élémentaire CHNOS	89
IV.4.5. Viscosimètre	90
IV.4.6. Point éclair	91
IV.4.7. Indice de cétane	91
IV.4.8. La densité.....	92
IV.4.9. Indice d'acide	93
IV.4.10. Température limite de filtrabilité.....	93
IV.4.11. Teneur en eau.....	94
IV.4.12. Stabilité d'oxydation.....	95
IV.4.12. Analyse thermogravimétrique	95
IV.5. Protocole expérimental et conditions opératoires	96
IV.5.1. Protocole expérimental	96
IV.5.2. Conditions opératoires	97
IV.6. Résultats et discussions	99
IV.6.1. Rendement de la réaction de transestérification	101
IV.6.2. Analyse chromatographique	102
IV.6.3. Analyse élémentaire.....	103
IV.6.4. Viscosité et densité	104
IV.6.5. Point éclair	105
IV.6.6. Indice de cétane	106
IV.6.7. Indice d'acidité	106
IV.6.8. Température limite de filtrabilité.....	107
IV.6.9. Teneur en eau.....	108
IV.6.10. Stabilité d'oxydation.....	108
IV.6.11. Pouvoir calorifique	109
IV.6.12. Analyse thermogravimétrique (ATG)	110
IV.7. Conclusion.....	111
Conclusion générale	114
Annexe A.....	118
Références bibliographiques.....	120

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

Lettre

A	Facteur pré-exponentiel d'Arrhenius	s^{-1}
C_p	Chaleur spécifique	$J.kg^{-1}.C^{-1}$
C_f	Coefficient de frottement	
D	Degré de mélange	
D_h	Diamètre hydraulique	m
D_a	Diamètre de l'agitateur	m
E_a	Energie d'activation de la réaction	$J.kmol^{-1}$
$\vec{J}_j$	le flux global de transfert	$kg.s^{-1}$
h_j^0	Enthalpie standard de formation	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
H_j	Enthalpie de l'espèce j	
IA	Indice d'acide	$mg_{KOH}.g^{-1}$
Ic	Indice de cétane	
k	Coefficient de diffusivité	
k_i	Constantes cinétiques	
l	Distance entre deux particules	m
L	Longueur de conduite	m
L_v	Chaleur latente de vaporisation	$J.kg^{-1}$
$\dot{m}$	Débit massique	$kg.s^{-1}$
$\dot{m}_H$	Débit massique d'huile	$kg.s^{-1}$
$\dot{m}_{AL}$	Débit massique de l'alcool	$kg.s^{-1}$
m_{comb}	Masses du combustible	
m_e	Masses d'eau dans le calorimètre	
m_{eqcal}	Masses d'eau équivalente du calorimètre	
$M_{w,i}$	Masse molaire de l'espèce i	$g.mol^{-1}$
n	Vitesse rotationnelle	$tr.min^{-1}$
N	Nombre de nœuds dans une section droite / nombre d'espèces chimique	
N_{Re}	Nombre de Reynolds (système batch)	
Nu	Nombre de Nusselt	
PCS	Pouvoir calorifique supérieur	$MJ.kg^{-1}$
PCI	Pouvoir calorifique inférieur	$MJ.kg^{-1}$
Po	Nombre de Poiseuille	
R	Constante des gaz parfaits	$J.kmol^{-1}.K^{-1}$
R	Rendement	%
Re	Nombre de Reynolds	
R_j	correspond à la quantité d'espèce j formé par la réaction	

$\hat{R}_{i,r}$	Vitesse d'apparition ou de disparition de l'espèce i suivant la réaction r	
$\dot{Q}_H$	Débit volumique d'huile	l.min^{-1}
s	Coordonnée curviligne	m
t	Temps	s
T	Température	K
T_w	Température de la paroi	K
T_m	Température de mélange à la section transversale du canal	K
TLF	Température limite de filtrabilité	K
$\vec{V}$	Vecteur vitesse	m.s^{-1}
$\vec{V}_p$	Vecteur vitesse d'une particule	m.s^{-1}
$v_{j,r}$	Coefficients stœchiométriques des produits j dans la réaction r	
$v_{i,r}$	Coefficients stœchiométriques des réactifs i dans la réaction r	
U_m	Vitesse moyenne	m.s^{-1}
u, v, w	Composantes de la vitesse	m.s^{-1}
x, y, z	Coordonnées cartésiennes	m
X_i	Fraction volumique / Température statique	
$\bar{X}$	Fraction volumique moyenne / température moyenne dans une section droite	
y_i	Fraction massique de l'espèce i	
$[C_{j,r}]$	Concentrations molaires de chaque produit j	kmol.m^{-3}
$[C_{i,r}]$	Concentrations molaires de chaque réactif i	kmol.m^{-3}

Symboles grecs

σ_0	Déviation standard à la section d'entrée	
φ	Flux de chaleur	W.m^{-2}
λ	Conductivité thermique	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
λ	Exposant de Lyapunov	
ρ	Masse volumique	kg.m^{-3}
$\eta_{j,r}$	Ordres d'avancement de la réaction des produits j	
$\eta_{i,r}$	Ordres d'avancement de la réaction des réactifs i	
μ_H	Viscosité d'huile	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$

Abréviations

A	Alcool
AGL	Acide gras libres
ASTM	American Society for Testing and Material
ATG	Analyse thermogravimétrique

CHNOS	Analyse élémentaire en C, H, N, O et S
CPG	Chromatographe en phase gazeuse
DIF	Détecteur à ionisation de flamme
DG	Diglycérides
DTG	Thermogravimétrie Différentielle
DSEE	Département systèmes énergétiques et environnement
EMN	Ecole des mines de Nantes
EN	European Norm
GL	Glycérol
LIF	Fluorescence induite par laser
ME	Biodiesel
MG	Monoglycérides
TG	Triglycérides
S-2D	Serpentin-2D
S-3D	Serpentin-3D
SM	Spectromètre de masse

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Cycle de production du biodiesel	6
Figure I.2. Organigramme simplifié du processus de transestérification	11
Figure I.3. L'effet de type et la concentration de catalyseur sur le rendement de la réaction de transestérification	15
Figure I.4. Rendements obtenus pour le biodiesel produit avec différents alcools	16
Figure I.5. L'effet de température et de durée de la réaction sur la conversion de biodiesel (Noureddini, et al., 1997)	17
Figure I.6. L'effet de l'intensité de mélange sur la conversion de biodiesel pour une température de 50°C (Noureddini, et al., 1997)	18
Figure I.7. Dispositif expérimental : (a) mélangeur statique en boucle fermée, et (b) structure de mélangeur statique (Thompson, et al., 2007)	22
Figure I.8. Dispositif expérimental de Boucher et al. (Boucher, et al., 2009)	22
Figure I.9. Schéma du montage expérimental de Somnuk et al. (Somnuk, et al., 2013)	23
Figure I.10. Schéma d'un réacteur tubulaire à flux oscillant réalisé par Harvey et al. (Harvey, et al., 2003)	24
Figure I.11. Schéma du montage expérimental de Somnuk et al. (Somnuk, et al., 2017)	25
Figure I.12. Schéma du réacteur pour un processus de transestérification continue sous micro-ondes (Encinar, et al., 2012)	26
Figure I.13. La configuration du système de micro-ondes FlowSynth (Choedkiatsakul, et al., 2015)	26
Figure I.14. La configuration de microréacteur en zig-zag (Wen, et al., 2009)	27
Figure I.15. La configuration de microréacteurs de Dai et al. (Dai, et al., 2014)	28
Figure I.16. Illustration de la sensibilité aux conditions initiales	31
Figure I.17. a) Point elliptique, b) Point hyperbolique	31
Figure I.18. Différentes étapes de transformation de type fer à cheval	32
Figure I.19. Différents types de tubes avec des éléments hélicoïdaux : (a) Mélangeur statique KM, (b) Tube proposé par Hosseinalipour et al. et (c) Tube proposé par Habchi et al. ...	33
Figure I.20. Les géométries étudiées par Mokrani et al. (Mokrani, et al., 1997). Géométrie chaotique (gauche) et canal hélicoïdale (droite)	34
Figure I.21. Mélangeur à advection chaotique, (Castelain, et al., 2001)	35
Figure I.22. Différents types de micro-canaux utilisant l'advection chaotique	36

Figure I.23. Géométrie C, (Robin, et al., 2000)	37
Figure I.24. Géométries étudiées par (Lasbet, et al., 2007)	38
Figure II.1. Les géométries considérées: a) Tube droit (T-D), b) Serpentine-2D, c) Géométrie chaotique (serpentine-3D)	42
Figure II.2. Exemple de type de maillage cubique (30×30×30)	43
Figure II.3. Sensibilité au maillage à la sortie de la géométrie S-3D pour $Re = 100$	44
Figure II.4. Contour de la fraction volumique de l'éthanol dans la géométrie L pour $Re=10$. (a) Géométrie considérée, (b) résultat expérimental (Beebe, et al., 2001), (c) résultat numérique (Beebe, et al., 2001) (d) notre résultat numérique	46
Figure II.5. Fraction volumique du Fluide2 à la sortie de la première et de la deuxième période pour les trois géométries et pour le mode d'injection horizontale : (a) Tube droit, (b) Serpentin-2D, (c) Géométrie Chaotique S-3D	47
Figure II.6. Fraction volumique du Fluide2 à la sortie de la première et de la deuxième période pour les trois géométries et pour le mode d'injection verticale : (a) Tube droit, (b) Serpentin-2D, (c) Géométrie Chaotique S-3D	48
Figure II.7. Ecoulement secondaire à différentes sections pour les deux géométries (S-2D et S-3D) pour $Re=100$, ((a) milieu de la première période, (b) fin de la première période, (c) milieu de la 2ème période, et (d) sortie de la 2ème période, les lignes verte et rouge représentent l'interface entre les fluides en mode d'injection horizontale et verticale respectivement)	49
Figure II.8. Evolution de la trajectoire de deux particules après deux périodes, (a) Serpentin-2D, (b) Serpentin-3D	49
Figure II.9. Evolution du degré de mélange en fonction du nombre de Reynolds à la sortie des trois géométries. (a) Injection horizontale, (b) Injection verticale	50
Figure II.10. Evolution du degré de mélange en fonction de la coordonnée curviligne pour différentes géométries, (a) et (b) Injection horizontal, (c) et (d) Injection vertical	51
Figure II.11. Trajectoire d'une particule passe par un ensemble de plans dans les géométries, (a) S-3D et (b) S-2D pour générer la section de Poincaré, toutes les intersections sont tracées dans un seul plan (c) S-3D et (d) S-2D	52
Figure II.12. Section de Poincaré: (a) Position des particules à l'entrée, (b) Serpentin-3D, (c) Serpentin-2D	53
Figure II.13. Distribution des particules dans la section transversale : (a) milieu de la 1er période, (b) la fin de la 1er période, (c) milieu de la 2ème période (d) Sortie, pour différents modes d'injection et pour un Reynolds de 100 et 200	55

Figure II.14. Les trajectoires dans les trois géométries pour: (a) $Re=100$ et (b) $Re=200$	56
Figure II.15. Evolution de nombre de Nusselt en fonction de la coordonnée curviligne pour différentes géométries : (a) $Re = 100$ et (b) $Re = 200$	57
Figure II.16. Evolution du degré de mélange thermique en fonction de la coordonnée curviligne pour différentes géométries, (a) $Re = 100$ et (b) $Re = 200$	58
Figure II.17. Evolution du degré de mélange thermique en fonction du nombre de Reynolds à la section de sortie des trois géométries	58
Figure II.18. Evolution du nombre de Poiseuille en fonction du nombre de Reynolds dans les trois géométries	59
Figure II.19. Evolution du rapport de degré de mélange sur le nombre de Reynolds D/Po en fonction du nombre de Reynolds dans les trois géométries.....	60
Figure III.1. Équation générale pour la transestérification des triglycérides	64
Figure III.2. Les trois étapes successives et réversibles de la réaction de transestérification ..	64
Figure III.3. Tendence générale de l'avancement de la transestérification des huiles végétales.....	65
Figure III.4. Mélangeur chaotique considéré	70
Figure III.5. L'effet de débit massique d'huile sur l'évolution de la composition du mélange réactionnel lors de la transestérification pour une température de $50^{\circ}C$; a) $4g/s$, b) $2,5g/s$ et c) $1g/s$	75
Figure III.6. L'effet de la température sur l'évolution de la composition du mélange réactionnel lors de la transestérification pour un débit massique d'huile de $4g/s$; a) $40^{\circ}C$, b) $50^{\circ}C$ et c) $60^{\circ}C$	76
Figure III.7. Fraction massique des compositions du mélange réactionnel lors de la transestérification pour un débit massique d'huile de $4g/s$ et une température de $50^{\circ}C$..	77
Figure IV.1. Schéma descriptif de processus de production de biodiesel	81
Figure IV.2. Vue globale de banc d'essai	82
Figure IV.3. Réservoirs des réactifs	83
Figure IV.4. Mélangeur – réacteur chaotique	84
Figure IV.5. Phase de séparation	85
Figure IV.6. Unité de commande de la température	85
Figure IV.7. CPG-SM-DIF Perkin Elmer Clarus 680	87
Figure IV.8. CPG-DIF Agilent 7820A	88
Figure IV.9. Bombe calorimétrique Parr 6200	89
Figure IV.10. Analyse élémentaire CHNOS	90

Figure IV.11. Viscosimètre à vibration type SV-10	90
Figure IV.12. Appareil de mesure du point d'éclair	91
Figure IV.13. Testeur d'allumage de carburant (Fuel Ignition Tester - FIT)	92
Figure IV.14. Balance de précision	93
Figure IV.15. Appareil de mesure de température limite de filtrabilité	94
Figure IV.16. Appareil de mesure de la teneur en eau	94
Figure IV.17. Appareil de mesure de stabilité d'oxydation	95
Figure IV.18. Appareil STSYS Evolution 1750 pour l'analyse thermogravimétrique	96
Figure IV.19. Différentes étapes de formation de deux phases (biodiesel/glycérine)	100
Figure IV.20. Rendement de transestérification de chaque expérience	101
Figure IV.21. Viscosité cinématique de biodiesel pour chaque expérience	105
Figure IV.22. Indice d'acide de différents échantillons du biodiesel élaborés	107
Figure IV.23. Température limite de filtrabilité	108
Figure IV.24. Stabilité d'oxydation des échantillons du biodiesel pour chaque expérience..	109
Figure IV.25. Perte massique de l'échantillon N°04 en fonction de la température	111

LISTE DES TABLEAUX

Table. I.1. Propriétés des mélanges d’huiles végétales avec le gazole (Tarabet, 2012)	8
Table. I.2. Propriétés physico-chimiques de différents biodiesels en fonction d’huile utilisée	13
Table. I.3. Comparaison de différentes voies de synthèse par transestérification	14
Table. I.4. Propriétés physico-chimiques des biodiesels selon les normes internationales	19
Table II.1. Les conditions aux limites imposées	42
Table III.1. Les données cinétiques de (Noureddini, et al., 1997)	72
Table III.2. Les propriétés physico-chimiques de chaque espèce (Janajreh, et al., 2017)	73
Table III.3. Les conditions aux limites imposées	73
Table. III.4. Nombre de Reynolds et le débit massique utilisés dans la simulation	74
Table. IV.1. Conditions opératoires des expériences	98
Table. IV.2. Nombre de Reynolds et le débit volumique pour chaque expérience	99
Table. IV.3. Composition massique du biodiesel de différentes expériences [%]	103
Table. IV.4. Composition massique du biodiesel des échantillons N°04 et N°08	103
Table. IV.5. Fraction massique du biodiesel de chaque expérience	104
Table. IV.6. Masse volumique du biodiesel de chaque expérience	105
Table. IV.7. Point éclair du biodiesel de chaque expérience	106
Table. IV.8. Indice de cétane du biodiesel de chaque expérience	106
Table. IV.9. Teneur en eau des échantillons du chaque expérience	108
Table. IV.10. Pouvoir calorifique supérieur des échantillons du chaque expérience	110
Table. IV.11. Propriétés physico-chimiques des biodiesels obtenus	112

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les ressources fossiles (pétrochimiques, charbon et gaz naturel, ...) constituent la principale source d'énergie dans la planète. En effet, les carburants d'origine fossile couvrent 86% de la consommation mondiale d'énergie et près de 100% dans le secteur des transports (Dorian, et al., 2006). Ces ressources sont des sources d'énergie limitées et non renouvelables (Srivastava, et al., 2000; Aransiola, et al., 2014). La production et l'utilisation continue de ces énergies fossiles génère des problèmes sérieux de pollution atmosphérique et engendre l'émission et l'accumulation des gaz à effet de serre.

La consommation croissante, le caractère limité et la raréfaction prévue à moyen terme des énergies fossiles ainsi que leur impact sur l'environnement ont fortement encouragé les chercheurs scientifiques à faire des investigations dans le but de trouver et de développer de nouvelles sources d'énergie alternatives, plus propres et renouvelables. Les recherches menées sur la production de biodiesel s'inscrivent dans ce cadre.

Le biodiesel est une solution alternative comme source d'énergie renouvelable et peut être utilisé dans les moteurs diesel sans modification majeure (Boffito D, et al., 2013; Cárdenas, et al., 2016). Le biodiesel est biodégradable et non-toxique (Kumar, et al., 2016; Delavari, et al., 2017). De plus, les émissions dues au biodiesel ont des avantages par rapport à ceux du diesel, tels que moins de fumée et de particules dans l'air (Somnuk, et al., 2012). En outre, le biodiesel a des émissions de CO₂ et de la teneur en soufre moins élevée que le diesel (Maulidiyah, et al., 2017). Le biodiesel est produit à partir des sources biologiques renouvelables telles que les huiles végétales ou graisses animales. Diverses techniques ont été utilisées pour produire le biodiesel à partir des huiles végétales ou les graisses animales tels que, le craquage thermique (pyrolyse), microémulsion et la transestérification (Srivastava, et al., 2000; Ma, et al., 1999; Abbaszaadeh, et al., 2012).

La réaction de transestérification est la méthode la plus utilisée pour la production du biodiesel à l'échelle industrielle (Issariyakul, et al., 2014; Rathore, et al., 2016). Il s'agit d'une approche efficace et prometteuse pour la production des biodiesels à partir des huiles végétales. Cette réaction se déroule en trois régimes, le premier étant un régime lent et contrôlé par le transfert de masse entre les deux phases immiscibles (huile et alcool). Ce régime nécessite une agitation importante du mélange. Le deuxième régime est rapide et contrôlé chimiquement où le milieu réactionnel est homogène, et enfin le troisième régime est un régime lent d'équilibre

pendant l'achèvement de la réaction où un système à deux phases (biodiesel et glycérol) a été établi à nouveau.

Le système actuel, dans le laboratoire du Département Systèmes Énergétiques et Environnement (DSEE) de l'Ecole des Mines de Nantes (France), utilisé pour la production du biodiesel est basé sur un système batch. Ce système nécessite un temps de mélange très important qui est de l'ordre de 90 minutes. En plus, il exige un moyen mécanique pour l'agitation donc une dépense énergétique élevée. La quantité produite du biodiesel est limitée par les dimensions du réacteur.

Pour ces raisons, les recherches scientifiques actuelles s'orientent vers l'amélioration du système actuel afin d'obtenir les meilleures qualités et rendement possible, tout en minimisant le temps de production, le cout de fabrication et le coût énergétique du procédé.

Dans le présent travail, nous avons conçu un nouveau réacteur – mélangeur dans lequel règne des écoulements chaotiques permettant d'améliorer le rendement et la qualité du biodiesel. L'advection chaotique est une solution alternative pour intensifier les transferts de masse et de chaleur à travers la production des chaos lagrangiens au sein de l'écoulement. Ces chaos peuvent être créés dans un écoulement laminaire ouvert par l'introduction d'une perturbation géométrique spatiale. Par conséquent, le temps de mélange est très réduit et la production du biodiesel se fait d'une manière continue. La qualité du biodiesel est très comparable à celles du gazole en termes de propriétés physico-chimiques où la conversion est optimale.

Les travaux de thèse sont réalisés au département Systèmes Énergétiques et Environnement de l'École des Mines de Nantes, France.

À cet effet, mon rapport de thèse se présente comme suit :

Le premier chapitre est consacré à une analyse bibliographique où nous allons présenter le carburant alternatif (le biodiesel), les différentes techniques de production de biodiesel, la réaction de transestérification et les paramètres influençant cette réaction, les procédés de production existants dans le domaine industriel et dans les laboratoires de recherche. Le chapitre introduit également une présentation générale du phénomène d'advection chaotique et son intérêt dans l'amélioration des phénomènes de transfert de chaleur et de masse.

Dans le second chapitre, nous présentons les différentes géométries considérées (Tube droit, Serpentin-2D et la géométrie chaotique Serpentin-3D). La méthodologie numérique adoptée et les différentes grandeurs de caractérisation sont présentées par la suite. Une simulation numérique en utilisant un code CFD (ANSYS Fluent) est réalisée pour caractériser

les performances en termes de mélange de deux fluides miscibles, mélange thermique et le transfert thermique entre les parois et le fluide dans les trois géométries.

Dans le troisième chapitre, nous décrivons les différents modèles cinétiques de la réaction de transestérification cités dans la littérature. Par la suite, la simulation numérique des écoulements à l'intérieur d'un mélangeur chaotique (serpentin-3D) en présence de réaction chimique sera réalisée à l'aide d'un code de calcul ANSYS Fluent. Il s'agit de montrer l'influence du phénomène de transfert sur la cinétique chimique de la réaction de transestérification.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à la conception et la description d'un dispositif expérimental, réalisé au laboratoire, dans le but de produire du biodiesel en continu. Les différentes méthodes et appareils d'analyse utilisés pour la caractérisation physico-chimique du biodiesel seront présentés. Enfin, on terminera par une discussion sur l'influence des paramètres opératoires sur les différentes propriétés physico-chimiques du biodiesel obtenu.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale qui résume les résultats obtenus. Enfin, nous terminerons par des perspectives envisagées dans le futur.

CHAPITRE I

ETAT de l'ART

CHAPITRE I. ETAT DE L'ART

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différentes techniques de production de biodiesel, la réaction de transestérification et les paramètres influençant sur cette réaction, les procédés existants dans le domaine industriel et laborantin dédiés à la production du biodiesel. Enfin, nous terminerons par une partie descriptive sur les écoulements chaotiques qui sont exploités dans ce travail pour la production en continu du biodiesel comme une solution alternative au système batch utilisé actuellement dans le laboratoire de DSEE-Nantes.

I.1. Introduction.

La majorité des besoins mondiaux de l'énergie sont fournis par des combustibles fossiles (sources pétrochimiques, charbon et gaz naturel, à l'exception de l'hydroélectricité et l'énergie nucléaire). Ils sont des sources d'énergie limitées et non renouvelables (Srivastava, et al., 2000; Aransiola, et al., 2014). Ces combustibles sont très sollicités comme source d'énergie dans le monde industriel et domestique. L'utilisation continue de ces combustibles fossiles génère des problèmes sérieux de pollution atmosphérique. Pour toutes ces raisons, il est nécessaire de développer des sources d'énergie alternatives et renouvelables.

Un carburant alternatif doit être techniquement réalisable, économiquement compétitive, acceptable pour l'environnement, et facilement disponible à savoir le biodiesel. Ce carburant alternatif est produit à partir de sources biologiques renouvelables telles que les huiles végétales ou graisses animales et il est largement étudié et examinée dans les littératures (Yusuf, et al., 2011; Ma, et al., 1999; Meher, et al., 2006; Rathore, et al., 2016; Baskar, et al., 2016). Ce carburant alternatif présente différents avantages : il est sûr, biodégradable, non toxique, faible émission de gaz nocifs, absence totale du soufre et bon lubrifiant. Ses propriétés physiques sont dépendantes de la matière première utilisée pour sa production (Aransiola, et al., 2014).

Diverses méthodes ont été utilisées dans la production de biodiesel à partir de matières premières à base d'huiles et de matières grasses (Ma, et al., 1999; Abbaszaadeh, et al., 2012; Shay, 1993; Sharma, et al., 2009).

La production du biodiesel est une production d'énergie en cycle fermé. Pour l'émission de gaz à effets de serre par exemple, rien n'a été émis, rien n'a été absorbé. Fonctionner en cycle fermé garantit une production sans impact écologique. La figure I.1 illustré l'un des cycles fermé de la production de biodiesel.

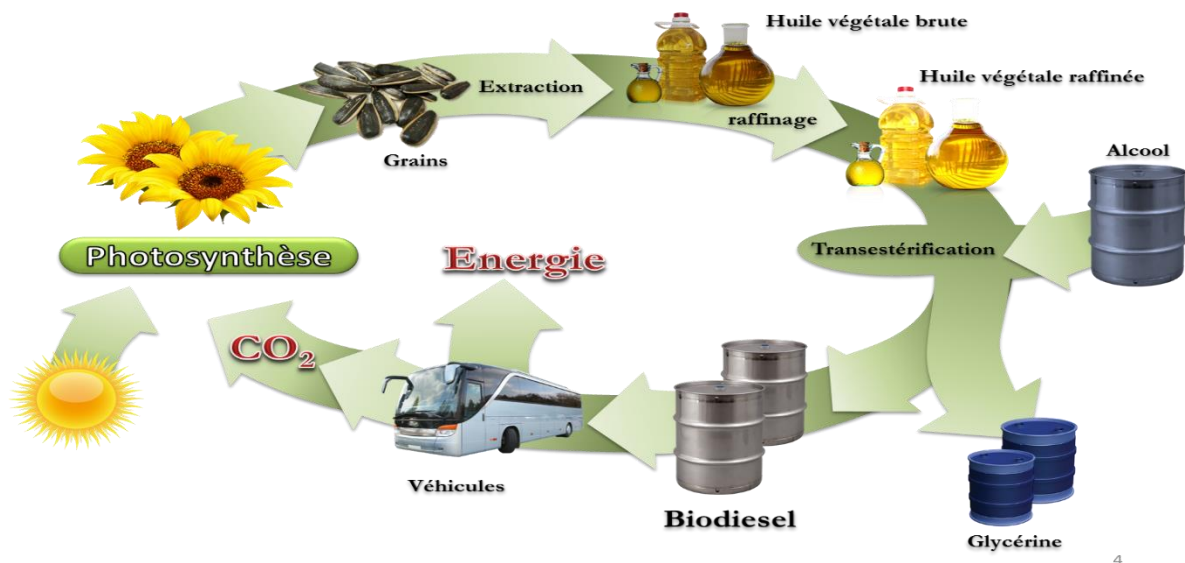


Figure I.1. Cycle de production du biodiesel

I.2. Techniques de production du biodiesel

L'utilisation d'huiles végétales comme combustible existe depuis plus de 100 ans dans le moteur diesel à allumage par compression (Shay, 1993) où Rudolph Diesel a testé l'huile d'arachide. Rudolph Diesel a conclu que l'utilisation directe d'huiles végétales comme carburant pour les moteurs peut paraître insignifiant à son époque mais ils peuvent être, avec le temps, aussi importantes que le pétrole. Dans le cadre de la recherche de nouvelles sources d'énergie pendant la deuxième guerre mondiale, plusieurs pays ont développé des moteurs fonctionnant à l'huile végétale. Aussi, l'augmentation des prix du pétrole due aux chocs pétroliers des années 70 ainsi que la préoccupation envers la pollution, ont tourné de nouveau la recherche vers l'utilisation des huiles végétales comme carburant dans les moteurs diesel (Tarabet, 2012; Awad, 2011).

Les huiles végétales sont obtenues à partir des plantes oléagineuses par différentes techniques (pression, extraction ... etc), et sont composées de matières grasses constituées de triglycérides. Une molécule de triglycéride est formée par une molécule de glycérol avec trois molécules d'acides mono-carboxyliques à longues chaînes carbonées appelées « les acides gras » (Tarabet, 2012). Les acides gras sont les composantes majoritaires de triglycéride, et représentent plus de 90% de sa masse molaire et sont classés en deux catégories : les acides gras saturés et insaturés (Cuvelier, et al., 2004).

L'utilisation des huiles végétales comme carburant dans les moteurs diesel (en particulier dans les moteurs à injection directe) a été jugée insatisfaisante et peu pratique sur le plan technique, principalement due aux problèmes (Meher, et al., 2006; Fukuda, et al., 2001) :

- cokéfaction sur les injecteurs conduit à de faible pulvérisation du carburant lors de l'injection,
- les dépôts de carbone sur les injecteurs,
- gommage des segments, des pistons et des parois des cylindres
- l'épaississement ou la gélification de l'huile de lubrification en raison d'une contamination par des huiles végétales,
- problèmes de lubrification.

Autres inconvénients dus à l'utilisation des huiles végétales sont la viscosité élevée (environ 10 fois plus élevée que le carburant diesel à 40°C et 30 fois à 0°C (Tarabet, 2012)) et les volatilités inférieures qui provoquent la formation de dépôts dans les moteurs en raison d'une mauvaise combustion ce qui conduit à une augmentation des suies et des imbrûlés (Awad, 2011).

Afin de résoudre ces problèmes et réduire la viscosité, beaucoup de travaux ont été effectués dans le but de produire des biodiesels (dérivés des huiles végétales) ayant des propriétés et performances assez voisines de celles du gazole dont le mélange avec du gazole ou d'autres solvant (dilution), microémulsion, pyrolyse et la transestérification (Srivastava, et al., 2000; Ma, et al., 1999; Abbaszaadeh, et al., 2012).

I.2.1. Dilution

Les méthodes les plus simples pour la réduction de la viscosité des huiles végétales sont le préchauffage, le mélange avec du gazole ou d'autres solvant, ou la combinaison des deux méthodes. L'huile végétale préchauffée ou mélangée avec le gazole et avec différentes proportions de 20-25% peut être utilisée directement dans les moteurs Diesel et ont donné des résultats satisfaisants mais à court terme (Hazar, et al., 2010; Agarwal, et al., 2007; Canakci, et al., 2009; Ramadhas, et al., 2004).

Pramanik et al. en 2003 (Pramanik, 2003) a constaté qu'un mélange de 50% de l'huile de *Jatropha* peut être utilisé dans les moteurs diesel sans difficultés majeures, mais une étude plus approfondie est nécessaire pour déterminer la durabilité à long terme du moteur.

Les propriétés des mélanges sont généralement intermédiaires entre celles du gazole et des huiles végétales (voir tableau I.1).

Table. I.1. Propriétés des mélanges d'huiles végétales avec le gazole (Tarabet, 2012)

Carburant	Viscosité à 37°C (cSt)	Densité à 15°C (kg/m ³)	Indice de cétane
Gazole	3,46	865	44,3
Arachide			
25%	6,60	879	41,8
50%	12,60	892	40,5
100%	39,51	918	39,0
Maïs			
25%	6,85	883	42,0
50%	11,37	896	40,0
100%	33,46	923	34,4
Tournesol			
25%	6,40	878	42,1
50%	10,75	894	40,8
100%	33,46	922	33,4
Soja			
25%	6,25	880	43,6
50%	11,28	894	41,9
100%	32,31	922	41,9

I.2.2. Microémulsions

Les microémulsions sont l'une des solutions possibles pour réduire et résoudre le problème de la viscosité de l'huile végétale. La microémulsion est un mélange de deux fluides immiscibles (fluide A disperser dans un autre fluide B). Les microémulsions sont des mélanges clairs, isotropes et thermodynamiquement stables d'une phase polaire (eau) avec une phase non polaire (huile) obtenue spontanément à l'aide d'un surfactant et, parfois, d'un co-surfactant (ionique ou non ionique) (Balat, et al., 2008). Les diamètres des gouttelettes dans les microémulsions se situent entre 100 à 1000 Å.

Les études sur l'utilisation des émulsions en relation avec les carburants ont commencé par la dispersion de gouttelette d'eau dans le gazole (Kerihuel, et al., 2006; Abu-Zaid, 2004; Ghojel, et al., 2006; Subramanian, 2002). Les résultats de ces études ont montré l'amélioration de la combustion et réduit les émissions des suies et des oxydes d'azote en même temps, mais en ce qui concerne les émissions du CO et des imbrûlés, ces résultats n'ont pas été tous cohérents (Ghojel, et al., 2006).

L'addition des alcools dans les émulsions améliore la combustion et augmente l'efficacité thermique du moteur (Lin, et al., 2004). En effet, lors de la combustion d'une émulsion dans le moteur, la température d'ébullition des gouttelettes d'eau est nettement inférieure à celle du gazole, ce qui conduit à son explosion qui provoque la pulvérisation des gouttelettes du carburant, ce qu'on appelle la deuxième pulvérisation (Kerihuel A., 2005). La deuxième pulvérisation augmente l'efficacité de la combustion et réduit les émissions des

imbrûlés. D'autre part, la chaleur latente d'évaporation de l'eau consomme de l'énergie calorifique ce qui réduit la température maximale du cycle, responsable de la formation des oxydes d'azote.

La microémulsion permet de réduire la viscosité de l'huile, mais provoque le collage irrégulière de l'aiguille d'injecteur, dépôts de carbone lourds et une combustion incomplète selon des essais d'endurance (pendant 200 h) réalisés au laboratoire (Fukuda, et al., 2001; Daud, et al., 2015).

I.2.3. Craquage thermique (Pyrolyse)

La conversion d'huiles végétales, ou des graisses animales, composées principalement de triglycérides en utilisant le craquage thermique représente une technologie prometteuse pour la production de biodiesel dans les domaines où l'industrie de transformation d'hydrocarbures est bien établie car cette technologie est très similaire à celle du raffinage du pétrole conventionnel (Maher, et al., 2007). La pyrolyse est un procédé thermochimique qui consiste à la décomposition d'un produit organique pour en donner d'autres ayant des propriétés différentes de celles de la matière de départ, sous l'effet de la chaleur seule ou aidée par un catalyseur en absence d'oxygène. Dans ce procédé, le craquage thermique des liaisons chimiques (chaîne carbonée) permet d'aboutir à des molécules de plus courtes chaînes (Awad, 2011; Hamad, 2009). La pyrolyse se déroule à des niveaux de température assez élevés (400 à 500°C) (Koh, et al., 2008). La matière première pyrolysée peut être de l'huile végétale, de la graisse animale, des acides gras naturels ou des esters méthyliques d'acides gras (Yusuf, et al., 2011).

De nombreux chercheurs ont étudié la pyrolyse des huiles végétales ou graisses animale pour obtenir des produits appropriés pour les moteurs diesel (Lappi, et al., 2011; Daniela, et al., 2004; Phung, et al., 2015; da Mota, et al., 2014). Ils ont étudié l'effet de la température, l'utilisation de catalyseurs, ... etc. sur la nature des produits obtenus, afin d'obtenir des paramètres similaires à ceux présents dans le gazole. Ces recherches sont divisées en deux catégories : pyrolyse catalytiques et non-catalytiques (Maher, et al., 2007). La chimie de la pyrolyse est difficile à interpréter vu le nombre de voies chimiques que la réaction peut confronter ainsi que la variété de produits pouvant être obtenus. Les huiles végétales pyrolysées possèdent une quantité acceptée en soufre, en eau et en sédiments et donnent des valeurs de corrosion cuivrique acceptables mais inacceptables en cendres et en carbone résiduel. Les essais des huiles pyrolysées sur les moteurs sont limités à court terme (Srivastava, et al., 2000).

L'équipement pour le craquage thermique et la pyrolyse est coûteux pour des débits modestes. En outre, alors que les produits sont chimiquement similaires à l'essence et du diesel dérivée du pétrole, l'élimination de l'oxygène pendant le traitement thermique élimine également des avantages environnementaux de l'utilisation d'un carburant oxygéné. Elle produit des matériaux de faible valeur et, parfois, plus de fraction essence que de gazole (Abbaszaadeh, et al., 2012; Ma, et al., 1999).

I.2.4. Transestérification

La transestérification est l'une des plus importantes méthodes utilisées et préférées pour changer la composition chimique des huiles végétales ou graisses animales et de les transformer en biodiesel pour qu'il puisse être comparable à un combustible diesel (Issariyakul, et al., 2014; Aransiola, et al., 2014; Daud, et al., 2015; Rathore, et al., 2016).

La transformation des huiles ou des graisses en esters permet de réduire la masse moléculaire à un tiers de celle de l'huile, de réduire à la fois la viscosité et la densité et d'augmenter la volatilité. Les propriétés physiques des esters obtenus lors de la réaction de transestérification sont alors proches de celles du gazole tel l'indice de cétane qui est mieux que celui du gazole (Balat, et al., 2008; Tarabet, et al., 2012), leur point éclair assez élevé assure une sécurité lors de leur stockage et leur manipulation (Graboski, et al., 1998; Srivastava, et al., 2008). La viscosité du biodiesel est 7 à 11 fois inférieure à celle de l'huile mère (Phan, et al., 2008; Agarwal, 2007; Koc, 2009), en plus le point de fusion et le point trouble sont nettement inférieurs à ceux de la matière première (Agarwal, 2007; Phan, et al., 2008). On ajoute à ces caractéristiques leur biodégradabilité et basse toxicité (Rakopoulos, et al., 2006; Balat, et al., 2008; Demirbas, 2008). Toutes ces caractéristiques rendent le biodiesel attractif comme carburants alternatifs pour les moteurs diesel.

Dans le laboratoire DSEE, la réaction de transestérification pour la production de biodiesel est réalisée dans un système batch avec agitation où le régime d'écoulement est turbulent. Dans le but de perfectionner ce procédé, nous allons proposer un système continu où le régime est laminaire. Donc, nous allons détailler ce procédé par la suite.

I.3. La réaction de transestérification

I.3.1. Principe

La transestérification (également appelé alcoololyse) a été décrite comme une réaction chimique entre les triglycérides (composant majeurs d'huile végétale ou graisses animales) et

l'alcool en absence ou présence d'un catalyseur pour produire des esters, désignés comme le biodiesel, et la glycérine (Sharma, et al., 2009; Ma, et al., 1999).

La figure I.2 montre un organigramme simplifié du processus de transestérification. Dans un réservoir, on dissout le catalyseur dans l'alcool à l'aide d'un agitateur magnétique ou mécanique. Le mélange obtenu sera versé dans un autre réservoir contenant l'huile végétale déjà chauffé à la température de la réaction. Si les huiles ou les graisses utilisées ont une teneur en acide gras libre (AGL) supérieure à 2,5% en poids, une étape de prétraitement est nécessaire avant le processus de transestérification. En effet, ces acides réagiront avec le catalyseur et formeront du savon ce qui impacte la qualité et le rendement de biodiesel produit. La quantité maximale d'acides gras libres acceptables dans un système catalysé par des alcalins est inférieure à 2,5% en poids (Leung, et al., 2010).

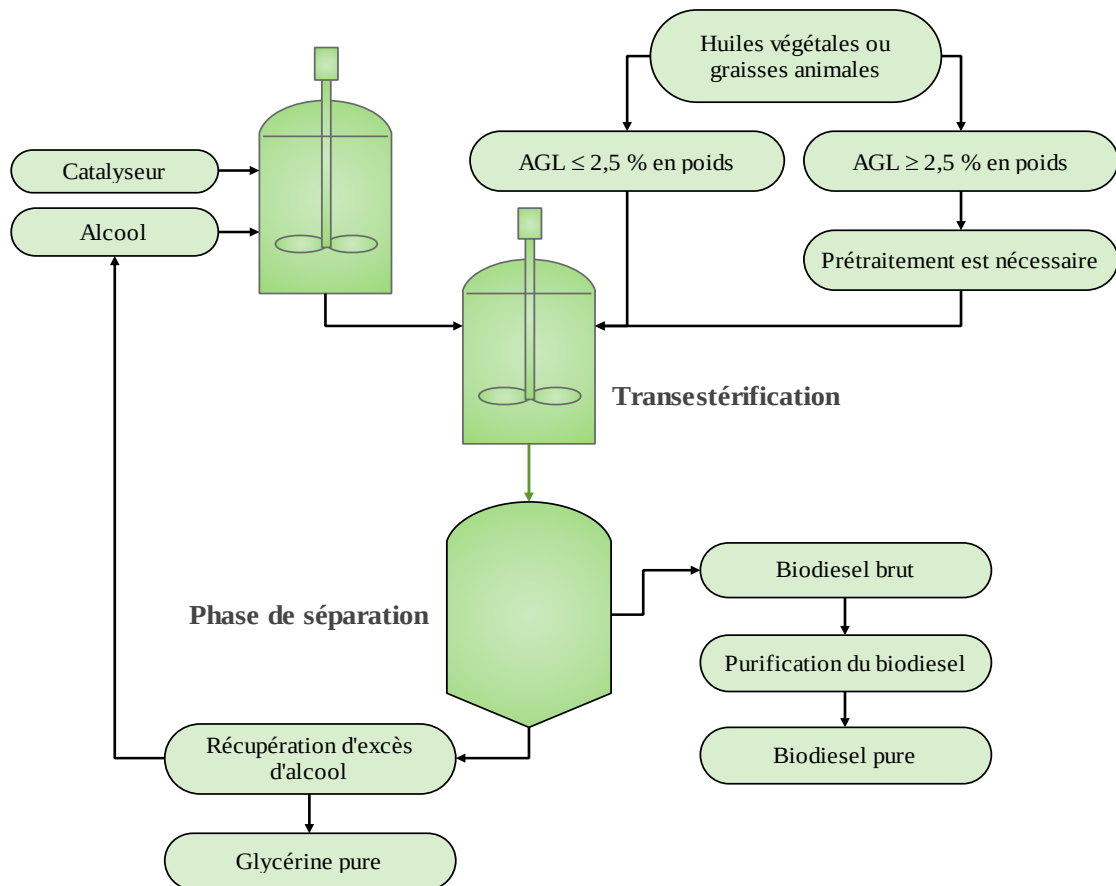


Figure I.2. Organigramme simplifié du processus de transestérification

Le mélange de la solution catalyseur-alcool et d'huile sera agité avec un agitateur mécanique ou magnétique. L'intensité d'agitation a une influence importante sur le rendement de la réaction (Nouredini, et al., 1997). La durée de la réaction est le temps entre le début d'agitation jusqu'à l'arrêt de la réaction (environ 120 min).

Cette réaction est réversible, et pour compléter la réaction de transestérification un rapport molaire 3:1 de l'alcool aux triglycérides est nécessaire. Afin de favoriser le sens de transestérification, il faut ajouter un excès d'alcool afin de déplacer l'équilibre dans le sens désiré (Meher, et al., 2006; Agarwal, et al., 2007). Les alcools utilisés dans la transestérification sont le méthanol, l'éthanol, le propanol, et le butanol (Daud, et al., 2015; Verma, et al., 2016a), mais les plus fréquemment utilisés sont le méthanol et l'éthanol, surtout le méthanol, du fait de leur faible coût et de leurs avantages physiques et chimiques (alcool à chaîne courte et polaires). Il peut réagir et dissoudre rapidement et facilement avec les triglycérides et les catalyseurs alcalins (NaOH, KOH, ...) (Ma, et al., 1999). La présence du catalyseur augmente la vitesse de la réaction à basses températures, par conséquent, le rendement du produit augmente également. Il existe trois catégories de catalyseurs: les catalyseurs homogènes, hétérogènes, et les enzymes (Baskar, et al., 2016).

Une fois la réaction est terminée, le mélange réactionnel sera versé dans un réservoir à décantation pour séparer les produits tel que le biodiesel et la glycérine. Le biodiesel sera récupéré et purifié afin de se débarrasser des traces de catalyseur et d'excès d'alcool qui y restent, puis il sera prêt à l'utilisation comme carburant.

Des recherches expliquent que le rendement de ce procédé est influencé par plusieurs paramètres à savoir le type et la concentration du catalyseur, le type de l'alcool, le rapport molaire alcool/huiles, la température à laquelle se passe le processus, la teneur en eau et en acides gras libres, l'intensité de mélange (vitesse d'agitation), la durée de la réaction et l'origine de la matière première (Ma, et al., 1999; Srivastava, et al., 2000; Meher, et al., 2006; Sharma, et al., 2009; Demirbas, 2009; Leung, et al., 2010; Aransiola, et al., 2014; Issariyakul, et al., 2014; Rathore, et al., 2016; Verma, et al., 2016a). Les détails sur les différents paramètres influents sur la réaction de transestérification sont étudiés dans la partie suivante.

I.3.2. Paramètres influençant la réaction de transestérification

I.3.2.1. Effet de l'origine de la matière première, la teneur en acides gras libres et en eau

Le type d'huile utilisée joue un rôle très important dans la production du biodiesel. L'huile, pouvant être de nature végétale, animale ou encore provenant de déchets alimentaires appelée « Waste Cooking Oil ». La nature de l'huile, et plus particulièrement sa teneur en acides gras libres (AGL), va également influencer la voie de synthèse avec des nécessités plus ou moins importantes de prétraitement. Cette teneur est caractérisée par l'indice d'acide I_a .

Le tableau I.2 montre les propriétés détaillées de biodiesels obtenus par transestérification en fonction de l'huile de départ (Leung, et al., 2010).

Comme évoqué précédemment, la teneur en AGL influence le procédé et les propriétés finales du biodiesel. Une teneur faible en AGL est favorisée lors d'une catalyse homogène basique afin de limiter les possibles réactions parasite de saponification. La formation de ces savons impacte négativement la phase de séparation entre le glycérol et le biodiesel, baisse le rendement et consomme du catalyseur, réduisant donc son efficacité. On utilise généralement l'huile de colza, qui présente une teneur en AGL presque idéale en termes de stabilité et d'utilisation.

Une autre espèce dont la teneur doit être faible dans l'huile est l'eau. En effet cette dernière peut réagir avec les glycérides par hydrolyse et former des AGL, qui peuvent à leur tour réagir pour former de l'eau, formant un cycle de réaction. La réaction de transestérification s'en trouve alors limitée.

Table. I.2. Propriétés physico-chimiques de différents biodiesels en fonction d'huile utilisée

Huile	Viscosité (mm ² /s)	Densité (kg/m ³)	Indice de saponification	Indice d'iode	Indice d'acide	Indice de cétane	Pouvoir calorifique (MJ/kg)
Soja	4,08	0,885	201	138	0,15	52	40
Colza	4,3-5,83	0,88-0,888	-	-	0,25-0,45	49-50	45
Tournesol	4,9	0,88	200	142,7	0,24	49	45,3
Palm	4,42	0,86-0,9	207	60,07	0,08	62	34
Arachide	4,42	0,883	200	67,45	-	54	40,1
Maïs	3,39	0,88-0,89	202	120,3	-	58-59	45
Camelina	6,12-7	0,882-0,888	-	152-157	0,08-0,52	-	-
Canola	3,53	0,88-0,9	182	103,8	-	56	45
Coton	4,07	0,875	204	104,7	0,16	54	45
Pépin de courge	4,41	0,884	202	115	0,48	-	38
Jatropha	4,78	0,864	202	108,4	0,496	61-63	40-42
Karanj	4,8	0,883	-	-	0,62	60-61	42
Alimentaire usagée	4	-	-	-	0,15	-	-

I.3.2.2. Effet de catalyseur

Une des caractéristiques les plus importantes de la réaction de transestérification est la nature et la qualité du catalyseur. La présence du catalyseur dans le mélange réactionnel augmente la vitesse de la réaction à basses températures, par conséquent, le rendement du produit augmente également (Baskar, et al., 2016).

