



Liquéfaction d'une biomasse lignocellulosique pour la production d'un biocarburant

K. Khiari^{*1}, L. Tarabet¹, K. Loubar², R. Mahmoud¹, M. Tazerout²

¹LGP, Ecole Militaire Polytechnique,

BP 17, Bordj El Bahri, 16046, Algérie

* k_khiari@yahoo.fr

Abstract— Les biocarburants sont considérés comme une solution prometteuse pour faire face à l'épuisement des énergies fossiles et remplacer le Diesel conventionnel. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la production d'un biocarburant de deuxième génération à partir d'une source non comestible, le pistachier lentisque par le procédé de solvolyse. La finalité est d'étudier l'influence des paramètres affectant le rendement de ce procédé et par conséquent, de les optimiser afin d'obtenir un biocarburant de bonne qualité, avec une conversion optimale. Dans cette optique, nous avons procédé par l'étude de deux facteurs essentiels, en l'occurrence la température de la réaction et la nature du solvant, permettant de définir le rendement de la transformation de la biomasse en bio-huile. Les caractérisations du biocarburant conformément aux normes en vigueur, ont permis d'obtenir des propriétés physico-chimiques du produit comparables à celles du Diesel conventionnel.

Keywords— Biocarburant, Diesel conventionnel, pistachier lentisque, solvolyse, propriétés physico-chimiques.

I. INTRODUCTION

L'industrialisation croissante des sociétés modernes, l'expansion de l'urbanisation ainsi que la progression rapide démographique des populations dans le monde, ont conduit à de très fortes demandes en énergie. Face aux exigences énergétiques, les biocarburants issus de la biomasse peuvent être une solution intéressante afin de s'affranchir des besoins actuels et à court terme, vis-à-vis des ressources énergétiques.

La production des biocarburants à partir des sources alimentaires conduirait à une rareté dans le marché et à une hausse des prix de ces matières premières. Il a été d'ailleurs rapporté dans la littérature que le marché des produits alimentaires a explosé entre 2002 et 2008, avec augmentation du prix des aliments de 130%. La production des biocarburants est responsable de 75% de cette hausse des prix [1], il faudra donc aller chercher des sources non alimentaires très abondantes, sans toucher à l'équilibre alimentaire de l'humanité.

Le pistachier lentisque est une plante oléagineuse qui pousse à l'état sauvage dans le bassin méditerranéen. Ses arbres s'étendent sur une vaste zone géographique, allant du littoral aux zones arides. Ce choix a été dicté par des considérations humaines et climatiques car le lentisque est une

plante non alimentaire, qui ne peut en aucun cas concurrencer les denrées alimentaires destinées à la consommation humaine, elle est très abondante en Afrique du Nord et ses fruits contiennent une teneur en huile élevée.

La finalité sera dans un premier temps, de produire une bio-huile à partir des graines du pistachier lentisque, par solvolyse. Les propriétés physico-chimiques du biocarburant produit sont déterminées et comparées à celles du diesel conventionnel. Dans la dernière partie de cette étude, deux facteurs essentiels, en l'occurrence la température de la réaction et la nature du solvant, seront optimisés afin d'obtenir un carburant de bonne qualité avec un rendement optimal.

II. PREPARATION DE LA BIO-HUILE

Dans chaque expérience réalisée, le réacteur est chargé avec les graines de lentisque et le solvant, avec un rapport déterminé, fermé et purgé pendant 10 min avec de l'azote pour éliminer la présence d'oxygène à l'intérieur, puis chauffé à la température de réaction désirée et maintenu pendant un certain temps. Une fois le temps de réaction écoulé, l'autoclave est refroidi à la température ambiante.

Après le refroidissement du réacteur, la phase gazeuse est retirée à partir d'une vanne qui se trouve en haut du réacteur. Après l'ouverture de l'autoclave, le mélange solide-liquide est extrait du fond du réacteur et filtré. On lave le produit solide avec le même solvant, puis on le filtre à nouveau. Le résidu solide est séché à 105°C dans un four pendant 24h.

Le liquide recueilli est distillé pour éliminer le solvant ; la fraction restante est la bio-huile (biocarburant). La Fig.1 montre les étapes de séparation des produits de solvolyse.

Connaissant les masses de la phase liquide et du résidu carboné, nous avons déduit celle du gaz formé durant l'expérience, puis par la suite opté pour l'analyse des produits de solvolyse, afin de mieux appréhender les mécanismes de décomposition de la biomasse.

La fraction liquide, partie la plus intéressante, est généralement riche en hydrocarbures. Cette phase est utilisée comme carburant pour moteurs. Le bilan de matière est ainsi aisément établi :

En entrée : masse des graines de lentisque

En sortie : masse de la phase organique (solide et liquide) recueillie, déterminée par pesée.