La littérature rapporte une large vision sur les divers catalyseurs utilisés dans cette réaction, et les plus utilisées sont les catalyseurs homogènes qui sont des bases fortes (catalyse

alcaline) ou des acides forts (catalyse acide), les catalyseurs hétérogènes acides et basiques et les enzymes (catalyse enzymatiques) (Baskar, et al., 2016; Rathore, et al., 2016; Aransiola, et al., 2014). Actuellement, la plupart des procédés commerciaux utilisent les catalyseurs homogènes basiques pour la production du biodiesel, grâce à leurs faibles coûts, haut rendement des produits, courte durée de réaction, et une faible exigence de température de réaction (Issariyakul, et al., 2014). La transestérification peut également être réalisée par un mécanisme non catalytique, dans des conditions supercritiques (Aransiola, et al., 2014; Baskar, et al., 2016; Verma, et al., 2016a; Demirbas, 2007; Xu, et al., 2016).

Le tableau I.3 compare les catalyses homogène, hétérogène, l'utilisation d'alcool supercritique et la catalyse enzymatique basiques en termes d'avantages et d'inconvénients (Leung, et al., 2010; Lam, et al., 2010; Baskar, et al., 2016).

Table. I.3. Comparaison de différentes voies de synthèse par transestérification

Catalyse	Exemple de catalyseur	Avantages	Inconvénients
Homogène			
Basique	NaOH, KOH	Coût faible, vitesses de réaction élevées, conditions opératoires avantageuses, forte activité.	Incompatible avec AGL, formation de savons, incompatibles avec eau, formation d'AGL, effluents de séparation pollués.
Acide	H ₂ SO ₄ concentré	Pas de formation de savon, catalyse l'estérification des AGL et la transestérification des glycérides simultanément.	Corrosion, effluents de séparation pollués, activité catalytique faible, température de réaction élevée, temps de réaction long.
Hétérogène			
Basique	CaO, CaTiO ₃ , KOH-Al ₂ O ₃ , zéolite ETS-10 ...	Recyclable, non corrosif, séparation facile, meilleure sélectivité, cycle de vie du catalyseur long.	Incompatible avec AGL, formation de savons, incompatibles avec eau formation d'AGL, fort ratio molaire alcool/huile nécessaire, haute température et haute pression, limitation diffusionnelles, coûts plus élevés.
Acide	ZnO-I ₂ , ZrO ₂ -SO ₄ -2, catalyseurs solides à base de carbone ou de carbohydrates...	Pas de formation de savon, catalyse l'estérification des AGL et la transestérification des glycérides simultanément, recyclable.	Faible concentration en site acide, faible activité catalytique, limitations diffusionnelles due à la faible microporosité, coût élevé.
Supercritique			
		Temps de réaction très faible, pas de limitation au transfert dû à l'unicité de phase, pas de catalyseur à recycler.	Conditions opératoires drastiques (haute température, haute pression, ratios molaires élevés), coûts opératoires importants.
Enzymatique			
	Candida antartica, Pseudomonas fluorescens	Absence de réactions parasites, facilité de séparation, non polluant.	Risque de dénaturation de l'enzyme, très lent.

De plus, l'effet de la concentration de catalyseur sur la réaction est primordial ; en effet avec des faibles concentrations de catalyseur, de mauvais rendements de réaction seront obtenus

En augmentant cette quantité, la réaction s'accélère jusqu'à un seuil où la saponification sera favorisée. Les quantités de catalyseur requises augmentent avec l'acidité initiale de l'huile utilisée (Meher, et al., 2006; Issariyakul, et al., 2014). L'excès de catalyseur aura pour rôle de neutraliser les acides gras libres, et la valeur optimale de concentration de catalyseur est de 1.0% en poids d'huile (Verma, et al., 2016a; Khiari, 2016).

La figure I.3 montre l'impact de la concentration pour différents catalyseurs sur le rendement de la réaction de transestérification (Verma, et al., 2016b).

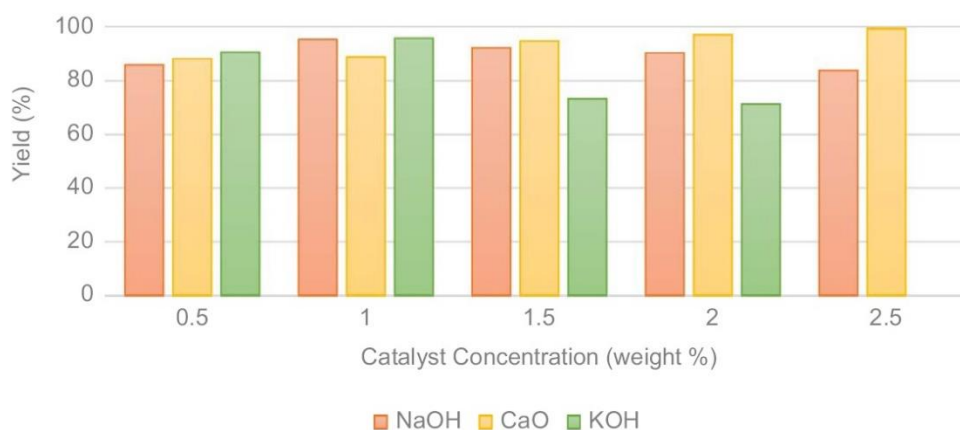


Figure I.3. L'effet de type et la concentration de catalyseur sur le rendement de la réaction de transestérification

1.3.2.3. Effet de type et le rapport molaire alcool/huile

D'après les chercheurs, l'un des principaux facteurs qui influence le rendement du biodiesel est le rapport molaire de l'alcool au triglycéride (Ma, et al., 1999; Freedman, et al., 1986; Verma, et al., 2016a; Leung, et al., 2010). Théoriquement, la réaction de transestérification nécessite 3 moles d'alcool pour 1 mole de triglycéride pour produire 3 moles d'ester d'acide gras et 1 mole de glycérol.

La réaction de transestérification étant une réaction réversible, donc l'excès d'alcool est nécessaire pour conduire la réaction dans le sens direct et d'assurer une conversion maximale ou complète d'huile ou graisse animale en biodiesel. L'excès d'alcool peut jouer un rôle négatif pendant la phase de lavage ; en effet l'alcool tend à former des émulsions avec l'eau et les esters qui seront entraînés vers la phase aqueuse provoquant des pertes dans le carburant récupéré (Meher, et al., 2006). En outre, le rapport molaire optimum lors de l'utilisation du méthanol comme alcool est de 6 :1, avec l'utilisation d'un catalyseur alcalin (Fukuda, et al., 2001; Balat, et al., 2008), et entre 9 :1 et 12 :1 quand en utilisant l'éthanol (Meher, et al., 2006). Lorsque le pourcentage d'acides gras libres dans les huiles ou les graisses est élevé, comme dans le cas de

déchets des graisses ou des huiles, un rapport molaire aussi élevé que 15 :1 est nécessaire lors de la transestérification catalysée par un acide (Leung, et al., 2010).

Le type d'alcool utilisé dans la transestérification peut également affecter les performances de la réaction. Les alcools les plus utilisés dans l'industrie sont le méthanol et l'éthanol, mais d'autres alcools comme le 1-propanol, le n-butanol, le butan-2-ol et isopropanol sont également utilisés. La figure I.4 montre une comparaison de rendement du biodiesel produit par la réaction de transestérification en utilisant plusieurs types d'alcools (Verma, et al., 2016a).

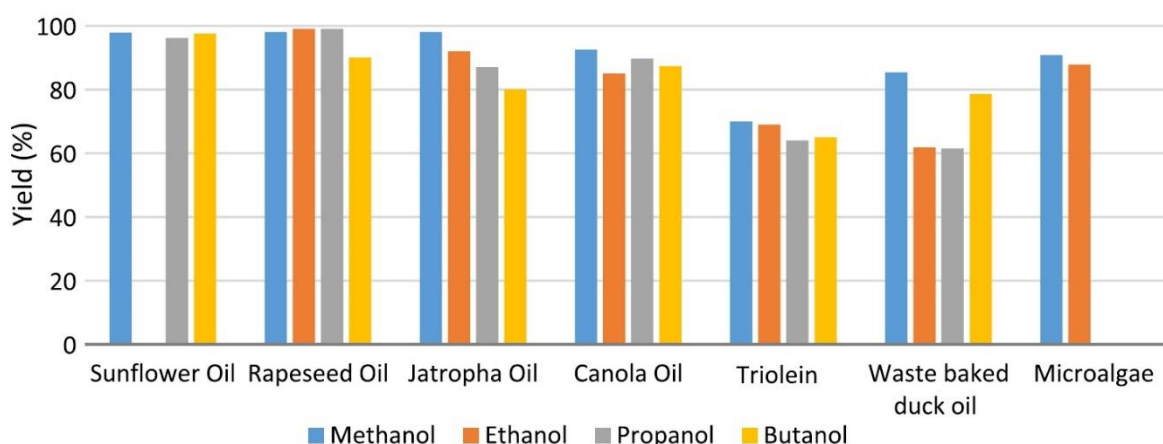


Figure I.4. Rendements obtenus pour le biodiesel produit avec différents alcools

1.3.2.4. Effet de la température et la durée de la réaction

L'effet de la température est très important sur le rendement de la réaction de transestérification. Nouredдини et al. (Nouredдини, et al., 1997) ont étudié l'effet de la température sur la réaction de transestérification d'huile de soja avec le méthanol. La température de la réaction a été variée de 30 à 70°C, tout en maintenant les autres paramètres constants (rapport molaire de 6 :1, la concentration de catalyseur NaOH est de 0.2 % en poids et l'intensité de mélange à 600 tr/min). La figure I.5 montre l'effet de la température et de la durée de la réaction de transestérification sur le rendement de biodiesel.

Ils ont observé que l'augmentation de la température a surtout un impact en début de réaction, 80% de la conversion était obtenue au bout de 10 minutes pour une température de 70 °C. En effet, avec l'augmentation de la température, la viscosité du mélange diminue permettant aux réactifs de mieux se brasser conduisant à l'accélération de la réaction (Awad, 2011).

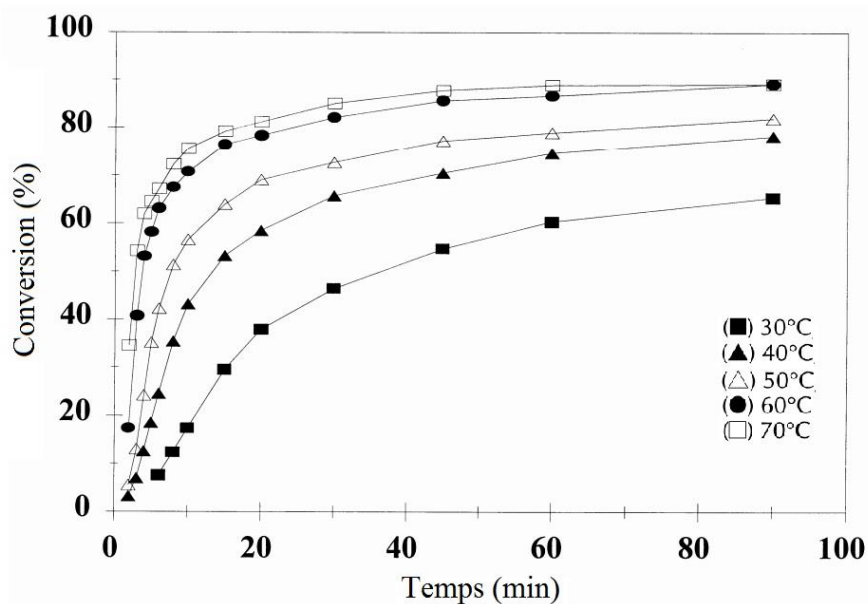


Figure I.5. L'effet de la température et de la durée de la réaction sur la conversion de biodiesel (Noureddini, et al., 1997).

Pour certaines températures, l'alcool commence à s'évaporer et ralentit la réaction, donc la plupart des réactions de transestérification sont conduites au voisinage de la température d'ébullition de l'alcool utilisé lorsque la catalyse est basique. Les températures d'ébullition du méthanol et de l'éthanol étant respectivement de 65°C et 78°C, les réactions sont réalisées généralement à 60°C avec du méthanol et à 70-75°C avec de l'éthanol (Richard, 2011).

La réaction nécessite un certain temps pour transformer toute la graisse en biodiesel, Freedman et al. (Freedman, et al., 1984) ont étudié la méthanolyse de l'huile de soja à 60, 45 et 32°C. Après 1 heure de réaction de l'huile de soja avec le méthanol, les rendements en esters méthyliques sont identiques (96%) pour des températures de 60°C et 45°C et légèrement inférieurs (92%) pour une température de 32°C. En outre, un prolongement de la durée de la réaction entraînera une diminution du rendement du produit due à la réaction inverse, ce qui entraînera une perte d'esters ainsi que la production de plus d'acides gras pour former des savons (Ma, et al., 1999).

1.3.2.5. Effet de l'intensité de mélange

L'agitation est un paramètre très important dans la réaction de transestérification, car le mélange réactionnel est hétérogène. L'huile et l'alcool sont immiscibles entre eux à la température ambiante, donc le mélange réactionnel est agité vigoureusement pour augmenter la surface d'échange et améliorer le transfert de masse entre les réactifs (Meher, et al., 2006). De plus, l'agitation est non seulement importante lors du démarrage de la réaction de

transestérification, mais aussi pour assurer une température réactionnelle homogène durant toute la durée de la réaction.

Dans un système batch, Nouredдини et al. (Nouredдини, et al., 1997) ont défini le nombre de Reynolds selon l'équation 1.1 :

$$N_{Re} = \frac{n \cdot D_a^2 \cdot \rho}{\mu} \quad 1.1$$

Avec n est la vitesse rotationnelle de l'agitateur, D_a est le diamètre de l'agitateur, et ρ et μ sont la masse volumique et la viscosité de fluide respectivement. Trois intensités de mélange différentes ont été étudiées, 3100, 6200 et 12400 pour une vitesse de rotation 150, 300 et 600 tr/min respectivement. La figure I.6 montre l'effet de la vitesse d'agitation sur le rendement de biodiesel. On observe ainsi une phase de retard pour déclencher la réaction ($N_{Re} = 3100$), et comme prévu, ce délai a diminué lorsque l'intensité du mélange augmentait et le rendement soit maximal et constant pour N_{Re} supérieur à 12000. Ces résultats ont montré que la réaction de transestérification est contrôlée par le transfert de masse au début de la réaction.

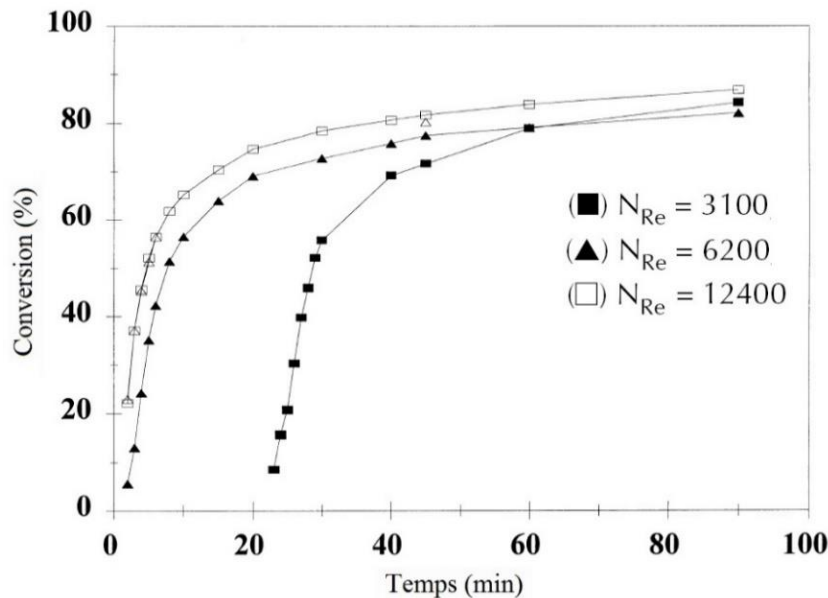


Figure I.6. L'effet de l'intensité de mélange sur la conversion de biodiesel pour une température de 50°C (Nouredдини, et al., 1997)

I.4. Qualité, stockage et stabilité du biodiesel

I.4.1. Qualité du biodiesel

Le biodiesel produit doit être analysé à l'aide d'un équipement analytique sophistiqué pour déterminer les propriétés physico-chimiques tels que le nombre de cétane, la viscosité et la masse volumique. Ces propriétés doivent être conformes aux normes internationales ASTM

D6751 et EN 14214, (Leung, et al., 2010; Issariyakul, et al., 2014) afin de ne pas affecter la qualité du biodiesel. Les différentes normes internationales sont présentées dans le tableau I.4.

Table. I.4. Propriétés physico-chimiques des biodiesels selon les normes internationales.

Propriété	Norme EN 14214		Norme ASTM D6751	
	min	max	min	max
Densité (kg/m ³)	860	900	-	-
Viscosité à 40°C (mm ² /s)	3,5	5,0	1,9	6,0
Point éclair (°C)	101	-	93	-
TLF (°C)	Selon chaque région			
Teneur en eau (%)	-	0,05	-	0,05
Stabilité d'oxydation (h)	6	-	3	-
Nombre de cétane	51	-	47	-
Indice d'acidité (mg _{KOH} /g)	-	0,5	-	0,5
Teneur en soufre (%)	-	0,1	-	0,15
Monoglycérides (% m/m)	-	0,8	-	-
Diglycérides (% m/m)	-	0,2	-	-
Triglycérides (% m/m)	-	0,2	-	-
Glycérides libres (% m/m)	-	0,02	-	0,02
Glycérides totales (% m/m)	-	0,25	-	0,24
Teneur en ester (% m/m)	96,5	-	-	-
Teneur en méthanol (% m/m)	-	0,2	-	0,2
PCS (MJ/kg)	-	-	-	-

I.4.2. Stockage et stabilité du biodiesel

Le biodiesel doit être conforme aux normes après avoir été stocké pendant une longue période. Il existe plusieurs facteurs qui doivent être pris en considération pour le stockage du biodiesel, à savoir la température d'exposition, la stabilité d'oxydation, la solvabilité du carburant et la compatibilité des matériaux (Mudge S, et al., 1999; Leung, et al., 2006).

Lee et al. (Lee, et al., 1995) a déclaré que la température du biodiesel stocké devrait être contrôlée afin d'éviter la formation de cristaux qui peuvent boucher les conduites et les filtres à carburant. Pour cette raison, la température de stockage de la plupart des biodiesel pur est généralement maintenue entre 7 et 10 °C. Dans des climats extrêmement froids, le stockage souterrain du biodiesel pur fournit habituellement la température de stockage nécessaire pour empêcher la formation de cristaux (Leung, et al., 2010).

La stabilité du biodiesel est une propriété importante lorsqu'il doit être stocké pendant une période prolongée (Bondioli, et al., 1995). Une mauvaise stabilité peut conduire à une augmentation de l'acidité, la viscosité du carburant et à la formation de gommages et de sédiments. Par conséquent, si la durée de stockage de biodiesel est supérieure à 6 mois, elle doit être traitée avec un additif antioxydant (Leung, et al., 2006).

Des réservoirs de stockage de biodiesel en aluminium, en acier, en teflon et en polyéthylène fluoré ou en polypropylène doivent être sélectionnés, et ils devraient minimiser la possibilité de contamination de l'eau et doivent être nettoyés avant utilisation pour le stockage du biodiesel (Mittelbach, et al., 2001).

I.5. Différents réacteurs utilisés pour produire du biodiesel

Il existe plusieurs procédés dans la littérature pour la production de biodiesel, fonctionnant en mode batch ou en continu avec différents types de catalyseur.

La classification du mode de fonctionnement continu ou batch est basée sur la présence ou non du flux de matière entrant ou sortant du système. Ainsi, le fonctionnement est dit batch, lorsque la réaction de transestérification se déroule en fonction du temps sans flux de matière entrant ou sortant. En revanche, lorsque le système est ouvert et qu'il y a un écoulement interne permanent, donc flux entrant et sortant, on parle d'un fonctionnement continu.

I.5.1. Procédés en batch

La majorité du biodiesel commercial est fabriqué par transestérification d'huiles végétales ou de graisses animales avec du méthanol ou de l'éthanol dans des réacteurs batch agité mécaniquement en présence d'une catalyse basique ou acide.

Le principe d'un procédé batch de transestérification en catalyse basique est détaillé précédemment dans la section I.3.1. Certains défis sont liés à ce processus:

- a. La vitesse de la réaction peut être limitée par le transfert de masse entre les huiles et l'alcool car ils sont immiscibles;
- b. La transestérification elle-même est une réaction réversible et, par conséquent, il existe une limite supérieure de la conversion en l'absence d'extraction de produit;
- c. La plupart des processus commerciaux sont exécutés en mode batch et ne bénéficient donc pas des avantages d'un fonctionnement continu.

Afin de surmonter ces problèmes, les techniques conventionnelles actuelles impliquent un long temps de réaction, un rapport molaire de l'alcool à l'huile et la concentration du

catalyseur élevés. Des coûts d'exploitation élevés et une consommation d'énergie importante sont nécessaires pour purifier le biodiesel et récupérer l'excès d'alcool et de catalyseurs pendant le traitement des produits. Des quantités importantes d'eaux usées toxiques peuvent également être produites lors de la purification.

Par conséquent, ces dernières années, certaines technologies d'intensification du processus ont été développées et appliquées pour améliorer le mélange et le transfert de masse et de chaleur entre les deux phases liquides au début de la réaction.

Ces technologies utilisent soit des nouveaux réacteurs, soit des processus couplés de réaction – séparation. La vitesse de la réaction est globalement améliorée et, par conséquent, le temps de séjour est réduit. Certaines technologies ont été appliquées avec succès dans la production commerciale.

I.5.2. Procédés en continu

Différents procédés en continu pour la production du biodiesel seront présentés dans cette section, tels que : les mélangeurs statiques, réacteurs tubulaires, réacteurs à micro-ondes...etc.

Les mélangeurs statiques se composent par d'éléments géométriques immobiles conçus dans un tuyau ou une colonne et créent des écoulements transversaux pour augmenter l'interface entre les deux liquides immiscibles. Récemment, ils ont été utilisés dans la synthèse continue de biodiesel en combinaison avec d'autres équipements (Noureddini, et al., 1998; Peterson, et al., 2002; Sungwornpatansakul, et al., 2013; Likoza, et al., 2016).

Thompson et al. (Thompson, et al., 2007) ont utilisé un système autonome de mélangeur statique en boucle fermée comme un réacteur à flux continu pour produire du biodiesel à partir d'huile de colza avec du méthanol et l'hydroxyde de sodium. Le système est composé de deux réacteurs statiques en acier inoxydable (4.9mmID × 300mm de long) (voir figure I.7).

Du biodiesel de haute qualité d'après la norme ASTM D6584 a été obtenue après optimisation des conditions expérimentales, telles que, le rapport molaire du méthanol à l'huile (6:1), la concentration de catalyseur d'hydroxyde de sodium (1,5%wt), une température de 60°C et une durée de réaction de 30 minutes.

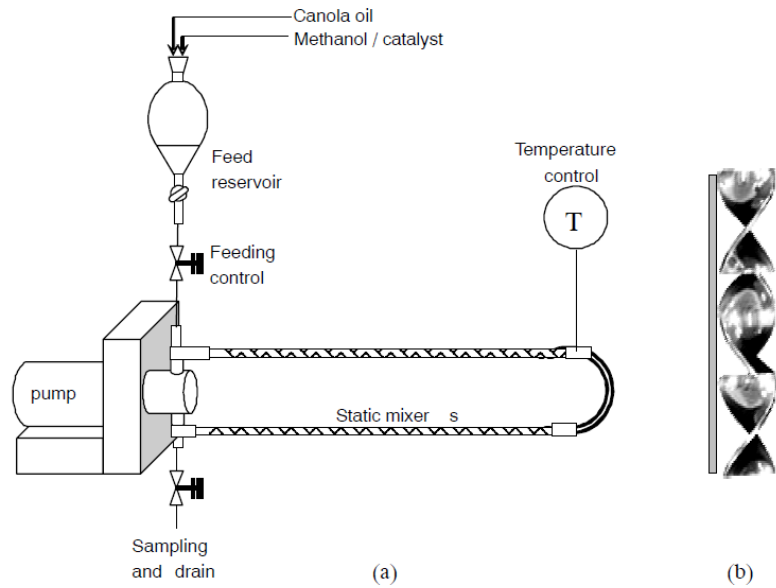


Figure I.7. Dispositif expérimental : (a) mélangeur statique en boucle fermée, et (b) structure de mélangeur statique (Thompson, et al., 2007).

Boucher et al. (Boucher, et al., 2009) ont rapporté une conception réacteur-séparateur comportant un mélangeur statique (20 mm ID $\times$ 150 mm de long) pour la production en continu de biodiesel (voir figure I.8). Les déchets d'huile de colza prétraités et la solution d'hydroxyde de potassium dans du méthanol sont introduits dans un mélangeur statique, qui a été exploité, par la suite, comme un injecteur dans une chambre de réaction (150 mm ID $\times$ 1200 mm d'hauteur). Le nouveau réacteur donne plus de 99% de conversion avec élimination simultanée de 70-99% du glycérol après 6 heures de fonctionnement continu. Ceci a été réalisé à des températures de 40 à 50 °C, avec un débit massique globale de 1,2 L/min, un rapport molaire (méthanol / huile) de 6:1, et un catalyseur de 1,3% en poids.

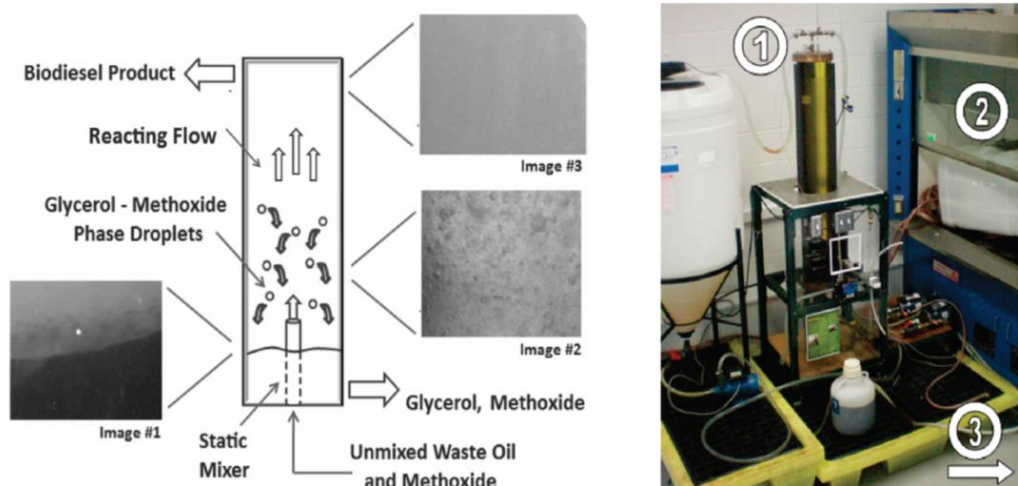


Figure I.8. Dispositif expérimental de Boucher et al. (Boucher, et al., 2009).

Des techniques ultrasons ont été explorés comme moyen d'augmenter le transfert de chaleur et de masse et réduire la durée de la réaction pour obtenir des conversions élevées en biodiesel (Qiu, et al., 2010).

Somnuk et al. (Somnuk, et al., 2013) ont optimisé un processus continu en deux étapes pour produire de l'ester méthylique à partir d'huile de palme brute à une haute teneur en acide gras libre, en utilisant un mélangeur statique couplé à un ultrason à haute intensité. La figure I.9 montre le schéma descriptif du montage expérimental réalisé.

Un rendement maximal de 92,5% de biodiesel brut a été obtenu juste après une durée de 20 s de réaction dans les réacteurs à ultrasons, avec les conditions opératoires optimales: 18% en volume de méthanol, 8 g/L de concentration de KOH, 30 °C de température et pour un débit de 20 L/h d'huile.

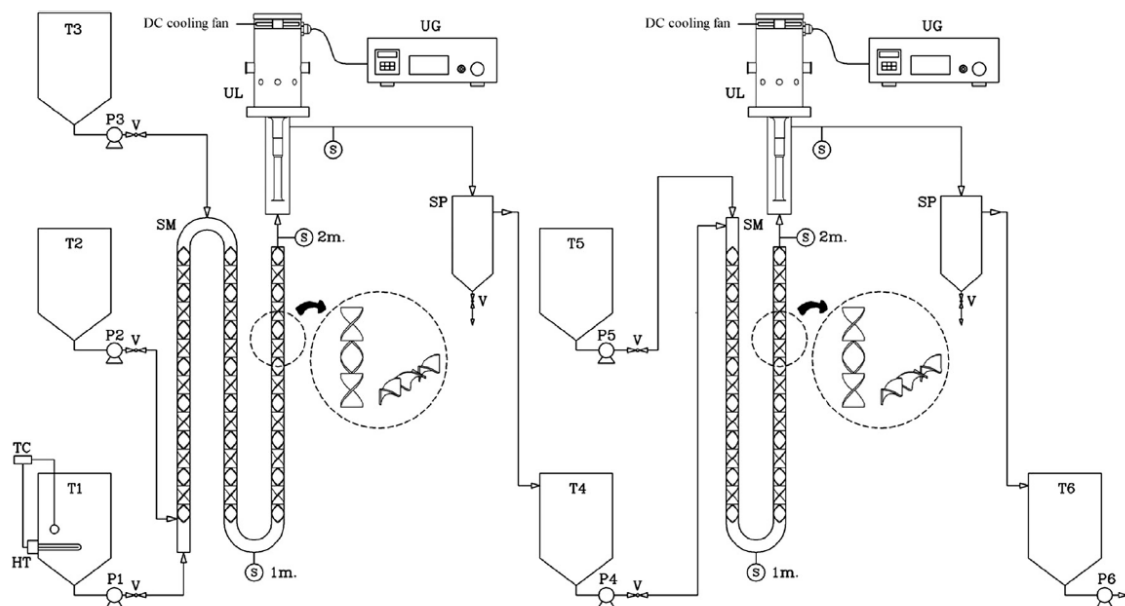


Figure I.9. Schéma du montage expérimental de Somnuk et al. (Somnuk, et al., 2013).

Mostafaei et al. (Mostafaei, et al., 2015) ont optimisé la production continue de biodiesel à partir des déchets des huiles en utilisant une conception expérimentale sous assistance des ondes ultrasonores. Les résultats ont montré que le rendement obtenu est de l'ordre de 91,12%.

Les réacteurs tubulaires à flux oscillant se composent de tubes contenant des cloisons plates percées et équidistantes. Harvey et al. (Harvey, et al., 2003) ont développé un réacteur à écoulement oscillant continu pour produire du biodiesel à partir d'huile de colza dans une installation à l'échelle pilote illustrée dans la figure I.10. Le réacteur est composé de deux tubes QVF doublés verticalement et de 1,5 m de longueur et de 25 mm de diamètre intérieur. Des essais ont été réalisés à des températures 50°C et 60°C avec des temps de réaction compris entre

10 min à 30 min. La réaction étudiée dans ce réacteur a lieu entre de l'huile de colza et du méthanol, avec un rapport molaire 1:5, et en présence d'un catalyseur basique (NaOH).

Ils ont montré que le réacteur tubulaire à flux oscillant est approprié à la réaction de transestérification d'huiles végétales. Une conversion suffisante peut être obtenue dans un temps de séjour de 30 min sensiblement inférieur à celui des procédés en batch.

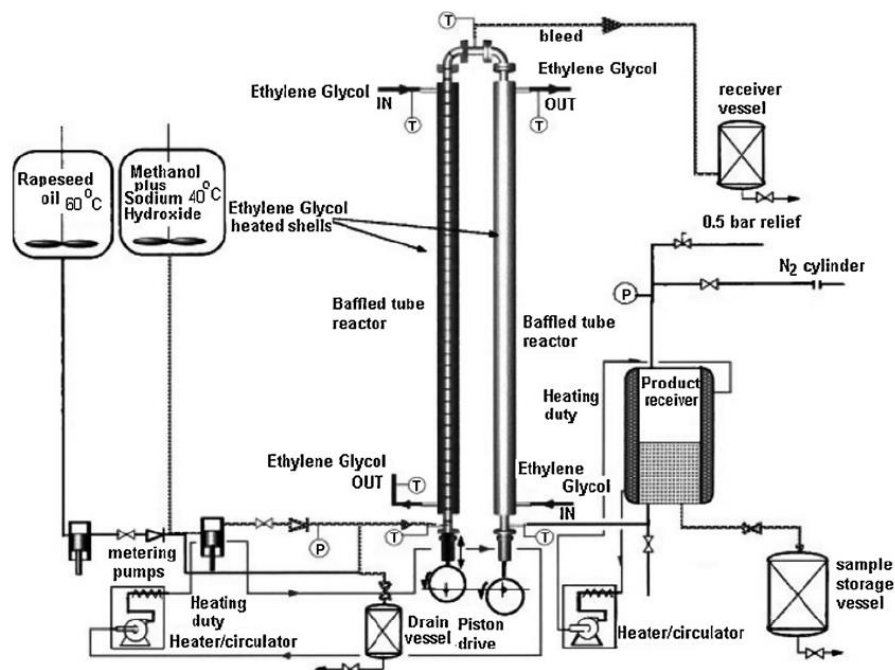


Figure I.10. Schéma d'un réacteur tubulaire à flux oscillant réalisé par Harvey et al. (Harvey, et al., 2003).

Récemment, une étude comparative a été faite par Somnuk et al. (Somnuk, et al., 2017) sur l'effet de quatre types de réacteurs continus sur la qualité de biodiesel produit à partir d'huile de palme raffinée, à savoir le réacteur tubulaire piston (TP), le réacteur à mélangeur statique (MS), la pince ultrasonore sur le réacteur tubulaire (US) et le mélangeur statique combiné avec des ultrasons (MS/US).

La figure I.11 montre un schéma descriptif du montage expérimental réalisé par Somnuk et al. (Somnuk, et al., 2017). Les conditions opératoires du réacteur étaient: 12 g/L de concentration de KOH, 20% en volume de méthanol, 60°C de température et pour un débit de 20 L/h. Les rendements obtenus sont 81,99 % pour le réacteur TP, 95,70% pour le réacteur MS, 98,98% pour le réacteur US et 97,67% pour le réacteur MS/US. Ils ont montré que le réacteur tubulaire équipé des pinces ultrasonore (US) donne un rendement supérieur par rapport aux autres types de réacteurs continus (TP, MS et MS/US) et avec possibilité d'économiser la concentration de catalyseur KOH.

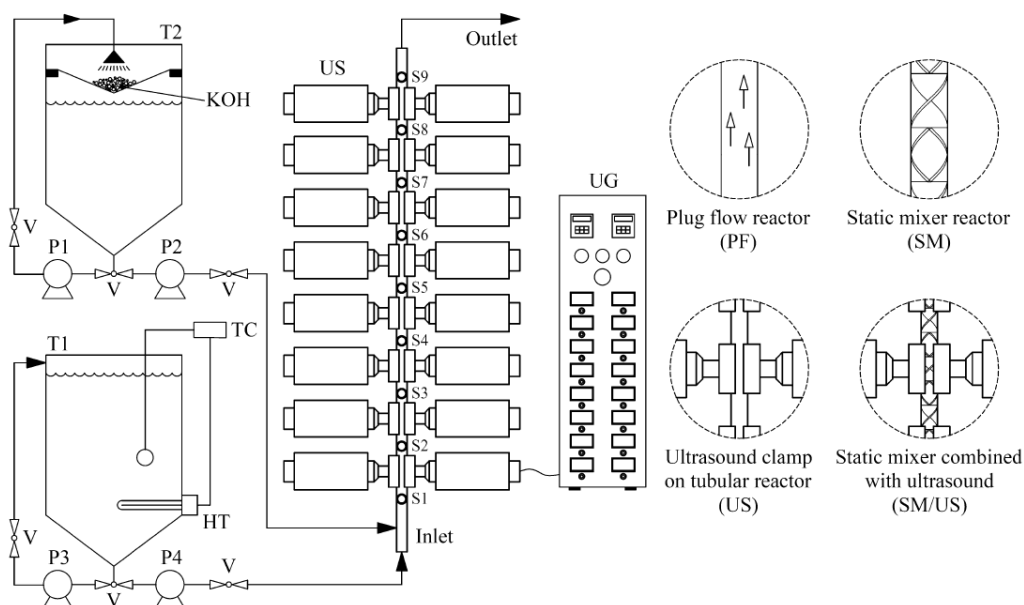


Figure I.11. Schéma du montage expérimental de Somnuk et al. (Somnuk, et al., 2017).

Les réacteurs à micro-ondes sont des unités qui utilisent l'irradiation par micro-ondes pour transférer l'énergie directement dans les réactifs et ainsi accélérer la vitesse de la réaction chimique. Les conversions sont réalisées en moins de temps par rapport à des réacteurs similaires utilisant un chauffage thermique conventionnel.

Récemment, des réacteurs à micro-ondes ont été développés pour la synthèse du biodiesel. Parce que le mélange d'huile végétale, de méthanol et d'alcool contient à la fois des composants polaires et ioniques, l'irradiation par micro-ondes peut jouer un rôle actif pour chauffer rapidement les réactifs à la température requise (Motasemi, et al., 2012).

Breccia et al. (Breccia, et al., 1999) ont étudié la transestérification d'huiles de graines commerciales avec du méthanol sous irradiation par micro-ondes. En présence d'une variété de catalyseurs, des rendements supérieurs à 97% ont été atteints avec des durées de réactions inférieures à 2 min.

Barnard et al. (Barnard, et al., 2007) ont réalisé un appareil utilisant le chauffage par micro-ondes pour produire en continu du biodiesel. Cet appareil pourrait produire environ 6,1 L de biodiesel par minute avec une conversion de 99%.

Un système en continu de transestérification d'huile de soja en utilisant une irradiation par micro-ondes a été étudié par Encinar et al. (Encinar, et al., 2012). Le système utilisé dans cette étude est présenté dans la figure I.12. Dans cette étude, l'effet de certains paramètres de réaction tels que la température (50-110 °C), le rapport molaire du méthanol à l'huile (3:1, 6:1, 9:1 et 12: 1), et la concentration du catalyseur (0,5%, 1,0% et 1,5% en poids de KOH) a été exploré. Plus de 99% de conversion d'ester méthylique ont été obtenus avec un rapport molaire

12:1 de méthanol en huile, 1,0% de concentration de catalyseur et une température de réaction de 70 °C (durée de réaction de 2 min à 200W de puissance de micro-ondes).

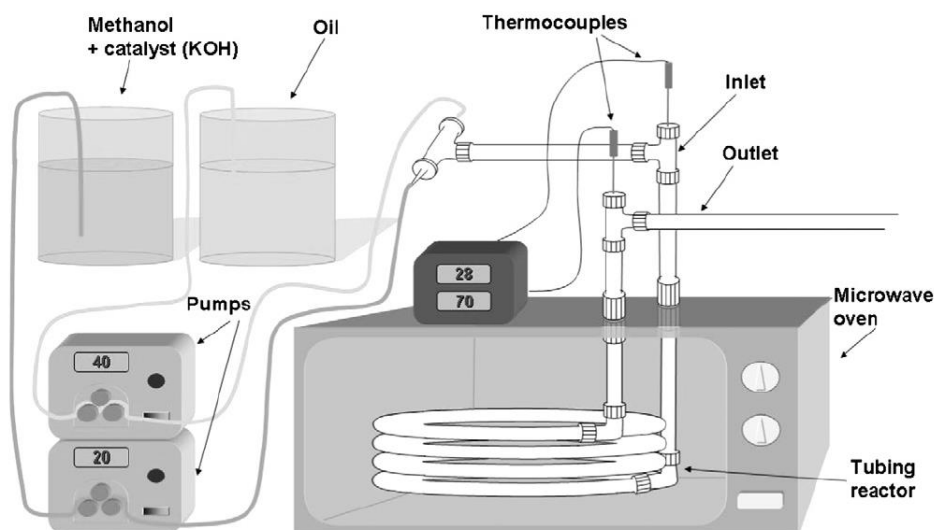


Figure I.12. Schéma du réacteur pour un processus de transestérification continue sous micro-ondes (Encinar, et al., 2012).

Choedkiatsakul et al. (Choedkiatsakul, et al., 2015) ont utilisé un réacteur à micro-ondes commercial FlowSynth pour la production continue de biodiesel à partir d'huile de palme (voir figure I.13). Une conversion de biodiesel de 99,4% est obtenue dans une durée de réaction de 1,75 min avec un rapport molaire méthanol/huile de 12 :1, une puissance de chauffage par micro-ondes de 400 W, une température de réaction de 70 °C et une concentration de catalyseur de NaOH de 1% en poids d'huile. En outre, toutes les principales propriétés de biodiesel sont conformes aux normes internationales.

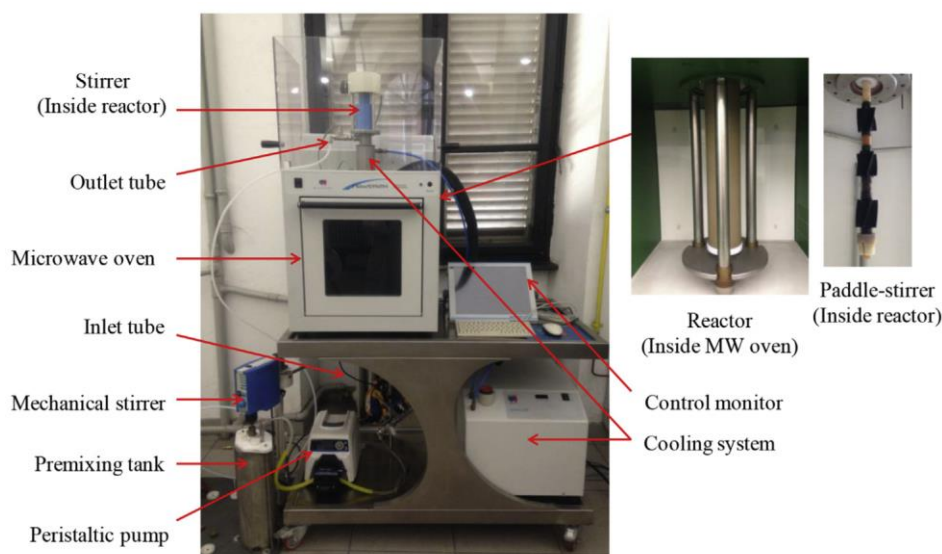


Figure I.13. La configuration du système de micro-ondes FlowSynth (Choedkiatsakul, et al., 2015).

La réalisation de réactions chimiques rapides dans des microréacteurs engendre une amélioration de l'efficacité du transfert de chaleur et du transfert de masse grâce à des rapports de surface/volume élevés et des longueurs de diffusion courtes (Kobayashi, et al., 2006).

Canter (Canter, 2006) a montré que le biodiesel pouvait être produit dans un microréacteur de la taille d'une carte de crédit conventionnelle et que cette réaction pourrait se produire dans des conditions relativement modérées. En effet, les rendements en biodiesel sont de 90% avec un temps de séjour de seulement 4 min.

Sun et al. (Sun, et al., 2008) ont étudié la transestérification catalysée par KOH de l'huile de colza et de l'huile de coton avec du méthanol dans des microréacteurs capillaires de diamètre interne de 0,25 mm. Pour un temps de séjour de 5,89 minutes, ils ont obtenu un rendement en biodiesel de 99,4% avec une concentration en catalyseur de 1% en et un rapport molaire 6:1 de méthanol à l'huile et à une température de 60 °C.

Wen et al. (Wen, et al., 2009) ont étudié des réacteurs à micro-canaux en zigzag pour une synthèse continue de biodiesel. La configuration des réacteurs à micro-canaux en zigzag est illustrée dans la figure I.14. Ils ont montré que ce type de microréacteur peut intensifier le processus de production de biodiesel par l'obtention de gouttelettes plus petites par rapport à des microréacteurs ayant des configurations en T ou en Y. Ainsi, pour un temps de séjour de 28 s et à une température de 56 °C, le rendement en biodiesel peut atteindre 99,5% en utilisant un rapport molaire 9:1 de méthanol à l'huile et une concentration en catalyseur de 1,2% d'hydroxyde de sodium. Dans ces conditions, la consommation d'énergie pour produire la même quantité de biodiesel que dans le cas d'un réacteur batch conventionnel est largement inférieure. Ceci a été attribué aux taux élevés de transfert de chaleur et de masse réalisés dans le réacteur à micro-canaux.

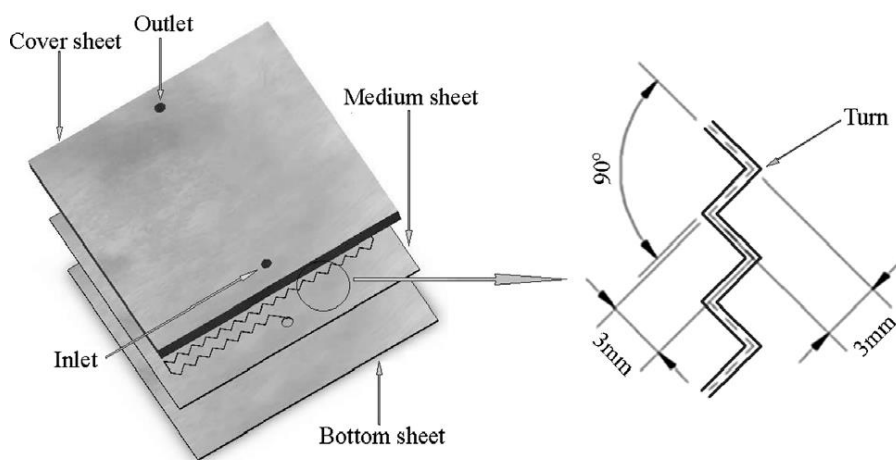


Figure I.14. La configuration de microréacteur en zig-zag (Wen, et al., 2009).

En outre, la transestérification de l'huile de soja avec du méthanol, en présence de KOH comme catalyseur homogène a aussi été étudiée dans une nouvelle structure de microréacteur en acier inoxydable (Dai, et al., 2014). La figure I.15 montre la configuration d'un microréacteur de diamètre hydraulique de 1,5 mm. Dans les conditions optimales d'un temps de séjour de 14,9 s, un rapport molaire méthanol / huile de 8,5, 1,17% en poids de KOH et 59 °C, le rendement en biodiesel a atteint 99,5%.

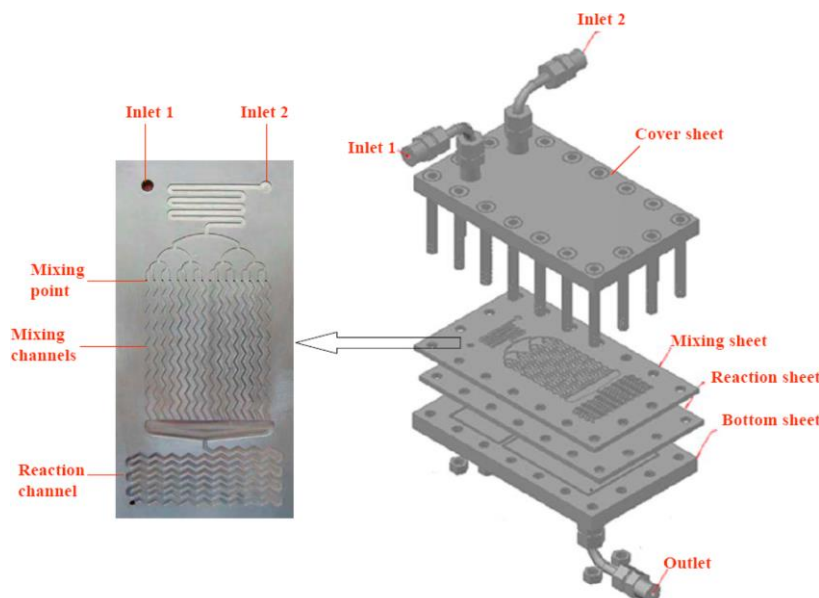


Figure I.15. La configuration de microréacteurs de Dai et al. (Dai, et al., 2014).

Ils existent des travaux décrits dans la littérature qui proposent d'autres techniques et configurations afin d'optimiser et d'intensifier la production continue de biodiesel, par exemple des réacteurs à cavitation (Kelkar, et al., 2007), réacteurs à membranes (Atadashi, et al., 2012; Peigang Cao, 2009), réacteurs à haute pression (Leung, et al., 2010) et réacteurs avec mousse métallique (Yu, et al., 2010).

I.5.3. Conclusion partielle

Toutes ces configurations de réacteurs optimisent et intensifient la production de biodiesel; Néanmoins, la plupart d'entre eux sont liés à des coûts d'investissement élevés et à une capacité de production faible (microréacteurs), ou des coûts d'exploitation élevés et des règles de sécurité de processus difficiles (réacteurs à haute pression et à micro-ondes). En plus, les débits des fluides qui sont associés aux productions en continu de biodiesel se situent dans une gamme allant de quelques $\mu\text{L/h}$ à quelques L/h . Ces débits sont associés à des vitesses d'écoulement très lentes ce qui entraîne un régime d'écoulement laminaire.

Du fait de l'absence de turbulence dans l'écoulement, il est bien connu que le régime laminaire est peu propice à l'établissement de transferts de chaleur et de masse intenses. Une des voies pour intensifier les transferts de chaleur et de masse dans ce régime d'écoulement est de produire au sein de l'écoulement du chaos lagrangien, ou autrement appelé advection chaotique. Ce phénomène augmente grandement les transferts thermiques convectifs et les transferts de masses. Du chaos ne peut être créé en régime laminaire dans un écoulement ouvert qu'en introduisant une perturbation géométrique spatiale judicieusement placée.

Dans la partie qui suit, nous allons donner la définition de l'advection chaotique et son intérêt dans les phénomènes de transfert de chaleur et de masse.

I.6. L'advection chaotique

I.6.1. Présentation du phénomène

En 1984, H. Aref a publié un article (Aref, 1984) dans lequel il formule une nouvelle notion, celle du mélange par advection chaotique : « un nouveau régime d'advection, intermédiaire entre le régime turbulent et le régime laminaire, on peut le nommer advection chaotique ». C'est la première fois que ce terme a été utilisé dans la littérature scientifique. Il y décrit un mécanisme permettant la génération de trajectoires lagrangiennes extrêmement complexes au sein d'un fluide, à partir d'un écoulement eulérien relativement simple (Aref, 2002; Ottino, 1989).

En mécanique des fluides, on utilise deux méthodes de description. Une méthode lagrangienne, où les particules individuelles sont étiquetées. La méthode eulérienne, où on s'intéresse au champ complet plutôt qu'aux particules (Prandtl, et al., 1957).

La méthode eulérienne est classiquement utilisée en mécanique des fluides. L'écoulement est alors représenté par les différents champs que l'observateur observe d'un point de vue fixe. L'équation d'advection d'un scalaire γ dans le fluide s'écrit alors :

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} \gamma = k \Delta \gamma \quad 1.2$$

avec $\vec{V}$ la vitesse et k le coefficient de diffusivité du scalaire γ .

La deuxième méthode est dite Lagrangienne. Dans ce cas, le mouvement de chaque particule fluide est suivi dans le domaine de calcul. Ces particules sont repérées individuellement par l'équation d'advection du point de vue lagrangien. La vitesse d'une particule $\vec{V}_p$ est donnée par l'équation suivante :

$$\vec{V}_p = \begin{cases} \frac{dx}{dt} = u(x, y, z, t) \\ \frac{dy}{dt} = v(x, y, z, t) \\ \frac{dz}{dt} = w(x, y, z, t) \end{cases} \quad 1.3$$

Le système d'équations d'advection possède deux à trois équations en fonction de la dimension du système considéré. Il est intéressant de noter que ce système est toujours intégrable lorsqu'on a un écoulement bidimensionnel et stationnaire. Les trajectoires sont régulières pour ce système stationnaire (advection régulière). Par conséquent, le mélange se fait principalement par diffusion entre les différentes zones, et ce processus est très lent. Par contre, il ne peut pas être intégrable si l'écoulement est en deux dimensions et instationnaire (Aref, 1984) ou tridimensionnel (Ottino, 1989). Ce cas peut conduire aux trajectoires chaotiques (advection chaotique). Les lignes de courant se superposent dans le temps (ou à différentes positions pour le cas 3D), et ils favorisent la circulation du fluide entre les différentes zones de l'écoulement et, par conséquent, le mélange.

I.6.2. Différentes méthodes de mise en évidence du chaos

Un système peut être qualifié de chaotique s'il satisfait au moins l'un des critères suivants :

- a. Loi de divergence des trajectoires, liée à la sensibilité aux conditions initiales ;
- b. Présence d'intersections transversales homocliniques ou hétérocliniques ;
- c. Transformation en fer de cheval (phénomène d'étirement et repliement).

I.6.2.1. Sensibilité aux conditions initiales

Les écoulements considérés sont laminaires et ils sont liés à la propriété principale d'un système chaotique, c'est à dire la sensibilité aux conditions initiales. Cette propriété rend les trajectoires instables. Au sein de ces écoulements, deux particules initialement voisines voient leurs positions s'écarter et la distance entre elles croître de manière exponentielle (figure I.16). Les exposants de Lyapunov (λ) expriment le taux de divergence ou de convergence des trajectoires et ainsi ils déterminent le degré du chaos de l'écoulement. Cet exposant est défini par :

$$\lambda = \lim_{\substack{t \rightarrow \infty \\ l(0) \rightarrow 0}} \frac{1}{t} \ln \left[\frac{l(t)}{l(0)} \right] \quad 1.4$$

où $l(0)$ est la distance initiale entre deux particules et $l(t)$ est l'écartement entre ces deux particules au cours du temps. Lorsque $t \rightarrow \infty$, l'exposant de Lyapunov (λ) est un indicateur du taux de divergence des trajectoires dans le temps. Si $\lambda \leq 0$, le comportement du système est régulier. $\lambda > 0$ représente une condition nécessaire et suffisante pour l'existence du chaos.

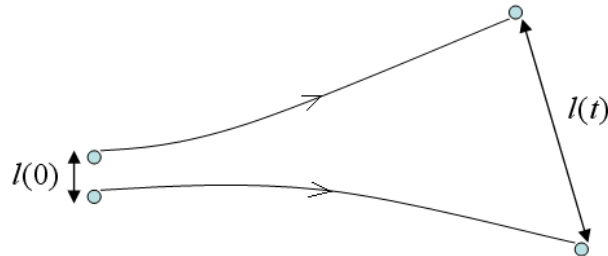


Figure I.16. Illustration de la sensibilité aux conditions initiales

I.6.2.2. Caractérisations topologiques

La sensibilité peut effectivement s'introduire dans la dynamique au point de la rendre complexe s'il existe au moins un élément instable quelque part dans l'espace des phases. Ces éléments instables dans l'espace des phases sont les points hyperboliques contrairement aux points elliptiques. Les points hyperboliques et elliptiques sont schématisés sur la figure I.17.

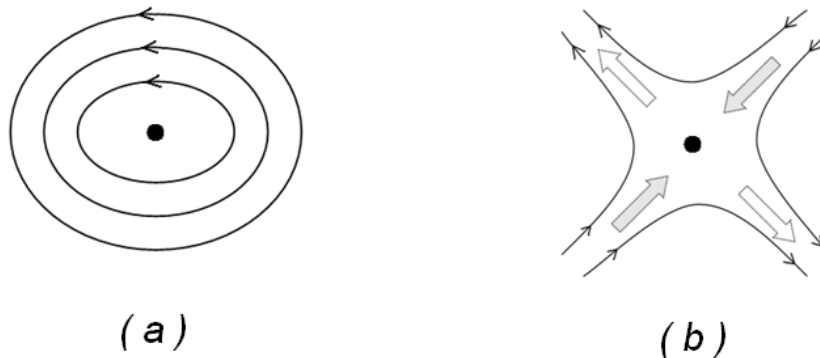


Figure I.17. a) Point elliptique, b) Point hyperbolique

La zone autour d'un point elliptique n'est pas favorable pour un mélange car les particules qui sont enfermées dans cette zone ne peuvent pas se mélanger avec le reste. Par contre, si un point hyperbolique existe dans la structure d'un écoulement, le fluide s'approche de ce point selon une direction (compression) et s'en éloigne selon une autre (étirement). Ainsi les points hyperboliques sont connus comme les points intéressants et favorables pour le processus de mélange.

I.6.2.3. Transformation de type fer à cheval

Dans cette transformation, un carré initial est d'abord étiré dans une direction, ce qui provoque sa contraction dans la direction perpendiculaire puis il est replié sur sa position d'origine (Lasbet, 2008). La figure I.18 montre les différentes étapes de transformation de type fer à cheval. L'existence d'une transformation de type fer à cheval implique l'existence du chaos et produit une croissance très rapide des gradients du champ scalaire par étirement-repliement successifs (Ottino, 1989).

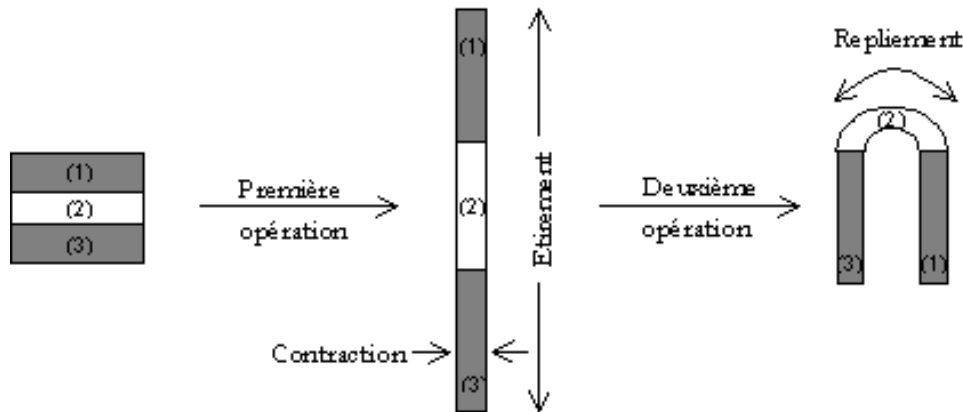


Figure I.18. Différentes étapes de transformation de type fer à cheval.

I.6.3. Effet de l'advection chaotique sur les phénomènes de transferts

Les travaux sur l'advection chaotique et son effet sur les phénomènes des transferts de chaleur ou/et de masse sont nombreux et les domaines d'applications envisagés sont multiples.

Pour augmenter le mélange, il est important de créer des étirements et mouvements de repliement dans le fluide. Par exemple, si on considère le mélange entre deux fluides différents, une bonne opération de mélange consiste à augmenter l'interface entre les deux types de fluides.

Les techniques les plus utilisées pour augmenter le transfert de chaleur et de masse, en régime laminaire, consiste à insérer des éléments particuliers dans une conduite, ainsi que la modification de la paroi pour perturber l'écoulement et créer des écoulements secondaire.

Pour les écoulements laminaires, les éléments hélicoïdaux sont les plus adaptées (Thakur, et al., 2003). Une configuration très étudiée est celle du mélangeur statique (KM) (Kenics Mixer) (voir la figure I.19.a). D'après les travaux de Hobbs et Muzzio (Hobbs, et al., 1997) et Saatdjian et al. (Saatdjian, et al., 2012), du fait de la présence des éléments hélicoïdaux dans différents orientations, l'advection chaotique apparait dans l'écoulement. Par

conséquence, le mélange est augmenté et les différents champs scalaires dans l'écoulement sont homogénéisés après une longueur de tube réduite par rapport à une conduite simple et pour des nombres de Reynolds très faibles.

Un autre type de mélangeur a été proposé par Hosseinalipour et al. (Hosseinalipour, et al., 2013). Le mélangeur est composé d'un tube avec un noyau interne en bobine au centre (voir la figure I.19.b). Le noyau excentré est inséré dans un tube et tourne avec un mouvement opposé à celui du tube externe (Saatdjiana, et al., 2011). Des zones où l'écoulement est chaotique peuvent être identifiées dans le tube et permettent un bon mélange.

Habchi et al. (Habchi, et al., 2013) ont utilisé un générateur de tourbillons longitudinaux monté à l'intérieur d'un tube lisse dans lequel la grille est mise en rotation périodiquement d'un angle de 90° . La figure I.19.c présente la géométrie. En comparaison avec une géométrie où les générateurs de tourbillon sont tous dans le même sens, le mélange est considérablement augmenté du fait de phénomène d'étirement et de repliement qui apparaît.

Une autre technique consiste à placer d'éventuels éléments sur la paroi interne du tube. Ces éléments permettent d'augmenter le transfert du fait de l'augmentation de la surface d'échange.

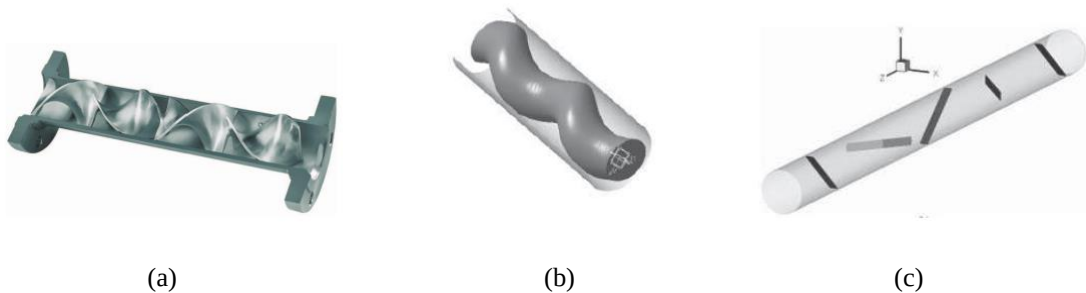


Figure I.19. Différents types de tubes avec des éléments hélicoïdaux : (a) Mélangeur statique KM, (b) Tube proposé par Hosseinalipour et al. et (c) Tube proposé par Habchi et al.

La deuxième technique utilisée pour intensifier le transfert est la modification de la paroi d'un tube ; c'est une voie largement étudiée dans la littérature. L'écoulement peut être modifié en agissant sur la géométrie de la paroi, que ce soit en introduisant des rugosités ou des perturbations géométriques.

Les avantages offerts par une géométrie chaotique utilisée comme mélangeur et/ou échangeur de chaleur ont été établis dans des études antérieures (Jones, et al., 1989; Acharya, et al., 1992; Peerhossaini H., 1993; Castelain C., 1997; Lemenand, et al., 2002) et ils ont comparé avec un canal droit ou à un canal hélicoïdal.

Jones (Jones, 1994) a examiné la dispersion d'un scalaire passif par l'advection chaotique dans des conduites courbées alternées. Il a montré que lorsqu'on considère une succession de coudes dans des plans de l'espace différents, les forces qui apparaissent engendrent des structurations successives de fluide dans des directions différentes, créant donc des zones chaotiques. La succession de structures de vorticité dans différentes directions créent un comportement chaotique.

Mokrani et al. (Mokrani, et al., 1997) ont comparé expérimentalement les transferts de chaleur dans une configuration chaotique (coudes avec réorientation spatiale alternée), et dans une hélice ( coulement régulier) pour un nombre de Reynolds compris entre 60 et 200 (voir la figure I.20). Ils ont montré que l'efficacité de l'échangeur à effet d'advection chaotique est de 13 à 27% plus importante que celle de l'échangeur hélicoïdal. Le nombre de coude du dispositif a un fort impact sur les résultats observés. En effet, plusieurs passages coudés dans des directions différentes sont nécessaires pour engendrer l'advection chaotique.

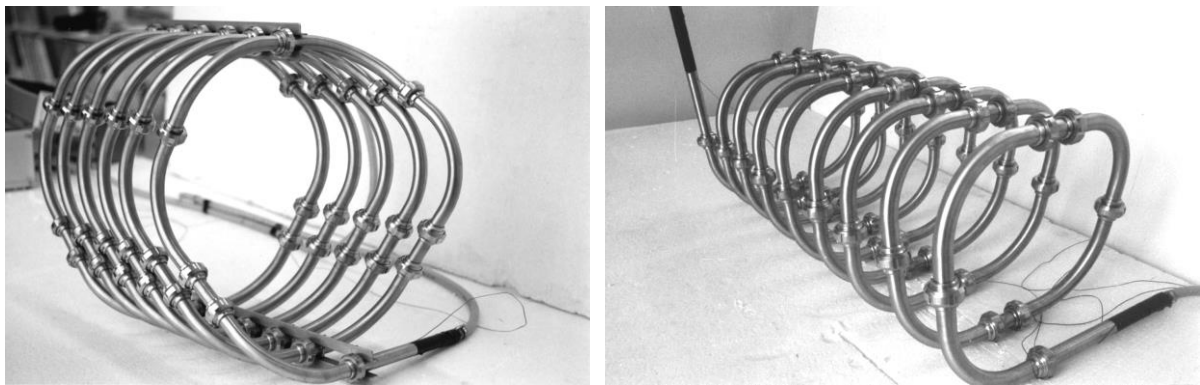


Figure I.20. Les géométries étudiées par Mokrani et al. (Mokrani, et al., 1997). Géométrie chaotique (gauche) et canal hélicoïdale (droite).

Habchi et al. (Habchi, et al., 2009) ont étudié le processus de dispersion (liquide / liquide), lié au mélange de fluides immiscibles, dans les deux géométries précédentes (figure I.20). Les expériences ont montré l'effet de l'advection chaotique sur le fractionnement des gouttelettes et ont fourni des gouttelettes plus petites et plus homogènes.

Dans une étude expérimentale, Castelain et al. (Castelain, et al., 2001) ont visualisé par fluorescence induite par laser (LIF) le comportement d'un écoulement laminaire incompressible dans un canal de section carrée muni d'une succession de coudes, chacun se trouvant dans un plan de courbure perpendiculaire à celui de son voisin (voir figure I.21). Ils ont pu mettre en évidence la sensibilité de l'écoulement aux conditions d'entrée à travers la séparation exponentielle, le long de l'écoulement, des trajectoires de deux particules initialement voisines à l'entrée du canal. Ils ont démontré également la production de zones très

complexes d'étirements et de repliements au sein du fluide, ce qui n'aurait pas été le cas si les coudes n'étaient pas arrangés spatialement de cette manière. Ainsi, ils ont vérifié que la naissance des cellules contrarotatives de Dean au niveau des coudes est responsable du comportement chaotique de l'écoulement.

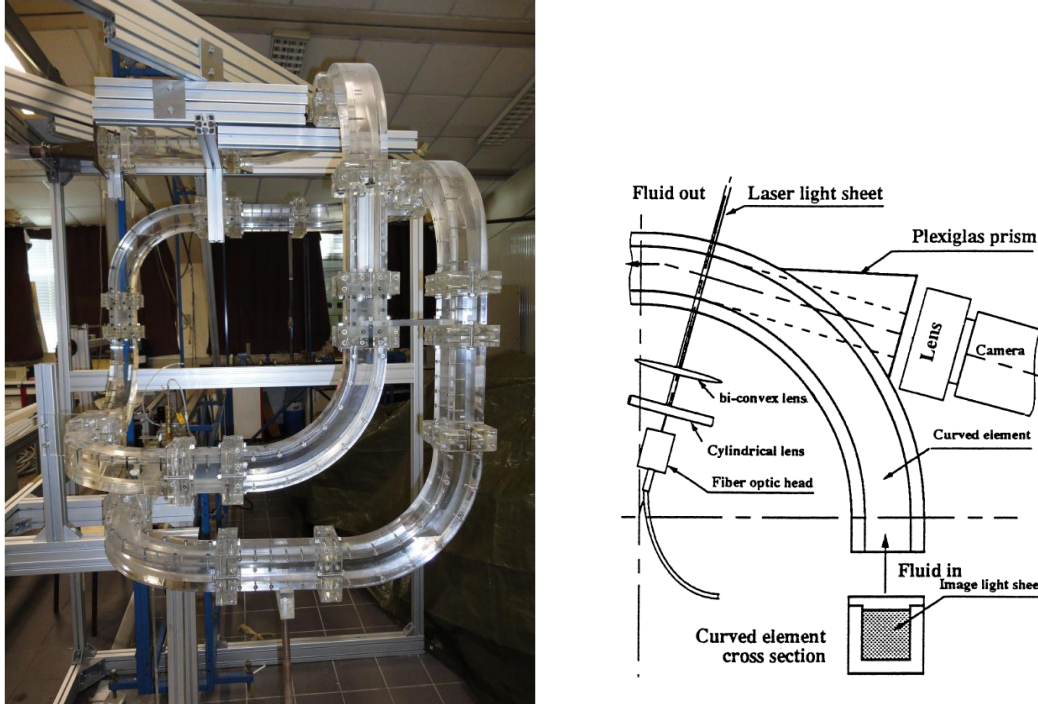


Figure I.21. Mélangeur à advection chaotique, (Castelain, et al., 2001).

Karami et al. (Karami, et al., 2014) ont étudié numériquement l'effet de la perturbation géométrique et la pulsation de l'écoulement dans des conduits courbes en régime laminaire. Ils ont utilisé la même géométrie dans la figure I.21. Les résultats ont montré que la formation de connexions homocliniques et hétérocliniques en raison de l'écoulement pulsatif améliorait le mélange.

D'autres types de mélangeur chaotique reposant sur un principe semblable ont été plus spécialement conçus pour les systèmes microscopiques. La plupart des micro-canaux rencontrés dans la littérature utilisent l'instabilité de l'écoulement de Dean pour augmenter le mélange. On peut par exemple citer les géométries ondulées avec différentes formes de sections de passage (Zheng, et al., 2013; Sui, et al., 2012; Lin, et al., 2007) (Figure I.22.a), le canal chaotique proposé par Xia et al. (Xia, et al., 2012) (Figure I.22.b), un canal avec des lames trapézoïdales décalées proposé par Hai et al. (Hai, et al., 2015) (Figure I.22.c), ou encore le canal en L (Beebe, et al., 2001; Ansari, et al., 2009) (Figure I.22.d).

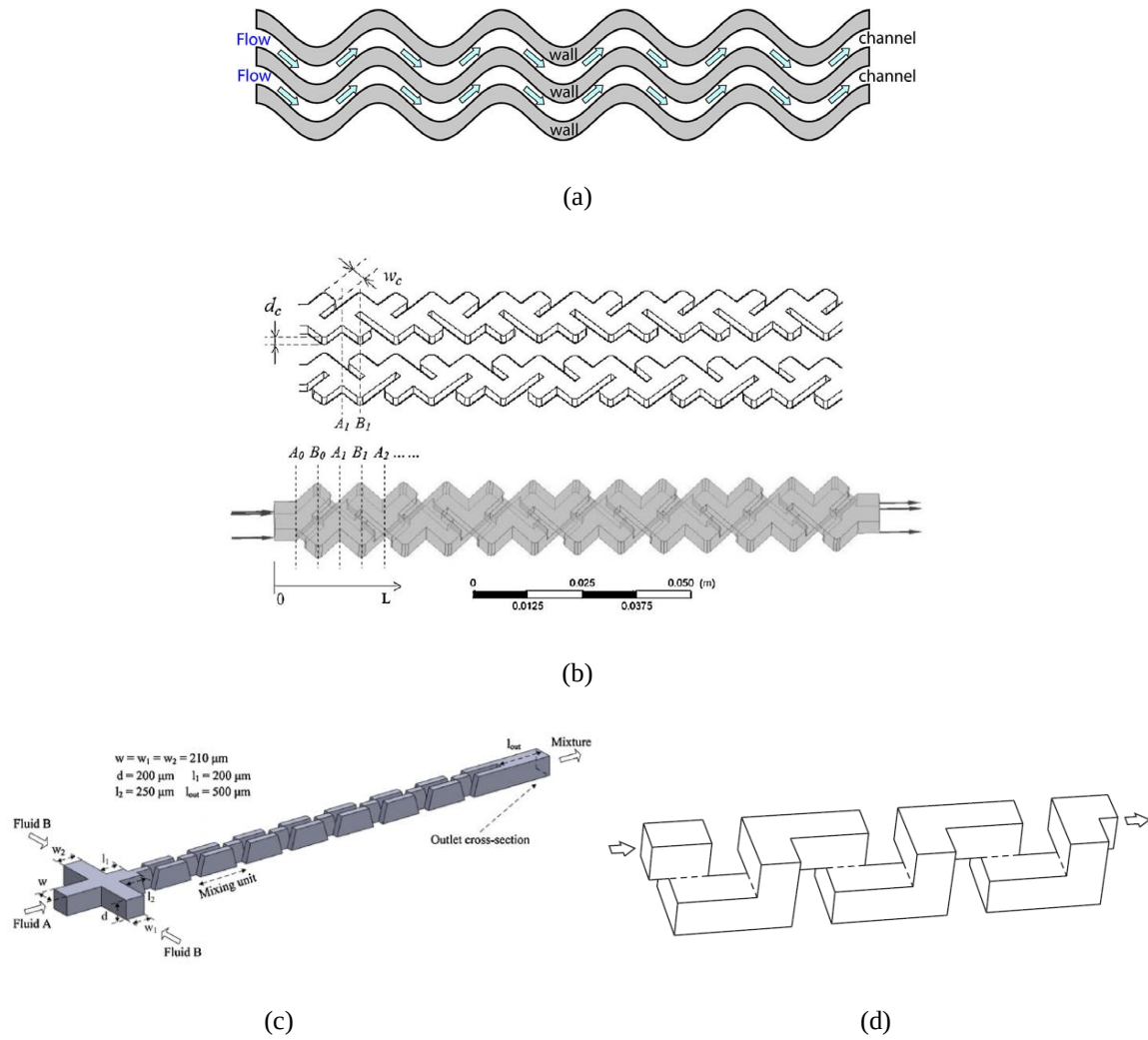


Figure I.22. Différents types de micro-canaux utilisant l'advection chaotique.

Dans ces différents cas, le bon mélange à l'intérieur du canal est possible du fait de l'advection chaotique qui se développe à partir d'un certain nombre de Reynolds, tout en restant en régime laminaire. Ce type de canaux à petite échelle peut être appliqué à un grand nombre de cas industriels.

Robin et al. (Robin, et al., 2000) ont étudié expérimentalement le mélange de fluides (phénolpthaléine et l'hydroxyde de sodium) dans un microcanal tridimensionnel, appelé géométrie C, avec un écoulement tridimensionnel stationnaire ouvert présenté sur la figure I.23. Pour caractériser la qualité du mélange dans cette géométrie, les auteurs ont suivi l'évolution de la déviation standard le long de la coordonnée curviligne pour un nombre de Reynolds donné. Ainsi, ils ont suivi l'évolution de la déviation standard en fonction du nombre de Reynolds. Ils ont montré que la déviation standard décroît plus rapidement lorsque l'écoulement est chaotique.

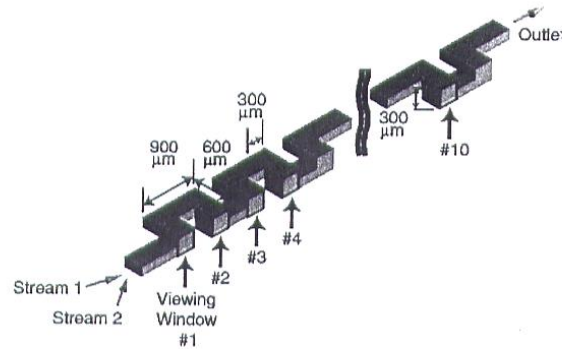


Figure I.23. Géométrie C, (Robin, et al., 2000).

Lasbet Y. et al (Lasbet, et al., 2006) ont étudié numériquement l'effet de deux géométries, l'une en zigzag plane et l'autre tridimensionnelle en forme de « C », sur l'amélioration des performances thermiques des échangeurs de chaleur intégrés dans les plaques bipolaires des piles à combustibles de type PEMFC. Leurs résultats montrent une amélioration du nombre de Nusselt de deux fois pour la conduite en zigzag et de six fois pour la géométrie en forme de « C » par rapport au canal droit. Ils ont attribué cette amélioration des performances thermiques à la présence de régions hautement chaotiques au sein de l'écoulement. La perte de charge occasionnée dans la géométrie en forme de « C » est plus importante que celle dans le canal droit, néanmoins le rapport du coefficient de frottement au nombre de Nusselt reste faible, montrant que l'amélioration du transfert de chaleur est plus important que l'augmentation de la perte de charge.

Lasbet et al. (Lasbet, et al., 2007) ont évalué plusieurs géométries chaotiques de section rectangulaire en termes d'efficacité de transfert de chaleur, d'intensité de mélange et de pertes de charge (voir figure I.24). Leurs performances sont comparées à celles d'un canal droit actuellement utilisée dans les systèmes de refroidissement de type PEMFC et ceux d'un canal à ondes carrées et pour deux nombres de Reynolds 100 et 200. Ils ont montré que la géométrie en forme « C », améliore de manière significative le transfert de chaleur par convection par rapport au tube droit ainsi que le canal à ondes carrées. De toutes les géométries étudiées, on induit une intensification plus élevée du transfert de chaleur (Nusselt moyen égal à 20) avec une forte perte de charge. Mais avec la géométrie en forme « C », ils ont obtenu un meilleur compromis entre le transfert de chaleur et la perte de charge. Cependant, toutes les géométries chaotiques présentent un degré de mélange similaire pour les deux nombres de Reynolds étudiés.

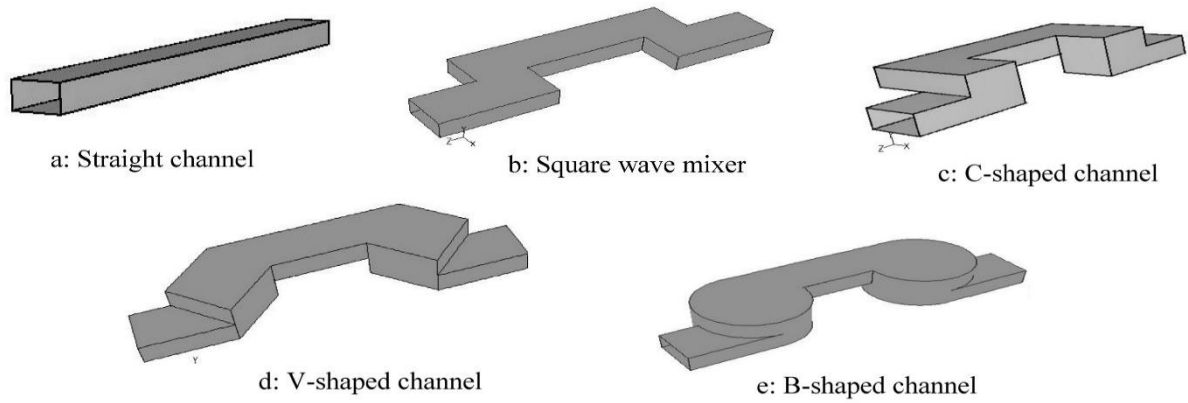


Figure I.24. Géométries étudiées par (Lasbet, et al., 2007).

Hwang et al. (Hwang, et al., 2013) ont étudié numériquement le mélange de deux fluides miscibles dans trois géométries micro-canaux différentes sans négliger la diffusion moléculaire (tube droit, canal à ondes carrées 2D et canal serpentin 3D). La section d'entrée est divisée en deux parties verticalement. Le canal en serpentin 3D est similaire à la géométrie du micro-canal en forme de C proposé par (Robin, et al., 2000).

Tohidi et al. (Tohidi, et al., 2014) ont examiné numériquement les effets de l'écoulement de nanofluides sur le transfert de chaleur dans une géométrie en forme de « C » dans le but d'évaluer les avantages potentiels de l'utilisation de nanofluides dans un écoulement chaotique. Les résultats numériques ont révélé que la combinaison de nanofluides et l'advection chaotique peut être un moyen efficace d'améliorer la performance thermique dans les écoulements laminaires. Ces résultats indiquent que l'ajout de seulement 1 à 3% de nanoparticules de CuO ou Al₂O₃ au écoulement chaotique a amélioré le transfert de chaleur de 4 à 14% et de 4 à 18%, respectivement, avec une augmentation marginale de perte de charge. En outre, Naas et al. (Naas, et al., 2016) ont caractérisé dans la même géométrie le comportement hydrodynamique, thermique et thermodynamique d'un fluide non-Newtonien de type pseudo plastique pour différentes valeurs du nombre de Reynolds généralisé allant de 25 à 200 et pour plusieurs valeurs de l'index de puissance n varie entre 0,5 et 1. Ils ont montré que cette géométrie présente des performances très intéressantes par rapport à une géométrie classique, tube droit dans tous les cas considérés.

I.7. Conclusion

La production de biodiesel est assurée par plusieurs techniques telles que le mélange des huiles végétales ou graisses animales avec du gazole ou d'autres solvant (dilution), microémulsion, pyrolyse et la transesterification.

La réaction de transestérification d'huile avec un alcool en présence d'un catalyseur est une solution alternative pour la production de biodiesel dans le monde industriel. Cette réaction est influencée par plusieurs paramètres tels que la nature de l'huile utilisée et sa composition en acides gras, la teneur en acides gras libres de l'huile, le type d'alcool, le rapport molaire huile/alcool, la nature et la concentration du catalyseur, la température, l'intensité de mélange et la teneur en eau dans le milieu réactionnel.

La réaction de transestérification est industriellement conduite dans des réacteurs traditionnels batch. Mais ces dernières années, les études scientifiques s'orientent vers l'optimisation de ces procédés de production de biodiesel et remplacer par nouveaux systèmes de production en continu en régime laminaire.

Pour que l'intensité de mélange dans la réaction de transestérification soit très importante dans l'écoulement pour augmenter l'interface de contact entre les réactifs, nous allons proposer une géométrie chaotique générant des écoulements tourbillonnaires très intenses. De nombreux mélangeurs chaotiques pour augmenter le transfert de masse et de chaleur dans un canal peuvent être recensés dans la littérature.

Au regard de tous les mélangeurs recensés dans notre étude bibliographique, celui qui paraît être potentiellement intéressant et le mieux adapté à notre utilisation et celui utilisé par (Robin, et al., 2000). En effet, cette géométrie permet de générer des trajectoires chaotiques dans un écoulement tridimensionnel ouvert stationnaire ce qui améliore le mélange. Ces résultats sont confirmés par les travaux de (Lasbet, et al., 2007; Tohidi, et al., 2014; Naas, et al., 2016).

Sur la base de ces résultats, nous avons donc choisi la géométrie C "C-Shaped", nommée serpent-3D, comme géométrie de base dans notre étude.

CHAPITRE II

CARACTÉRISATION DE LA GÉOMÉTRIE CHAOTIQUE EN TERMES DE MÉLANGE ET D'ÉCHANGE THERMIQUE

CHAPITRE II. CARACTÉRISATION DE LA GÉOMÉTRIE CHAOTIQUE EN TERMES DE MÉLANGE ET D'ÉCHANGE THERMIQUE.

Dans ce chapitre, nous avons simulé numériquement en utilisant un code CFD (ANSYS Fluent) les performances en termes de mélange de deux fluides, d'homogénéisation de la température (mélange thermique) et le transfert thermique entre les parois et le fluide dans les trois géométries considérées (Tube droit, Serpentin-2D et la géométrie chaotique Serpentin-3D). La qualité de mélange est évaluée par le calcul du degré de mélange (D) et l'échange pariétal est caractérisé par le calcul du nombre de Nusselt local (Nu).

II.1. Description des géométries et méthodologie numérique

II.1.1. Description des géométries

Nous considérons trois géométries : tube droit, serpentin-2D et géométrie chaotique "serpentin-3D". La figure II.1 présente l'élément de base (une période) de toutes les géométries. Pour constituer un canal complet, chaque période se répète dans l'espace. Pour toutes les géométries, la section d'entrée du canal est carrée avec un rapport d'aspect égal à 1 (20 mm x 20 mm). Le diamètre hydraulique D_h est égal à 20 mm et la longueur dépliée d'une période est égale à 180 mm.

La figure (II.1.a) représente la géométrie classique à savoir le tube droit. La deuxième géométrie est le serpentin, appelé géométrie (S-2D) représentée sur la figure (II.1.b). Elle est formée d'une succession de coudes droits de 90° dans le même plan. La géométrie chaotique (Serpentin-3D) a été initialement introduite par Robin et al. (Robin, et al., 2000) (figure II.1.c). Cette géométrie génère des écoulements spatialement chaotiques (Beebe, et al., 2001). Elle est formée de deux perturbations géométriques, chaque perturbation étant formée d'une succession de trois coudes droits de 90° dans un plan différent. Les dimensions de la géométrie S-3D sont décrites en détail sur la figure (II.1.c).

II.1.2. Méthodologie numérique

Les équations de conservation de masse et de Navier-Stokes sont résolues numériquement en utilisant le code CFD commercial ANSYS Fluent. Dans cette étude, le fluide

est considéré incompressible et l'écoulement est stationnaire et laminaire. La fonction VOF sous ANSYS est utilisée pour caractériser le mélange des deux fluides.

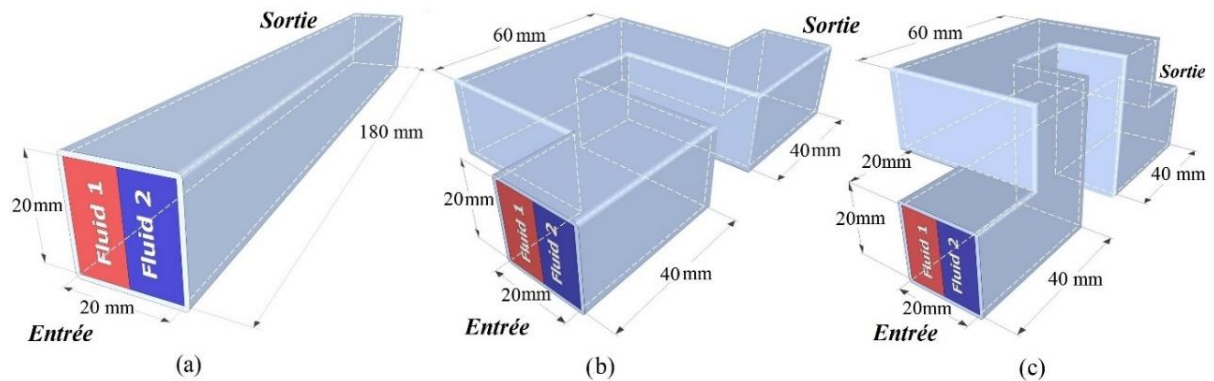


Figure II.1. Les géométries considérées: **a)** Tube droit (T-D), **b)** Serpentine-2D, **c)** Géométrie chaotique (serpentine-3D).

Le schéma SIMPLE est adopté pour la discrétisation de l'équation de couplage pression-vitesse. Les équations de quantité de mouvement, l'énergie et la fraction volumique sont discrétisées à l'aide d'un schéma upwind du second ordre, alors que le schéma PRESTO a été appliqué pour la discrétisation de la pression. La convergence est atteinte lorsque les résidus sont inférieurs à 10^{-4} pour l'équation de conservation et 10^{-6} pour les fractions volumiques et l'équation de l'énergie. Les conditions aux limites imposées sont détaillées dans le tableau II.1.

Table II.1. Les conditions aux limites imposées.

Section	Les conditions aux limites
1^{ère} cas (mélange de deux fluides)	
Entrée	Vitesse axiale uniforme avec une fraction volumique égale à 0 pour le fluide1 et égale à 1 pour le fluide2.
Sortie	Outflow : condition de conservation de débit.
Parois	Non glissement (No-slip)
2^{ème} cas (mélange thermique)	
Entrée	Vitesse axiale uniforme avec une température imposée égale à 300 K pour le fluide1 et égale à 320 K pour le fluide2.
Sortie	Outflow : condition de conservation de débit.
Parois	Non glissement (No-slip) avec parois adiabatiques.
3^{ème} cas (échange parietal)	
Entrée	Vitesse axiale uniforme avec une température imposée égale à 300 K.
Sortie	Outflow : La condition de conservation de débit.
Parois	Non glissement (No-slip) avec une condition de densité de flux pariétale imposée.

II.1.3. Sensibilité du code au maillage

L'étude de la sensibilité au maillage est indispensable afin d'assurer la qualité des résultats et d'optimiser le maillage dans le but d'économiser le temps de calcul et la mémoire nécessaire. Pour ce fait, nous avons simulé un cas de mélange de deux fluides miscibles dans la géométrie serpent S-3D. Une structure des mailles cubiques (hexaèdres) sont utilisées pour la géométrie complète (figure II.2). Ce maillage se fait à l'aide d'un module spécifique sous ANSYS. Dans cette attente plusieurs réseaux de mailles ont été réalisés : $(30 \times 30 \times 30)$, $(35 \times 35 \times 35)$, $(40 \times 40 \times 40)$ et $(45 \times 45 \times 45)$ nœuds dans les directions x, y et z.

La figure II.3 présente les profils de vitesse axiale et la fraction volumique du *Fluide2* en fonction des coordonnées transversales (x et y) à la sortie de la géométrie S-3D pour les différents maillages. Nous remarquons que la vitesse axiale est identique quel que soit le réseau de maille, donc, la vitesse axiale n'est pas affectée par le nombre des nœuds choisis. Tandis que la fraction volumique est sensible au nombre des nœuds dans le volume et par la suite nous observons que les deux réseaux de mailles $(40 \times 40 \times 40)$ et $(45 \times 45 \times 45)$ sont très proches et l'écart entre ces deux réseaux ne dépasse pas 3%. A l'issue de cette étude comparative nous avons retenu le maillage $(40 \times 40 \times 40)$, et a été jugé pleinement satisfaisante.

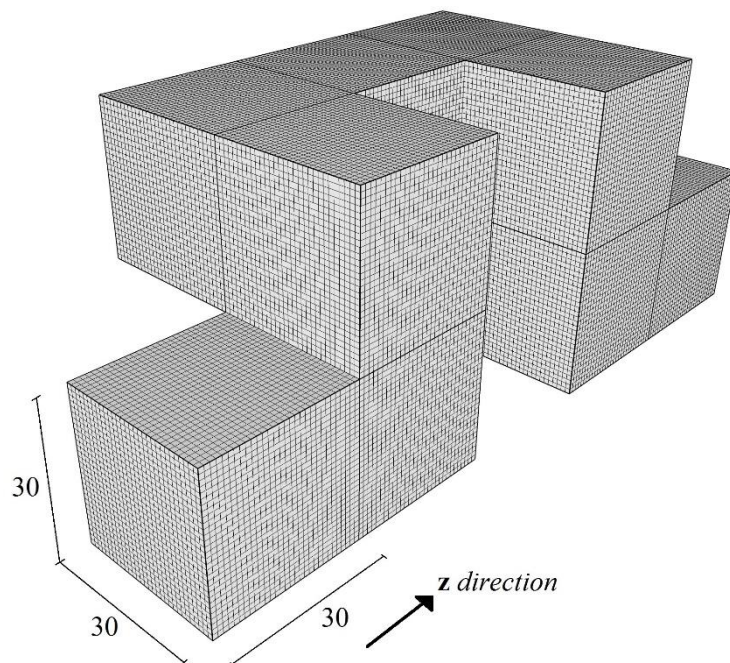


Figure II.2. Exemple de type de maillage cubique $(30 \times 30 \times 30)$.

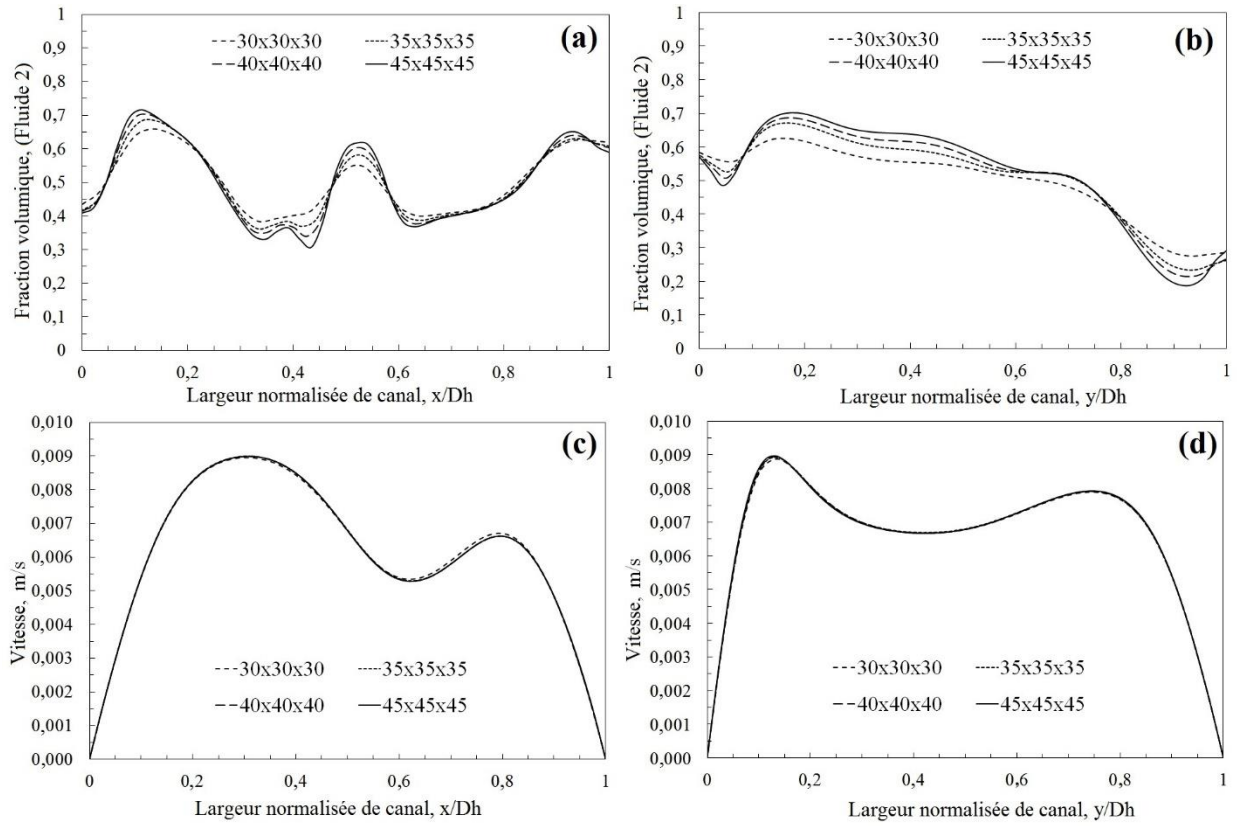


Figure II.3. Sensibilité au maillage à la sortie de la géométrie S-3D pour $Re = 100$.

II.1.4. Grandeurs physiques utilisées pour la caractérisation du mélange

Les performances de mélange dans les géométries considérées sont évaluées en utilisant le degré de mélange tel qu'il est défini dans les travaux (Lasbet, et al., 2007; Liu, et al., 2004; Cook, et al., 2013) et dont l'expression s'écrit comme suit :

$$D=1-\frac{\sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^N(X_i-\bar{X})^2}}{\sigma_0} \quad 2.1$$

$$\text{où : } \bar{X} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^N(X_i) \quad 2.2$$

N : le nombre de nœuds dans une section droite.

Quant au mélange des deux fluides, X_i est la fraction volumique de *Fluide2* au nœud i , $\bar{X}$ est la fraction volumique moyenne dans une section droite et est égale à 0,5. Pour le mélange thermique, X_i est la température statique au nœud i , $\bar{X}$ est la température moyenne dans une section droite et est égale à 310 K, et σ_0 est la déviation standard à la section d'entrée de la géométrie définie comme suite :

$$\sigma_0 = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2} \quad 2.3$$

Comme défini, le degré de mélange varie de 0 à 1. Ainsi, pour un mélange parfait, $D = 1$.