La masse des produits gazeux peut se déduire connaissant la masse totale des graines de lentisque à l'entrée, la masse de la phase liquide recueillie et celle de la phase solide (résidu carboné récupéré) aux erreurs de fuites près. Par principe de conservation de la masse et en l'absence de toute dissipation de matière détectable sur le pilote de solvolyse (vérification faite avant de démarrer les mesures réalisées durant chaque expérience), la masse du réactif introduite dans le réacteur est répartie dans sa totalité entre la masse des produits formés.

Le rendement en liquide est égal à la masse de la bio-huile sur la masse des graines de lentisque.

A. Température du milieu réactionnel

En règle générale, il est admis que l'augmentation de la température ajoute un effet synergique sur le rendement des liquides, en raison de la fragmentation étendue de la biomasse.

Dans la littérature [2], certains auteurs préconisent des températures de solvolyse comprises entre 200 et 400°C, car de telles températures permettent la décomposition des constituants de la biomasse. Dans notre cas, nous avons conduit nos expériences à des températures qui varient entre 260 et 350°C. Les Figures 2 et 3 montrent l'influence de la température sur le rendement et sur la viscosité de la bio-huile obtenue par le procédé de solvolyse des graines de lentisque. Ces expériences ont été effectuées dans des conditions opératoires appropriées : ratio biomasse:éthanol = 1:1 (g:ml), en ayant l'éthanol comme solvant et un temps de réaction de 45 mn.

Les résultats expérimentaux ont montré que le taux de transformation des fruits de lentisque en bio-huile est faible à basse température (inférieure ou égale à 260°C). Ce taux s'améliore avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre un maximum de 62,12% à une température du milieu réactionnel de 300°C. Au-delà de cette température, une légère diminution du rendement a été observée. En revanche, la viscosité de la bio-huile atteint son optimum de 5,99 mm²/s à 300°C.

Lorsque la température est suffisamment élevée, une dépolymérisation de la biomasse se produit, pour ainsi augmenter la concentration des radicaux libres et la probabilité de repolymérisation des espèces fragmentées. La dualité entre la fragmentation et la réaction de repolymérisation met en évidence le rôle de la température lors de la solvolyse. La dépolymérisation de la biomasse est une réaction prédominante au cours des étapes initiales de la solvolyse. La repolymérisation est activée à des étapes ultérieures conduisant à la formation du charbon et par conséquent, à une réduction du rendement et une augmentation de la viscosité de la bio-huile (liquide). Une température intermédiaire donne généralement des quantités plus élevées en bio-huile.

Les hautes températures ne conviennent généralement pas pour la production de la bio-huile liquide, en termes de coûts d'exploitation et de rendement. Il y a deux raisons expliquant ce comportement : les décompositions et les réactions secondaires deviennent actives à des températures élevées et conduisent à la formation de gaz [3]. En plus, la recombinaison des radicaux libres mènerait à la formation du charbon, en raison de la concentration élevée de ces radicaux. Ces deux mécanismes deviennent prédominants à des températures élevées, ce qui diminue la production de la bio-huile à partir de la biomasse. En outre, à des températures inférieures à 280°C, la décomposition incomplète des composants de la biomasse diminuerait le rendement en bio-

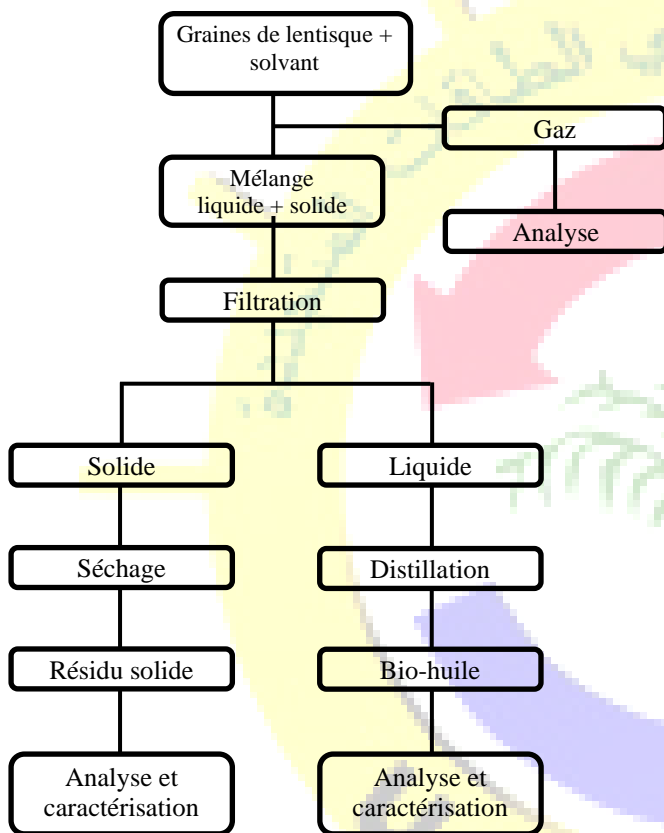


Fig. 1 Procédure de séparation des produits de solvolyse

III. EFFETS DES PARAMETRES REACTIONNELS SUR LE RENDEMENT DE LA SOLVOLYSE

Plusieurs facteurs peuvent affecter le rendement et la qualité des produits du procédé de solvolyse. Ces paramètres doivent être optimisés afin de réduire la consommation énergétique du processus réactionnel, maximiser son rendement et obtenir un biocarburant qui répond aux normes standards.