Concernant l'échange pariétal, nous suivons l'évolution du nombre de Nusselt local Nu le long de la coordonnée curviligne :

$$Nu = \frac{\varphi}{T_w - T_m} \cdot \frac{D_h}{\lambda} \quad 2.4$$

où φ est le flux de chaleur imposé uniformément à la paroi ($\varphi = 5000 \text{ W/m}^2$), T_w est la température de la paroi, λ est la conductivité thermique du fluide (ici l'eau, $\lambda = 0,6 \text{ W/m.K}$) et T_m est la température de mélange du fluide à la section transversale du canal.

Les pertes de charge dans les géométries considérées sont calculées en utilisant le nombre de Poiseuille, Po , tel qu'il est défini par la formule suivante :

$$Po = C_f \cdot Re \quad 2.5$$

où C_f est le coefficient de frottement, et il est défini par :

$$C_f = \frac{\Delta P}{\frac{1}{2} \rho U_m^2} \cdot \frac{D_h}{L} \quad 2.6$$

II.2. Résultats et discussion

II.2.1. Validation de l'approche numérique

Afin de valider le schéma numérique, nous avons confronté nos résultats à ceux rapportés par Beebe et al. (Beebe, et al., 2001). Ces auteurs ont considéré une géométrie en **L** pour laquelle ils ont étudié expérimentalement et numériquement les performances de mélange de deux fluides (eau/éthanol).

Dans le présent travail, nous avons simulé le mélange des deux fluides miscibles (éthanol / eau) en géométrie **L** pour un nombre de Reynolds égal à 10. Les masses volumiques de l'eau et de l'éthanol sont $9,998 \times 10^2$ et $7,890 \times 10^2 \text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$ respectivement. Les viscosités dynamiques de l'eau et de l'éthanol sont $0,9 \times 10^{-3}$ et de $1,2 \times 10^{-3} \text{ (kg.m}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$ respectivement.

Les contours de la fraction volumique de l'éthanol obtenues par nos simulations et celles rapportées par Beebe et al. (Beebe, et al., 2001) sont présentées sur la figure (II.4.a). Cette

comparaison montre une bonne concordance et, de ce fait, ce résultat peut être considéré comme une bonne validation des calculs numériques.

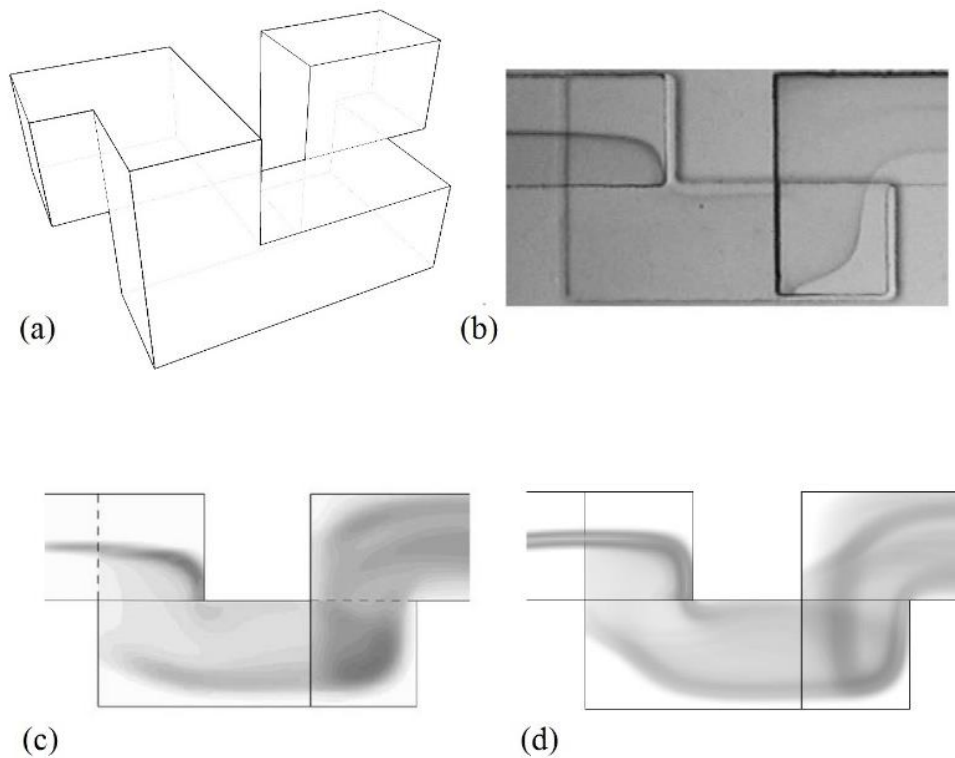


Figure II.4. Contour de la fraction volumique de l'éthanol dans la géométrie **L** pour $Re=10$. (a) Géométrie considérée, (b) résultat expérimental (Beebe, et al., 2001), (c) résultat numérique (Beebe, et al., 2001) (d) notre résultat numérique.

II.2.2. Efficacité de mélange

Afin de décrire qualitativement l'efficacité de mélange entre les deux fluides, et pour mettre en évidence l'existence de processus d'étirement et de repliement dans la section transversale de l'écoulement, les deux fluides sont injectés à l'entrée du canal.

La section d'entrée de toutes les géométries considérées est divisée en deux parties, horizontalement et verticalement. Dans une partie, nous avons injecté le *fluide1* et dans l'autre, nous avons injecté le *fluide2* avec une fraction volumique de 0 et 1 respectivement. Les deux fluides sont miscibles, ce qui signifie que la tension interfaciale entre les deux fluides est négligeable. Les propriétés physiques des deux fluides sont considérées identiques et égales à celles de l'eau. De plus, la diffusion moléculaire n'est pas considérée pour mettre en évidence les propriétés cinématiques de l'écoulement dans les géométries proposées.

La figure II.5 et la figure II.6 montrent les contours de fraction volumique de *fluide2* à la sortie de la première et de la deuxième période des trois géométries: (Tube droit, Serpentin-2D et Géométrie chaotique S-3D) pour différents nombres de Reynolds (de 5 à 200) et pour les deux modes d'injection, horizontale et verticale.

Les fractions volumiques dans le tube droit, pour les deux modes d'injection (horizontale, verticale), restent inchangées (figures II.5.a et figure II.6.a). Les deux fluides ne se mélangent pas car les trajectoires des particules sont parallèles et donc il n'y a pas de transfert de la matière entre les deux fluides. De plus, le transfert de masse à l'interface n'est pas observé car la diffusion moléculaire n'est pas prise en considération. Pour améliorer l'efficacité de mélange entre les deux fluides, la cinématique des particules fluides doit être modifiée.

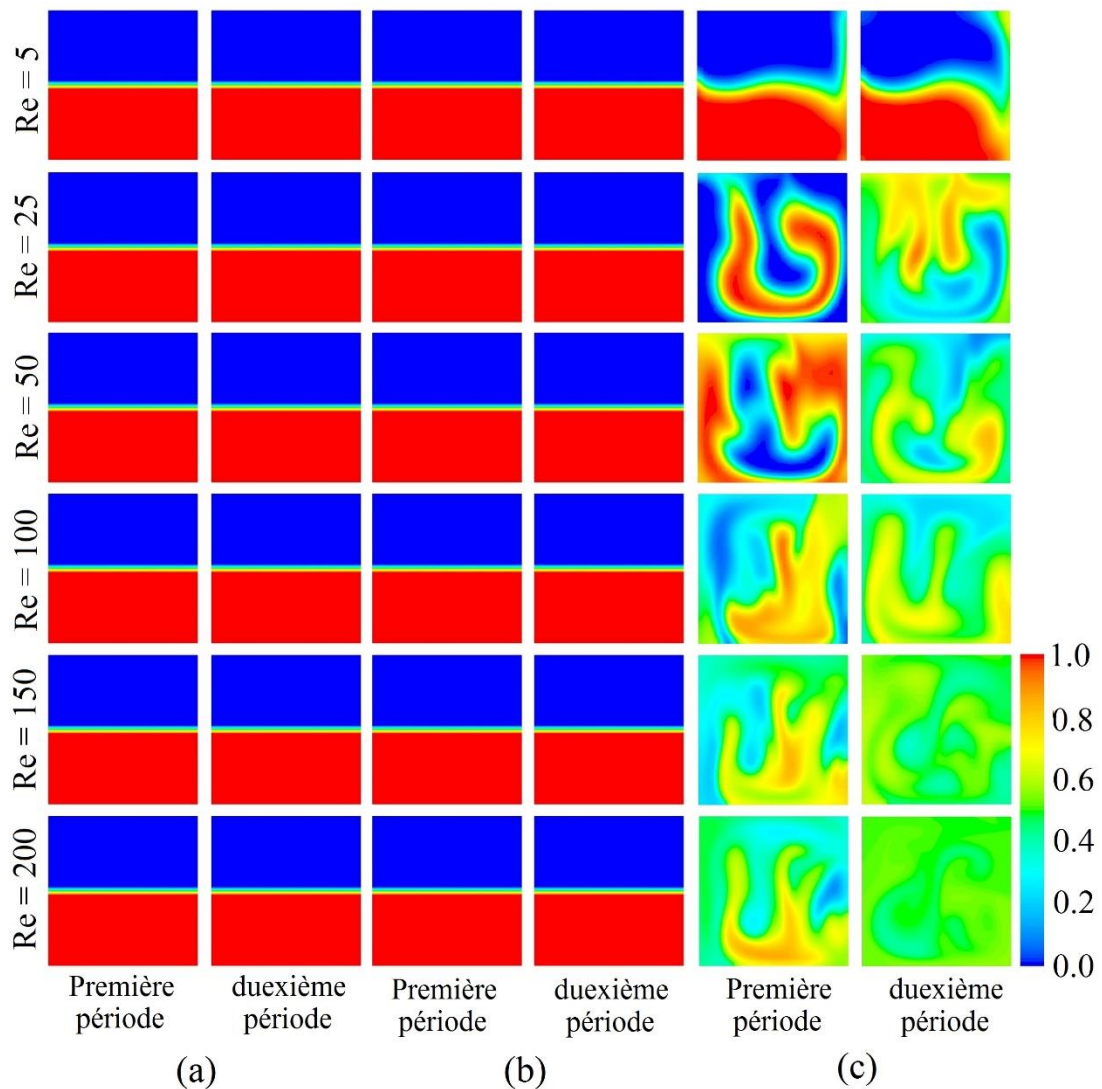


Figure II.5. Fraction volumique du *Fluide2* à la sortie de la première et de la deuxième période pour les trois géométries et pour le mode d'injection horizontale : **(a)** Tube droit, **(b)** Serpentin-2D, **(c)** Géométrie Chaotique S-3D

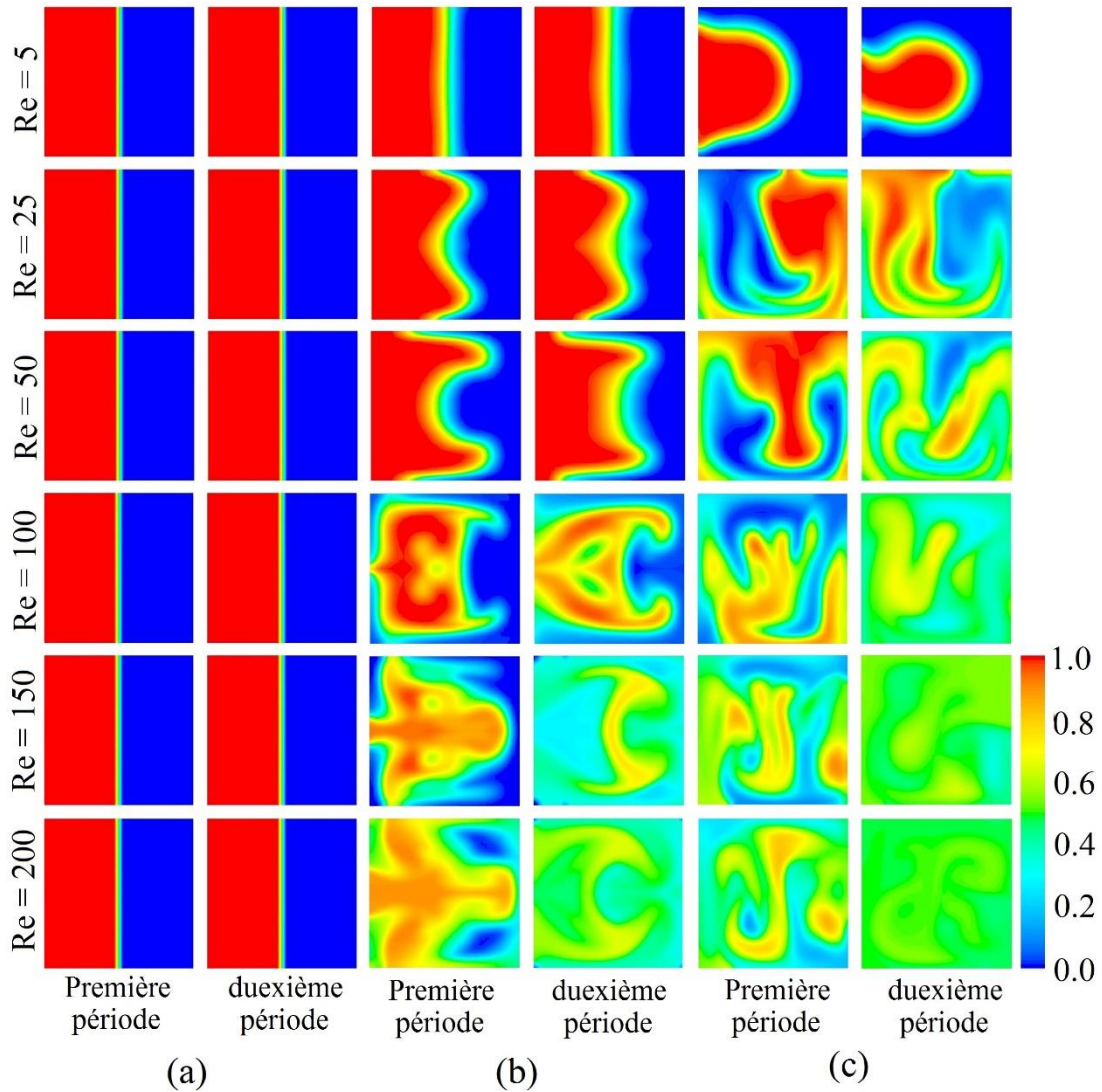


Figure II.6. Fraction volumique du *Fluide2* à la sortie de la première et de la deuxième période pour les trois géométries et pour le mode d'injection verticale : **(a)** Tube droit, **(b)** Serpentin-2D, **(c)** Géométrie Chaotique S-3D

Dans la géométrie S-2D, les écoulements secondaires sont plus intenses comparant à ceux trouvés dans la géométrie droite en raison de l'existence des tourbillons dans une section droite (Figure II.7). Cette structure tourbillonnaire est constituée de deux tourbillons ; l'un dans la partie supérieure et l'autre est dans la partie inférieure. Ceci rend l'écoulement symétrique horizontalement. Donc, la qualité du mélange dépend fortement du mode d'injection. Si l'injection est horizontale, les deux fluides ne sont pas en interaction et donc chaque fluide reste dans la même région et par conséquent le mélange est quasiment nul.

Cependant, lorsque l'injection est verticale, les tourbillons détruisent l'interface et, par conséquent, le transfert de masse est amélioré. De plus, lorsque le nombre de Reynolds augmente, le mélange est plus vigoureux (figure II.6.b). En raison des deux tourbillons, le fluide

au milieu de la géométrie S-2D est redirigé vers les parois, tandis que le fluide à proximité des parois est conduit vers le centre de la conduite.

L'injection verticale révèle que l'écoulement est entièrement symétrique dans ce type de géométrie (figure II.6.b). Cette symétrie dépend fortement du nombre de Reynolds et elle n'existe que dans un écoulement laminaire. La destruction de cette symétrie est une indication de la déstabilisation d'écoulement et elle peut être un précurseur de l'apparition du régime transitoire. Dans le canal S-2D (figure II.8.a), l'écoulement est généralement régulier et les trajectoires des particules ne divergent pas (Lasbet, et al., 2007). Par conséquent, la géométrie S-2D n'est pas une géométrie appropriée pour parvenir à un mélange parfait.

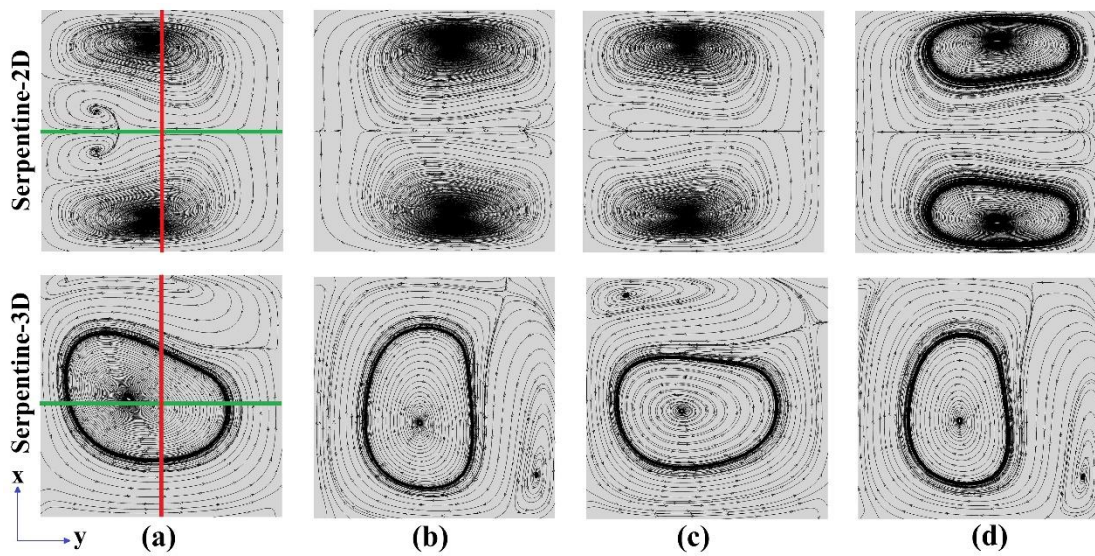


Figure II.7. Ecoulement secondaire à différentes sections pour les deux géométries (S-2D et S-3D) pour $Re=100$, ((a) milieu de la première période, (b) fin de la première période, (c) milieu de la 2^{ème} période, et (d) sortie de la 2^{ème} période, les lignes verte et rouge représentent l'interface entre les fluides en mode d'injection horizontale et verticale respectivement)

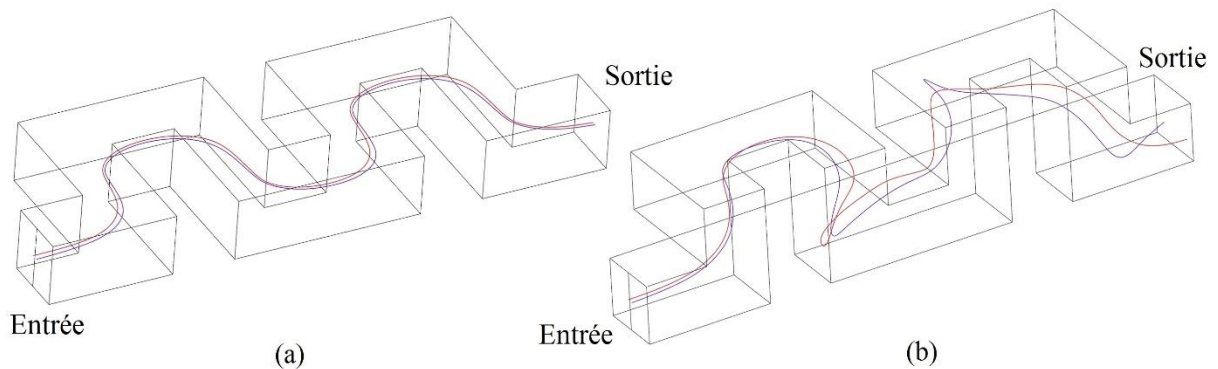


Figure II.8. Evolution de la trajectoire de deux particules après deux périodes, (a) Serpentin-2D, (b) Serpentin-3D

Dans la géométrie S-3D, nous avons deux perturbations tridimensionnelles qui sont l'origine de la complexité de l'écoulement. La première perturbation fait tourner l'écoulement dans le sens positif (dans le sens inverse des aiguilles d'une montre), tandis que le second génère un écoulement tournant dans le sens négatif (sens horaire). En outre, dans la géométrie serpentín-3D, les trajectoires des particules peuvent diverger rapidement. Cette propriété est une signature claire de l'advection chaotique (figure II.8.b). Par conséquent, les particules fluides visitent toutes les régions de la conduite. Ainsi, l'étirement et le repliement dans les fluides conduisent à un mélange uniforme rapide et satisfaisant. Pour une valeur de Reynolds égale à 5, les forces inertielles sont négligeables par rapport aux forces visqueuses qui expliquent le niveau faible du mélange. A partir d'un nombre de Reynolds égal à 25, le processus de mélange dans cette géométrie devient notable due aux écoulements secondaires générés (la figure II.5.c et la figure II.6.c). Après une distance suffisante, l'effet de la direction privilégiée est presque complètement annulé.

Pour quantifier l'efficacité du mélange dans les trois géométries, le degré de mélange est calculé selon l'équation 2.1 et en fonction du nombre de Reynolds. La figure II.9 montre l'évolution du degré de mélange en fonction du nombre de Reynolds dans les trois géométries et pour les deux modes d'injection (horizontal et vertical).

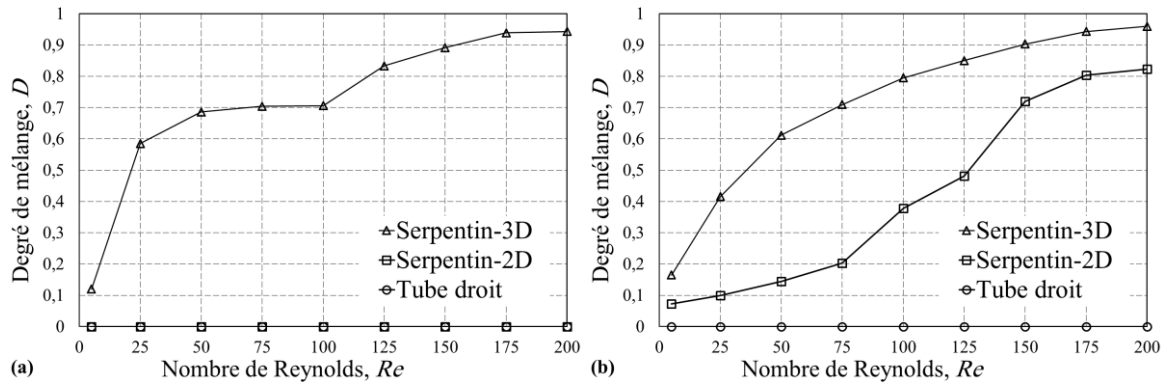


Figure II.9. Evolution du degré de mélange en fonction du nombre de Reynolds à la sortie des trois géométries. **(a)** Injection horizontale, **(b)** Injection verticale.

Le degré de mélange est égal à zéro pour les deux modes d'injection quel que soit le nombre de Reynolds dans le tube droit car l'écoulement est laminaire et régulier, ce qui rend le mélange défavorable. Dans la géométrie S-2D et lorsque l'interface entre les deux fluides est horizontale, le mélange ne se produit pas et le degré de mélange est égal à zéro (figure II.9.a). Cependant, lorsque l'interface est verticale, le mélange apparaît et il est plus vigoureux et le degré de mélange évolue plus rapidement lorsque le nombre de Reynolds augmente (figure II.9.b).

Avec des injections horizontales et verticales, le degré de mélange dans la géométrie chaotique S-3D est presque identique et cette géométrie présente la même capacité de mélange dans les deux modes d'injection (figure II.9). Ce n'est pas le cas pour la géométrie S-2D, où les rotations d'écoulement dans les coudes augmentent la zone interfaciale en mode vertical uniquement. Le mélange par l'advection chaotique est cinématique et accentué par l'augmentation de nombre de Reynolds. Au nombre de Reynolds égal à 200, le degré de mélange atteint le mélange parfait, qui peut être défini lorsque $D > 0,95$. Dans la géométrie S-2D, le nombre de Reynolds équivalant à cette valeur asymptotique ($D > 0,95$) est beaucoup plus grand que 200.

La figure II.10 présente l'évolution du degré de mélange en fonction de la coordonnée curviligne pour les trois géométries étudiées pour deux nombres de Reynolds 100 et 200, et en considérant les deux modes d'injection.

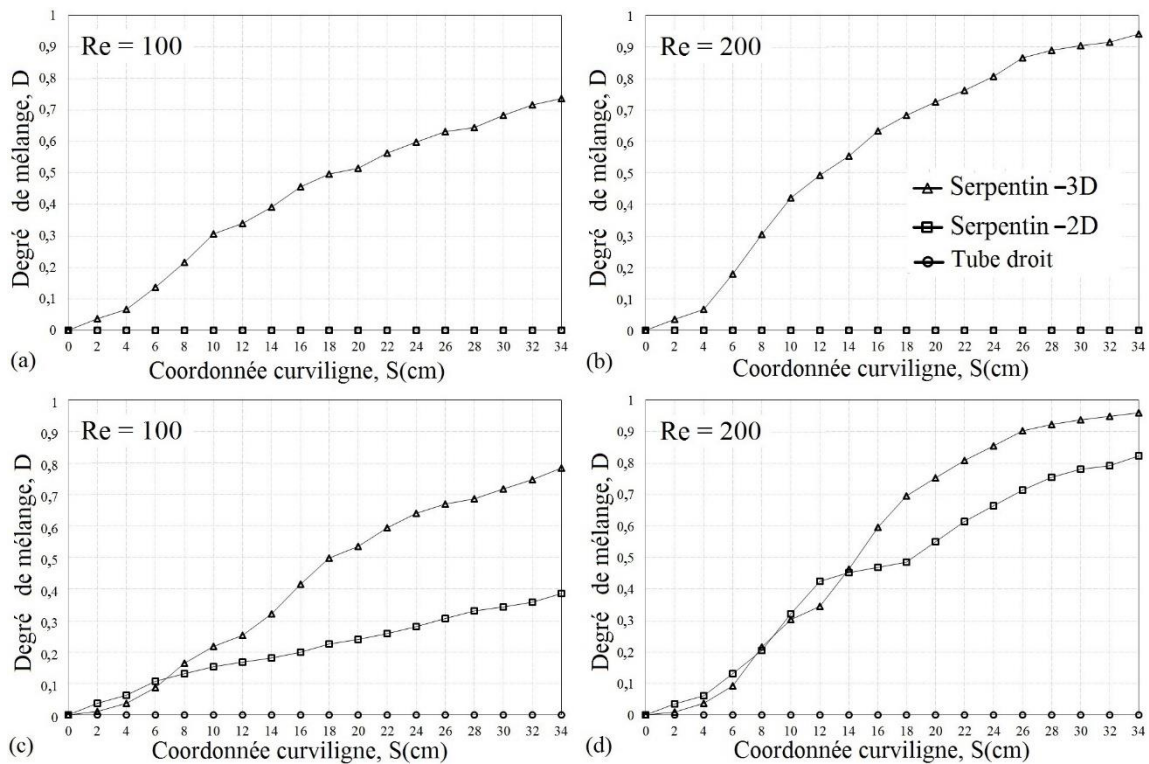


Figure II.10. Evolution du degré de mélange en fonction de la coordonnée curviligne pour différentes géométries, (a) et (b) Injection horizontale, (c) et (d) Injection verticale

Le degré de mélange évolue le long de la coordonnée curviligne et l'efficacité du mélange est accentuée lorsque le nombre de Reynolds augmente. A cause de la régularité de l'écoulement et de la non prise en compte des effets de diffusion en considération dans la géométrie droite, le degré de mélange est égal à zéro. Dans la géométrie S-2D, les angles droits créent une agitation supplémentaire accentuant le mélange en cas d'injection verticale.

Cependant, cette agitation n'est pas suffisante pour avoir un mélange rapide et homogène. La géométrie S-3D produit des régions chaotiques dans l'écoulement et fournit donc des niveaux de mélange supérieurs à 0,95 lorsque le nombre de Reynolds est égal à 200 (Hongjun, et al., 2010).

II.2.3. Comportement cinématique chaotique des particules fluides

Les techniques utilisées dans les systèmes dynamiques non linéaires sont des outils standard pour examiner le comportement des particules fluides dans la mécanique des fluides tels que la section de Poincaré et l'exposant de Lyapunov, (Karami, et al., 2014; Ottino, 1989; Toussaint, et al., 1995). Ces outils fournissent des informations sur la cinématique des particules et sont basés sur le suivi des particules de fluide. En particulier, la section de Poincaré donne une cartographie sur la structure d'écoulement en superposant les intersections de plusieurs trajectoires sur un seul plan. Si les sections de Poincaré présentent une courbe organisée, donc, l'écoulement est régulier ou périodique. Si les points des sections de Poincaré sont disséminés ou ont une distribution aléatoire, dans ce cas-là, l'écoulement est chaotique.

Sur la figure II.11, nous détaillons la procédure pour construire la section du Poincaré. Nous avons libéré et suivi quatorze particules fluides initialement situés sur la ligne médiane de la section d'entrée (voir Figure II.12.a) (horizontalement ou verticalement) de chaque géométrie. L'ensemble des positions de chaque particule à chaque plan choisis préalablement sont superposées sur un même plan pour construire la dite section de Poincaré.

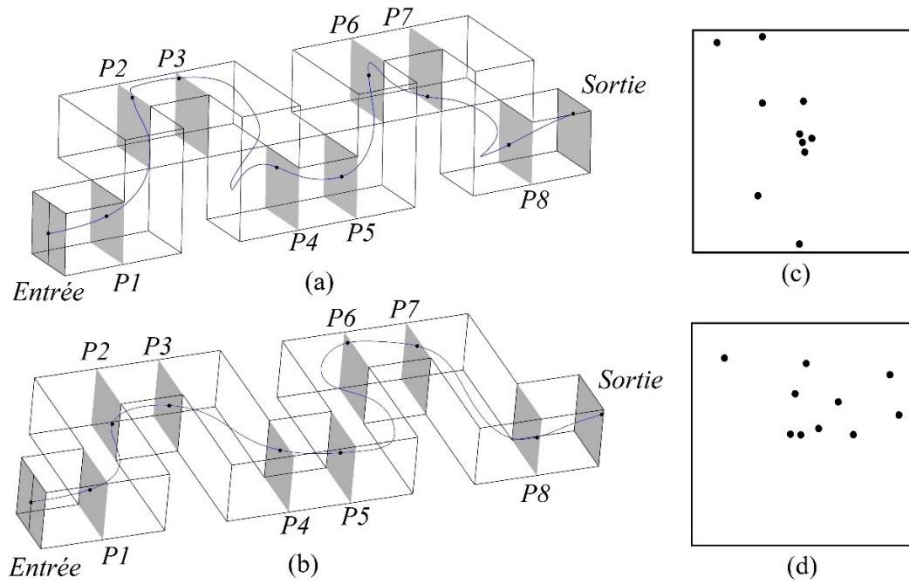


Figure II.11. Trajectoire d'une particule passe par un ensemble de plans dans les géométries, **(a)** S-3D et **(b)** S-2D pour générer la section de Poincaré, toutes les intersections sont tracées dans un seul plan **(c)** S-3D et **(d)** S-2D

La figure II.12 présente les sections de Poincaré pour les deux géométries (S-2D et S-3D) et pour deux nombres de Reynolds 100 et 200. Les particules libérées initialement depuis la section d'entrée sont alignées horizontalement et verticalement.

Dans la géométrie S-3D (figure II.12.b), et pour l'injection horizontale, la distribution des particules n'est pas homogène et présente un nuage de points. Ceci explique que les particules couvrent toute la section transversale. La dispersion est accentuée par l'augmentation du nombre de Reynolds. Le mode d'injection dans la géométrie S-3D n'a aucun effet sur les phénomènes de dispersion car les sections de Poincaré sont pratiquement inchangées. Ce comportement des sections de Poincaré démontre que l'écoulement est chaotique et conduit par conséquent à l'amélioration du mélange des fluides.

Dans la géométrie S-2D (figure II.12.c) et lorsque l'injection est horizontale, la ligne médiane est à peine affectée par les deux tourbillons créés dans la section transversale, ce qui conduit à une très faible dispersion des particules fluides pour les deux nombres de Reynolds 100 et 200. Dans le cas d'injection verticale, les tourbillons sont perpendiculaires à l'interface ce qui rend la section de Poincaré plus dispersées, ce qui se traduit par un meilleur mélange. Cependant, l'écoulement dans cette géométrie présente des lignes de courant symétriques entre les régions fluides supérieure et inférieure. Cette symétrie dépend fortement du nombre de Reynolds. De plus, le mélange entre ces régions (supérieure et inférieure) ne se produit pas, ce qui se traduit par une dispersion moindre que dans la géométrie S-3D.

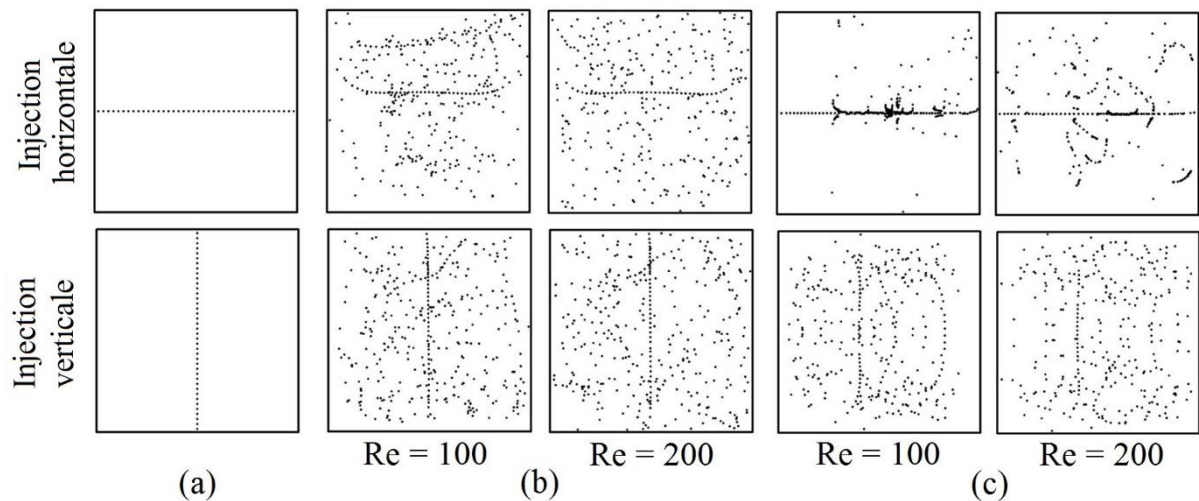


Figure II.12. Section de Poincaré: (a) Position des particules à l'entrée, (b) Serpentin-3D, (c) Serpentin-2D.

Dans la figure II.13, la section d'entrée est divisée en deux parties égales, horizontalement ou verticalement. Les particules de fluide dans la première région sont

marquées par une couleur rouge tandis que dans la deuxième région, les particules fluides sont marquées par la couleur bleue. Les particules sont suivies dans les deux géométries et pour les deux nombres de Reynolds (100 et 200). Cette figure décrit l'évolution de la structure cartographique des particules en fonction de la coordonnée curviligne. Dans la géométrie S-2D, la distribution montre que l'écoulement est symétrique. En d'autres termes, la partie supérieure est complètement identique à la partie inférieure. Par conséquent, il est nécessaire d'injecter verticalement afin de bien mélanger les fluides. On voit que le mélange est plus vigoureux quand le nombre de Reynolds augmente. Cependant, dans la géométrie S-3D, en raison du comportement chaotique, la structure cartographique des particules fluides est inchangée quel que soit le mode d'injection, et la dispersion est accentuée par l'augmentation de nombre de Reynolds.

Pour mettre en évidence le mécanisme de mélange, nous présentons les trajectoires dans l'écoulement pour deux valeurs de nombres de Reynolds (100 et 200) dans toutes les géométries (figure II.14). Dans le tube droit, les lignes de courant sont parallèles quel que soit la valeur de nombre de Reynolds, qui expliquent que le mélange est très mauvais. En ce qui concerne les autres géométries, différents mécanismes se produisent dans l'écoulement, tels que la torsion, les tourbillons, le fractionnement et la recombinaison.

Le mélange se produit à l'intérieur des géométries (S-2D et S-3D) après la position de fractionnement due à la première perturbation géométrique dans les deux géométries. Les fractionnement des lignes de courant de fluide créent des tourbillons près des coins des géométries et génèrent des écoulements transversaux (secondaires). Sous l'effet de ces tourbillons, les fluides sont emprisonnés près des coins et facilitant le mélange entre les deux fluides. Lorsque les fluides sortent de la première perturbation géométrique, les lignes de courant de fluide sont recombinaisonnées et tordues. Nous remarquons que ces phénomènes sont très forts dans la géométrie chaotique par rapport à celui montré dans la géométrie S-2D. Ces mécanismes permettent, d'une part, la production de couches très minces dans le canal S-3D et d'autre part, ils augmentent le contact interfacial et le transfert de masse entre les deux fluides contrairement à la géométrie S-2D.

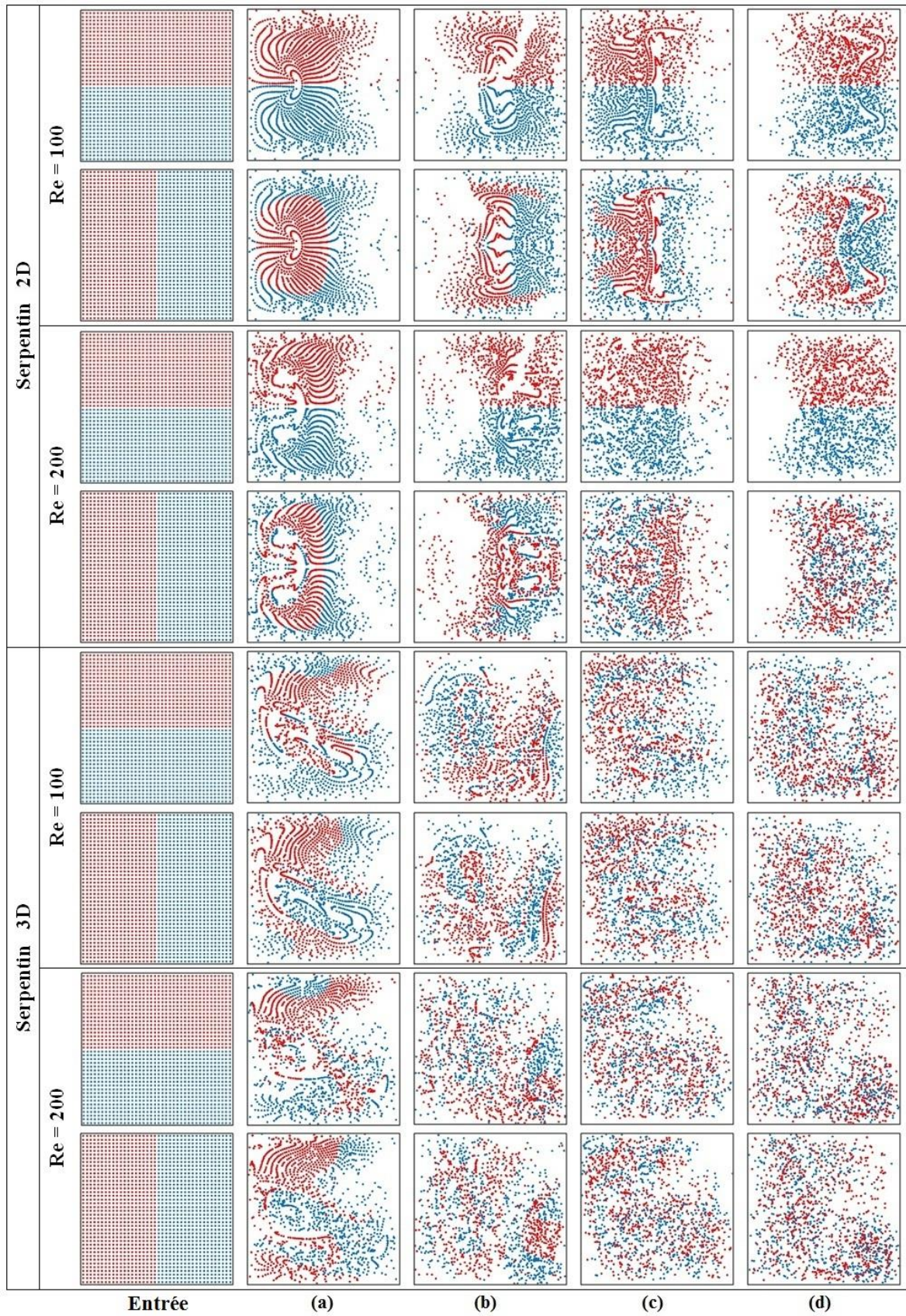


Figure II.13. Distribution des particules dans la section transversale : (a) milieu de la 1^{er} période, (b) la fin de la 1^{er} période, (c) milieu de la 2^{ème} période (d) Sortie, pour différents modes d'injection et pour un Reynolds de 100 et 200

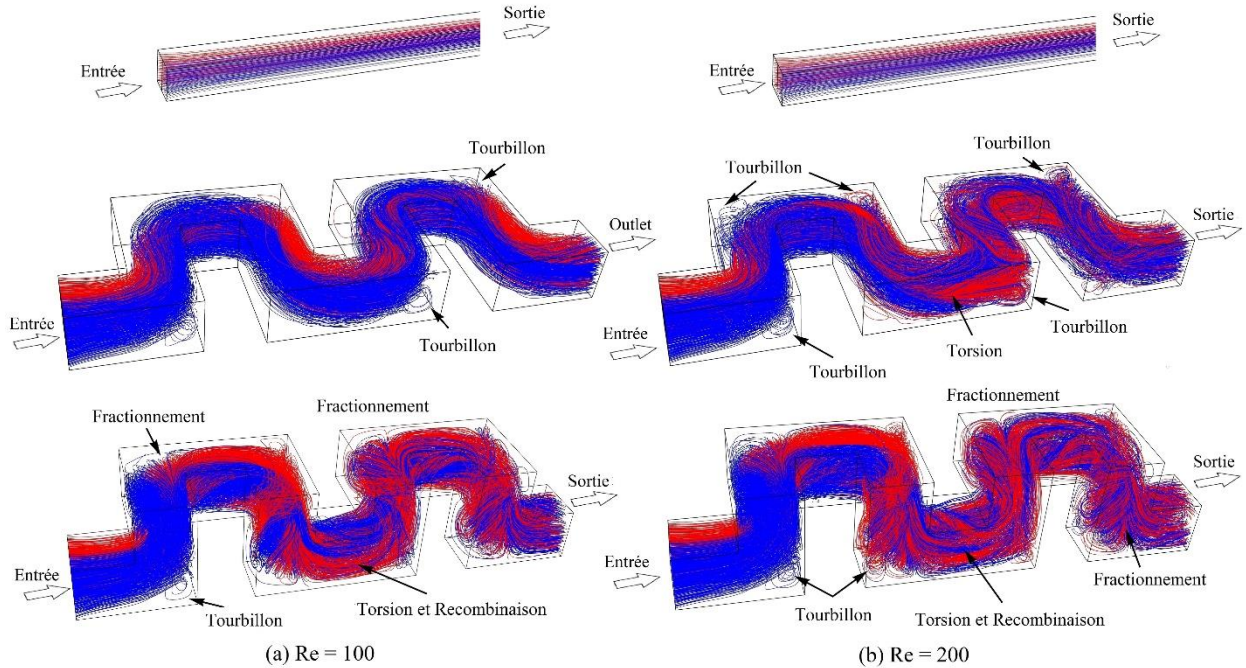


Figure II.14. Les trajectoires dans les trois géométries pour: (a) $Re=100$ et (b) $Re=200$

II.2.4. Etude thermique (Transfert de chaleur)

II.2.4.1. Le transfert de chaleur pariétal

Dans cette étude, la valeur de la densité du flux thermique imposé à la paroi est égale à 5000 W/m^2 et la température d'entrée de fluide est égale à 300 K . L'évolution du nombre de Nusselt Nu le long de la coordonnée curviligne s a été examinée pour deux nombres de Reynolds ($100, 200$) et pour différentes géométries (Tube droit, Serpentin-2D et Serpentin-3D), voir figure III.15.

Dans le tube droit, l'évolution du nombre de Nusselt est décroissante vers une valeur asymptotique égale à $3,09$. Cette valeur présente une bonne concordance avec la littérature (Shah, et al., 1978). Ce résultat est une validation de la méthode numérique de nos résultats.

Comme indiqué précédemment, la présence de tourbillons (figure II.7) permet aux particules froides au milieu de la géométrie S-2D de se déplacer vers les parois tandis que les particules chaudes à proximité de la paroi vont déplacer vers le centre de la conduite. Ce mouvement génère une évolution oscillatoire du nombre de Nusselt le long de la conduite. Après la zone d'entrée où le nombre de Nusselt diminue fortement, son évolution oscille autour d'une valeur moyenne qui est égale à $15,4$ pour $Re = 200$ et $7,91$ pour $Re = 100$. On voit que le nombre moyen de Nusselt augmente avec l'augmentation du nombre de Reynolds.

Dans la géométrie S-3D, une variation périodique du nombre de Nusselt est observée après la zone d'entrée ($s > 0,02$ m) avec des valeurs moyennes de 23,7 et 15,6 pour le nombre de Reynolds égal à 200 et 100 respectivement. Dans cette géométrie, le transfert de chaleur augmente en raison de l'existence d'un régime d'advection chaotique et donc la valeur moyenne du nombre de Nusselt est supérieure à celles obtenues dans les deux autres géométries.

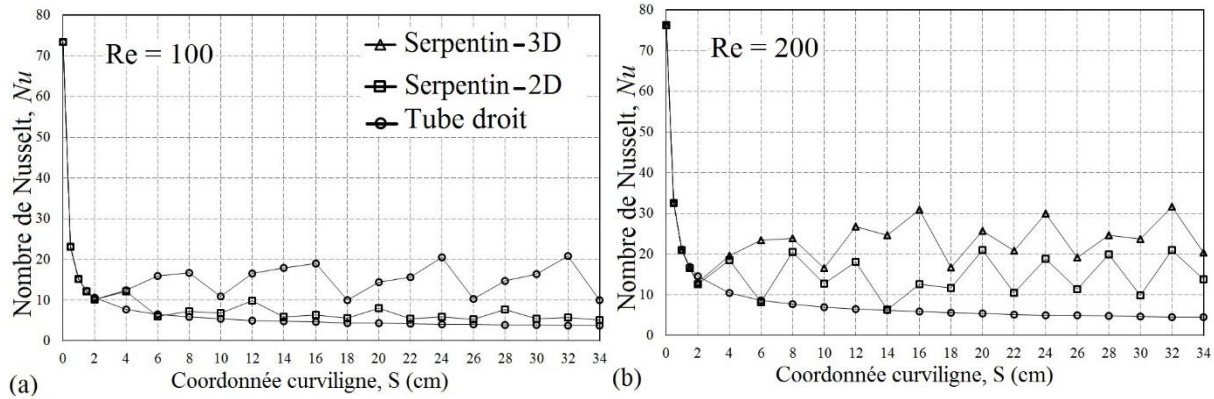


Figure II.15. Evolution de nombre de Nusselt en fonction de la coordonnée curviligne pour différentes géométries : (a) $Re = 100$ et (b) $Re = 200$

II.2.4.2. Mélange thermique

Pour caractériser le mélange thermique entre les deux fluides (chaud et froid), une condition de parois adiabatiques pour chaque géométrie est imposée. La section d'entrée est divisée en deux parties verticalement. Dans la première partie, l'eau est à une température de 300 K et dans l'autre partie est à 320 K.

La figure II.16 montre l'évolution du degré de mélange thermique avec la coordonnée curviligne pour les trois géométries étudiées et en considérant le mode d'injection verticale et pour deux nombres de Reynolds 100 et 200. Dans le tube droit, le transfert de chaleur se fait par conduction, ce qui explique que le degré de mélange évolue lentement par rapport aux autres géométries. Dans les deux géométries (S-2D et S-3D), le mélange thermique augmente plus rapidement avec la coordonnée curviligne et l'efficacité du mélange est accentuée lorsque le nombre de Reynolds augmente.

Dans la géométrie S-2D, les tourbillons créent une agitation qui accentue le mélange thermique mais cette agitation n'est pas suffisante pour avoir une bonne vitesse de mélange thermique. La géométrie S-3D génère des régions chaotiques dans l'écoulement et fournit donc une valeur de degré de mélange thermique supérieure à 0,97 lorsque le nombre de Reynolds est

égal à 200 et 0,94 pour le nombre de Reynolds égal à 100 à la section de sortie. Ces valeurs de degré de mélange sont très acceptables pour une qualité parfaite d'un mélange thermique.

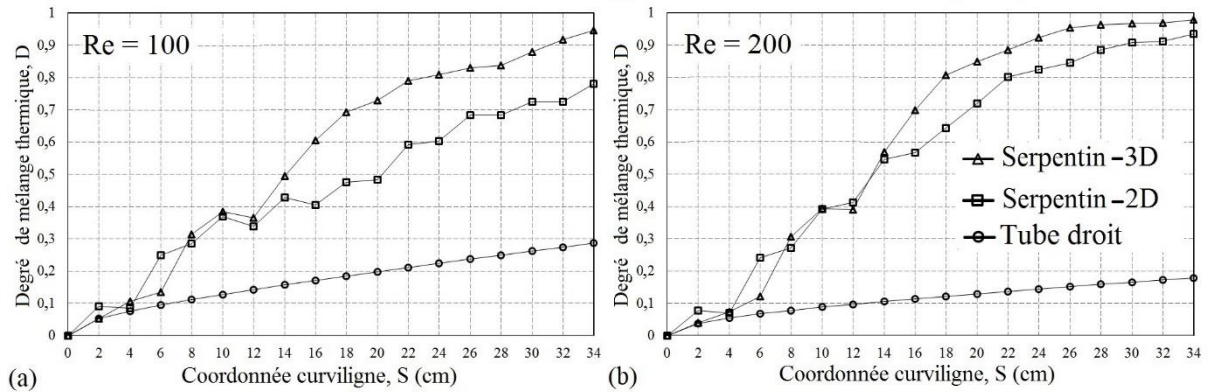


Figure II.16. Evolution du degré de mélange thermique en fonction de la coordonnée curviligne pour différentes géométries, (a) Re = 100 et (b) Re = 200

La figure II.17 présente l'évolution du degré de mélange thermique en fonction du nombre de Reynolds à la section de sortie des trois géométries. Dans le tube droit, le degré de mélange thermique diminue avec le nombre de Reynolds parce que le transfert de chaleur est dominé par le mode de conduction. Dans les autres géométries, le degré de mélange évolue avec le nombre de Reynolds où ses valeurs sont plus importantes dans la géométrie chaotique.

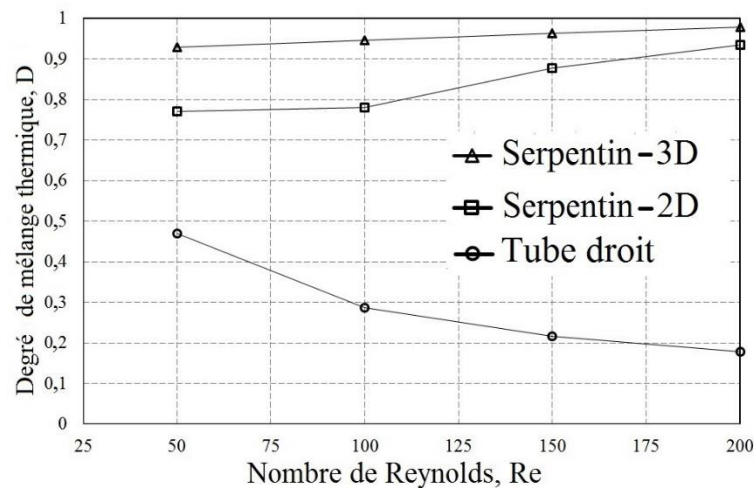


Figure II.17. Evolution du degré de mélange thermique en fonction du nombre de Reynolds à la section de sortie des trois géométries.

II.2.5. Pertes de charge

L'amélioration du transfert de masse et de chaleur dans les conduites est souvent accompagnée d'une chute de pression ou de pertes de charge. En effet, nous avons calculé le

nombre de Poiseuille, Po , dans les trois géométries considérées pour plusieurs valeurs du nombre de Reynolds. La figure II.18 présente l'évolution du nombre de Poiseuille, Po , avec le nombre de Reynolds dans les trois géométries.

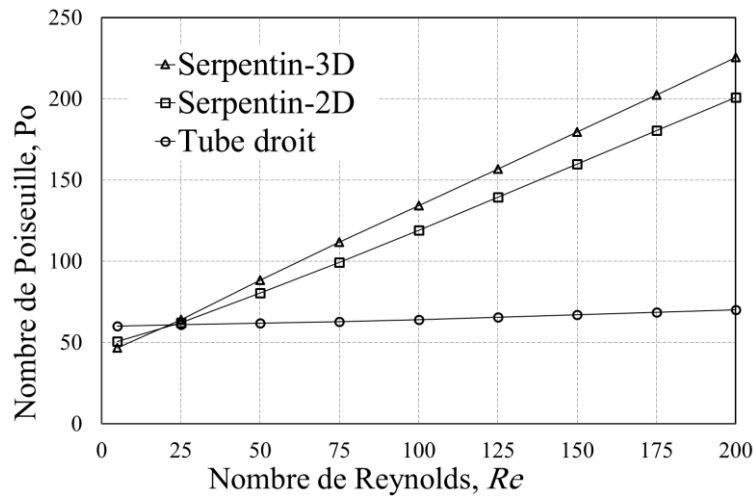


Figure II.18. Evolution du nombre de Poiseuille en fonction du nombre de Reynolds dans les trois géométries.

Le nombre de Poiseuille augmente linéairement en fonction du nombre de Reynolds dans les trois géométries. Cette variation est similaire à celle trouvée par (Lasbet, et al., 2016).

Dans le tube droit, les seules pertes de charge qui peuvent intervenir sont les pertes de charge linéaires qui sont dues uniquement aux frottements pariétaux. Ceci explique pourquoi le tube droit présente les pertes de charge les moins importantes par rapport aux deux autres géométries étudiées.

La géométrie S-2D est formée de quatre coudes droits alternés dans le plan. Ces derniers représentent des singularités qui rajoutent des pertes de charge supplémentaires aux pertes de charge linéaires. Ces coudes génèrent des écoulements secondaires qui ont pour effet d'augmenter les frottements fluide-fluide et fluide-paroi. Ainsi, ces singularités induisent une diminution de la vitesse axiale de l'écoulement principal, ce qui donne lieu à des pertes de pression supplémentaires. Donc, les pertes de charge augmentent d'une façon significative et la valeur du nombre de Poiseuille est nettement supérieure à celle obtenue dans le tube droit.

Dans la géométrie S-3D, chaque période est formée de deux perturbations spatiales tridimensionnelles. Dans chaque perturbation, la direction de l'écoulement subit trois changements successifs de direction. Cette structure complexe tridimensionnelle engendre des pertes de charge importantes comparant aux deux autres géométries notamment le tube droit.

Pour caractériser l'efficacité énergétique des trois géométries, nous avons présenté l'évolution du rapport entre le degré de mélange, D , et nombre de Poiseuille, Po . La géométrie qui a ce rapport le plus grand est celle la plus efficace énergétiquement. La figure II.19 présente les évolutions du rapport D/Po dans les trois géométries en fonction du nombre de Reynolds.

Dans le tube droit, le rapport D/Po est quasiment nul. Ceci dit, que cette géométrie est la plus mauvaise en termes d'efficacité énergétique étant donné que le degré de mélange est égal à zéro. Malgré les pertes de charge les plus importantes, la géométrie S-3D est la plus efficace surtout à des nombres de Reynolds inférieurs à 125.

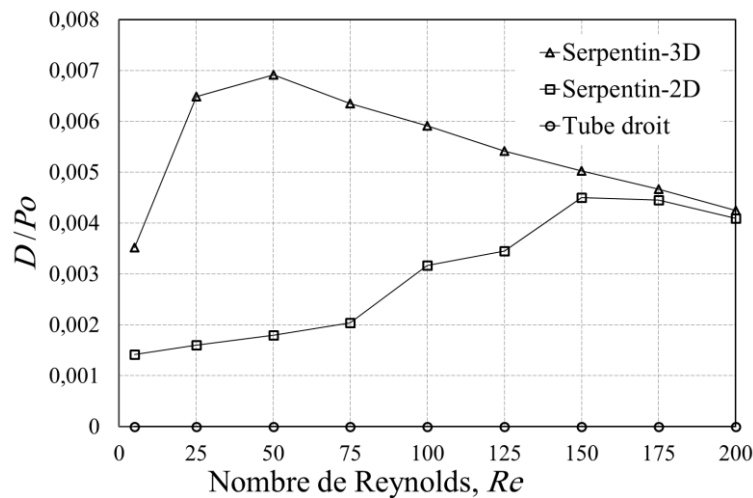


Figure II.19. Evolution du rapport de degré de mélange sur le nombre de Reynolds D/Po en fonction du nombre de Reynolds dans les trois géométries.

II.3. Conclusion

Le mélange des fluides a été simulé numériquement en utilisant le code ANSYS Fluent pour trois géométries : tube droit, serpent-2D et serpent-3D. Ces géométries ont été examinées en termes de dispersion de particules, de mélange de fluides, de mélange thermique et d'échange thermique pariétal.

Dans le tube droit, l'écoulement est régulier et les trajectoires des particules fluides sont parallèles. Par conséquent, il n'y a pas de mélange des deux fluides. Les résultats montrent que le serpent-2D améliore le mélange en raison de l'existence des zones de recirculation, mais les performances de mélange restent limitées, en particulier dans le cas d'injection horizontale où le degré de mélange est égal à zéro. Les contours de fraction volumique, le degré de mélange, la section de Poincaré et la répartition des particules confirment que la géométrie S-3D mélange parfaitement les deux fluides et que la qualité du mélange atteint une valeur asymptotique pour

la géométrie S-3D et pour les deux modes d'injection. Cette amélioration est due à l'étirement et le repliement générés par l'advection chaotique. En ce qui concerne le transfert de chaleur, le nombre de Nusselt obtenu est plus élevé dans la géométrie S-3D comparé aux autres géométries.

Cette étude a montré clairement que la géométrie S-3D peut offrir un certain nombre d'avantages dans les applications d'ingénierie comme un processus de mélange promu. Parmi ces applications, l'utilisation de cette géométrie comme mélangeur réacteur pour la production en continu de biodiesel.

CHAPITRE III

SIMULATION DE LA RÉACTION DE TRANSESTÉRIFICATION

CHAPITRE III. SIMULATION DE LA RÉACTION DE TRANSESTÉRIFICATION.

Ce chapitre se compose de deux parties, la première décrit le modèle cinétique de la réaction de transestérification et dans le deuxième, nous simulons la réaction de transestérification à l'aide du code de calcul CFD ANSYS Fluent. Ces simulations sont réalisées afin de mieux comprendre les phénomènes de transfert de masse et la cinétique de la réaction de transestérification dans le mélangeur réacteur chaotique. Les constantes cinétiques adoptées dans cette partie sont celles utilisées par Nouredдини (Nouredдини, et al., 1997).

III.1. Introduction.

Le biodiesel représente un carburant renouvelable approprié pour les moteurs à allumage par compression et est accepté comme un carburant diesel alternatif à travers le monde. Il est composé des esters mono-alkyliques d'acides gras à longue chaîne (dérivés d'huiles végétales ou de graisses animales). C'est le produit de la réaction chimique d'un alcool, tel que le méthanol ou l'éthanol, avec une graisse ou une huile végétale (triglycérides) en présence d'un catalyseur (NaOH, KOH, ... etc.)

Les huiles végétales sont produites à partir des graines oléagineuses, avec une composition d'acides gras variable mais dont la teneur en énergie est élevée. La plupart des huiles végétales nécessitent un certain traitement pour assurer une utilisation sûre comme carburant dans les moteurs à combustion interne (Issariyakul, et al., 2014).

Différentes méthodes ont été utilisées pour produire des carburants à partir des graisses ou d'huiles végétales. Citons par exemple : l'utilisation directe d'huiles végétales ou en mélange avec des proportions différentes avec du gazole, les microémulsions d'huiles avec des alcools simples, le craquage thermique (pyrolyse) des hydrocarbures (alcane, alcène, alcadiène...etc). La méthode qui paraît la plus adéquate pour la formulation d'un biodiesel et qui est utilisée dans l'industrie et même dans les laboratoires est la transestérification des huiles végétales. Cette technique peut être utilisée dans un système batch ou dans un système continu.

III.2. Transestérification des triglycérides.

Sous la présence d'un catalyseur pour accélérer et déclencher la réaction chimique, la transestérification des d'huiles consiste à faire réagir une mole de triglycéride avec trois moles

d'alcool, généralement le méthanol ou l'éthanol, pour produire trois moles d'esters et une mole de glycérol (Bisen, et al., 2010). Le procédé global de transestérification est une séquence de trois réactions équivalentes, consécutives et réversibles, durant lesquelles les diglycérides et monoglycérides sont formés comme intermédiaires (Om Tapanes, et al., 2008). La première étape est la conversion des triglycérides (TG) en diglycérides (DG) ; suivie de la conversion des diglycérides en monoglycérides (MG), qui sont finalement transformés en glycérol (GL). A chaque étape, une molécule d'ester d'acide gras est formée. La réaction de transestérification est représentée par l'équation générale montrée par la figure III.1.

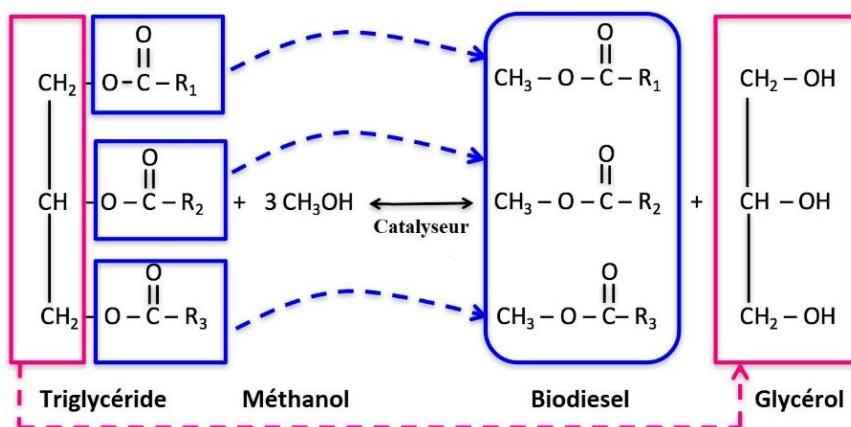


Figure III.1. Équation générale pour la transestérification des triglycérides

Pour annuler l'irréversibilité de la réaction chimique, un excès d'alcool est exigé pour conduire la réaction dans le sens d'une conversion maximale en ester (Ahmad, et al., 2012). Les trois étapes de la réaction de transestérification sont indiquées dans la figure III.2.

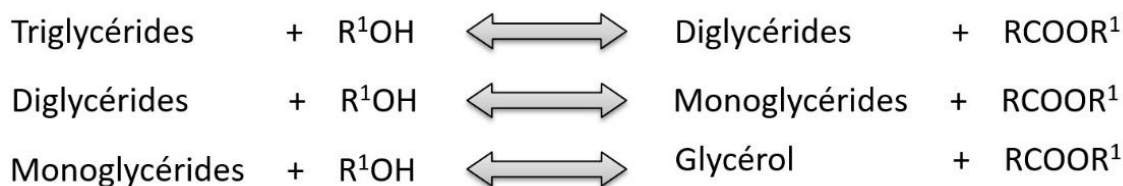


Figure III.2. Les trois étapes successives et réversibles de la réaction de transestérification.

La réaction de transestérification des triglycérides avec de l'alcool n'étant pas totale, quelques intermédiaires réactionnels peuvent se retrouver dans la composition finale du milieu réactionnel sous forme de résidus tels que : les diglycérides (de 0% à 5%) et les monoglycérides (de 1% à 10%) (Richard, 2011).

III.3. La transestérification : Modèles cinétiques

Dans la littérature, il existe un certain nombre d'études cinétiques sur la transestérification des huiles avec de l'alcool. La cinétique est utile pour décrire la vitesse de réaction chimique, la constante de vitesse, ainsi que l'énergie d'activation. Les équations de vitesse sont typiquement écrites en termes de concentrations des réactifs. Ces équations de vitesse peuvent être obtenues par application de la loi de l'action de masse (Low of Mass Action) (Krupal, 2011). Par conséquent, l'étude de la cinétique a pour avantage de déterminer la concentration de chaque composé de la réaction chimique à chaque instant.

La détermination du modèle adéquat au problème cinétique parmi plusieurs proposés dans la littérature est complexe car la progression de la réaction de transestérification est effectuée en trois régimes où la durée de chaque régime est mal déterminée, voir figure III.3 (Noureddini, et al., 1997; Stamenković, et al., 2007). Ces régimes sont séquentiellement:

- a. régime lent situé dans la période initiale de la réaction contrôlé par transfert de masse.
- b. régime rapide contrôlé chimiquement.
- c. régime lent d'équilibre pendant l'achèvement de la réaction.

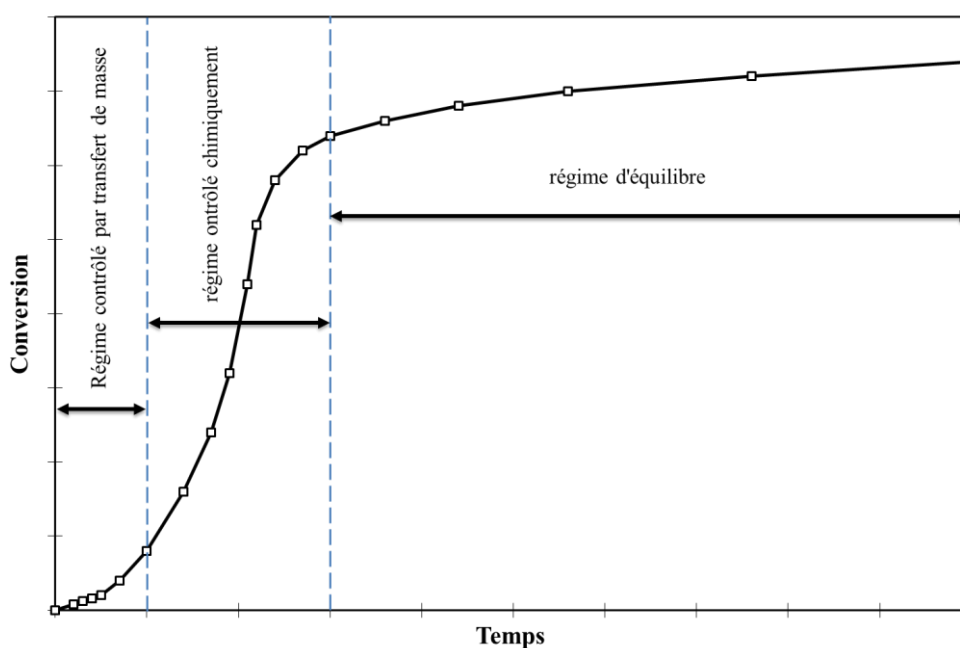


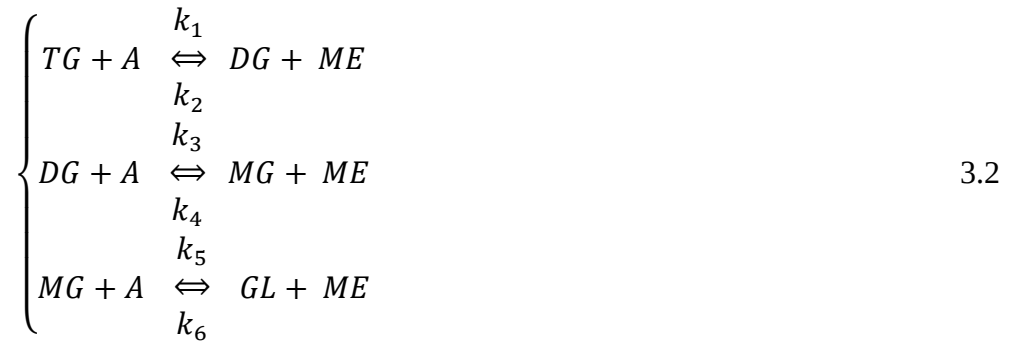
Figure III.3. Tendance générale de l'avancement de la transestérification des huiles végétales.

La plupart des tentatives dans la littérature ont été concentrées sur la recherche du meilleur ajustement des données empiriques à des modèles d'ordre réactionnel simple (Freedman, et al., 1986; Noureddini, et al., 1997; Darnoko, et al., 2000).

Les premiers travaux sur la cinétique chimique de la réaction de transestérification ont commencé par Freedman et al (Freedman, et al., 1986) au début des années 80. Ils ont étudié la transestérification du soja et d'autres huiles avec du méthanol et du butanol pour examiner l'effet du type d'alcool, ainsi que le type et la concentration du catalyseur. Dans le modèle de Freedman, la réaction globale, est de la forme :



Cette réaction se produit sous la forme d'une séquence de trois étapes. Le triglycéride (TG) se décompose en diglycéride (DG) et monoglycéride (MG) avec production de glycérol (GL) et de biodiesel (ME) (A c'est l'alcool). Ceci est représenté par l'équation 3.2.



Le modèle cinétique de Freedman apparaît de l'application de la loi d'action de masse (LMA) aux trois étapes de la réaction. Les réactions directes sont dites de second ordre, se référant à l'ordre global de la réaction directe proposée. Lorsque le rapport molaire de l'alcool au triglycéride est très élevé, on peut supposer que la concentration de l'alcool est constante. Donc, la vitesse de réaction dépend uniquement de la concentration de triglycérides. Cette procédure est utilisée par Freedman comme condition pour que la réaction soit du premier ordre. Finalement, lorsque les données expérimentales ne correspondent pas au modèle séquentiel, Freedman a proposé une «réaction shunt» du quatrième ordre probablement proportionnelle à $[TG].[A]^3$ dans laquelle les trois moles d'alcool attaquent simultanément les triglycérides (Freedman, et al., 1986).

Dans leurs travaux, Freedman et al. ont examiné la transestérification de l'huile de soja avec des rapports molaires de l'alcool à l'huile de 30:1 et 6:1 à des températures variant entre 20°C et 60°C. Avec le butanol, ils ont trouvé que les réactions directes étaient de second ordre pour le rapport molaire 6:1 (huile/alcool) et pseudo-premier ordre pour le rapport molaire 30:1. Avec le méthanol, ils ont trouvé que les réactions directes étaient du quatrième ordre pour le

rapport molaire 6:1, impliquant la réaction shunt, et le pseudo-premier ordre pour le rapport molaire 30:1. Toutes les réactions inverses se sont révélées être du second ordre.

Par ailleurs, les constantes de vitesse peuvent être exprimées en fonction de la température et des énergies d'activation en prenant la pente de la courbe de $\ln(k)$ en fonction de $1/T$. Cette méthode est dérivée de l'équation d'Arrhenius :

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad 3.3$$

avec A le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, E_a est l'énergie d'activation de la réaction, R est la constante des gaz parfaits ($R=8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et T la température en K. L'équation 3.3 peut ainsi s'écrire sous la forme :

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad 3.4$$

L'équation 3.4 est linéaire par rapport à $1/T$. Si k est déterminé pour différents valeurs de température, on doit obtenir une droite dont la pente est $-\frac{E_a}{R}$ et l'ordonnée à l'origine est $\ln(A)$.

En 1990, Mittelbach et Trathnigg (Mittelbach, et al., 1990), ont étudié la cinétique de la méthanolyse (transestérification) de l'huile de tournesol. Ils ont discuté les paramètres affectant la réaction de transestérification mais ils ne proposent pas d'équation de vitesse ou des constantes de vitesse. Mittelbach a constaté que la conversion des triglycérides ne suivait pas la cinétique du second ordre comme il est indiqué par Freedman. Ils ont constaté que la vitesse de réaction est dépendante de la température, mais le pourcentage de conversion n'est pas forcément une fonction de la température, à condition que la réaction se déroule pendant au moins dix minutes.

Bien que Freedman ait considéré la réaction comme étant monophasée, Mittelbach a montré l'existence de deux phases observées pendant les 2 premières minutes, suivi d'une période d'environ 5 à 10 minutes, où une solution presque complète s'est produite. Dès qu'une quantité considérable de glycérine s'est formée, un système à deux phases a été établi à nouveau. Ces étapes de la réaction compliquent les conditions cinétiques que doivent être pris en considération (Mittelbach, et al., 1990).

En 1997, Nouredдини et Zhu (Nouredдини, et al., 1997) ont investigué l'effet de l'intensité de mélange et de la température sur les vitesses de réaction de transestérification de l'huile de soja avec du méthanol avec un rapport molaire 6 :1, en utilisant NaOH comme catalyseur. Ils ont adopté le même modèle cinétique de réaction que celui proposé par Freedman

(Freedman, et al., 1986). Un mécanisme réactionnel a été proposé, consistant en une région initiale contrôlée par un transfert de masse suivie d'une deuxième région contrôlée par un modèle cinétique de second ordre. De plus, ils ont calculé les paramètres de l'équation d'Arrhenius standard (Eq.3.3), utilisée par Freedman, en tenant compte de l'effet de la température. Ils ont proposé une équation modifiée qui s'écrit comme suit (Eq. 3.5) :

$$k = A . T^n . e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad 3.5$$

avec n est un paramètre déterminé expérimentalement.

Les auteurs ont utilisé la valeur $n = 1$, mais ils n'ont trouvé aucune corrélation des données avec la réaction shunt (Eq.3.1), c'est-à-dire que les constantes de vitesse de réaction pour la réaction globale étaient négligeables par rapport aux autres constantes (Eq.3.2). Ils ont également constaté que les énergies d'activation variaient avec le nombre de Reynolds (intensité de mélange). Encore plus surprenant, leurs constantes de vitesse pour le sens inverse des deux premières réactions (Eq.3.2) sont plus grandes que les constantes de vitesse dans le sens direct (Noureddini, et al., 1997).

Les équations (3.6 – 3.11) montrent la forme générale de l'ensemble d'équations différentielles caractérisant les étapes de réaction de transestérifications (Noureddini, et al., 1997). Les valeurs $k_1 - k_8$ correspondent aux mêmes constantes de vitesse cinétique dans l'équation 3.1 et l'équation 3.2.

$$\frac{d[TG]}{dt} = -k_1[TG][A] + k_2[DG][A] - k_7[TG][A]^3 + k_8[GL][ME]^3 \quad 3.6$$

$$\frac{d[DG]}{dt} = k_1[TG][A] - k_2[DG][ME] - k_3[DG][A] + k_4[MG][ME] \quad 3.7$$

$$\frac{d[MG]}{dt} = k_3[DG][A] - k_4[MG][ME] - k_5[MG][A] + k_6[GL][ME] \quad 3.8$$

$$\begin{aligned} \frac{d[ME]}{dt} = & k_1[TG][A] - k_2[DG][ME] + k_3[DG][A] - k_4[MG][ME] + k_5[MG][A] - \\ & k_6[GL][ME] + k_7[TG][A]^3 - k_8[GL][ME]^3 \end{aligned} \quad 3.9$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[ME]}{dt} \quad 3.10$$

$$\frac{d[GL]}{dt} = k_5[MG][A] - k_6[GL][ME] + k_7[TG][A]^3 - k_8[GL][ME]^3 \quad 3.11$$

Dans les équations (3.6 – 3.11), et pour le cas sans la réaction shunt, k_7 et k_8 sont égales à zéro.

En 1998, Boocock et al. (Boocock, et al., 1998) ont étudié la formation rapide d'esters méthyliques à haute pureté à partir d'huiles végétales. Ils ont mené de nombreuses expériences

sur l'huile de noix de coco et l'huile de soja en utilisant le tétrahydrofurane comme co-solvant. Leur étude suggère que la vitesse de réaction diminue en raison d'une chute de la concentration du catalyseur et de l'effet de polarité provoqué par le mélange du méthanol avec des huiles non polaire, et la réaction ralentit considérablement au fil du temps.

En 1999, Bikou et al. (Bikou, et al., 1999) ont étudié l'effet de l'eau sur la cinétique d'éthanololyse de l'huile de graines de coton. De manière remarquable, leur résultat suggère que chacune des trois étapes de réaction doit être du troisième ordre par rapport à l'éthanol. Ils ont constaté que la présence de l'eau a déplacé le sens de la réaction vers la gauche pour les trois étapes.

En 2000, Darnoko et Cheryan (Darnoko, et al., 2000) ont étudié la cinétique de la transestérification de l'huile de palme dans un réacteur batch. Ils ont trouvé que le meilleur modèle cinétique pour leurs données expérimentales semble être le pseudo modèle de second ordre pour les étapes initiales de la réaction, suivie par la cinétique de première ordre ou d'ordre zéro. Ce phénomène est expliqué par l'élimination du glycérol depuis le mélange réactionnel, avec une quantité significative de catalyseur et de méthanol va quitter la zone de réaction.

En 2002, Komers et al. (Komers, et al., 2002) ont établi un modèle cinétique pour toutes les réactions concurrentes qui se produisent au cours de la transestérification. Ce modèle cinétique décrit la réaction de l'huile de colza avec du méthanol en utilisant de l'hydroxyde de potassium comme catalyseur. Ceux-ci comprennent la formation de méthoxyde, méthanolyse et saponification. Après avoir simplifié les hypothèses, ils proviennent d'un système de six équations de vitesse impliquant huit espèces de réaction (réactants et produits), et dix constantes de vitesse. Le modèle résultant traite explicitement la quantité d'eau et de catalyseur présents. Ce modèle soutient la recherche de Bikou sur l'effet négatif de l'eau sur la réaction de transestérification.

En 2013, Berchmans et al. (Berchmans, et al., 2013) ont étudié expérimentalement et cinétiquement, la méthanolyse catalysée par l'hydroxyde d'un mélange de l'huile de *Jatropha curcas* et d'huiles alimentaires usées pour la production de biodiesel. Ils ont simplifié le modèle cinétique de Komers. Le schéma cinétique de la réaction de méthanolyse se compose de trois réactions réversibles. Outre la réaction de méthanolyse des glycérides, il existe également une réaction de saponification des esters et des glycérides. Il est montré que le schéma cinétique de la réaction de saponification se compose de quatre réactions irréversibles. Cependant, ce modèle cinétique nécessite une équation supplémentaire utilisée pour étudier l'effet de la teneur en acides gras libres (AGL) et considéré comme une réaction de saponification des AGL.

Comme conclusion de cette partie, le modèle de Noureddini est un modèle simple du fait qu'il ne prend pas en considération toutes les réactions de saponification des glycérides. En plus, il considère que les trois réactions réversibles sont du second ordre, hypothèse assez satisfaisante qui retranscrit la réalité du mécanisme.

III.4. Simulation numérique de la réaction de transestérification

III.4.1. Description de la géométrie

D'après les résultats trouvés dans le chapitre II, la géométrie chaotique Serpentin-3D peut être utilisée comme mélangeur réacteur pour la production en continu de biodiesel. La figure (III.4) représente le mélangeur chaotique (serpentin-3D) choisie dans notre étude. Cette géométrie est constituée de dix périodes. La section d'entrée est carrée avec un rapport d'aspect égal à 1 (10 mm x 10 mm) et elle est divisée en deux parties verticalement. Dans la première, nous avons injecté de l'huile et dans la deuxième nous avons injecté le méthanol. La longueur dépliée d'une seule période est égale à 80 mm et la longueur dépliée totale de la géométrie est égale à 850 mm.

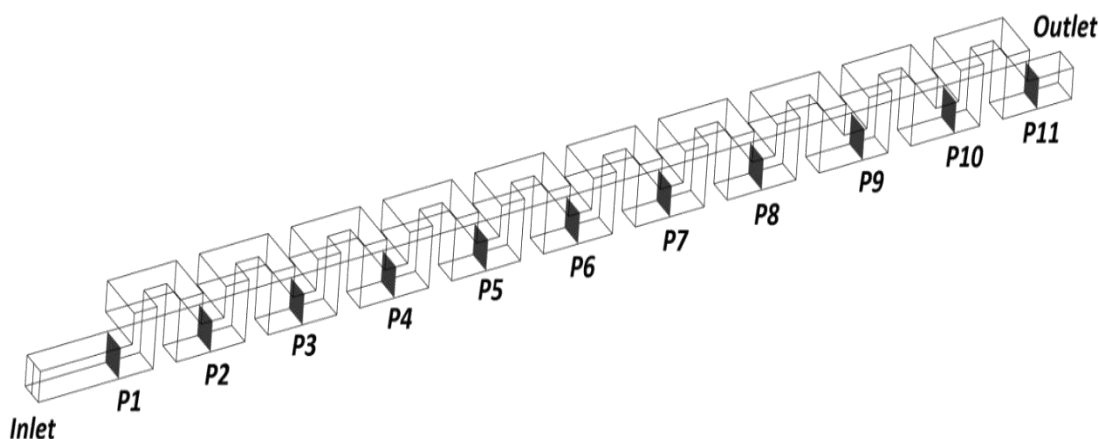


Figure III.4. Mélangeur chaotique considéré.

III.4.2. Les équations de base

Les équations qui gouvernent l'écoulement des réactifs sont :

a- Conservation de la quantité de masse :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{V}) = 0 \quad 3.12$$

avec ρ la masse volumique (kg/m³) et $\vec{V}$ le vecteur vitesse.

b- Conservation du mouvement :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{V} \otimes \vec{V}) = -\nabla p + \nabla \cdot \mu (\nabla \vec{V} + \nabla \vec{V}^T) \quad 3.13$$

c- Conservation de l'énergie :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{V} h) = -\nabla \cdot (\sum_j h_j \vec{J}_j) \quad 3.14$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} h = \sum_j y_j \cdot H_j \\ H_j = \int_{T_{ref,i}}^T C_{p,j} dT + h_j^0(T_{ref,j}) \end{cases} \quad 3.15$$

$\vec{J}_j$ le flux global de transfert (kg/s), h_j^0 l'enthalpie standard de formation (J.kg⁻¹.K⁻¹), H_j l'enthalpie de l'espèce j et C_p la chaleur spécifique (J.kg⁻¹.K⁻¹).

d- Conservation d'une espèce :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{V} y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i \quad 3.16$$

avec y_i la fraction massique de l'espèce i , R_i correspond à la quantité d'espèce j formé par la réaction,.

Pour modéliser les réactions chimiques, nous pouvons représenter le terme de réaction chimique présent dans l'équation 3.16 par :

$$R_i = M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_R} \hat{R}_{i,r} \quad 3.17$$

où $M_{w,i}$ est la masse molaire de l'espèce i , $\hat{R}_{i,r}$ est la vitesse d'apparition ou de disparition de l'espèce i suivant la réaction r , qui peut s'écrire sous une forme généralisée :

$$\sum_{i=1}^N v_{i,r} \cdot X_i \xrightleftharpoons[k_{b,r}]{k_{f,r}} \sum_{j=1}^N v_{j,r} \cdot X_j \quad 3.18$$

où N est le nombre d'espèces chimique dans le système, $v_{j,r}$ et $v_{i,r}$ sont les coefficients stœchiométriques des réactifs i et des produits j dans la réaction r , X_i et X_j sont les symboles chimiques des réactifs i et des produits j , $k_{f,r}$ et $k_{b,r}$ sont les constantes cinétiques suivant la loi d'Arrhenius (Eq. 3.5) de la réaction r .

Nous pouvons écrire la loi de disparition du réactif ou d'apparition des produits en exprimant $\hat{R}_{i,r}$ par :

$$\hat{R}_{i,r} = (v_{j,r} - v_{i,r})(k_{f,r} \prod_{j=1}^{N_r} [C_{j,r}]^{\eta_{j,r}} - k_{b,r} \prod_{i=1}^{N_r} [C_{i,r}]^{\eta_{i,r}}) \quad 3.19$$

où N_r est le nombre d'espèce chimique dans la réaction r , $[C_{j,r}]$ et $[C_{i,r}]$ sont les concentrations molaires de chaque réactif i et de chaque produit j (kmol/m³), $\eta_{j,r}$ et $\eta_{i,r}$ sont les ordres d'avancement de la réaction des réactifs i et des produits j dans le cas d'une réaction équilibrée.

III.4.3. Méthodologie numérique

Les équations (3.12 – 3.20) sont résolues numériquement en utilisant le code CFD commercial ANSYS Fluent. Dans cette étude, les fluides sont considérés incompressibles et l'écoulement est stationnaire et laminaire. La fonction transport des espèces sous ANSYS Fluent est utilisée pour modéliser la réaction de transestérification. Dans cette fonction, le modèle laminaire avec vitesse de réaction finie « Laminar-Finite Rate » a été utilisé en fonction de l'équation d'Arrhenius pour calculer le terme source chimique. La fonction transport des espèces nécessite que, la réaction de transestérification doit être réalisable en simulation numérique ; c'est à dire qu'il est indispensable de posséder toutes les données cinétiques et les données physico-chimiques de chaque espèce présente dans la réaction.

Les tableaux III.1 et III.2 montrent les données cinétiques de Nouredдини et al. (Nouredдини, et al., 1997) et les propriétés physico-chimiques de chaque espèce (Janajreh, et al., 2017) respectivement.

Table III.1. Les données cinétiques de (Nouredдини, et al., 1997).

Réaction		Energie d'activation, Ea (J/kmol)	Facteur pré-exponentiel, A (1/s)
Triglycéride	⇒ Diglycéride	55035486,00	39381016,01
Diglycéride	⇒ Triglycéride	41583297,60	579701,93
Diglycéride	⇒ Monoglycéride	83149848,00	5934108095859,99
Monoglycéride	⇒ Diglycéride	61290565,20	9922693540,43
Monoglycéride	⇒ Glycérol	26883442,80	5363,41
Glycérol	⇒ Monoglycéride	40143038,40	21582,25

Le schéma SIMPLE est adopté pour la discrétisation de l'équation de couplage pression-vitesse. Les équations de quantité de mouvement, l'énergie et la fraction massique sont discrétisées à l'aide d'un schéma upwind du second ordre, alors que le schéma PRESTO a été

appliqué pour la discrétisation de la pression. La convergence est atteinte lorsque les résidus sont inférieurs à 10^{-5} . Les conditions aux limites imposées sont détaillées dans le tableau III.3.

Table III.2. Les propriétés physico-chimiques de chaque espèce (Janajreh, et al., 2017).

Espèce	Formule chimique	Masse molaire	Viscosité (kg/m s)	Cp (J/ Kg °C)	Masse volumique (kg/m ³)
Triglycéride	C ₅₄ H ₁₀₄ O ₆	848	1,610 x 10 ⁻²	2200,0	883,3
Diglycéride	C ₃₇ H ₇₂ O ₅	596	---	---	880,0
Monoglycéride	C ₂₀ H ₄₀ O ₄	344	---	---	875,0
Glycérol	C ₃ H ₈ O ₃	92	1,412	238,6	1261,0
Biodiesel	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	1,123 x 10 ⁻³	1187,0	870,0
Méthanol	CH ₄ O	32	3,960 x 10 ⁻⁴	1470,0	791,8

Table III.3. Les conditions aux limites imposées.

Section	Les conditions aux limites
Entrée 1	Débit massique uniforme avec une fraction massique égale à 1 pour le triglycéride et égale à 0 pour les autres réactifs et produits, et une température imposée (température de la réaction).
Entrée 2	Débit massique uniforme avec une fraction massique égale à 1 pour le méthanol et égale à 0 pour les autres réactifs et produits, et une température imposée (température de la réaction).
Sortie	Outflow : condition de conservation de débit.
Parois	Non glissement (No-slip) avec parois adiabatiques.

Une structure des mailles cubiques (hexaèdres) sont utilisées pour la géométrie complète (figure II.2). Ce maillage se fait à l'aide d'un module spécifique sous ANSYS. Nous avons utilisé un grille de maillage (20×20×20) sur un cube de (01cm×01cm×01cm).

III.5. Résultats et discussion

Afin d'étudier l'efficacité de notre mélangeur chaotique, serpent-3D, une série de simulation est faite pour simuler la réaction de transestérification. L'effet de la température réactionnelle et de débit massique (nombre de Reynolds) sur la réaction de transestérification sont étudiés.

Le Tableau III.4 montre les débits massiques, le nombre de Reynolds et la vitesse d'entrée utilisés pour chaque simulation. Trois températures considérées pour la réaction de

transestérification, 40°C, 50°C et 60°C pour chaque débit massique utilisé. Les débits massiques utilisés permettent d'être toujours en régime laminaire.

Table. III.4. Nombre de Reynolds et le débit massique utilisés dans la simulation.

Débit massique d'huile (g/s)	Débit massique de méthanol (g/s)	Nombre de Reynolds d'huile	Nombre de Reynolds de méthanol	Vitesse d'entrée d'huile (m/s)	Vitesse d'entrée de méthanol (m/s)
1	0,22	08	76	0,022	0,005
2,5	0,56	21	191	0,056	0,014
4	0,90	33	305	0,090	0,022

La figure III.5 présente les évolutions des compositions du mélange réactionnel (TG, DG, MG, A, GL et ME) lors de la réaction de transestérification pour une température de 50°C et pour différents débits massiques d'huile 1g/s, 2,5g/s et 4g/s.

Cette figure montre la vitesse de consommation de triglycéride (TG) et la formation de biodiesel (ME) et de glycérol (GL) ainsi que les composés intermédiaires (DG et MG). Ce type de cinétique de réaction de transestérification a été observé par plusieurs chercheurs (Nouredini, et al., 1997; Encinar, et al., 2007; Marjanovic', et al., 2010).

Ces résultats montrent que le taux de conversion de biodiesel à la sortie de la géométrie chaotique est atteint une valeur de 84,5%, 86,6% et 87,3 % pour un débit massique d'huile de 4g/s, 2,5g/s et 1g/s respectivement.

De plus, pour un débit massique d'huile de 1g/s, la durée nécessaire pour atteindre une conversion de 87,3% de biodiesel est environ de 60 seconds, par contre pour un débit massique d'huile de 4g/s, une durée de 16 seconds est suffisante pour achever une conversion de 84,5% de biodiesel à la sortie de la géométrie chaotique S-3D. Ces taux de conversion élevés sont la conséquence de la forte agitation des réactifs dans la géométrie chaotique S-3D. Autrement dit, le transfert de masse entre les réactifs est accentué par l'augmentation de l'intensité de mélange (le débit massique), et il est assuré par les phénomènes d'étirement et de repliement générés dans notre géométrie chaotique S-3D.

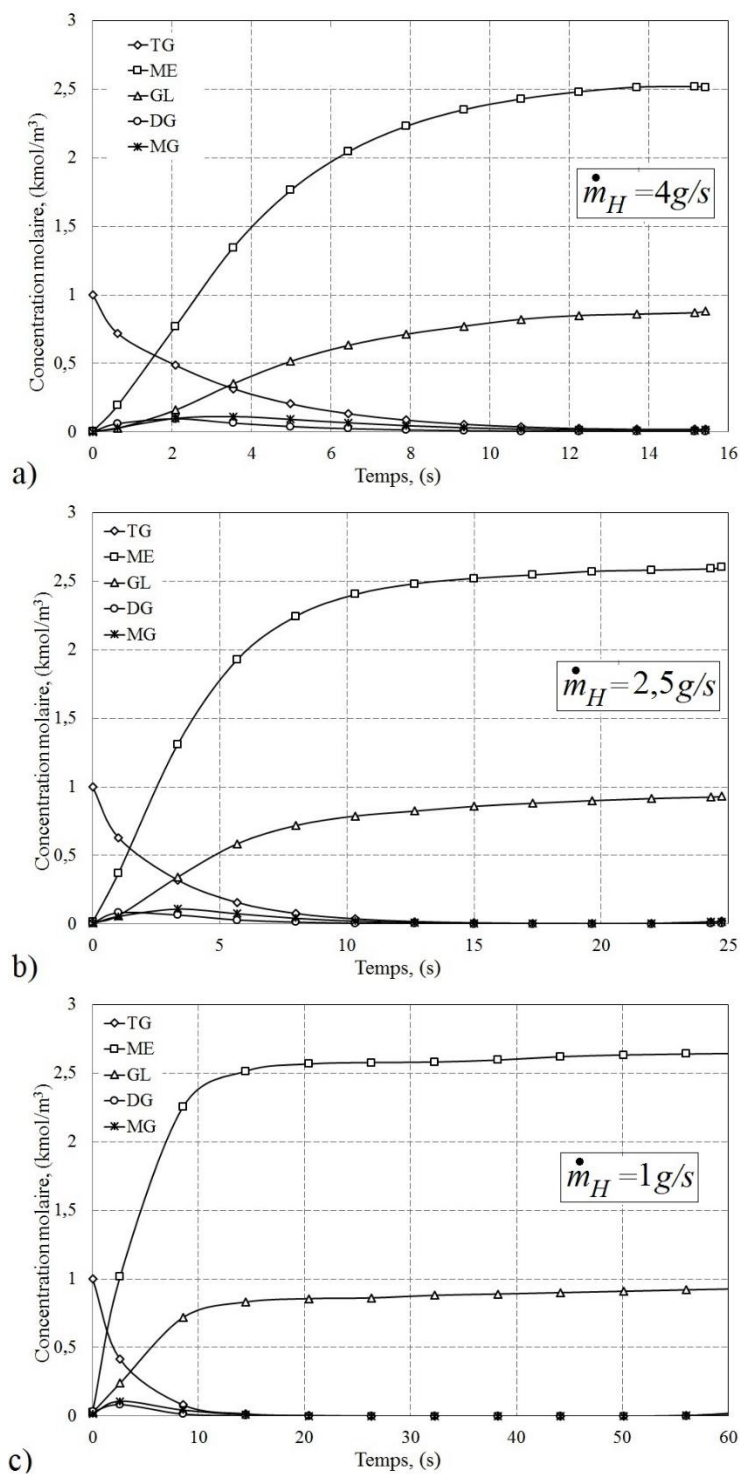


Figure III.5. L'effet de débit massique d'huile sur l'évolution de la composition du mélange réactionnel lors de la transestérification pour une température de 50°C ; a) 4g/s, b) 2,5g/s et c) 1g/s

La figure III.6 présente l'effet de la température sur les évolutions de la composition du mélange réactionnel (TG, DG, MG, A, GL et ME) lors de la réaction de transestérification pour un débit massique d'huile de 4g/s.