huile. Dans des conditions hydrothermales, la lignine et la cellulose se fragmentent rapidement à des températures supérieures à 250°C [4].

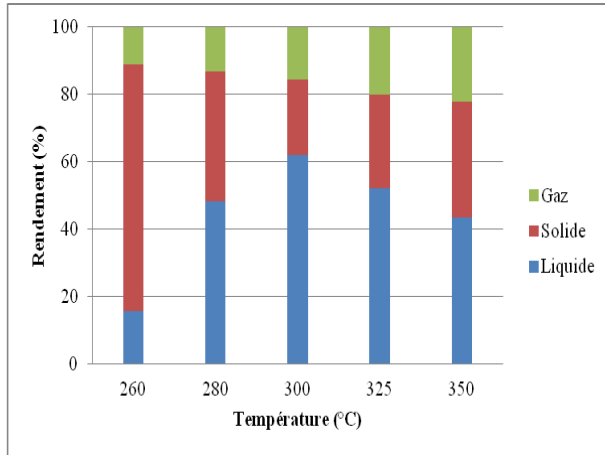


Fig. 2 Effet de la température sur le rendement de la bio-huile

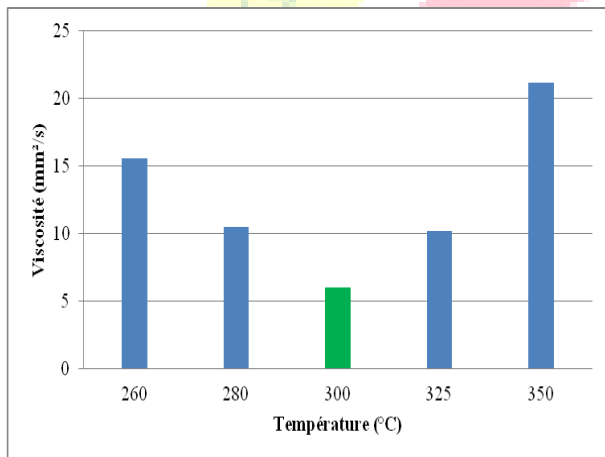


Fig. 3 Effet de la température sur la viscosité de la bio-huile

B. Nature du solvant utilisé

La solvolyse des graines de lentisque en présence de cinq solvants (méthanol, éthanol, acétone, 1-propanol et 2-propanol) a été étudiée dans des conditions expérimentales appropriées : ratio biomasse:solvant = 1:1 (g:ml), une température de 300°C et un temps de réaction de 45 mn.

Les Figures 4 et 5 montrent l'influence de la nature du solvant sur le rendement et sur la viscosité de la bio-huile, au cours du procédé de solvolyse des graines de lentisque.

Les rendements varient entre 31,5 et 62,12% dans le cas des solvants testés. Nous avons enregistré un rendement maximum de 62,12% pour l'éthanol et dans le cas du méthanol, un rendement de 43,33% a été obtenu.

L'éthanol et le 1-propanol ont permis des valeurs de viscosité les plus basses parmi les solvants testés. Cependant, nous avons enregistré une valeur maximale de la viscosité de 26,8 mm²/s en présence de l'acétone.

L'éthanol influe grandement sur le rendement et sur la viscosité de la bio-huile produite et ce, par rapport aux autres solvants testés, avec un rapport biomasse/solvant maintenu constant.