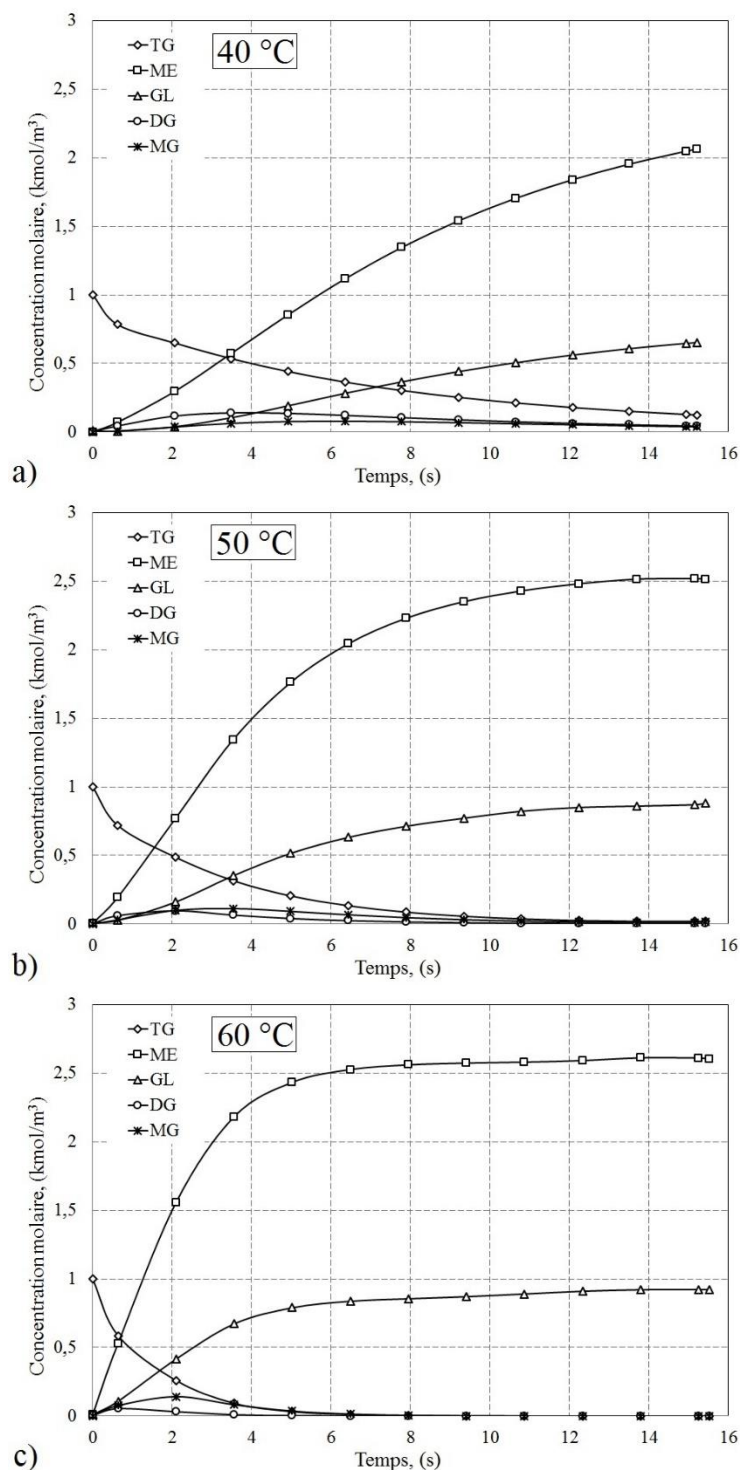


Figure III.6. L'effet de la température sur l'évolution de la composition du mélange réactionnel lors de la transestérification pour un débit massique d'huile de 4g/s ; a) 40°C, b) 50°C et c) 60°C

Nous observons que la consommation de triglycéride (TG) et la formation de biodiesel (ME) et de glycérol sont affectées par la température de réaction.

L'augmentation de la température du milieu réactionnel engendre une augmentation significative des constantes de la vitesse de réaction (k_i) ce qui rend la vitesse de la réaction

chimique plus rapide. Ces derniers influent sur les concentrations des réactifs (TG et AL), des intermédiaires (DG et MG) et les produits (ME et GL).

Sur la figure III.6.c et pour une température de réaction égale à 60°C, la formation de biodiesel (ME) et la consommation de triglycéride (TG) sont très rapide au début de la réaction (entre 0 et 6s). Ensuite, les évolutions des concentrations sont stables où la réaction atteint son équilibre jusqu'à la sortie de la géométrie chaotique.

Pour une température de 50°C (voir figure III.6.b), l'évolution du taux de conversion de biodiesel est moins rapide. Ce taux de conversion à la sortie de la géométrie chaotique est de l'ordre de 84,5% pour une durée de 14s.

Par contre, pour une température de réaction égale à 40°C, la formation de biodiesel est très lente (voir figure III.6.a) et la réaction de transestérification nécessite un temps de séjour important pour achever la conversion totale de biodiesel.

La figure III.7 présente les évolutions de la fraction massique des compositions du mélange réactionnel (TG, AL, GL et ME) lors de la réaction de transestérification pour un débit massique d'huile de 4g/s et une température de 50°C.

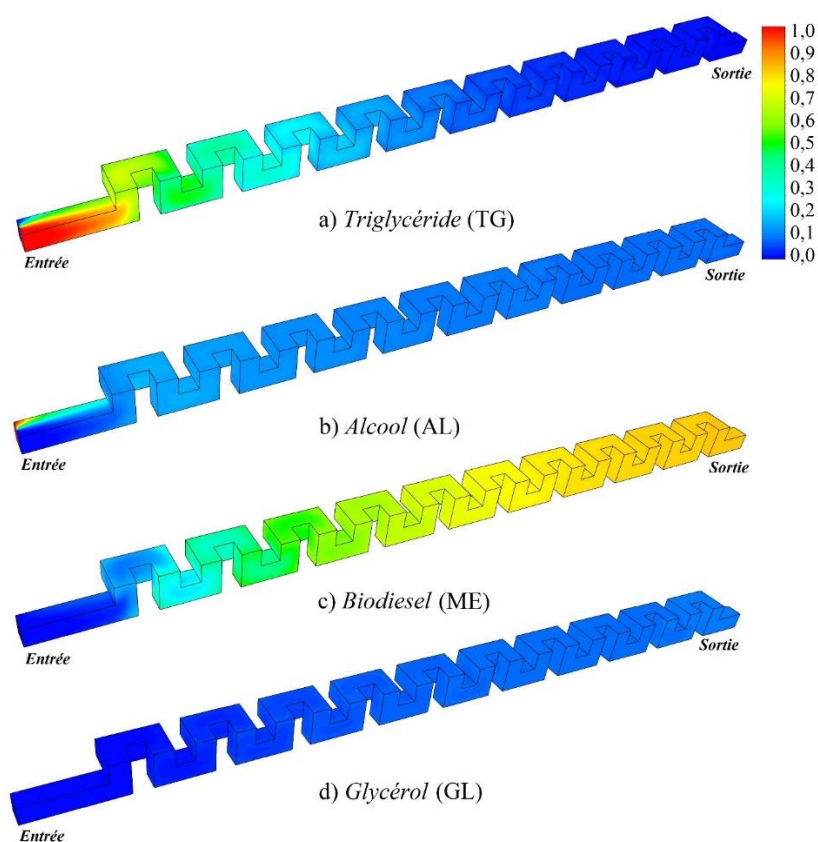


Figure III.7. Fraction massique des compositions du mélange réactionnel lors de la transestérification pour un débit massique d'huile de 4g/s et une température de 50°C

Nous remarquons qu'au bout de la troisième période, la réaction chimique est presque achevée. Donc, la disparition des réactifs (TG et Al) et l'apparition des produits (GL et ME). Ce résultat confirme l'efficacité de cette géométrie en termes de temps de la production du biodiesel.

III.6. Conclusion.

La réaction de la transestérification d'huile de colza avec le méthanol a été simulée numériquement en utilisant le code ANSYS Fluent dans une géométrie chaotique serpentin-3D pour trois valeurs de température du milieu réactionnel 40°C, 50°C et 60°C et pour trois valeurs de débits massiques d'huile 1g/s, 2,5g/s et 4g/s. Les constantes cinétiques telles que les énergies d'activation (E_{a_i}) et les facteurs de pré-exponentiel (A_i) de Nouredini (Nouredini, et al., 1997) sont utilisées dans cette partie.

Les résultats montrent que la conversion du biodiesel est atteinte 86% pour un débit massique d'huile de 4g/s et pour une température de 60°C. Cette valeur a été observée à la sortie de la géométrie chaotique S-3D.

Ces simulations montrent que la géométrie chaotique S-3D améliore le transfert de masse entre les réactifs et accélère également la réaction de transestérification. La capacité et l'efficacité de notre géométrie chaotique S-3D sont approuvées par ces résultats, et elle peut être utilisée comme un mélangeur réacteur pour produire en continu de biodiesel avec un débit massique d'huile de 1g/s à 4g/s et pour une température de 50° à 60°C.

CHAPITRE IV

ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV. ETUDE EXPÉRIMENTALE

Ce chapitre présente la conception et la description d'un dispositif expérimental qui a pour but de produire du biodiesel en continu. Nous présentons, dans un premier temps, les différentes méthodes et appareils d'analyse utilisés pour la caractérisation physico-chimique du biodiesel. Par la suite, nous examinons les résultats à travers les discussions sur l'influence des paramètres opératoires, tels que la température de la réaction et le débit massique des réactifs, sur les différentes propriétés physico-chimiques du biodiesel.

IV.1. Introduction

Comme déjà vu dans le première chapitre, les procédés utilisés pour la production de biodiesel sont basés sur la réaction chimique de la transestérification dans des réacteurs fermés (système à batch) ou des réacteurs ouverts (système en continu). Ces procédés sont influencés par plusieurs paramètres tels que, l'effet de la température de la réaction, le rapport molaire huile-alcool, type de catalyseur et d'huile, l'intensité de mélange, ... etc.

Le procédé de la transestérification dans un réacteur fermé (batch) est le plus utilisé dans l'industrie car il est facile à contrôler. Ce procédé n'est pas rentable car il nécessite l'utilisation des mélangeurs externes entraînés par des moteurs électriques (plus de consommation d'énergie) et une durée importante (90 minutes) pour achever une conversion totale de triglycérides en biodiesel.

Dans le but d'apporter des améliorations sur le procédé de production de biodiesel actuellement utilisé au sein du laboratoire de l'École des Mines de Nantes (système batch), nous avons proposé un nouveau réacteur continu, basé sur le phénomène de l'advection chaotique, où le temps de conversion ne dépasse pas 3 minutes.

Ce conduit peut engendrer des trajectoires totalement chaotiques tout en gardant l'écoulement laminaire ($Re < 300$).

IV.2. Développement du dispositif expérimental

La progression de la réaction de transestérification s'effectue en trois étapes (ou régimes) principales et séquentielles :

- a. 1^{ère} étape contrôlée par le transfert de masse entre deux phases immiscibles (huile – alcool) qui nécessite un mélangeur pour augmenter l'interface de contact entre les réactifs.

- b. 2^{ème} étape contrôlée chimiquement qui nécessite une température et un temps de séjour important pour achever la réaction.
- c. 3^{ème} et dernière étape, dès qu'une quantité considérable de glycérine et de biodiesel sont formées, un système à deux phases a été établi à nouveau.

Notre conception est basée sur trois phases principales. Une première phase consacrée à la préparation de réactifs (huile de colza, méthanol et le catalyseur 'KOH'). La réaction de transestérification entre les réactifs est déclenchée dans une deuxième phase à l'aide d'un système mélangeur – réacteur chaotique. Ce système a pour but d'assurer un bon mélange et un temps de séjour suffisant pour achever la réaction. La troisième phase est la séparation des produits par décantation.

Sur la base de ces trois phases, un schéma descriptif, illustré par la figure IV.1 ci-dessous, montre les principaux éléments d'un mélangeur-réacteur de transestérification construit au laboratoire du Département Systèmes Energétiques et Environnement (DSEE) de l'Ecole des Mines de Nantes (France). Il est construit dans l'objectif de produire en continu du biodiesel à partir d'huile de colza.

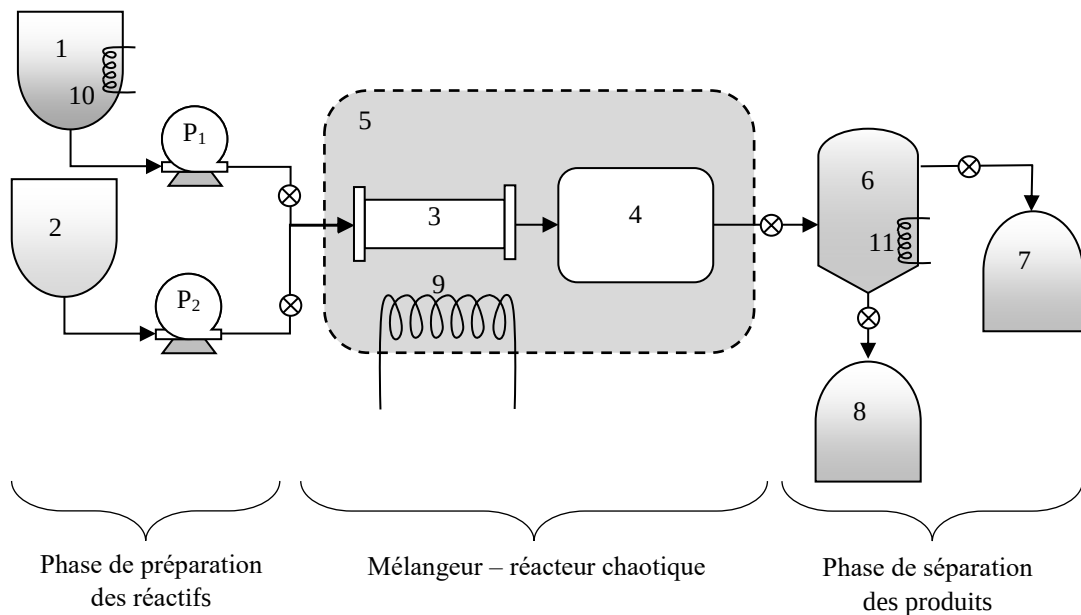


Figure IV.1. Schéma descriptif de processus de production de biodiesel

(1. Bac d'alimentation, 2. Solution de Méthanol + catalyseur, 3. Mélangeur chaotique, 4. Conduit-réacteur, 5. Bain marie, 6. Réservoir de décantation, 7. Biodiesel, 8. Glycérine, 9 et 10. Thermoplongeur, 11. Bande de chauffage, P1 et P2. Pompe péristaltique)

IV.3. Description du dispositif

La figure IV.2 montre une vue globale du banc d'essai. Une description détaillée pour chaque élément constituant le banc d'essai est présentée par la suite.

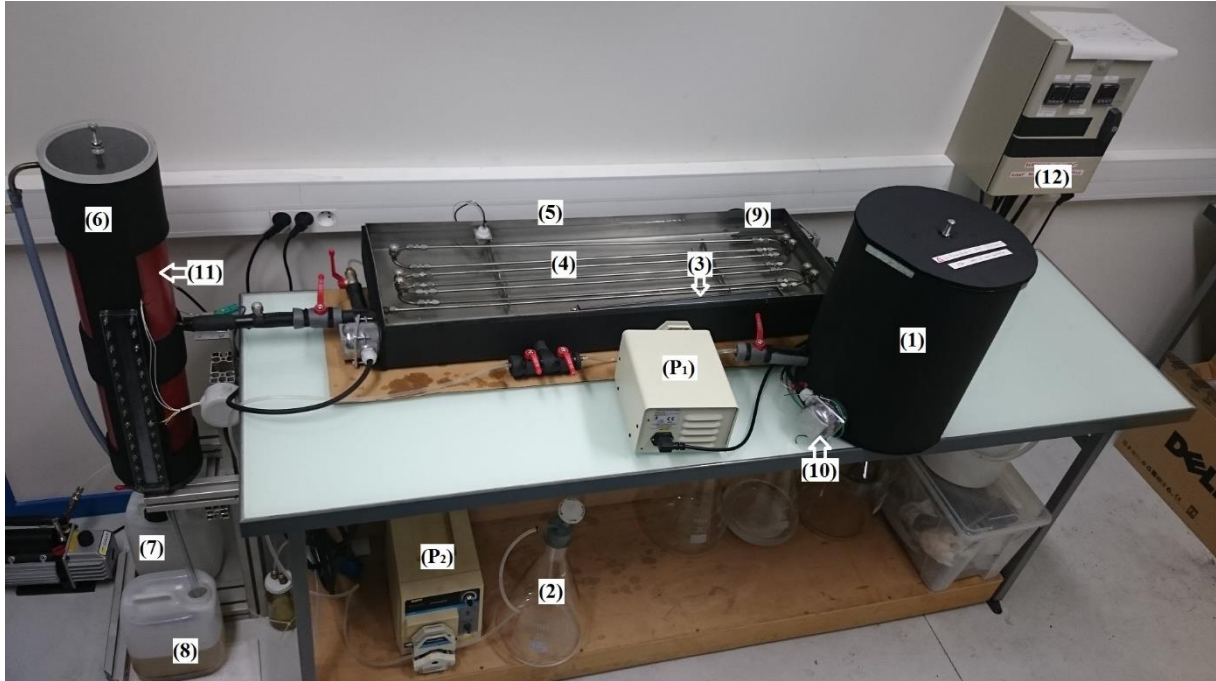


Figure IV.2. Vue globale de banc d'essai

(1. Bac d'alimentation, 2. Solution de Méthanol + catalyseur, 3. Mélangeur chaotique, 4. Conduit- réacteur, 5. Bain marie, 6. Réservoir de décantation, 7. Biodiesel, 8. Glycérine, 9 et 10. Thermoplongeur, 11. Bande de chauffage, 12. Unité de commande, P1 et P2. Pompe péristaltique)

IV.3.1. Les réservoirs de réactifs

De l'huile de colza est stockée dans un bac d'alimentation (1), voir figure IV.3. Cette huile est chauffée à l'aide d'un thermoplongeur (10) de puissance maximale 1,5 kW. La température de chauffage à plus ou moins 1°C est assurée par un système de régulation PID implémenté dans une unité de commande (12). Ce réservoir est de forme cylindrique et raccordé par une vanne et tuyau qui canalise l'huile vers le mélangeur chaotique (3) à l'aide d'une pompe péristaltique (P₁) de marque Cole-Parmer Masterflex™ L/S modèle 7554-95 et équipée par une tête 7518-00 qui permet de fournir des débits compris entre 0,06 et 2300 ml/min (1 à 600 tr/min). Le bac d'alimentation ayant une capacité de 40 litres, et entouré d'un isolant thermique.

Une solution d'alcool (méthanol) et de catalyseur KOH a été préparée et stockée dans un erlenmeyer en verre (2) avec une capacité de 5 litres. La solution est pompée vers le

mélangeur chaotique (3) à l'aide d'une pompe péristaltique (P_2) de marque Cole-Parmer Masterflex™ L/S modèle 77521-50 et équipée par une tête 7518-00 qui permet de fournir des débits compris entre 0,06 et 580 ml/min (1 à 100 tr/min).

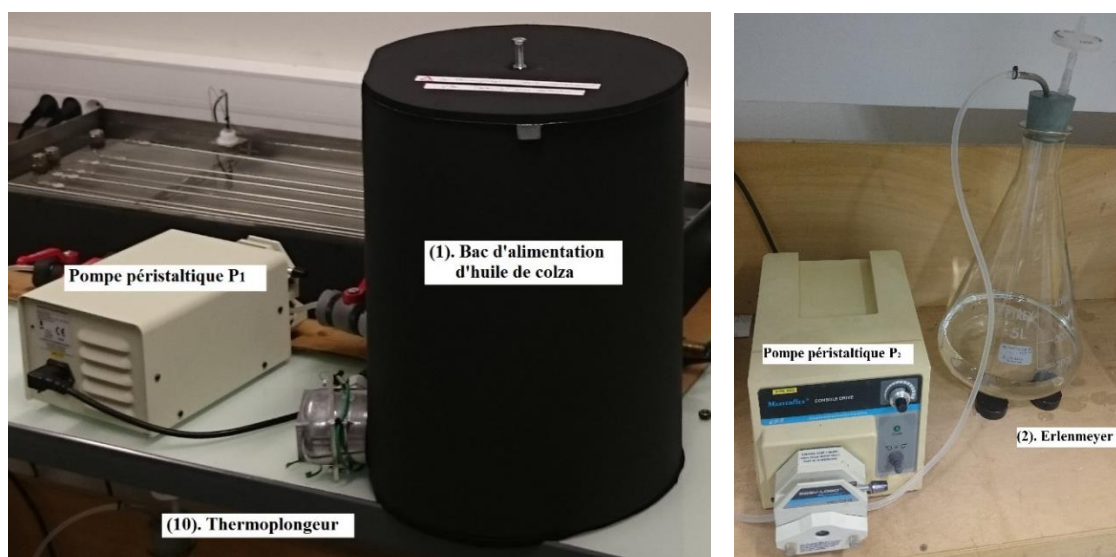


Figure IV.3. Réservoirs des réactifs,

IV.3.2. Mélangeur – réacteur chaotique

Le mélangeur – réacteur chaotique où la réaction chimique a lieu est composé principalement de trois éléments : le mélangeur chaotique (3), une conduite-réacteur (4) et un bain marie (5) où les deux éléments (3 et 4) sont immergés (voir figure IV.4).

Le mélangeur chaotique (3) en PVC est constitué de dix périodes d'un élément de base serpentín-3D (géométrie chaotique). Les dimensions et les schémas descriptifs de la géométrie chaotique serpentín-3D sont présentés en détail dans l'annexe A. Juste après la sortie du mélangeur chaotique, un système d'échantillonnage a été mis en place. Il est équipé d'un bouchon septum en caoutchouc permettant des prélèvements à l'aide d'une seringue, pour analyser l'évolution de la réaction de transestérification.

Pour assurer que la réaction de transestérification est achevée, une conduite-réacteur (4) en inox a été ajoutée, de section transversale circulaire de diamètre intérieur égal à 8mm et de longueur de 7 mètres.

Le bain marie couvert (5), d'une capacité d'environ 50 litres, est fabriqué en acier inoxydable. Le couvercle maintient la température de l'eau constante et stable pendant la mise en marche de dispositif. La chaleur requise pour la réaction est fournie par deux thermoplongeurs (9), immergés dans l'eau, d'une puissance maximale de 1,5 kW chacune. La température de chauffage est contrôlée par l'unité de commande (12).

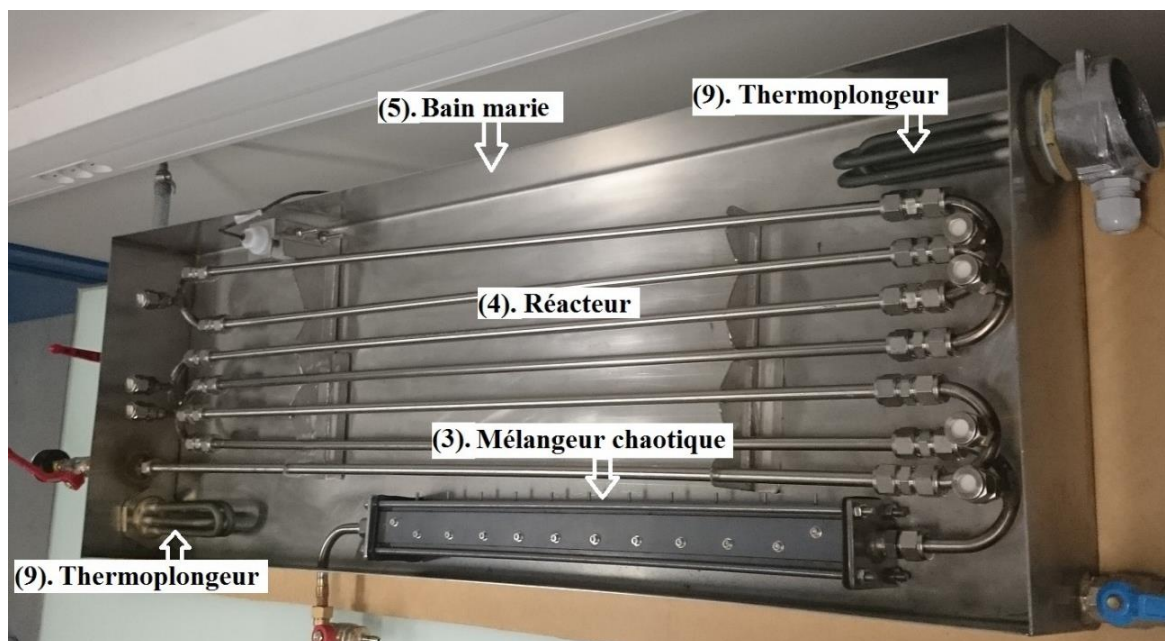


Figure IV.4. Mélangeur – réacteur chaotique

IV.3.3. Séparation des produits

A la sortie de la conduite-réacteur (4), un ester alkylique d'acide gras (biodiesel), de la glycérine et de l'excès d'alcool, n'ayant pas réagi, sont produits. Une étape de séparation, souvent réalisée par décantation, est nécessaire afin d'éliminer la glycérine et l'alcool. La décantation est effectuée dans un réservoir de décantation (6) de forme cylindrique et de capacité de 13 litres (voir figure IV.5). Le réservoir de décantation est équipé d'une fenêtre transparente pour permettre le suivi visuel du processus de décantation et la séparation du biodiesel et de la glycérine. Il dispose également de deux vannes de décharge pour la collecte finale du produit souhaité dans un récipient approprié.

Si la réaction est incomplète et nécessite une température supplémentaire, deux bandes de chauffage (11) connectées en série sur la paroi externe du réservoir de décantation sont ajoutées pour assurer la même température de la réaction dans le bain marie (5).

Le mélange réactionnel produit deux phases dans le réservoir de décantation, la phase inférieure du mélange réactionnel étant la glycérine et l'excès d'alcool, cette phase est versée dans un bac de récupération (8). La phase supérieure du mélange réactionnel étant le biodiesel. Le biodiesel est ensuite récupéré dans un bac (7), et est lavé avec de l'eau ou un acide afin de neutraliser toute trace de catalyseur restante. Le biodiesel est conservé dans des flacons en verre et transféré vers l'analyse et la caractérisation physico-chimique.

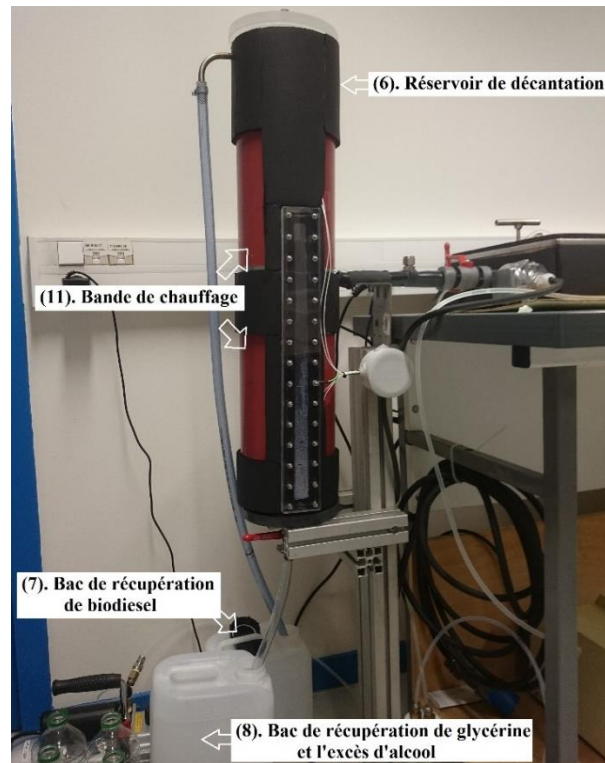


Figure IV.5. Phase de séparation

Les températures du bac d'alimentation (1), du bain marie (5) et du réservoir de décantation (6), mesurées par des thermocouples de type N, sont affichées dans l'unité de commande (12) (voir figure IV.6). Cette unité est équipée d'un système de contrôle « DTControler », et permet de contrôler la température du réacteur et de la maintenir à une température désirée.



Figure IV.6. Unité de commande de la température

IV.4. Méthodes d'analyses et de caractérisations du biodiesel

Les carburants doivent subir des tests de caractérisation afin de déterminer leurs propriétés physiques et chimiques. Des normes spécifiques doivent être respectées dans chaque pays et suivant chaque type de carburant. Lors de la caractérisation d'un biodiesel destiné à l'utilisation dans un moteur diesel, nous avons utilisé différentes méthodes et appareils d'analyse disponibles au laboratoire de DSEE de l'École des Mines de Nantes, à savoir la chromatographie en phase liquide couplé avec la spectroscopie de masse, la chromatographie en phase liquide couplé avec un détecteur à ionisation de flamme, la bombe calorimétrique, l'analyse élémentaire, le viscosimètre, la mesure du point éclair, la mesure de l'indice de cétane, la densité, indice d'acide, la température limite de filtrabilité, teneur en eau, stabilité d'oxydation et enfin une analyse thermogravimétrique du biodiesel.

IV.4.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG-SM-DIF)

L'appareil d'analyse utilisé pour analyser le biodiesel est un chromatographe en phase gazeuse (CPG) type PerkinElmer Clarus 680 couplé avec un spectromètre de masse (SM) type PerkinElmer Clarus 600S et équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (DIF), et d'un ordinateur pour l'acquisition et le traitement des données. (Figure IV.7).

L'analyse commence à l'instant où l'on injecte l'échantillon, à l'état liquide ou gazeux, en utilisant une micro-seringue. Une fois évaporé dans l'injecteur, il sera transporté par le gaz vecteur et passera à travers une colonne placée dans un four à température réglable, pour ainsi atteindre le spectromètre de masse et pouvoir quantifier et déterminer la nature des constituants qui composent le mélange considéré. Chaque substance sera ainsi retenue par la phase stationnaire selon son affinité ; cette rétention est traduite par un temps, dit temps de rétention, spécifique pour chaque constituant dans les conditions opératoires établies.

Les molécules constituant l'échantillon ont été séparées le long d'une colonne type SBLTM-5ms Capillary Column, de 30 m de longueur, de 0,25 mm de diamètre intérieur et de 0,25 mm d'épaisseur du film. Cette colonne a une grande sensibilité pour les composants semi-volatiles. Le programme de chauffage de la colonne GC consiste en un palier isotherme de 1 min à 70 °C, d'une rampe jusqu'à 180 °C sous 12 °C/min, d'une rampe jusqu'à 240 °C sous 7 °C/min, d'une rampe jusqu'à 330 °C sous 12 °C/min et d'un palier isotherme de 6,76 min à 330 °C.

La SM servait à identifier les molécules en détectant et séparant les différents isotopes d'un élément. Elle est utilisée pour élucider la structure d'une substance en analysant les produits

de séparation provenant de la colonne de la GC. En fonction du temps de rétention, le spectre a été analysé en identifiant les différents composants à l'aide de la bibliothèque NIST, avec une probabilité (REV) supérieur à 850.

Le détecteur à ionisation de flamme (DIF) servait à détecter et quantifier les différents composants de biodiesel. Les effluents à la sortie de la colonne CG sont brûlés dans une flamme alimentée par un mélange de 45 l/min d'hydrogène et de 450 ml/min d'air. La combustion des composés organiques produit des ions qui sont collectés par une électrode entourant la flamme. Le courant est transformé en tension puis cette tension est dirigée sur un enregistreur. Cependant, sa réponse qui varie suivant les produits injectés impose un étalonnage pour analyser les composantes de biodiesel.

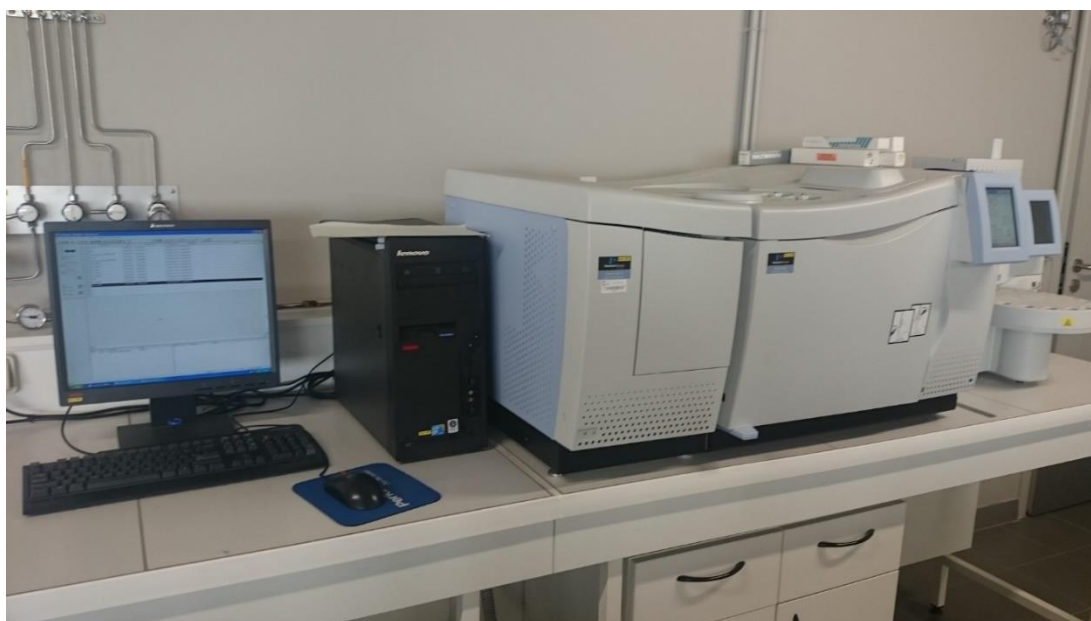


Figure IV.7. CPG-SM-DIF Perkin Elmer Clarus 680

IV.4.2. Chromatographie en phase gazeuse (CPG-DIF)

Pour détecter les traces des tri, di, et monoglycérides ainsi que de la glycérine résiduelle dans le biodiesel, une analyse est réalisée à l'aide d'un chromatographe Agilent Technologies Instrument (7820A) équipé d'une colonne capillaire de type CP-9079 (select biodiesel) de 15 m de longueur, 0,32 mm de diamètre interne et 0,1 μm d'épaisseur de film (voir figure IV.8) et d'un ordinateur pour l'acquisition et le traitement de données. A la sortie de la colonne, les composés sont détectés par un détecteur à ionisation de flamme (DIF). L'injection est effectuée en mode « on-column ». Des standards pour les GL, MG, DG et TG ont été utilisées pour établir les courbes d'étalonnage. Tous les résultats d'intégration en surface ont été corrigés et convertis en pourcentage en poids pour chaque composant présent dans l'échantillon, par l'utilisation de

ces courbes d'étalonnage. La technique d'étalonnage ainsi que la méthode d'analyse sont réalisées selon la norme ASTM–D6584– 07 (6584-07, 2007).



Figure IV.8. CPG-DIF Agilent 7820A

IV.4.3. La bombe calorimétrique

Le pouvoir calorifique est l'énergie libérée au cours de la combustion d'un combustible dans un milieu en excès d'oxygène. Il s'agit du pouvoir calorifique inférieur (PCI) et du pouvoir calorifique supérieur (PCS).

La mesure du PCI et du PCS pour le biodiesel a été réalisée à l'aide d'une bombe calorimétrique type Parr, modèle 6200 (Figure IV.9). Cet appareil permet, grâce à un simple bilan thermique, d'estimer le pouvoir calorifique et le calibrage de l'appareil permet d'estimer son équivalent en eau. Dans cette optique, un combustible de pouvoir calorifique connu (acide benzoïque) est brûlé dans une bombe immergée dans un bain d'eau considéré adiabatique et l'élévation de la température de l'eau mesurée permet de déterminer l'équivalent en eau.

Le pouvoir calorifique d'un corps combustible peut être calculé moyennant l'équation 4.1 suivante :

$$m_{comb}PCS = m_e + m_{eqcal} \times C_p(T_F - T_O) \quad 4.1$$

m_{comb} , m_e et m_{eqcal} sont respectivement, les masses du combustible, d'eau dans le calorimètre et d'eau équivalente du calorimètre. C_p : capacité calorifique de l'eau et $(T_F - T_O)$ est l'écart,

durant l'expérience, des températures de l'eau et du calorimètre. La masse d'eau qui se condense dans la bombe au cours de la combustion est exprimée par l'équation 4.2:

$$\left(\frac{10}{2}\right) \times H\% \times M_{H_2O} \quad 4.2$$

$H\%$ désigne la teneur massique en hydrogène de produit, et M_{H_2O} , la masse molaire de l'eau.

Connaissant la chaleur latente de vaporisation, L_V , de l'eau, le PCI est donné alors par :

$$PCI = PCS - \left(\frac{10}{2}\right) \times H\% \times M_{H_2O} \times L_V \quad 4.3$$



Figure IV.9. Bombe calorimétrique Parr 6200

IV.4.4. Analyse élémentaire CHNOS

L'analyse élémentaire, ou habituellement analyse CHNOS, a pour objet de déterminer la composition massique d'un échantillon en ses éléments chimiques simples. Elle consiste à brûler 1 g de matière (biodiesel) sous atmosphère oxygénée à 1000°C. A cet effet, un analyseur chimique, Thermo Finnigan modèle Flash 1112 série EA- CHNS-O, a été utilisé (Figure IV.10). L'analyse se déroule en deux étapes : une combustion des échantillons à tester est effectuée dans un excès d'oxygène, pour obtenir la composition massique en éléments C, N, H et S, par une analyse des gaz résiduels. Dans une seconde étape, la pyrolyse de l'échantillon est réalisée afin de nous renseigner sur sa composition en oxygène. La validité de la méthode de Flash EA est approuvée par des instances spécialisées (ASTM et d'autres).

Des étapes précises sont suivies pour déterminer avec une grande précision le taux de carbone, d'hydrogène, d'azote et de soufre. L'échantillon est pesé dans des capsules, placées à l'intérieur de l'échantillonneur automatique MAS 200R.

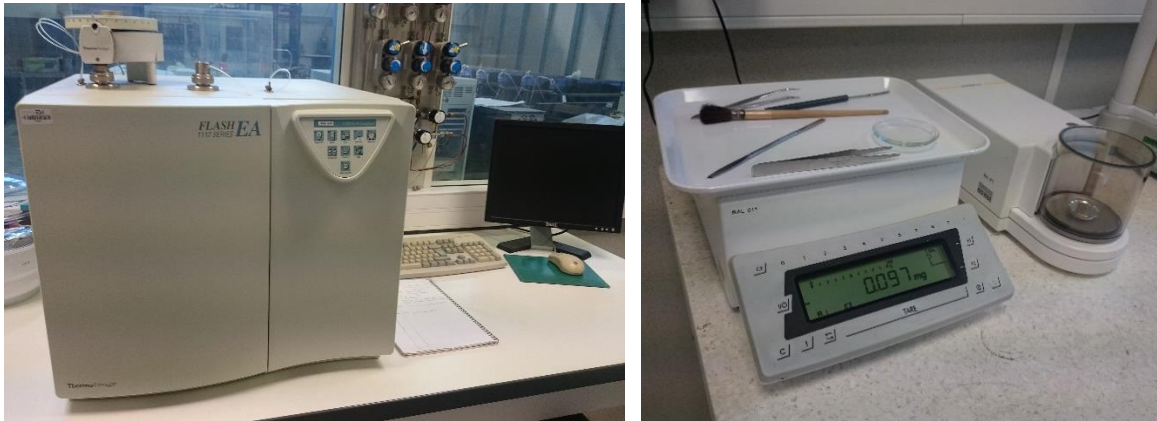


Figure IV.10. Analyse élémentaire CHNOS

IV.4.5. Viscosimètre

La viscosité est une propriété importante du carburant, car elle influe sur le fonctionnement du système d'injection dans le moteur. En effet, une augmentation de la viscosité affecte la fluidité du carburant. On utilise fréquemment la viscosité cinématique absolue (mm^2/s), définie comme le rapport de la viscosité dynamique à la masse volumique, pour les liquides usuels et notamment les produits pétroliers. Elle est mesurée généralement à 20 ou à 50 °C ; à 20 °C, elle varie entre moins de 1 mm^2/s pour les essences, et 500 mm^2/s ou plus pour les produits lourds (Guibet, Faure & H.Levy 1997).

Selon les normes internationales, la mesure de la viscosité cinématique des biodiesels se mesure à 40 °C utilisant la méthode d'essai (EN ISO 3104). Elle doit être comprise entre 3,5 et 5 mm^2/s (EN 14214) ou entre 1,9 et 6 mm^2/s (ASTM D6751).

Un modèle de viscosimètre à vibration type SV-10 (Figure II.9) a servi à la détermination de la viscosité et la variation de cette caractéristique physique importante de biodiesel en fonction de la variation de la température.



Figure IV.11. Viscosimètre à vibration type SV-10

IV.4.6. Point éclair

Le point éclair correspond à la température la plus basse à laquelle un corps combustible émet suffisamment de vapeurs pour former, avec l'air ambiant, un mélange gazeux qui s'enflamme sous l'effet d'une source d'allumage.

Cette propriété varie inversement avec la volatilité du liquide, elle joue un rôle très important pour évaluer l'utilisation énergétique de l'état pur ou comme source de synthèse. En effet, une valeur élevée de ce point d'éclair est synonyme de sécurité lors du stockage, de la manipulation et de la manutention du produit. Il est déterminé à l'aide de l'appareil NORMALAB Pensky Martens modèle NPM 440, illustré sur la Figure IV.12.



Figure IV.12. Appareil de mesure du point d'éclair

IV.4.7. Indice de cétane

C'est une caractéristique très importante qui reflète la qualité du carburant ou de l'huile et leurs performances énergétiques. Il est défini comme étant la mesure relative de l'intervalle entre l'injection et l'auto-allumage du carburant. Plus l'indice de cétane est élevé plus le retard est grand et sa combustibilité est courte.

L'indice de cétane exprime la possibilité d'un carburant à présenter une structure favorable à l'auto-inflammation dans le moteur d'un véhicule. Ce paramètre a des incidences directes sur l'aptitude et la manière de démarrage à froid, le calage du cycle de combustion, le gradient de pression et la pression maximale ainsi que le bruit dans le moteur.

La figure IV.13 montre le testeur d'allumage de carburant (Fuel Ignition Tester - FIT) fabriqué par Waukesha Engine Dresser – Inc, utilisé pour mesurer l'indice de cétane des biodiesels obtenues. Toutefois, il existe plusieurs méthodes permettant d'estimer l'indice de cétane (IC) des carburants, à moindre coût, à partir de leurs caractéristiques ou de leur structure chimique. La méthode la plus connue est celle donnée par la corrélation des formules suivantes :

$$IC = 454,74 - 1641,416 \times \rho + 774,74 \times \rho^2 - 0,554 \times (T_{50}) + 97,803 \times (\log T_{50}) \quad 4.4$$

ρ : masse volumique à 15 °C en kg/dm³;

T_{50} : température en °C, correspondant à 50% distillés à pression atmosphérique.



Figure IV.13. Testeur d'allumage de carburant (Fuel Ignition Tester - FIT)

IV.4.8. La densité

La densité est définie comme étant la masse du produit contenu dans un volume fixe dans des conditions de pression et de température bien déterminées, la densité est une caractéristique importante entrant dans la valorisation de biodiesel. La densité (d) a été évaluée à 20°C par pesée avec une fiole de 25 mL grâce au calcul suivant :

$$d = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \quad 4.5$$

Avec : m_0 : la masse de la fiole vide

m_1 : la masse de la fiole + 25 mL d'eau distillée

m_2 : la masse de la fiole + 25 mL du biodiesel.

Les fioles sont pesées par une balance de précision présentée sur la figure IV.14, de marque Mettler Toledo, modèle AB204-S/FACT. Elle possède une précision de 0,1 mg sur l'étendue de la gamme pour une capacité de 220 g maximum.



Figure IV.14. Balance de précision

IV.4.9. Indice d'acide

L'indice d'acide noté (*IA*) est un paramètre important qui représente la teneur en matières grasses dans le biodiesel. Il mesure la masse d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser les acides gras libres contenus dans 1 g d'échantillon et est déterminé par titration avec une solution de KOH/[C₂H₅OH+(C₂H₅)₂O], en utilisant la phénophtaléine comme indicateur. L'indice d'acide de l'échantillon est déterminé par calcul :

$$IA = \frac{(56,1 \times N_{KOH} \times V_{KOH})}{m_{\text{échantillon}}} \quad 4.6$$

Avec : N_{KOH} la concentration de la solution (égal à 0,1 N) ;

V_{KOH} le volume de la solution KOH/C₂H₅OH.

IV.4.10. Température limite de filtrabilité

La température limite de filtrabilité (TLF) est la température minimale pour laquelle un volume déterminé de combustibles pour moteurs diesel ou pour installations de chauffage domestique traverse, en un temps limite, un appareil de filtration bien défini. L'essai de détermination de cette température consiste à faire passer l'échantillon à travers un filtre en le refroidissant progressivement jusqu'à la perte des bonnes caractéristiques de filtrabilité. Les résultats obtenus permettent d'évaluer la température la plus basse pour laquelle le combustible analysé s'écoule librement.

L'analyseur de marque NORMALAB modèle NTL 450 (Figure IV.15), nous a permis de déterminer la température limite de filtrabilité.

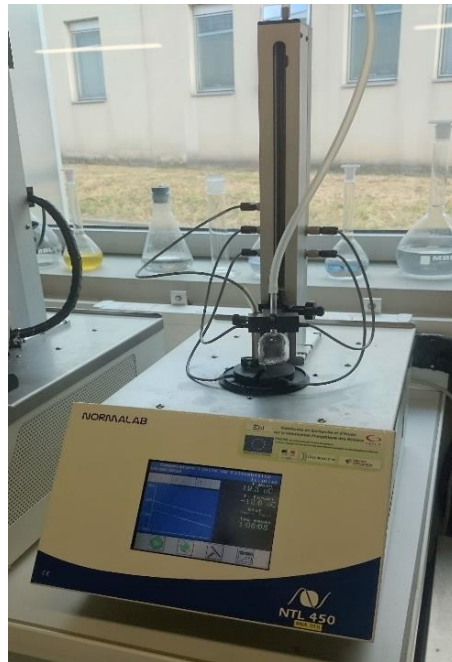


Figure IV.15. Appareil de mesure de température limite de filtrabilité

IV.4.11. Teneur en eau

La présence d'eau dans le biodiesel réduit le pouvoir calorifique et provoque la corrosion. En outre, l'eau favorise la croissance des microorganismes et augmente la probabilité que des produits oxydés soient formés lors d'un stockage à long terme. Ces oxydations peuvent provoquer des perturbations dans le système d'injection et dans le moteur lui-même.

La mesure de la teneur en eau a été effectuée à l'aide d'un appareil Metrohm modèle combiné de 860 KF Thermoprep, 870 KF Titrino plus et 803 Ti Stand (Figure IV.16), par la titration de l'eau par la méthode coulométrique Karl Fischer selon la norme EN ISO 12937.



Figure IV.16. Appareil de mesure de la teneur en eau

IV.4.12. Stabilité d'oxydation

La stabilité d'oxydation est l'une des propriétés les plus importantes des esters alkyliques d'acides gras (biodiesel) et affecte principalement la stabilité du biodiesel lors d'un stockage à long terme. La dégradation par oxydation donne lieu à des produits pouvant compromettre les propriétés du carburant, nuire à la qualité du carburant et aux performances du moteur.

Vue sa rapidité, la méthode PetroOXY (Lucía, et al., 2014) (voir figure IV.17) est une méthode alternative à la méthode de Rancimat (James, et al., 2016) pour l'évaluation de la stabilité d'oxydation du biodiesel et elle est, par la suite, adoptée dans notre étude expérimentale. La méthode PetroOXY propose une corrélation linéaire (Equation IV.7) pour déterminer la stabilité d'oxydation.

$$Rancimat(\text{min}) = (31,89 - 20,63 \cdot f) \cdot \text{PetroOXY}(\text{min}) + (-214,65 + 319,68 \cdot f) \quad 4.7$$

avec, $f = 0$, si l'échantillon de biodiesel sans additifs, et $f = 1$, si l'échantillon de biodiesel avec additifs

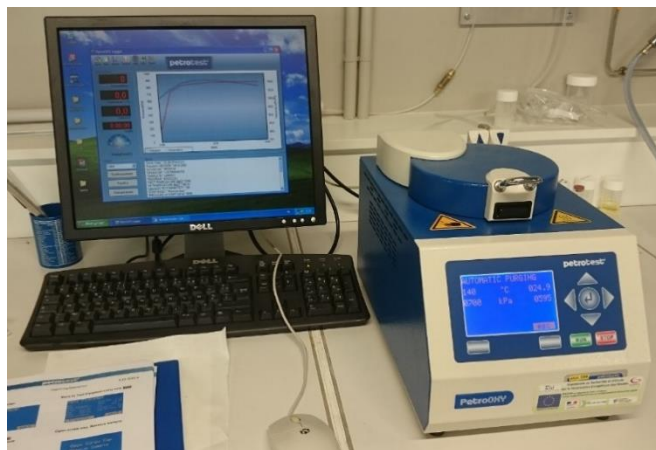


Figure IV.17. Appareil de mesure de stabilité d'oxydation

IV.4.12. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique permettant de caractériser la stabilité thermique d'un matériau (composé ou mélange) en mesurant les modifications de ses propriétés physico-chimiques exprimées en changement de poids en fonction de la température (Coats, et al., 1963). L'appareil STSYS Evolution 1750 (Figure IV.18) est une nouvelle gamme de matériels dénommée SETSYS Evolution, développée par SETARAM. Il est composé d'une structure intégrant : le contrôleur, le four, les circuits gaz et leur pilotage et les éléments de sécurité. Il intègre une structure permettant d'accueillir diverses têtes de mesure (TG, DTA, DSC, TG-DTA, TG-DSC, TMA....) et un logiciel multitâche pilotant un ou plusieurs appareils.

L'appareil dispose d'une microbalance, permettant de mesurer le poids de l'échantillon à une précision de 1 μg . Le poids maximal de l'échantillon à analyser est de 200mg, en utilisant des nacelles en platine, pouvant supporter des températures jusqu'à 1750 °C.

Nous avons adopté un programme de température qui correspond à une augmentation de température de 25 °C à 600 °C à la vitesse de 10 °C/min. Le chauffage est effectué sous un flux d'azote de 20 ml/min.

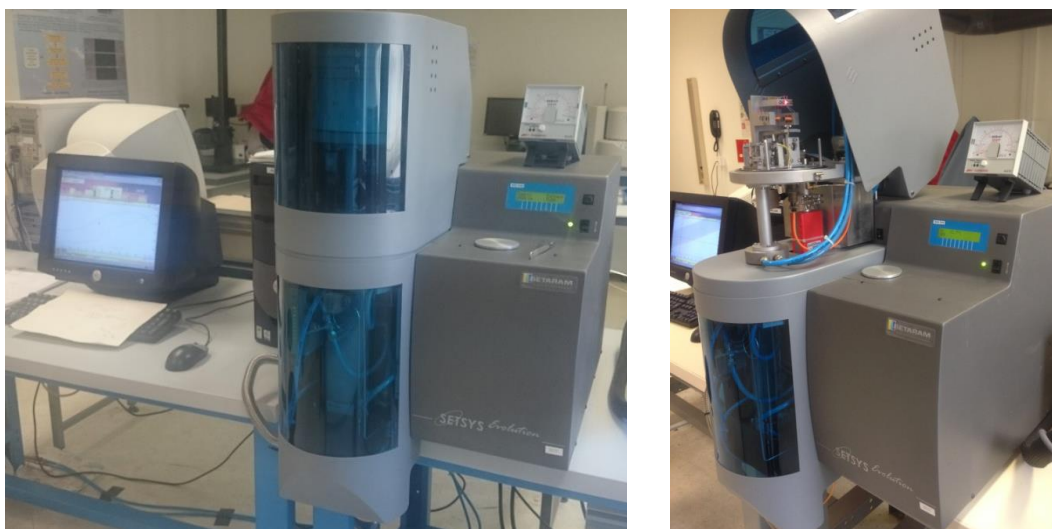


Figure IV.18. Appareil STSYS Evolution 1750 pour l'analyse thermogravimétrique

IV.5. Protocole expérimental et conditions opératoires

En se basant sur des travaux antérieurs (Noureddini, et al., 1997; Freedman, et al., 1986; Tarabet, 2012; Khiari, 2016) réalisés sur plusieurs types d'huiles végétales, des réactions de transestérification ont donné des biodiesels avec des rendements avoisinant 98%. Ces rendements optimaux ont été obtenus avec des conditions de température de réaction entre 45 et 60°C, un rapport molaire alcool: huile de 6:1, et une concentration massique de catalyseur de 1% par rapport à la masse d'huile utilisée.

IV.5.1. Protocole expérimental

La procédure commence par verser une quantité d'huile de colza dans le bac d'alimentation (1) et la chauffer jusqu'à la température de réaction désirée.

Au même temps, et dans un erlenmeyer (2), on dissout le catalyseur dans le méthanol à l'aide d'un agitateur magnétique. Lorsque le catalyseur est totalement dissout on obtient une solution de méthanol et de catalyseur. Les quantités de catalyseur et de méthanol nécessaires sont calculées selon les conditions opératoires appropriées décrites par la suite dans la section IV.5.2.

A l'aide de l'unité de commande (12) et le thermoplongeur (9), la température du bain marie est réglée et équilibrée à la même température de travail que l'huile de colza.

Une fois que la température d'huile de colza et le bain marie sont stables, les réactifs sont injectés, à travers une jonction de forme T, dans le mélangeur chaotique (3) par deux pompes péristaltiques (P_1) et (P_2) avec des débits réglés selon les conditions opératoires.

Dès que le mélange réactionnel passe par le mélangeur chaotique (3) et traverse la conduite-réacteur (4) où la réaction de transestérification se déroule, deux substances immiscibles sont produites, le biodiesel et la glycérine.

Après quelque minutes, le mélange réactionnel quitte la conduite-réacteur (4) et il versé dans le réservoir de décantation (6). Dans ce dernier, la glycérine se dépose au fond du réservoir de décantation (6) avec une grande majorité du catalyseur. La phase supérieure contenant le biodiesel mélangé avec l'excès d'alcool, sera récupérée et lavée afin de se débarrasser de l'excès d'alcool et des traces de catalyseur qui y restent.

Le lavage se fait en ajoutant de l'eau au biodiesel dans une ampoule à décanter, et afin d'empêcher la formation des émulsions d'eau dans le biodiesel on évite l'agitation. Après le premier lavage, nous remarquons l'apparition de deux phases : phase aqueuse inférieure trouble et phase supérieure jaunâtre (biodiesel). On répète le lavage plusieurs fois jusqu'à ce que la phase aqueuse devienne claire, ce qui signifie que les contaminants ont été complètement éliminés.

Le biodiesel lavé sera récupéré et séché dans une étuve à 80°C, pendant 60 minutes, afin d'éliminer les traces d'eau de lavage et d'alcool résiduelles, puis il sera prêt aux tests de caractérisation.

IV.5.2. Conditions opératoires

L'objectif principal de l'étude est d'optimiser les conditions opératoires pour produire du biodiesel avec des bonnes caractéristiques physico-chimiques.

Il existe plusieurs paramètres qui influent sur le rendement et la qualité de biodiesel, parmi eux : la température de réaction de transestérification, le rapport molaire huile-alcool, type et quantité de catalyseur utilisé et l'intensité du mélange ... etc.

Dans cette étude, tous les essais ont été menés avec un rapport molaire méthanol/huile fixé à 6 et une quantité de catalyseur KOH de 1% par rapport à la masse d'huile. Nous avons examiné l'effet de deux paramètres à savoir la variation de la température de réaction et du débit massique de l'huile de colza (ici représente l'intensité de mélange).

Huit expériences sont effectuées en utilisant les conditions suivantes : on fixe la température de la réaction à 50 °C et on varie le débit massique d'huile de colza de 1, 2, 3 et 4g/s, puis on répète les expériences avec les mêmes débits mais cette fois avec une température égal à 60 °C. Le tableau IV.1 ci-dessous résume les conditions opératoires utilisées dans toutes les expériences. Pour calculer le débit massique de méthanol, nous utilisons l'équation IV.8 suivante :

$$\dot{m}_A = 6 \times \frac{M_A}{M_H} \times \dot{m}_H \quad 4.8$$

Avec : $\dot{m}_A$ Débit massique de méthanol en g/s ;

$\dot{m}_H$ Débit massique d'huile en g/s ;

M_A Masse molaire de méthanol (32,06 g/mol) ;

M_H Masse molaire d'huile (883,3 g/mol).

Table. IV.1. Conditions opératoires des expériences

Expérience N°	Température de la réaction (°C)	Débit massique d'huile (g/s)	Débit massique de méthanol (g/s)
01	50	1	0,22
02	50	2	0,45
03	50	3	0,67
04	50	4	0,90
05	60	1	0,22
06	60	2	0,45
07	60	3	0,67
08	60	4	0,90

Les valeurs du débit massique (1 à 4 g/s) ont été choisies de telle sorte que le nombre de Reynolds de la phase huile ne dépasse pas 18 et celui de la phase méthanol ne dépasse pas 360. Donc, le régime d'écoulement dans les deux phases est laminaire avec celui dans le mélangeur (3) est chaotique.

Le tableau IV.2 montre le nombre de Reynolds et les débits volumiques correspondent à chaque expérience. Pour calculer le nombre de Reynolds on a :

$$Re = \frac{\rho_H \cdot D_h \cdot V}{\mu_H} = \frac{D_h}{\mu_H} \cdot \frac{\dot{m}_H}{S} \quad 4.9$$

Et le débit volumique :

$$\dot{Q}_H = \frac{\dot{m}_H}{\rho_H} \times 10^3 \times 60 \quad 4.10$$

Avec : Re	Nombre de Reynolds ;
$\dot{m}_H$	Débit massique d'huile en kg/s ;
D_h	Diamètre hydraulique en m ;
ρ_H	Densité d'huile ;
μ_H	Viscosité d'huile en m ² /s ;
S	Section de la conduite d'huile en m ² ;
$\dot{Q}_H$	Débit volumique d'huile en l/min ;
V	Vitesse moyenne en m/s.

Table. IV.2. Nombre de Reynolds et le débit volumique pour chaque expérience

Expérience N°	Nombre de Reynolds (huile)	Nombre de Reynolds (méthanol)	Débit volumique d'huile (l/min)	Débit volumique de méthanol (l/min)
01 et 05	04,36	91	0,067	0,017
02 et 06	08,72	182	0,135	0,034
03 et 07	13,08	273	0,203	0,051
04 et 08	17,44	364	0,271	0,068

Nos résultats obtenus en mode continu seront valorisés par la comparaison avec des résultats obtenus en mode batch. Dans ce dernier, la réaction de transestérification a été faite à deux différentes températures sans changer les autres conditions opératoires (rapport molaire et la concentration de catalyseur). La température de réaction a été fixée dans le premier test à 50°C et dans le second à 60°C. La vitesse de rotation du mélangeur a été fixée à 300tr/min. L'opération a été réalisée en utilisant 200 g d'huile de colza mélangé avec une solution de 2g de catalyseur KOH dissout dans 44 g de méthanol. Ensuite, le mélange est agité vigoureusement et maintenu à la température désirée pendant une heure. Après agitation, la réaction est arrêtée puis le mélange est mis dans une ampoule à décanter pour séparer les produits.

IV.6. Résultats et discussions

Pour chaque expérience, en mode continu, une quantité d'environ 700 g de mélange réactionnel est prélevée à la sortie de la conduite-réacteur (4) puis versée directement dans une ampoule à décanter (Figure IV.19.a). Le temps de prélèvement a été enregistré pour estimer la production du biodiesel par heure.

La Figure IV.19 montre les phases de séparation des produits, les phases de lavage et les phases de séchage. Les protocoles de séparation, de lavage et de séchage sont détaillés dans la section IV.5.1.

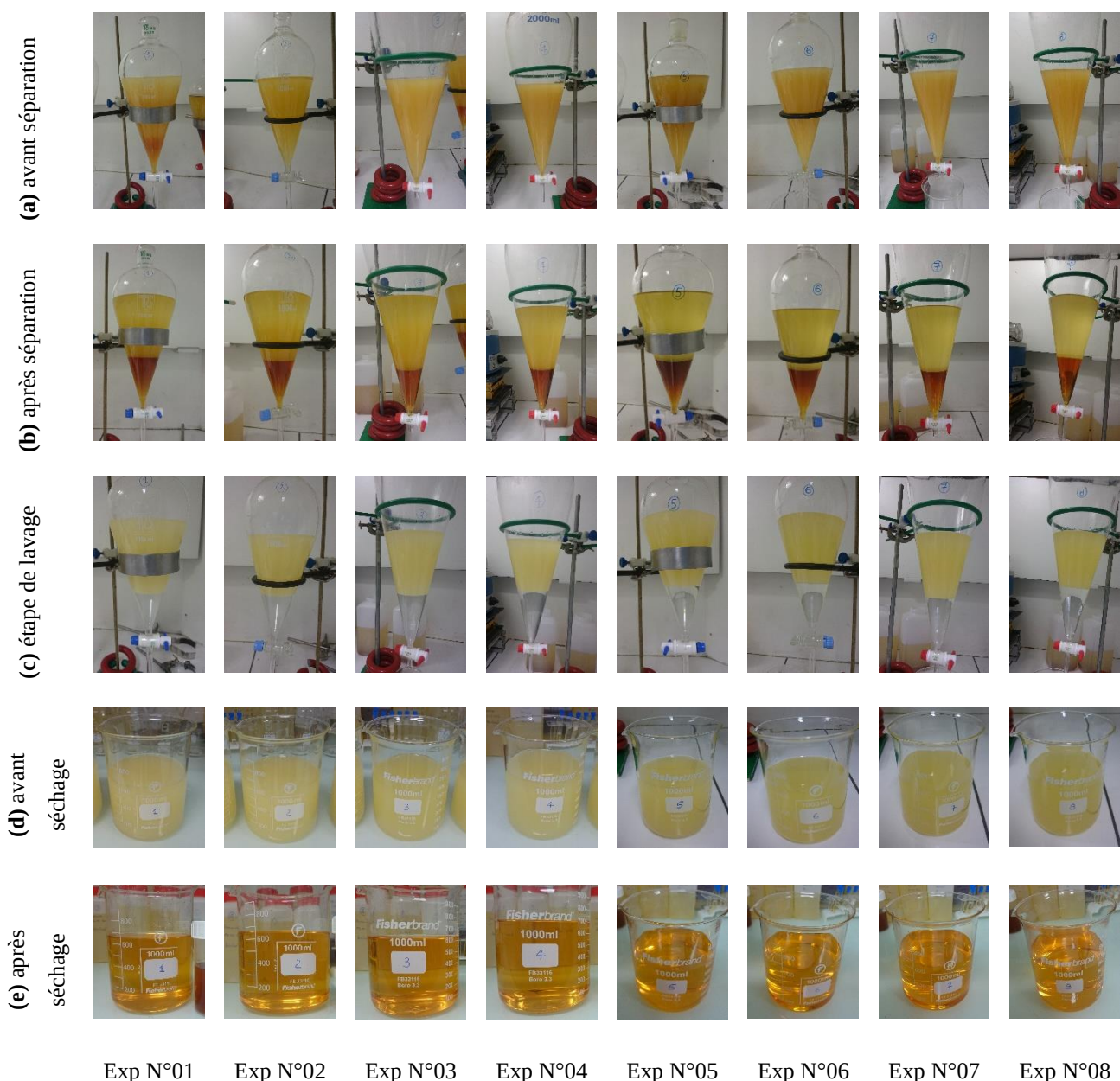


Figure IV.19. Les différentes étapes de traitement des produits de transestérification (biodiesel/glycérine).

A ces conditions opératoires, on observe que la réaction se finissait par la formation de deux phases (Figure IV.19.b). La phase inférieure (glycérine) est éliminée et le biodiesel (phase supérieure) est purifié par un lavage à l'eau afin de faire disparaître l'alcool résiduel et les traces du catalyseur encore présent (Figure IV.19.c). La production des biodiesels purs est achevée par un séchage dans une étuve à 80°C (Figure IV.19.e).

IV.6.1. Rendement de la réaction de transestérification

Afin d'évaluer l'efficacité de ce dispositif, il est nécessaire de calculer le rendement de la réaction dans chaque expérience. Ce rendement (ou taux de conversion) est défini comme étant la masse du biodiesel produite divisée par la masse de l'huile initialement utilisée. Il est calculé par l'équation suivante :

$$R(\%) = \left(\frac{\text{masse de biodiesel}}{\text{masse initiale de l'huile}} \right) \times 100 \quad 4.11$$

La figure IV.20 présente le rendement de la réaction de transestérification pour chaque débit massique d'huile de colza et pour deux températures 50 °C et 60 °C. On observe que le taux de conversion de l'huile de colza en biodiesel s'améliore avec l'augmentation du débit massique d'huile jusqu'à atteindre un maximum de 94,14 % à une température du milieu réactionnel de 50 °C. Pour la température de 60 °C, le rendement de la réaction est moins important par rapport à celui obtenu à la température 50°C. L'augmentation de la température provoque plusieurs conséquences telles que la diminution de la quantité de l'alcool due à l'évaporation. Ceci engendre un déséquilibre stœchiométrique. Ce déséquilibre influe sur le sens de la réaction chimique et donc la diminue du rendement de la réaction de transestérification. En outre, à cause de l'augmentation de la température, la réaction de saponification pourrait atteindre son énergie d'activation et arrêter la transestérification ou la limiter (Anh, et al., 2008), ce qui peut expliquer la baisse du rendement de transestérification.

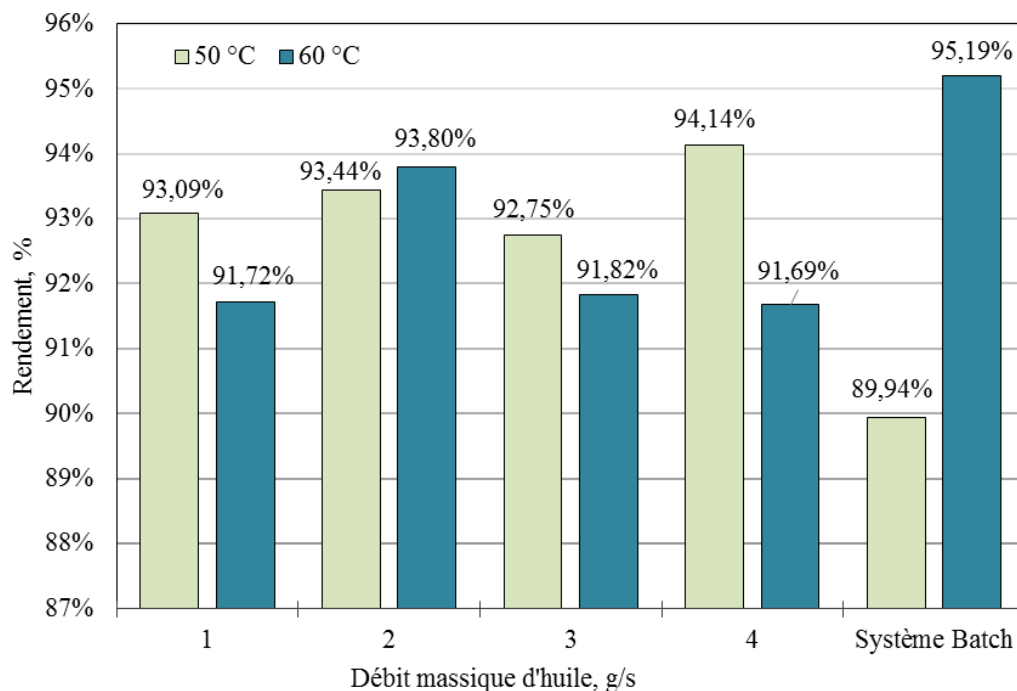


Figure IV.20. Rendement de transestérification de chaque expérience.

Concernant le mode batch, le rendement de la réaction est autour de 95,19 % qui est très proche à celui calculé en mode continu. En plus, le mode batch exige une durée minimale de 60mn pour achever la réaction. Cependant, on remarque dans l'expérience N°04 où la température de milieu réactionnel est égale à 50 °C et le débit massique d'huile est 4 g/s, que le rendement a atteint 94,14 % où la durée de réaction est égale à 3 minutes. En plus, la réaction en batch nécessite l'agitation continue pendant la durée de l'expérience (60mn), donc une dépense énergétique considérable.

Après avoir transestérifié l'huile de colza par l'utilisation de nouveau procédé de production en continu, les produits ont fait l'objet de plusieurs caractérisations physiques et chimiques. Il est donc indispensable d'évaluer les caractéristiques physico-chimiques et les confronter aux normes américaines ASTM D6751 et européenne EN 14214.

IV.6.2. Analyse chromatographique

Les biodiesels obtenus ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplé avec un spectromètre de masse équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (DIF). L'objet de ces analyses est d'identifier les constituants de ces produits et de déterminer leurs structures chimiques. Le tableau IV.3 présente les compositions massiques obtenues. Nous remarquons que dans tous les échantillons analysés, la présence du méthanol et de la glycérine était sous les limites détectables et très loin de la valeur maximale exigée par les normes européennes. Cela confirme la nature et la pureté des biodiesels obtenus et montre le bon rendement de la réaction de transestérification.

Pour confirmer ces résultats, deux échantillons, de l'expérience N°04 et l'expérience N°08, sont analysées selon la norme ASTM–D6584–07 (6584-07, 2007) par une autre chromatographie en phase gazeuse couplé avec un détecteur à ionisation de flamme (DIF) (les conditions opératoires sont décrites dans la section IV.4.2), pour détecter les traces des tri, di, et monoglycérides ainsi que les glycérides totales et libres résiduelles dans le biodiesel. Le tableau IV.4 représente leur composition massique.

Les résultats présentent également une présence éventuelle du tri, di et monoglycérides dans le biodiesel, ce qui est tout à fait normal car la conversion et la purification de biodiesel ne sont jamais parfaites. Nous observons l'absence totale de glycérides libres, ce qui signifie que la phase de séparation est parfaite. En ce qui concerne les teneurs en glycérides totales pour l'expérience N°04 est acceptable car elle est très proche à la norme.

Table. IV.3. Composition massique du biodiesel issu des différentes expériences [%]

	Formule chimique	Expérience N°							
		01	02	03	04	05	06	07	08
Ester d'acide palmitoléique	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	0,12	0,18	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,20
Ester d'acide palmitique	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	4,29	4,09	4,46	4,49	4,46	4,58	4,52	4,65
Ester d'acide oléique	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	86,98	87,31	90,07	90,28	90,97	90,44	90,79	90,32
Ester d'acide stéarique	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	1,33	1,38	1,39	1,37	1,46	1,46	1,48	1,46
Ester d'acide gadoléique	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	1,54	1,49	1,47	1,48	1,21	1,41	1,27	1,40
Ester d'acide Arachidique	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	0,53	0,53	0,51	0,52	0,36	0,50	0,40	0,48
Ester d'acide érucique	C ₂₃ H ₄₄ O ₂	0,69	0,62	0,54	0,53	0,41	0,48	0,41	0,47
Ester d'acide phénylique	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	0,29	0,22	0,17	0,17	0,14	0,16	0,14	0,15
Méthanol	CH ₄ O	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
Glycérine	C ₃ H ₈ O ₂	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
Totale	-----	95,76	95,81	98,82	99,03	99,20	99,21	99,13	99,20
Norme EN 14214	Minimum de % masse d'ester	96,50							

Table. IV.4. Composition massique du biodiesel des échantillons N°04 et N°08

	Expérience N° 04	Expérience N° 08	Norme EN 14214
Glycérines libres	0	0	0,02 % m/m (max)
Mono-glycéride	0,478	0,599	0,8 % m/m (max)
Di-glycéride	1,007	1,600	0,2 % m/m (max)
Tri-glycéride	0	0,654	0,2 % m/m (max)
Totale glycérides	0,273	0,461	0,25 % m/m (max)

IV.6.3. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire des biodiesels donne la composition massique en carbone, azote, hydrogène, oxygène et soufre. Les résultats des analyses sont récapitulés dans le tableau IV.5. En se basant sur ces calculs, la formule chimique globale du biodiesel est déterminée pour chaque expérience à partir de la composition massique et elle permet de connaître la masse moléculaire du biodiesel. Les résultats obtenus montrent que le biodiesel garde la même composition massique en C, H et O pour chaque expérience.

Aucune trace d'azote ou de soufre n'a été détectée par l'appareil dont la précision de mesure est de 0,01%.

Table. IV.5. Fraction massique du biodiesel de chaque expérience

	C %	H %	O %	N %	S %	Formule brute
Expérience N° 01	77,20	12,40	10,40	–	–	C ₁₉ H ₃₇ O ₂
Expérience N° 02	77,10	12,42	10,48	–	–	
Expérience N° 03	77,67	12,52	9,81	–	–	
Expérience N° 04	77,57	12,42	10,01	–	–	
Expérience N° 05	77,53	12,45	10,03	–	–	
Expérience N° 06	77,28	12,41	10,31	–	–	
Expérience N° 07	76,90	12,29	10,81	–	–	
Expérience N° 08	77,52	12,37	10,12	–	–	

IV.6.4. Viscosité et densité

L'huile de colza ne peut être directement utilisée dans les moteurs diesel en raison de sa viscosité cinématique élevée qui est de l'ordre de 39,89 mm²/s à 40 °C.

La réaction de transestérification permet d'outre passer cet inconvénient par l'obtention d'esters moins visqueux, qui satisfont aux exigences techniques du moteur diesel tout en restant conforme aux normes internationales. Selon ces normes, la viscosité cinématique de biodiesel à une température de 40 °C est comprise entre 3,5 – 5,0 mm²/s (EN 14214) ou 1,9 – 6,0 (ASTM D6751).

A l'aide d'un viscosimètre SV-10, les viscosités dynamiques de l'huile de colza ainsi que des biodiesels produits ont été mesurées. La Figure IV.21 montre la viscosité cinématique de chaque biodiesel obtenu pour chaque expérience.

Ces valeurs sont incluses dans l'intervalle de viscosité toléré, que ce soit par la norme américaine ou européenne. Ce fait est bénéfique pour la qualité de la pulvérisation du biodiesel dans les chambres de combustion des moteurs.

De plus, la viscosité a diminué avec l'augmentation du débit massique d'huile jusqu'à atteindre un minimum de 3,71 mm²/s à une température du milieu réactionnel de 50 °C.

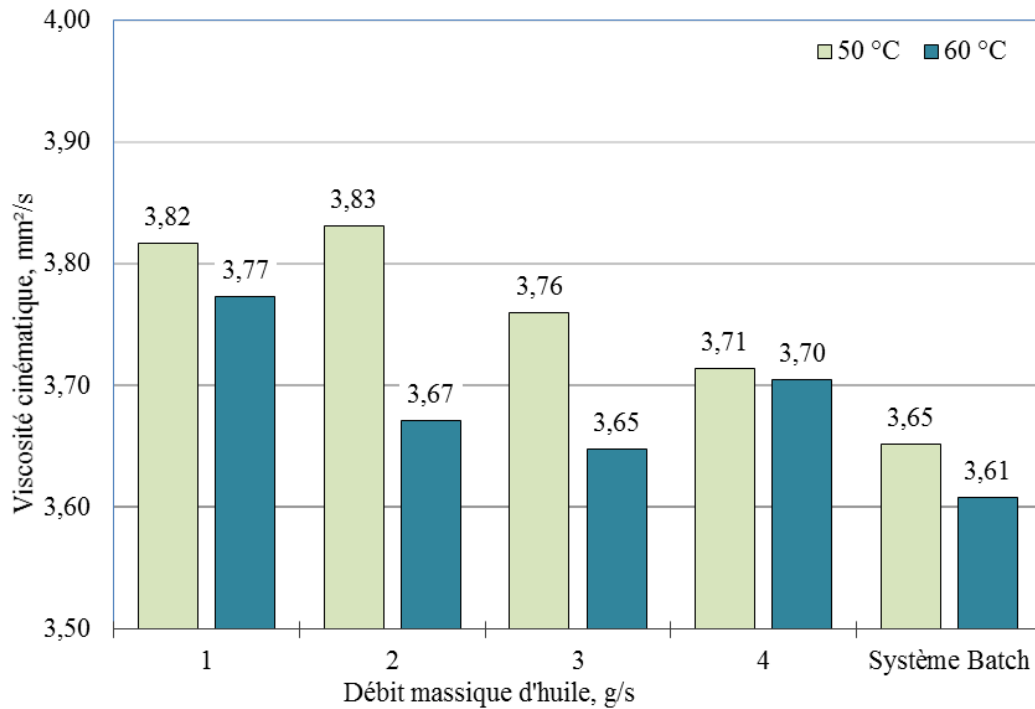


Figure IV.21. Viscosité cinématique de biodiesel pour chaque expérience.

La densité est une caractéristique importante entrant dans la valorisation de biodiesel. Elle est déterminée à 20 °C pour chaque biodiesel obtenu grâce à un calcul décrit dans la section IV.4.8. Le tableau IV.6 présente la densité du biodiesel pour chaque expérience.

Nous obtenons pour tous les biodiesels une masse volumique de 0,8822 ~ 0,8832 g/cm³. Ce résultat est en parfaite concordance avec la norme européenne EN14214 qui exige un minimum de 0,860 g/cm³ et un maximum de 0,900 g/cm³.

Table. IV.6. Masse volumique du biodiesel de chaque expérience

Expérience N°	01	02	03	04	05	06	07	08
Densité (g/cm³)	0,8829	0,8822	0,8829	0,8832	0,8826	0,8826	0,8828	0,8826
EN 14214	0,860 ~ 0,900							

IV.6.5. Point éclair

Le point éclair est mesuré à l'aide de l'appareil « PENSKY MARTENS NPM440 ». Le système de mesure consiste à chauffer le biodiesel dans une cuve, et introduire une flamme aux vapeurs qui en sortent après chaque incrément de 1°C jusqu'à leur inflammation. Cette inflammation indique le point éclair du biodiesel. Le tableau IV.7 montre les valeurs obtenues du point éclair du biodiesel pour chaque expérience.

Les valeurs trouvées lors de cette caractérisation sont supérieures à 182 °C pour tous les biodiesels obtenus. Ces valeurs sont supérieures aux températures minimales recommandées par les deux normes, européenne et américaine (101 et 130 °C). Ce qui reflète une sécurité lors du stockage, de la manipulation et de la manutention des biodiesels synthétisés par notre dispositif.

Table. IV.7. Point éclair du biodiesel de chaque expérience

Expérience N°	01	02	03	04	05	06	07	08
Point éclair (°C)	186	186	188	186	182	184	184	184
Normes (minimum)	EN 14214 = 101 °C ; ASTM D6751 = 130 °C							

IV.6.6. Indice de cétane

Il est défini comme étant la mesure relative de l'intervalle entre l'injection et l'auto-allumage du carburant. Plus l'indice de cétane est élevé plus le retard est grand et sa combustion est courte. Le testeur d'allumage de carburant (Fuel Ignition Tester - FIT) utilisé pour mesurer l'indice de cétane des biodiesels obtenues, et les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau IV.8. Les valeurs de l'indice de cétane obtenues sont au voisinage de la norme EN 14214, et ils sont acceptables et satisfaisants.

Table. IV.8. Indice de cétane du biodiesel de chaque expérience

Expérience N°	01	02	03	04	05	06	07	08
Indice de cétane	57,29	51,3	50,67	50,7	52,55	51,6	51,1	51,06
EN 14214	51,0							

IV.6.7. Indice d'acidité

Le protocole expérimental utilisé pour mesurer l'acidité des différents échantillons du biodiesel élaborés est décrit dans la section IV.4.9. L'indice d'acide de l'échantillon est déterminé par l'utilisation de l'équation IV.6. Les valeurs obtenues sont présentées dans la figure IV.22. Les indices d'acide sont faibles et inférieure aux limites maximales prescrites par les deux normes ASMT D6751 (0,8 mg KOH/g) et EN14214 (0,5 mg KOH/g).

La valeur la plus basse de l'indice d'acidité est celle de l'échantillon de biodiesel de l'expérience N° 04. Cette valeur prouve que les conditions opératoires de l'expérience N° 04 sont les plus adéquates.

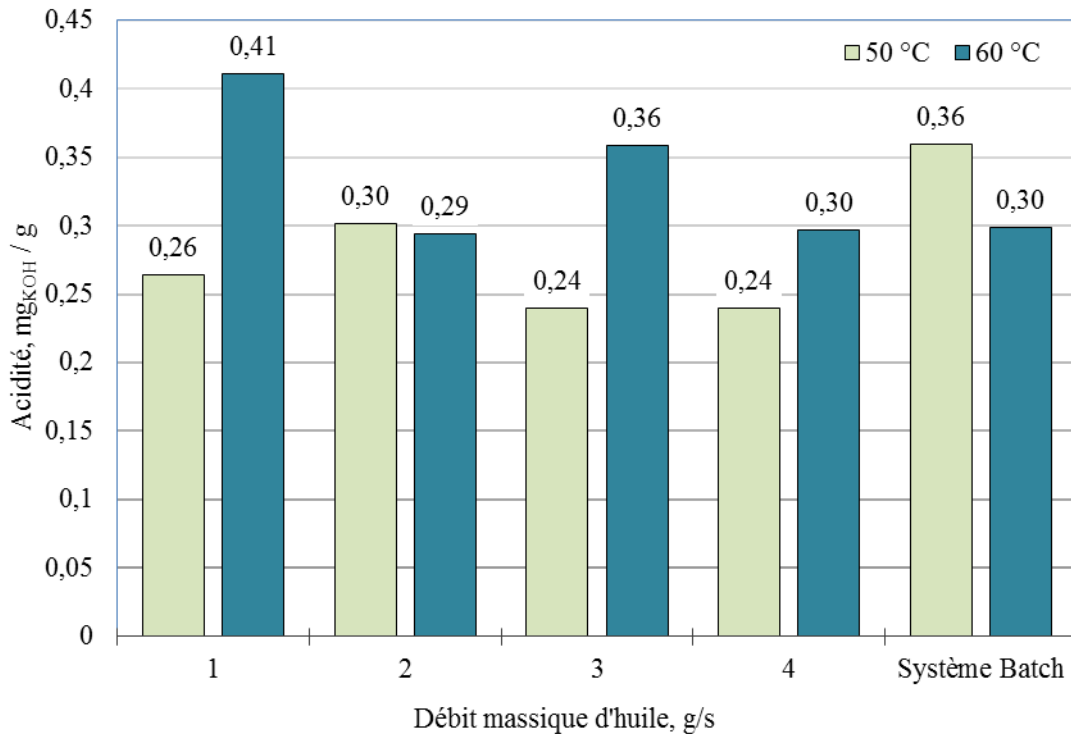


Figure IV.22. Indice d'acide de différents échantillons du biodiesel élaborés

IV.6.8. Température limite de filtrabilité

Comme défini précédemment, la température limite de filtrabilité (TLF) est la température minimale pour laquelle un volume déterminé de combustibles pour moteurs diesel traverse, en un temps limite, un système de filtration bien défini.

L'essai de détermination de cette température consiste à faire passer l'échantillon à travers un filtre en le refroidissant progressivement jusqu'à la perte des bonnes caractéristiques de filtrabilité, par l'utilisation de l'analyseur de marque NORMALAB modèle NTL 450. Les résultats obtenus permettent d'évaluer la température la plus basse jusqu'à laquelle le combustible analysé pourra s'écouler librement.

Dans les régions à climat tempéré d'Europe, il existe six classes ou types de gazole en fonction de leur TLF (Classe A : +5°C, Classe B : 0°C, Classe C : -5°C, Classe D : -10°C, Classe E : -15°C et Classe F : -20°C).

La Figure IV.23 montre la température limite de filtrabilité des échantillons du biodiesel obtenus pour chaque expérience. Les résultats obtenus montrent que tous les échantillons sont entrés dans la classe E, et plus spécifiquement l'échantillon de l'expérience N°04 donne un biodiesel qui circule librement jusqu'à une température de -15°C.

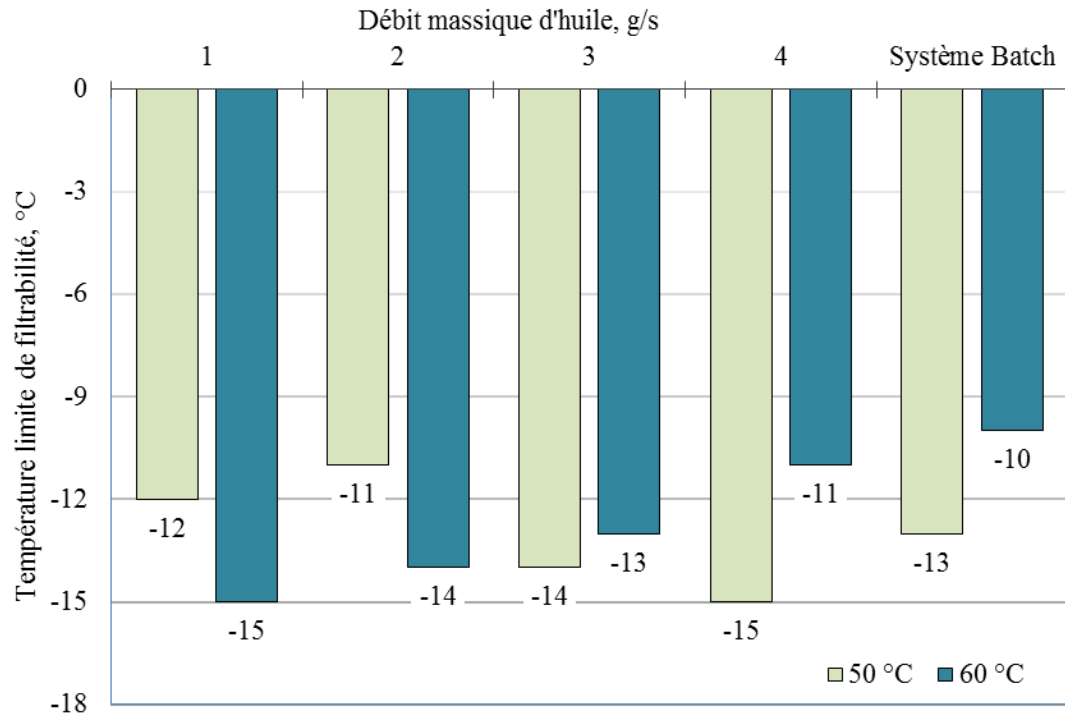


Figure IV.23. Température limite de filtrabilité

IV.6.9. Teneur en eau

La mesure de la teneur en eau a été effectuée à l'aide d'un appareil Metrohm modèle 870 KF Titrino plus. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.9.

Ces résultats montrent que la teneur en eau des biodiesels est supérieure aux normes qui exigent une valeur maximale de 0,05 % de la teneur en eau. Cela est peut-être dû aux petites quantités de l'eau de lavage restante. En plus, la durée et la température de séchage à l'étuve est insuffisante pour éliminer toutes les traces d'eau dans les échantillons du biodiesel.

Table. IV.9. Teneur en eau des échantillons du chaque expérience

Expérience N°	01	02	03	04	05	06	07	08
Teneur en eau (%)	0,23	0,20	0,15	0,16	0,21	0,16	0,17	0,21
EN 14214, ASTM D6751	Maximum 0,05 %							

IV.6.10. Stabilité d'oxydation

La norme européenne EN 14214 définit une limite inférieure de 6 heures comme période d'oxydation minimale, tandis que 3 heures de stabilité d'oxydation sont établies selon la norme

ASTM D6751. Toutes les deux normes sont basées sur la méthode de Rancimat pour déterminer la stabilité d'oxydation.

Un avantage important de la méthode PetroOXY par rapport à la méthode de Rancimat est la durée nettement plus courte pour déterminer la stabilité d'oxydation d'un échantillon donné. La méthode PetroOXY est normalisée aux États-Unis (ASTM D7545) mais, au mieux de nos connaissances, il n'a pas été accepté en Europe, et une valeur minimale du temps d'oxydation utilisant le test PetroOXY n'a pas encore été acceptée dans les normes européennes.

La Figure IV.24 montre la stabilité d'oxydation du biodiesel obtenu par notre dispositif selon le test PetroOXY. Les résultats obtenus montrent que toutes les valeurs sont supérieures à 3 heures et ils sont acceptables selon la norme américaine.

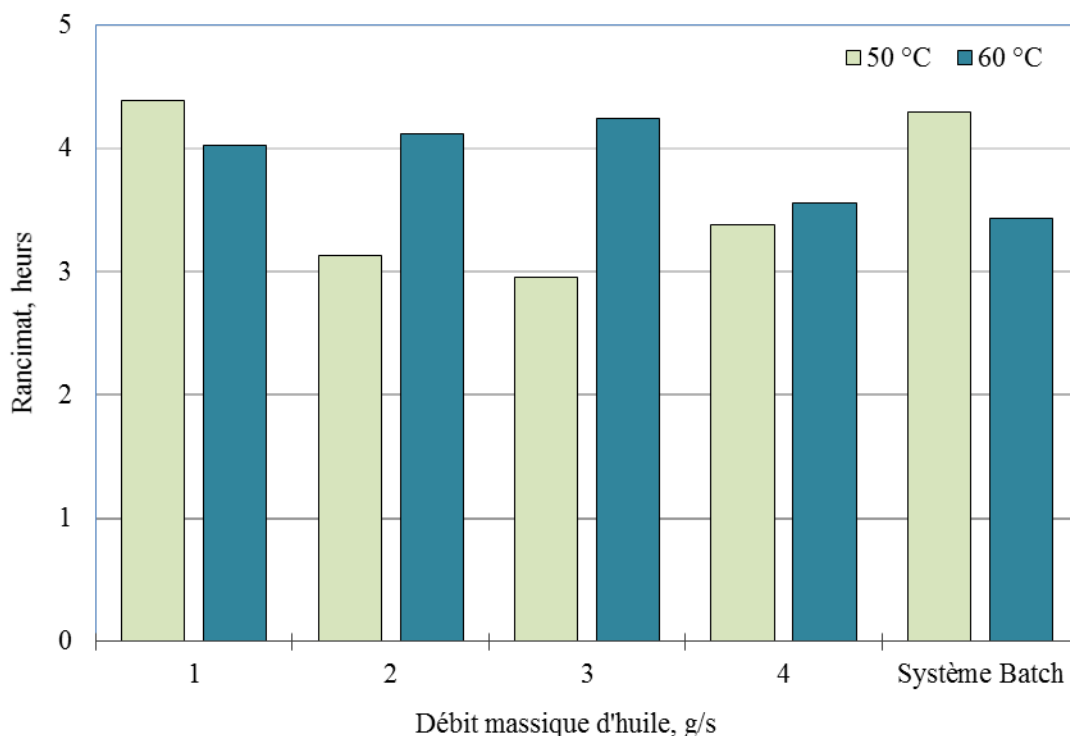


Figure IV.24. Stabilité d'oxydation des échantillons du biodiesel pour chaque expérience

IV.6.11. Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) est une propriété des combustibles. Il s'agit de la quantité d'énergie dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible, la vapeur d'eau étant supposée condensée et la chaleur récupérée.

L'estimation du pouvoir calorifique supérieur (PCS) de biodiesel a été effectuée à l'aide d'une bombe calorimétrique Parr 6200 CALOREMETER. Les valeurs obtenues pour les échantillons de biodiesel sont présentés dans le tableau IV.10. Ces valeurs sont incluses dans

l'intervalle entre 40,01 ~ 40,65 MJ/kg, par contre la valeur moyenne du PCS du gazole ordinaire est de 44,80 MJ/kg.

On peut conclure que les biodiesels obtenus possèdent un PCS important, et voisin de celui du gazole et qu'ils peuvent donc former un bon combustible.

Table. IV.10. Pouvoir calorifique supérieur des échantillons du chaque expérience

Expérience N°	01	02	03	04	05	06	07	08
PCS (MJ/kg)	40,65	40,42	40,13	40,12	40,43	40,01	40,12	40,04

IV.6.12. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une voie utile pour l'analyse quantitative du biodiesel produit. Il est bien connu que le biodiesel commence à se décomposer thermiquement à une température de 150 °C et continue sa décomposition thermique jusqu'à une vaporisation complète (Priyanka, et al., 2009).

L'ATG des échantillons de biodiesel pour chaque expérience a été effectuée à l'aide de l'appareil STSYS Evolution 1750.

A partir du graphe fourni par l'ATG représentant la variation de la perte massique de l'échantillon de l'expérience N°04 en fonction de la température (Figure IV.25), le biodiesel commence sa dégradation thermique approximativement après une température de 120 ~ 125°C jusqu'à ce qu'il soit complètement vaporisé à une température de 360 °C.

La dégradation de biodiesel se déroule en deux phases, la première se situe entre la température 120 °C et 262,5 °C où l'échantillon perd 96,79 % de sa masse, et la deuxième phase commence à une température de 263 °C, et cela peut être dû à une trace de tri, di et monoglycéride qui n'a pas été transesterifié. Le pourcentage global de perte massique enregistré dans l'intervalle de température de 120 °C à 355 °C est égal à 99 %.

Ces résultats est presque similaire pour les autres échantillons de biodiesel et confirment que la conversion est presque totale d'huile de colza, et la production de biodiesel est réussie sous les conditions opératoires utilisées. En conséquence, les résultats de l'ATG confirment les résultats d'analyse chromatographique précédents.

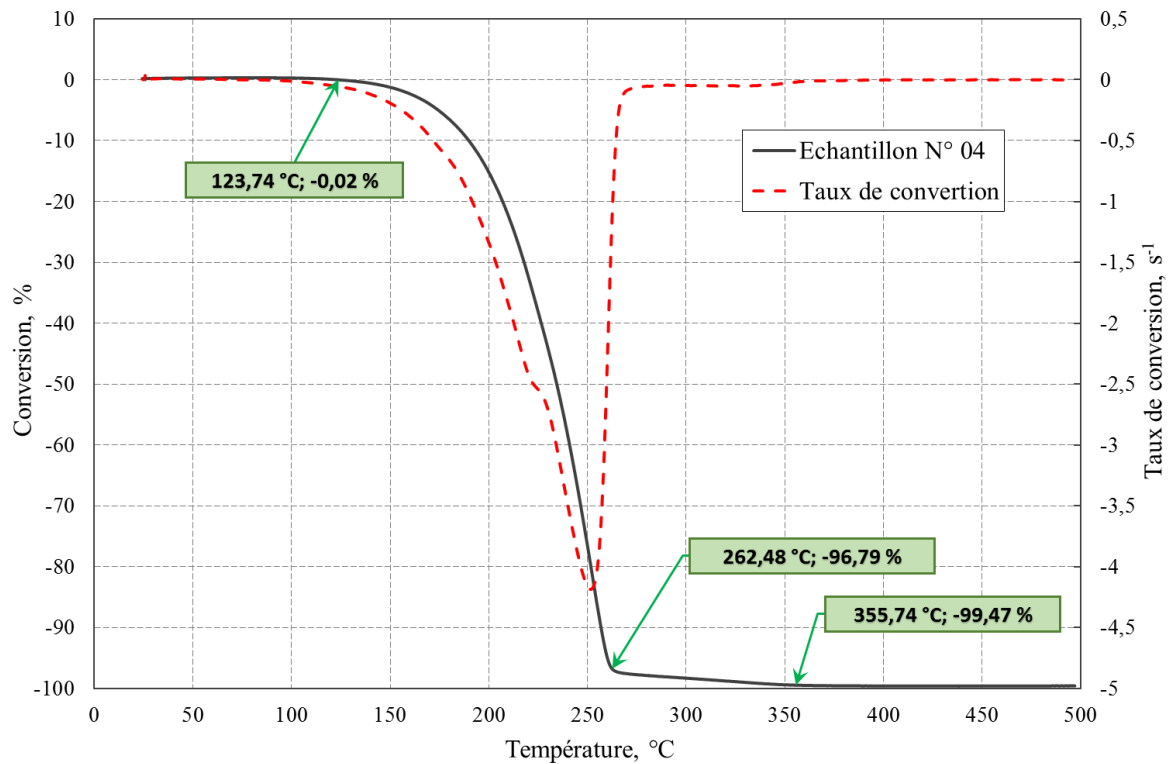


Figure IV.25. Perte massique de l'échantillon N°04 en fonction de la température

IV.7. Conclusion

Un dispositif expérimental a été réalisé pour le but de produire en continu du biodiesel par l'utilisation de la réaction de transestérification d'huile de colza avec le méthanol mélangé avec un catalyseur KOH. Ce dispositif est basé sur un mélangeur – réacteur chaotique pour améliorer le transfert de masse entre l'huile de colza et le méthanol.

Huit expériences ont été réalisées pour étudier l'effet de différentes conditions opératoires. Des échantillons de biodiesels obtenus ont été analysés et mesurés par des méthodes standards. Leurs propriétés physico-chimiques ont été comparées avec les normes internationales (EN 14214 et ASTM D6751). Le Tableau IV.11 résume les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques des échantillons de biodiesels.

Les résultats d'analyses obtenus montrent une parfaite concordance avec les normes internationales ce qui permet de se prononcer que notre dispositif apporté les résultats attendus, tout particulièrement en ce qui concerne le taux de conversion, la diminution de la viscosité, l'amélioration de l'indice de cétane et la pureté et la qualité du biodiesel obtenu.

Table. IV.11. Propriétés physico-chimiques des biodiesels obtenus

Propriété	Norme EN 14214		Norme ASTM D6751		Expérience N°							
	min	max	min	max	01	02	03	04	05	06	07	08
Densité (kg/m ³)	860	900	-	-	882,9	882,2	882,9	883,2	882,6	882,6	882,8	882,6
Viscosité à 40°C (mm ² /s)	3,5	5,0	1,9	6,0	3,82	3,83	3,76	3,71	3,77	3,67	3,65	3,70
Point éclair (°C)	101	-	93	-	186	186	188	186	182	184	184	184
TLF (°C)	Selon chaque région				-12	-11	-14	-15	-15	-14	-13	-11
Teneur en eau (%)	-	0,05	-	0,05	0,23	0,20	0,15	0,16	0,21	0,16	0,17	0,21
Stabilité d'oxydation (h)	6	-	3	-	4,39	3,12	2,96	3,39	4,02	4,12	4,20	3,56
Nombre de cétane	51	-	47	-	57,29	51,3	50,67	50,7	52,55	51,6	51,1	51,06
Indice d'acidité (mg _{KOH} /g)	-	0,5	-	0,5	0,26	0,30	0,24	0,24	0,41	0,29	0,36	0,30
Teneur en soufre (%)	-	0,1	-	0,15	0	0	0	0	0	0	0	0
Monoglycérides (% m/m)	-	0,8	-	-	-	-	-	0,478	-	-	-	0,599
Diglycérides (% m/m)	-	0,2	-	-	-	-	-	1,007	-	-	-	1,600
Triglycérides (% m/m)	-	0,2	-	-	-	-	-	0	-	-	-	0,654
Glycérides libres (% m/m)	-	0,02	-	0,02	-	-	-	0	-	-	-	0
Glycérides totales (% m/m)	-	0,25	-	0,24	-	-	-	0,273	-	-	-	0,461
Teneur en ester (% m/m)	96,5	-	-	-	95,76	95,81	98,82	99,03	99,20	99,21	99,13	99,20
Teneur en méthanol (% m/m)	-	0,2	-	0,2	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
PCS (MJ/kg)	-	-	-	-	40,65	40,42	40,13	40,12	40,43	40,01	40,12	40,04

Conclusion GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Divers techniques et procédés sont utilisés dans le monde industriel pour produire le biodiesel. Il s'agit de la dilution des huiles végétales ou graisses animales avec du diesel, les microémulsions, le craquage thermique ainsi que la transestérification. Le procédé de transestérification est la technique la plus utilisée. C'est une réaction chimique entre l'huile végétale et l'alcool en présence d'un catalyseur pour produire du biodiesel et de la glycérine.

La réaction de transestérification se déroule dans un réacteur classique batch. Ce système présente des inconvénients tels que la consommation élevée d'énergie due à l'agitation mécanique ou magnétique pour intensifier le transfert de masse et chaleur entre les réactifs. Par ailleurs, il nécessite un temps de séjour important, de l'ordre de 90mn, pour achever la conversion totale en biodiesel. La transestérification elle-même est une réaction réversible et donc il y a une limite supérieure de la conversion, en absence de la décharge des produits. Pour toutes ces raisons, nous avons proposé un nouveau réacteur fonctionnant en mode continu tout en minimisant la durée de production. Ce mélangeur est basé sur les phénomènes de l'advection chaotique.

Les écoulements secondaires intenses générés détruisent l'interface de contact entre les réactifs ce qui permet d'améliorer le taux de la réaction chimique d'une façon rapide. Pour cette raison, l'advection chaotique présente une solution alternative intéressante pour la production des biodiesels afin de l'introduire dans les applications industrielles telles que les moteurs à combustion interne.

Au regard de tous les mélangeurs recensés dans notre recherche bibliographique, nous avons proposé dans cette thèse une géométrie chaotique serpent-3D améliorant la performance du transfert de masse et de chaleur par génération d'un écoulement spatialement chaotique en régime laminaire. Cette géométrie a montré des meilleures performances en termes de transferts thermiques, mélange thermique et mélange des fluides Newtoniens et non Newtoniens (Naas, et al., 2016; Lasbet, et al., 2007).

Dans une première étape, nous avons simulé numériquement à l'aide d'un code de calcul ANSYS Fluent le mélange de deux fluides miscibles pour différents nombres de Reynolds compris entre 5 à 200. Le degré de mélange calculé à la section de sortie dépasse 0,95 pour un nombre de Reynolds égal à 200 ce qui reflète une bonne qualité de mélange en comparaison à la géométrie classique, tube droit, où le degré de mélange est égal à 0. Le temps de mélange

dans la géométrie chaotique pour un nombre de Reynolds égal à 200 ne dépasse pas 32 seconds. Ces performances sont dues aux phénomènes d'étirement et repliement générés par l'advection chaotique dans l'écoulement.

Dans une deuxième étape, nous avons simulé la réaction de transestérification dans notre géométrie pour trois valeurs de débits massiques d'huile 1g/s, 2,5g/s et 4g/s et pour trois valeurs de température du milieu réactionnel 40°C, 50°C et 60°C.

Nous avons constatés une évolution de concentration typique pour la transestérification de l'huile. Nous avons remarqué que le taux de conversion, huile/biodiesel, est très élevé et il s'améliore avec la température et le débit. A titre d'exemple, la conversion du biodiesel à la sortie de notre géométrie chaotique serpent-3D atteint 86% de conversion pour une température de 60°C et un débit massique d'huile de 4g/s. Ces résultats montrent l'efficacité et la capacité de la géométrie chaotique serpent-3D et elle peut être utilisée comme un mélangeur réacteur pour réaliser la réaction de transestérification et produire en continu du biodiesel avec une durée de production qui ne dépasse pas 1mn.

Aussi nous avons conçu et réalisé un dispositif expérimental fonctionnant en continu où l'élément principal de ce dispositif est basé sur notre géométrie S-3D où l'écoulement est totalement chaotique.

Après avoir conçu le dispositif, nous avons réalisé une série d'expériences afin d'examiner l'effet de la température et du débit massique d'huile de colza. Ces expériences ont permis d'obtenir un biodiesel avec un rendement de conversion d'environ 94% à une température du milieu réactionnel voisine à 50°C et un débit massique d'huile de 4g/s pour une durée de réaction égale à 3 minutes. Ce débit est équivalent à une production d'environ 13,5 kg/h de biodiesel.

Des échantillons du biodiesel obtenu ont été analysés par des méthodes standards. Les résultats d'analyse ont été confrontés aux valeurs définies dans les normes européennes EN 14214 et les normes américaines ASTM D6751. Les propriétés physico-chimiques du biodiesel mesurées au laboratoire sont en parfaite concordance avec les normes internationales (EN 14214 et ASTM D6751).

A l'issue de ces résultats, nous pouvons considérer que notre dispositif a apporté les résultats attendus tels que la diminution de la viscosité, un point éclair élevé, la pureté et la qualité du biodiesel obtenu.

A l'issue de ce travail, de nombreuses perspectives sont envisageables tels que :

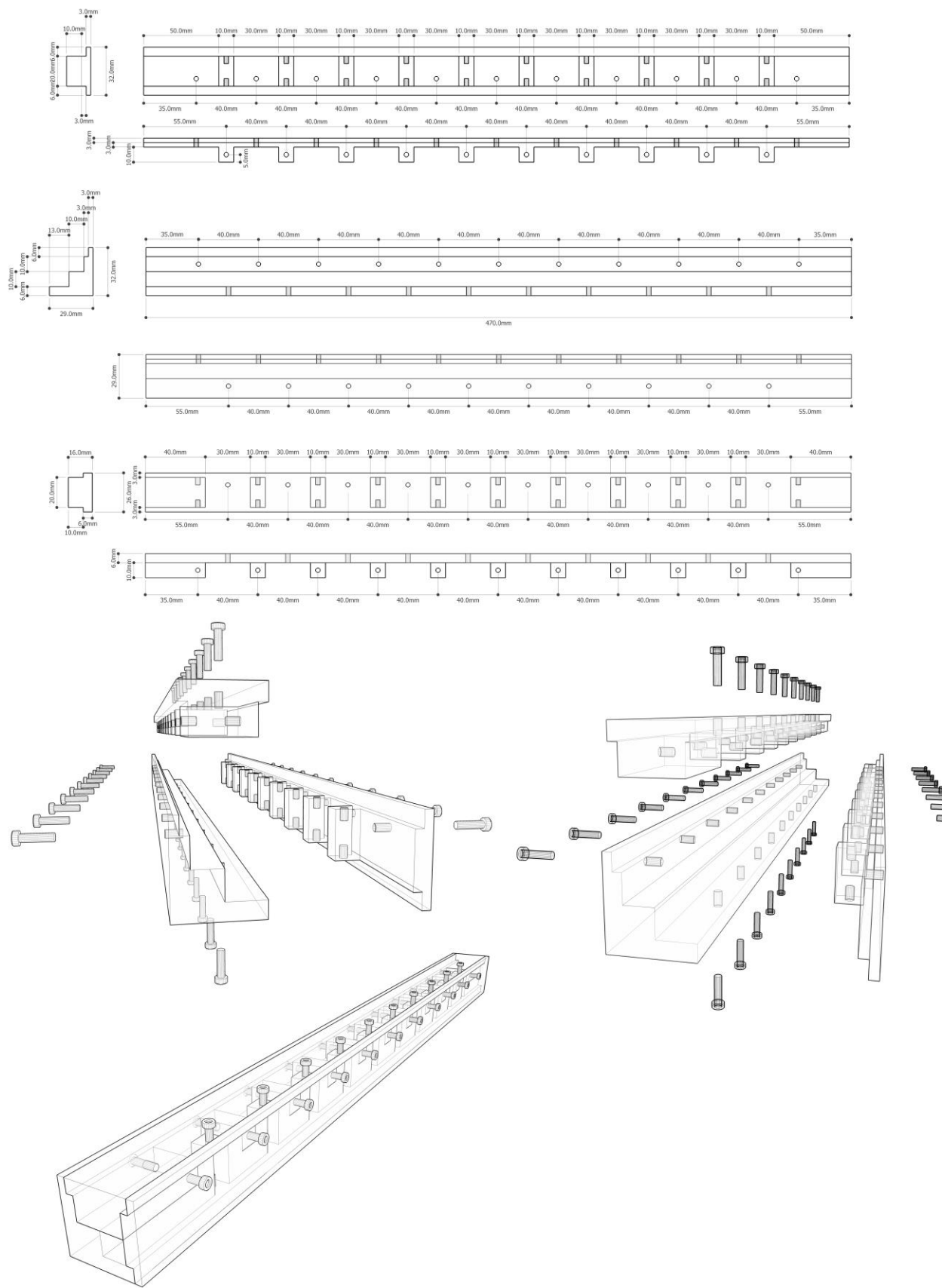
1. Une étude sur l'effet des autres paramètres qui influencent la réaction de transestérification et le rendement et la qualité du produit fini, tels que le type de la

matière première (huile, graisse, ...), le rapport molaire huile/alcool, type d'alcool utilisé et la concentration et le type de catalyseur. Ceci a pour le but d'optimiser les conditions opératoires appropriées à notre dispositif.

2. Optimiser la géométrie elle-même.
3. Des expériences sur banc d'essais d'un moteur à combustion interne à différentes vitesses, devraient être envisagées, afin de se prononcer, de façon définitive, sur la qualité du biodiesel produit.

ANNEXE

ANNEXE A.



RÉFÉRENCES bibliographiques

RÉFÉRENCES bibliographiques

- 6584-07, D.** (2007). *Determination of Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters By Gas Chromatography*. United States: ASTM standards.
- Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, M. R., & Najafi, G.** (2012). Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Conversion and Management*, 63, 138–148.
- Abu-Zaid, M.** (2004). Performance of single cylinder, direct injection diesel engine using water fuel emulsions. *Energy Conversion and Management*, 45, 697–715.
- Acharya, N., Sen, M., & Chang, H. C.** (1992). Heat transfer enhancement in coiled tubes by chaotic advection. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 35, 2475–2489.
- Agarwal, A. K.** (2007). Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in energy and combustion science*, 33(3), 233–271.
- Agarwal, D., & Agarwal, A. K.** (2007). Performance and emissions characteristics of Jatropha oil (preheated and blends) in a direct injection compression ignition engine. *Applied Thermal Engineering*, 27, 2314–2323.
- Ahmad, M., Khan, M. A., Zafar, M., & Sultana, S.** (2012). *Practical Handbook on Biodiesel Production and Properties*. CRC Press.
- Anh, N. P., & Tan, M. P.** (2008). Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel*, 87(17–18), 3490–3496. doi:10.1016/j.fuel.2008.07.008
- Ansari, M. A., & Kim, K. Y.** (2009). Parametric Study on Mixing of Two Fluids in a Three-Dimensional Serpentine Microchannel. *Chemical Engineering Journal*, 146, 439–448.
- Aransiola, E. F., Ojumu, T. V., Oyekola, O. O., Madzimbamuto, T. F., & Ikhu-Omoregbe, D. I.** (2014). A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy*, 61, 276–297.
- Aref, H.** (1984). Stirring by chaotic advection. *Journal of Fluid Mechanics*, 143, 1–21.
- Aref, H.** (2002). The development of chaotic advection. *Physics of Fluids*, 14, 1315–1325.
- Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Abdul Aziz, A. R., & Sulaiman, N. M.** (2012). High quality biodiesel obtained through membrane technology. *Journal of membrane science*, 421–422, 154–164. doi:10.1016/j.memsci.2012.07.006
- Awad, S.** (2011). *Contribution à l'étude de la valorisation énergétique des résidus graisseux et de leur combustion dans les moteurs à combustion interne*. Nantes: Ecole des Mines de Nantes.
- Balat, M., & Balat, H.** (2008). A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. *Energy Conversion and Management*, 49, 2727–2741.
- Barnard, T. M., Leadbeater, N. E., Boucher, M. B., Stencel, L. M., & Wilhite, B. A.** (2007). Continuous-flow preparation of biodiesel using microwave heating. *Energy & Fuels*, 21, 1777–1781.
- Baskar, G., & Aiswarya, R.** (2016). Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 496–504.
- Beebe, D., Adrian, R., Olsen, M., Stremmer, M., Aref, H., & Jo, B.** (2001). Passive mixing in micro-channels: fabrication and flow experiments. *Mécanique et Industries*, 2, 334–348.

- Berchmans, H. J., Morishita, K., & Takarada, T.** (2013). Kinetic study of hydroxide-catalyzed methanolysis of *Jatropha curcas*–waste food oil mixture for biodiesel production. *Fuel*, 104, 46–52. doi:10.1016/j.fuel.2010.01.017
- Bikou, E., Louloudi, A., & Papayannakos, N.** (1999). The Effect of Water on the Transesterification Kinetics of Cotton Seed Oil with Ethanol. *Chemical Engineering & Technology*, 22(1), 70–75. doi:10.1002/(SICI)1521-4125(199901)22:1<70::AID-CEAT70>3.0.CO;2-0
- Bisen, P. S., Sanodiya, B. S., Thakur, G. S., Baghel, R. K., & Prasad, G. B.** (2010). Biodiesel production with special emphasis on lipase-catalyzed transesterification. *Biotechnology Letters*, 32(8), 1019–30. doi:10.1007/s10529-010-0275-z
- Boffito D, C., Mansi, S., Leveque, J. M., Pirola, C., Bianchi, C. L., & Patience, G. S.** (2013). Ultrafast biodiesel production using ultrasound in batch and continuous reactors. *ACS Sustain Chem Eng*, 1(11), 1432–1439.
- Bondioli, P., Gasparoli, A., Lanzani, A., Fedeli, E., Veronese, S., & Sala, M.** (1995). Storage stability of biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72, 699–702.
- Boocock, D. G., Konar, S. K., Mao, V., Lee, C., & Buligan, S.** (1998). Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(9), 1167–1172. doi:10.1007/s11746-998-0130-8
- Boucher, M. B., Weed, C., Leadbeater, N. E., Wilhite, B. A., Stuart, J. D., & Parnas, R. S.** (2009). Pilot scale two-phase continuous flow biodiesel production via novel laminar flow reactor-separator. *Energy & Fuels*, 23, 2750–2756.
- Breccia, A., Esposito, B., Fratadocchi, G. B., & Fini, A.** (1999). Reaction between methanol and commercial seed oils under microwave irradiation. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 34, 3–8. doi:10.1080/08327823.1999.11688383
- Canakci, M., Ozsezen, A. N., & Turkcan, A.** (2009). Combustion analysis of preheated crude sunflower oil in an IDI diesel engine. *biomass and bioenergy*, 33, 760 – 767.
- Canter, N.** (2006). Making biodiesel in a microreactor. *Tribology & Lubrication Technology*, 62, 15–17.
- Cárdenas, M. D., Armas, O., Mata, C., & Soto, F.** (2016). Performance and pollutant emissions from transient operation of a common rail diesel engine fueled with different biodiesel fuels. *Fuel*, 185, 743–762.
- Castelain, C., Mokrani, A., Le gentil homme, P., & Peerhossaini, H.** (1997). Residence time distribution in twisted pipe flows: helically coiled system and chaotic system. *Experiments in Fluids*, 22(5), 359–368. doi:10.1007/S003480050061
- Castelain, C., Mokrani, A., Le Guer, Y., & Peerhossaini, H.** (2001). Experimental study of chaotic advection regime in a twisted duct flow. *European Journal of Mechanics B Fluids*, 20, 205–232.
- Choedkiatsakul, I., Ngaosuwan, K., Assabumrungrat, S., Mantegna, S., & Cravotto, G.** (2015). Biodiesel production in a novel continuous flow microwave reactor. *Renewable Energy*, 83, 25–29. doi:10.1016/j.renene.2015.04.012
- Coats, A. W., & Redfern, J. P.** (1963). Thermogravimetric analysis. A review. *Analyst*, 88(1053), 906–924. doi:10.1039/an9638800906
- Cook, K. J., Fan, Y. F., & Hassan, I.** (2013). Mixing evaluation of a passive scaled-up serpentine micromixer with slanted grooves. *ASME J Fluid Eng*, 135(8), 081102.
- Cuvelier, C., Cabaraux, J. F., Dufrasne, I., Hornick, J. L., & Istasse, L.** (2004). Acides gras : nomenclature et sources alimentaires. *les Annales de Médecine Vétérinaire*, 148, 133–140.
- da Mota, S. A., Mancio, A. A., Lhamas, D. E., de Abreu, D. H., da Silva, M. S., dos Santos, W. G., . . . Machado, N. T.** (2014). Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude

- palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110, 1-11.
- Dai, J.-Y., Li, D.-Y., Zhao, Y.-C., & Xiu, Z.-L.** (2014). Statistical Optimization for Biodiesel Production from Soybean Oil in a Microchannel Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(22), 9325-9330. doi:10.1021/ie4037005
- Daniela, G. L., Valerio, C. D., Eric, B. R., Daniel, A. C., Érika, C. V., Flávia, C. R., . . . Paulo, A. Z.** (2004). Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2), 987-996.
- Darnoko, D., & Cheryan, M.** (2000). Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(12), 1263-1267. doi:10.1007/s11746-000-0198-y
- Daud, N. M., Sheikh Abdullah, N. M., Abu Hasan, H., & Yaakob, Z.** (2015). Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 94, 487-508.
- Delavari, A., Halek, F., & Amini, M.** (2017). Continuous biodiesel production in a helicoidal reactor using ultrasound-assisted transesterification reaction of waste cooking oil. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17, 273-279.
- Demirbas, A.** (2007). Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide. *Energy Conversion and Management*, 48, 937-941.
- Demirbas, A.** (2008). *Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines*. London: Springer-Verlag.
- Demirbas, A.** (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 50, 14-34.
- Dorian, J. P., Franssen, H. T., & Simbeck, D. R.** (2006). Global challenges in energy. *Energy Policy*, 34, 1984-1991.
- Encinar, J. M., González, J. F., & Rodríguez-Reinares, A.** (2007). Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Process Technologie*, 88, 513-522.
- Encinar, J. M., González, J. F., Martínez, G., Sánchez, N., & Pardal, A.** (2012). Soybean oil transesterification by the use of a microwave flow system. *Fuel*, 95, 386-393.
- Freedman, B., Butterfield, R. O., & Pryde, E. H.** (1986). Transesterification Kinetics of Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 63(10), 1375-1380. doi:10.1007/BF02679606
- Freedman, B., Pryde, E. H., & Mounts, T. L.** (1984). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *JAOCs*, 61, 1638-1643.
- Fukuda, H., Kondo, A., & Noda, H.** (2001). Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92, 405-416.
- Ghojel, J., Honnery, D., & Al-Khaleefi, K.** (2006). Performance, emissions and heat release characteristics of direct injection diesel engine operating on diesel oil emulsion. *Applied Thermal Engineering*, 26, 2132-2141.
- Graboski, M. S., & McCormick, R. L.** (1998). Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Progress in energy and combustion science*, 24(2), 125-164.
- Guibet, J. C., Faure, E., & H.Levy, R.** (1997). *Carburants et moteurs* (TECHNIP ed.). France.
- Habchi, C., Harison, J. L., Russeil, S., & Bougeard, D.** (2013). Chaotic mixing by longitudinal vorticity. *Chemical Engineering Science*, 104, 439-450. doi:10.1016/J.CES.2013.09.032
- Habchi, C., Lemenand, T., & Peerhossaini, H.** (2009). Liquid-liquid dispersion in a chaotic advection flow. *International Journal of Multiphase Flow*, 35, 485-497. doi:10.1016/J.IJMULPHASEFLOW.2009.02.019

- Hai, L. T., Hoa, L. T., Tao, D., Bao, Q. T., Nhut, T.-M., & Frank, K.** (2015). An effective passive micromixer with shifted trapezoidal blades using wide Reynolds number range. *Chemical Engineering Research and Design*, 93, 1-11.
- Hamad, B.** (2009). *Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique* (Vol. 271). France: Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1.
- Harvey, A. P., Mackley, M. R., & Seliger, T.** (2003). Process intensification of biodiesel production using a continuous oscillatory flow reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78, 338-341. doi:10.1002/jctb.782
- Hazar, H., & Aydin, H.** (2010). Performance and emission evaluation of a CI engine fueled with preheated raw rapeseed oil (RRO)–diesel blends. *Applied Energy*, 87, 786–790.
- Hobbs, D. M., & Muzzio, F. J.** (1997). The Kenics static mixer : a three-dimensional chaotic flow. *Chemical Engineering Journal*, 67, 153-166.
- Hongjun, S., Ziliang, C., Hongseok, N., & Dawn, J. B.** (2010). Chaotic mixing in microchannels via low frequency switching transverse electroosmotic flow generated on integrated microelectrodes. *The Royal Society of Chemistry Lab Chip*, 10, 734-740.
- Hosseinipour, S. M., Tohidi, A., & Shokrpour, M.** (2013). Introduction of a chaotic dough mixer, part b : Chaotic behavior and mixing performance. *Life Science Journal*, 10, 414-422.
- Hwang, F. N., Cai, X. C., & Cheng, Y. L.** (2013). A parallel fully coupled implicit domain decomposition method for numerical simulation of microfluidic mixing in 3d. *International Journal of Computer Mathematics*, 90(3), 615-629.
- Issariyakul, T., & Dalai, A. K.** (2014). Biodiesel from vegetable oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 446-471.
- Issariyakul, T., & Dalai, A. K.** (2014). Biodiesel from vegetable oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 446–471. doi:10.1016/j.rser.2013.11.001
- James, P., & Khizer, S.** (2016). An overview of biodiesel oxidation stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 5924–5950. doi:10.1016/j.rser.2012.06.024
- Janajreh, I., ElSamad, T., & Noorul Hussain, M.** (2017). Intensification of transesterification via sonication numerical simulation and sensitivity study. *Applied Energy*, 185(2).
- Jones, S.** (1994). Chaotic advection and dispersion. *Physica D*, 76, 55-69.
- Jones, S. W., Thomas, O. M., & Aref, H.** (1989). Chaotic advection by laminar flow in twisted pipe. *Journal of Fluid Mechanics*, 209, 335-357. doi:10.1017/S0022112089003137
- Karami, M., Shirani, E., Jarrahi, M., & Peerhossaini, H.** (2014). Mixing by time-dependent orbits in spatiotemporal chaotic advection,. *ASME J Fluid Eng*, 137(1), 011201.
- Kelkar, M. A., Gogate, P. R., & Pandit, A. B.** (2007). Cavitation as a novel tool for process intensification of biodiesel synthesis. *Proceedings of the 6th International Symposium on Catalysis in Multiphase Reactors*. Pune, India.
- Kerihuel A., S. K.** (2005). Use of animal fats as CI engine fuel by making stable emulsions with water and methanol. *Fuel*, 84, 1713–1716.
- Kerihuel, A., Senthil Kumar, M., Bellettre, J., & Tazerout, M.** (2006). Ethanol animal fat emulsions as a diesel engine fuel – Part 1: Formulations and influential parameters. *Fuel*, 85, 2640–2645.
- Khiari, K.** (2016). *Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques des biocarburants de deuxième génération et leur influence sur le comportement des moteurs*. Algérie: Thèse de doctorat, Ecole Militaire Polytechnique - Alger.
- Kobayashi, J., Mori, Y., & Kobayashi, S.** (2006). Multiphase organic synthesis in microchannel reactors. *Chemistry – An Asian Journal*, 1, 22-35.

- Koc, A. B.** (2009). Ultrasonic monitoring of glycerol settling during transesterification of soybean oil. *Bioresource technology*, 100(1), 19-24.
- Koh, L. P., & Ghazoul, J.** (2008). Biofuels, biodiversity, and people: Understanding the conflicts and finding opportunities. *Biological conservation*, 141, 2450–2460.
- Komers, K., Skopal, F., Stloukal, R., & Machek, J.** (2002). Kinetics and mechanism of the KOH - catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104(11), 728-737. doi:10.1002/1438-9312(200211)104:11<728::aid-ejlt728>3.0.co;2-j
- Krupal, P.** (2011). *Investigations of transesterification of canola oil with methanol and ethanol for a new efficient method of biodiesel production*. Canada: The University of Western Ontario.
- Kumar, A., Shukla, S. K., & Tierkey, J. V.** (2016). A review of research and policy on using different biodiesel oils as fuel for C.I. engine. *Energy Procedia*, 90, 292-304.
- Lam, M. K., Lee, K. T., & Mohamed, A. R.** (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel : A review. *Biotechnology Advances*, 28(4), 500-518.
- Lappi, H., & Alén, R.** (2011). Pyrolysis of vegetable oil soaps—palm, olive, rapeseed and castor oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91, 154–158.
- Lasbet, Y.** (2008). *Performances hydrodynamiques, thermiques et énergétiques de géométries chaotiques. Application au refroidissement des PEMFC*. France: Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes - Nantes.
- Lasbet, Y., Aidaoui, L., & Loubar, K.** (2016). Effects of the Geometry Scale on the Behaviour of the Local Physical Process of the Velocity Field in the Laminar Flow. *International Journal of Heat and Technology*, 34(3), 439-445. doi:10.18280/ijht.340313
- Lasbet, Y., Auvity, B., Castelain, C., & Peerhossani, H.** (2006). A chaotic heat-exchanger for PEMFC cooling applications, . *Journal of Power Sources*, 156, 114-118.
- Lasbet, Y., Auvity, B., Castelain, C., & Peerhossani, H.** (2007). Thermal and hydrodynamic performances of chaotic mini-channel: application to the fuel cell cooling. *Heat Transfer Engineering*, 28(8-9), 795-803.
- Lee, I., Johnson, L. A., & Hammond, E. G.** (1995). Use of branched-chain esters to reduce the crystallization temperature of biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72(10), 1155-1160.
- Lemenand, T., & Peerhossaini, H.** (2002). A thermal model for prediction of the nusselt number in a pipe with chaotic flow. *Applied Thermal Engineering*, 22(15), 1717-1730. doi:10.1016/S1359-4311(02)00075-3
- Leung, D. Y., Koo, B. C., & Guo, Y.** (2006). Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Bioresource Technology*, 97, 250-256. doi:10.1016/j.biortech.2005.02.006
- Leung, D. Y., Wu, X., & Leung, M. K.** (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87, 1083–1095.
- Likoza, B., Pohar, A., & Levec, J.** (2016). Transesterification of oil to biodiesel in a continuous tubular reactor with static mixers: Modelling reaction kinetics, mass transfer, scale-up and optimization considering fatty acid composition. *Fuel Processing Technology*, 142, 326-336. doi:10.1016/j.fuproc.2015.10.035
- Lin, C. Y., & Wang, K. H.** (2004). Effects of an oxygenated additive on the emulsification characteristics of two- and three-phase diesel emulsions. *Fuel*, 83, 507–515.
- Lin, K. W., & Yang J, T.** (2007). Chaotic mixing of fluids in a planar serpentine channel. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50, 1269-1277. doi:10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2006.09.016

- Liu, Y. Z., Kim, B. J., & Sung, H. J.** (2004). Two-fluid mixing in a microchannel. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 25, 986-995.
- Lucía, B., Fernando, B., Lorena, M., Jesús, A., & JoséL, S.** (2014). Oxidation stability of biodiesel fuels and blends using the Rancimat and PetroOXY methods. Effect of 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol and catechol as biodiesel additives on oxidation stability. *Frontiers in chemistry*, 2(43), 1-9. doi:10.3389/fchem.2014.00043
- Ma, F., & Hanna, M. A.** (1999). Biodiesel production : a review. *Bioresource Technology*, 70, 1-15.
- Maher, K., & Bressler, D. C.** (2007). Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource Technology*, 68, 2351–2368.
- Marjanovic', A. V., Stamenkovic', O. S., Todorovic', Z. B., Lazic', M. L., & Veljkovic, V. B.** (2010). Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. *Fuel*, 89, 665-671.
- Maulidiyah, N. M., Fatma, F., Natsir, M., & Wibowo, D.** (2017). Characterization of methyl ester compound of biodiesel from industrial liquid waste of crude palm oil processing. *Analytical Chemistry Research*, 12, 1-9.
- Meher, L. C., Vidya Sagar, D., & Naik, S. N.** (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, 248-268.
- Mittelbach, M., & Gangl, S.** (2001). Long storage stability of biodiesel made from rapeseed and used frying oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(6), 573-577.
- Mittelbach, M., & Trathnigg, B.** (1990). Kinetics of Alkaline Catalyzed Methanolysis of Sunflower Oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 92(4), 145–148. doi:10.1002/lipi.19900920405
- Mokrani, A., Castelain, C., & Peerhossaini, H.** (1997). The effects of chaotic advection on heat transfer. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 40(13), 3089-3104.
- Mostafaei, M., Ghobadian, B., Barzegar, M., & Banakar, A.** (2015). Optimization of ultrasonic assisted continuous production of biodiesel using response surface methodology. *Ultrasonics Sonochemistry*, 27, 54-61.
- Motasemi, F., & Ani, F. N.** (2012). A review on microwave-assisted production of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 4719-4733.
- Mudge S, M., & Pereira, G.** (1999). Stimulating the biodegradation of crude oil with biodiesel preliminary results. *Spill Sci Technol Bull* , 353-358.
- Naas, T. T., Lasbet, Y., Benzaoui, A., & Loubar, K.** (2016). Characterization of Pressure Drops and Heat Transfer of Non-Newtonian Power-Law Fluid Flow Flowing in Chaotic Geometry. *International Journal of Heat and Technology*, 34(2), 251-260.
- Noureddini, H., & Zhu, D.** (1997). Kinetics of Transesterification of Soybean Oil. *Journal of American Oil Chemist Society*, 74(11), 1451-1463. doi:10.1007/s11746-997-0254-2
- Noureddini, H., Harkey, D., & Medikonduru, V.** (1998). A continuous process for the conversion of vegetable oils into methyl esters of fatty acids. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(12), 1755-1783.
- Om Tapanes, N. C., Gomes Aranda, D. A., de Mesquita Carneiro, J. W., & Ceva Antunes, O. A.** (2008). Transesterification of Jatropha curcas oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. *Fuel*, 87, 2286–2295. doi:10.1016/j.fuel.2007.12.006
- Ottino, J. M.** (1989). *The kinematics of mixing: stretching, chaos, and transport*. Cambridge University Press.
- Peerhossaini, H., & Castelain, C.** (1993). Heat exchanger design based on chaotic advection. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 7(4), 333-344. doi:10.1016/0894-1777(93)90056-O

- Peigang Cao, A. Y.** (2009). Kinetics of Canola Oil Transesterification in a Membrane Reactor. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 48(5), 2533-2541. doi:10.1021/ie8009796
- Peterson, C. L., Cook, J. L., Thompson, J. C., & Taberski, J. S.** (2002). Continuous flow biodiesel production. *Applied engineering in agriculture*, 18(1), 5-11.
- Phan, A. N., & Phan, T. M.** (2008). Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel*, 87(17), 3490-3496.
- Phung, T. K., Casazza, A. A., Perego, P., Capranica, P., & Busca, G.** (2015). Catalytic pyrolysis of vegetable oils to biofuels: Catalyst functionalities and the role of ketonization on the oxygenate paths. *Fuel Processing Technology*, 140, 119-124.
- Pramanik, K.** (2003). Properties and use of Jatropha curcas oil and diesel fuel blends in compression ignition engine. *Renew Energy*, 28, 239-248.
- Prandtl, L., & Tietjens, O.** (1957). *Fundamental of hydro-and aeromechanics*. New York : Drover.
- Priyanka, C., Ch, V. R., John, G. V., Tong, W., & David, G.** (2009). Thermogravimetric Quantification of Biodiesel Produced via Alkali Catalyzed Transesterification of Soybean oil. *Energy & Fuels*, 23, 989-992. doi:10.1021/ef800668u
- Qiu, Z., Zhao, L., & Weatherley, L.** (2010). Process intensification technologies in continuous biodiesel production. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 49, 323-330. doi:10.1016/j.cep.2010.03.005
- Rakopoulos, C. D., Antonopoulos, K. A., Rakopoulos, D. C., Hountalas, D. T., & Giakoumis, E. G.** (2006). Comparative performance and emissions study of a direct injection diesel engine using blends of diesel fuel with vegetable oils or bio-diesels of various origins. *Energy conversion and management*, 47(18), 3272-3287.
- Ramadhas, A. S., Jayaraj, S., & Muraleedharan, C.** (2004). Use of vegetable oils as I.C. engine fuels - A review. *Renewable Energy*, 29, 727-742.
- Rathore, V., Newalkar, B. L., & Badoni, R.** (2016). Processing of vegetable oil for biofuel production through conventional and non-conventional routes. *Energy for Sustainable Development*, 31, 24-49.
- Richard, R.** (2011). *Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs : transposition du batch au continu*. France: Institut National Polytechnique de Toulouse.
- Robin, H. L., Stremmer, A. M., Sharp, K. V., Olsen, M. G., Santiago, J. G., Aref, H., & Beebe, D. J.** (2000). Passive mixing in a three-dimensional serpentine microchannel. *Journal of Micro electro mechanical Systems*, 9(2), 190-197.
- Saatdjian, E., Rodrigo, A. J., & Mota, J. P.** (2012). A study of mixing by chaotic advection in two three-dimensional open flows. *Chemical Engineering Science*, 81, 179-190.
- Saatdjiana, E., Rodrigob, A. J., & Motab, J. P.** (2011). Stokes flow heat transfer in an annular, rotating heat exchanger. *Applied Thermal Engineering*, 31(8-9), 1499-1507.
- Shah, R. K., & London, A. L.** (1978). *Laminar flow forced convection in ducts*. New York: Academic Press.
- Sharma, Y. C., & Singh, B.** (2009). Development of biodiesel: Current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 1646-1651.
- Shay, D.** (1993). Diesel fuel from vegetable oil: status and opportunities. *Biomass Bioenergy*, 4(4), 227-42.
- Somnuk, K., Prasit, T., & Prateepchaikul, G.** (2017). Effects of mixing technologies on continuous methyl ester production: Comparison of using plug flow, static mixer, and ultrasound clamp. *Energy Conversion and Management*, 140, 91-97. doi:10.1016/j.enconman.2017.02.066

- Somnuk, K., Smithmaitrie, P., & Prateepchaikul, G.** (2012). Feasibility of using ultrasound assisted biodiesel production from degummed-deacidified mixed crude palm oil using small-scale circulation. *Kasetsart J (Nat Sci)*, 46, 662-669.
- Somnuk, K., Smithmaitrie, P., & Prateepchaikul, G.** (2013). Two-stage continuous process of methyl ester from high free fatty acid mixed crude palm oil using static mixer coupled with high-intensity of ultrasound. *Energy Conversion and Management*, 75, 302-310. doi:10.1016/j.enconman.2013.06.033
- Srivastava, A., & Prasad, R.** (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(2), 111-133.
- Srivastava, P., & Verma, M.** (2008). Methyl ester of karanja oil as an alternative renewable source energy. *Fuel*, 87(8), 1673-1677.
- Stamenković, O. S., Lazić, M. L., Todorović, Z. B., Veljković, V. B., & Skala, D. U.** (2007). The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Bioresource technology*, 98(14), 2688-2699. doi:10.1016/j.biortech.2006.09.024
- Subramanian, K. A.** (2002). *Experimental investigation on a diesel engine using water-diesel emulsion* (Vol. Thèse de Doctorat). Madras: Indian Institute of Technology.
- Sui, Y., Teo, C. J., & Lee, P. S.** (2012). Direct numerical simulation of fluid flow and heat transfer in periodic wavy channels with rectangular cross-sections. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55, 73-88.
- Sun, J., Ju, J., Ji, L., Zhang, I., & Xu, Z.** (2008). Synthesis of biodiesel in capillary microreactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 1398-1403.
- Sungwornpatansakul, P., Hiroi, J., Nigahara, Y., Jayasinghe, T. K., & Yoshikawa, K.** (2013). Enhancement of biodiesel production reaction employing the static mixing. *Fuel Processing Technology*, 116, 1-8. doi:10.1016/j.fuproc.2013.04.019
- Tarabet, L.** (2012). *Etude de la combustion d'un biocarburant innovant dans les moteurs à combustion interne de véhicules*. Algérie: Thèse de doctorat, Ecole Militaire Polytechnique - Alger.
- Tarabet, L., Loubar, K., Lounici, M. S., Hanchi, S., & Tazerout, M.** (2012). Eucalyptus biodiesel as an alternative to diesel fuel: preparation and tests on DI diesel engine. *BioMed Research International*, 2012, 1-8. doi:10.1155/2012/235485
- Thakur, R. K., Vial, C., Nigam, K. D., Nauman, E. B., & Djelveh, G.** (2003). Static Mixers in the Process Industries - A Review. *Chemical Engineering Research and Design*, 81(7), 787-826.
- Thompson, J. C., & He, B. B.** (2007). Biodiesel production using static mixers. *Transactions of the american society of agricultural and biological engineers*, 50, 161-165.
- Tohidi, A., Hosseinalipour, S. M., Z. Monfared, G., & Mujumdar, A. S.** (2014). Laminar Heat Transfer Enhancement Utilizing Nanofluids in a Chaotic Flow. *ASME, Journal of Heat Transfer*, 136, 091704-1.
- Toussaint, V., Carrière, P., & Raynal, F.** (1995). A numerical eulerian approach to mixing by chaotic advection. *Physics of Fluids*, 7(11), 2587-2600.
- Verma, P., & Sharma, M. P.** (2016b). Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 1063-1071. doi:10.1016/j.rser.2016.04.054
- Verma, P., Sharma, M. P., & Dwivedi, G.** (2016a). Impact of alcohol on biodiesel production and properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 319-333.
- Wen, Z., Yu, X., Tu, S. T., Yan, J., & Dahlquist, E.** (2009). Intensification of biodiesel synthesis using zigzag micro-channel reactors. *Bioresource Technology*, 100(12), 3054-3060.

- Xia, H. M., Wang, Z. P., Wan, S. Y., & Yin, F. F.** (2012). Numerical study on microstructured reactor with chaotic heat and mass transfer and its potential application for exothermic process. *Chemical Engineering Research and Design*, 90, 1719-1726.
- Xu, Q. Q., Li, Q., Yin, J. Z., Guo, D., & Qiao, B. Q.** (2016). Continuous production of biodiesel from soybean flakes by extraction coupling with transesterification under supercritical conditions. *Fuel Processing Technology*, 144, 37-41.
- Yu, X. H., Wen, Z. Z., Lin, Y., Tu, S. T., Wang, Z. D., & Yan, J. Y.** (2010). Intensification of biodiesel synthesis using metal foam reactors, . *Fuel*, 89, 3450-3456.
- Yusuf, N. N., Kamarudin, S. K., & Yaakub, Z.** (2011). Overview on the current trends in biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 52(7), 2741–2751.
- Zheng, Z., Fletcher, D. F., & Haynes, B. S.** (2013). Chaotic advection in steady laminar heat transfer simulations: Periodic zigzag channels with square cross-sections. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 57, 274-284.

لقد تم تصميم وصناعة واختبار (رقميا وتجريبيا) مفاعل جديد يعتمد على التفاعل الكيميائي الأسترة بنظام إنتاج مستمر وذلك في مختبر دائرة الأنظمة الطاقوية والبيئية بمدرسة المناجم لمدينة نانت بفرنسا من أجل إنتاج وقود الديزل الحيوي انطلاقا من تحويل زيت الكولزا. هذا المفاعل هو حل بديل لنظام الكلاسيكي (batch) الموجود حاليا في المختبر. ويتكون هذا المفاعل من قناة ثلاثية الأبعاد (S-3D). التدفق في هذه القناة فوضوي حيث أن نوع التدفق هو صفحي. مردود هذا المفاعل هو في حدود 94٪ كحوليا لوقود الديزل الحيوي وذلك مهما كانت ظروف العمل المستعملة (تغير في درجات الحرارة ومعدلات التدفق). الخصائص الفيزيائية والكيميائية، كاللزوجة، نقطة الاشتعال، رمز السيتان وكذا نسبة الكبريت ...، لوقود الديزل الحيوي الناتج تتفق وتتطابق مع المقاييس الدولية الأمريكية والأوروبية (ASTM D6751 & EN 14214). بالإضافة إلى الخصائص الفيزيوكيميائية المحفزة، فقد تحصلنا على 13,5 كغ/ساعة من وقود الديزل الحيوي وبشكل مستمر. وفي حين أن كمية وقود الديزل الحيوي المنتج في نظام الكلاسيكي تعتمد على حجم المفاعل حيث تتطلب زيادة كمية الإنتاج هفقات وتكاليف إضافية. المزج في النظام الكلاسيكي يضمن من قبل محرك ميكانيكي والذي يتطلب استهلاكًا إضافيًا للطاقة، أما بالنسبة للمفاعل الجديد، فالمزج يضمن عن طريق تأثير العطالة الناتجة عن الحركة والمتكونة داخل التدفق من قبل الحمل الفوضوي.

كلمات مفتاحية: الديزل الحيوي، الأسترة، الحمل الفوضوي، المازج الفوضوي، أنسيس فلوانت، السيلان التفاعلي.

RÉSUMÉ

Un nouveau type de réacteurs de transestérification fonctionnant en mode continu a été conçu, réalisé et testé (numériquement et expérimentalement) dans le laboratoire DSEE dans le but de produire un biodiesel à partir de la conversion d'huile de colza. Ce réacteur est une solution alternative au système batch existant au laboratoire. Ce réacteur est basé sur une géométrie tridimensionnelle S-3D. L'écoulement dans cette géométrie est chaotique où le régime est laminaire. Ce réacteur présente un rendement de conversion de l'huile en biodiesel très important. Il est de l'ordre de 94% pour presque toutes les conditions opératoires de température de réaction et du débit d'huile. Les propriétés physico-chimiques, telles que la viscosité, le point éclair, l'indice de cétane..., du biodiesel sont conformes aux normes internationales (ASTM D6751 et EN 14214). En plus des propriétés physico-chimiques intéressantes, notre système produit en continu 13.5 kg/h de biodiesel. Tandis que la quantité de biodiesel produite dans le système batch est limitée par la taille du réacteur qui va exiger des dépenses additionnelles en termes de tailles et des couts de fabrication du réacteur. Le mélange dans le système batch est assuré par un agitateur mécanique qui nécessite une consommation énergétique. Or, dans notre géométrie, le mélange est assuré par les effets inertiels du mouvement créé dans l'écoulement par l'advection chaotique.

Mots clés : Biodiesel; transestérification; advection chaotique; mélangeur chaotique; ANSYS Fluent; réacteur continu; écoulement réactif.

ABSTRACT

A new transesterification reactor operating in continuous mode has been designed, made and tested (numerically and experimentally) in the DSEE laboratory in order to produce a biodiesel from the conversion of rapeseed oil. This reactor is an alternative solution to the batch system existing in the laboratory. This reactor is composed of three-dimensional S-3D geometry. The flow in this geometry is chaotic where the regime is laminar. This reactor shows a very high conversion of biodiesel which is about 94% for all operating conditions. The physico-chemical properties, such as viscosity, flash point, cetane number ..., of biodiesel are conform to the international standards (ASTM D6751 and EN 14214). In addition to the interesting physicochemical properties, our system continuously produces 13.5 kg/h of biodiesel. While the amount of biodiesel produced in the batch system is limited by the size of the reactor which will require additive expenditures in terms of sizes and manufacturing costs of the reactor. The mixing in the batch system is ensured by a mechanical agitator which requires energy consumption, and in our geometry, the mixing is ensured by the inertial effects of the movement created in the flow by the chaotic advection.

Keywords: Biodiesel; transesterification; chaotic advection; chaotic mixing; ANSYS Fluent; continuous reactor; reactive flow.