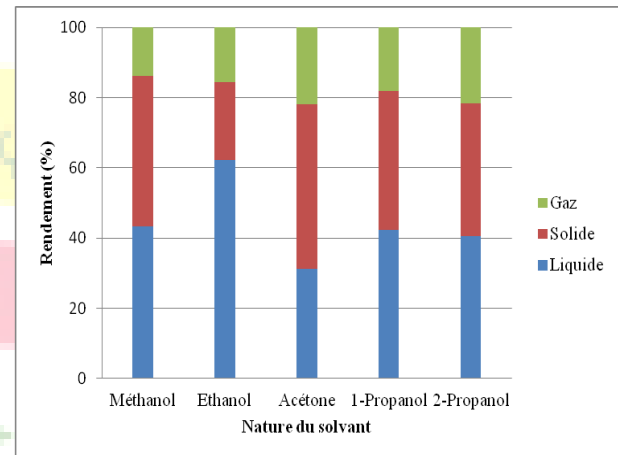


Fig.4: Effet de la nature du solvant sur le rendement de la bio-huile

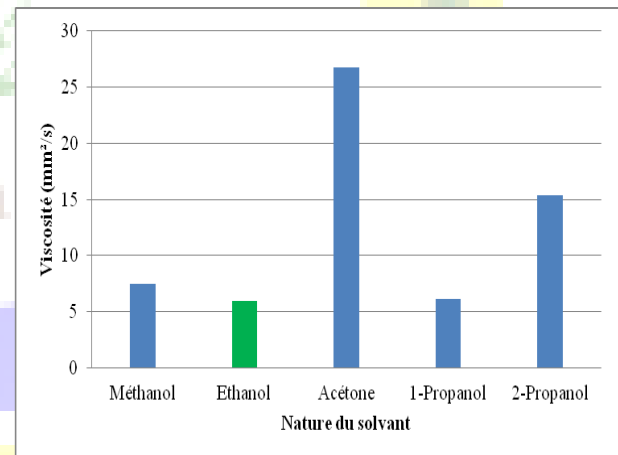


Fig.5 Effet de la nature du solvant sur la viscosité de la bio-huile.

IV. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET THERMODYNAMIQUES DE LA BIO-HUILE SYNTHETISEE

A. Technique couplée GC-MS-FID

Les chromatogrammes présentés sur la Figure 6 montrent que la bio-huile de lentisque se compose principalement de deux éthyles esters d'acides gras, caractérisés par deux pics intenses. Il a été aisé d'identifier les temps de rétention et les



spectres, en se servant de la base de données dont est pourvu le chromatographe ; les pics obtenus sont illustrés par les résultats recensés sur le **Tableau 1**. Pour une analyse quantitative, il suffirait de calculer l'aire de chaque pic du chromatogramme du détecteur FID, afin de déterminer sa proportion par rapport à la composition totale de la bio-huile.

Les résultats issus de cette analyse nous ont permis d'avoir une idée sur les réactions prédominantes au cours du processus de solvolysse, à savoir la transestérification de l'huile qui se trouve dans les graines de lentisque. Ce mécanisme réactionnel a été favorisé par la présence de l'éthanol comme solvant.

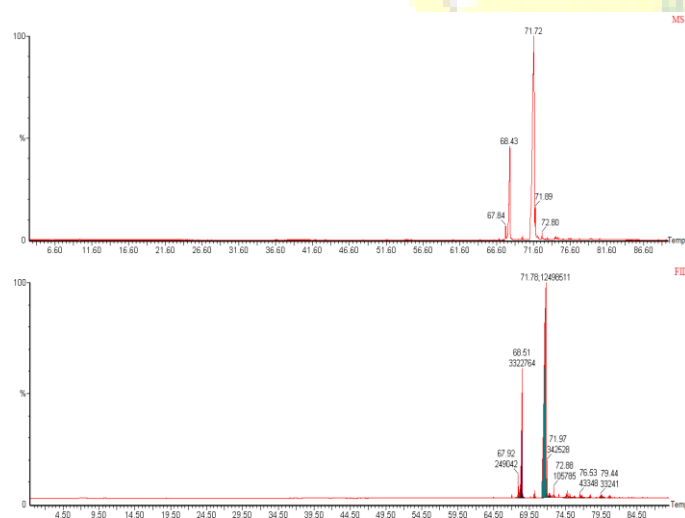


Fig.6 Chromatogrammes de la bio-huile de lentisque

TABLE ERROR! NO TEXT OF SPECIFIED STYLE IN DOCUMENT.

RESULTATS ISSUS DE LA TECHNIQUE GC-MS-FID POUR LA BIO-HUILE DE LENTISQUE

Temps de rétention (s)	Surface (%)	Composé
67,917	1,38	Ethyle ester hexadécanoate (16:1 cis-9)
68,227	1,66	Ethyle ester hexadécanoate (16:1 cis-11)
68,509	18,53	Ethyle ester hexadécanoïque
71,781	69,72	Ethyle ester octadécanoate (18:1 cis-9)
71,971	1,91	Ethyl ester octadécanoïque
	6,80	Hydrocarbures linéaires saturés et insaturés Hydrocarbures cycliques

B. Viscosité et masse volumique

La viscosité d'un carburant est une propriété déterminante lors de son utilisation dans un moteur, d'où l'importance de la mesure de la viscosité de la bio-huile produite. La **Figure 7**

montre la variation de cette viscosité en fonction de la température dans le cas des esters méthyliques de l'huile de lentisque. Le dispositif utilisé est un viscosimètre à vibration de type *SV 100*, au niveau du Département Systèmes Energétiques et Environnement de l'EMN.

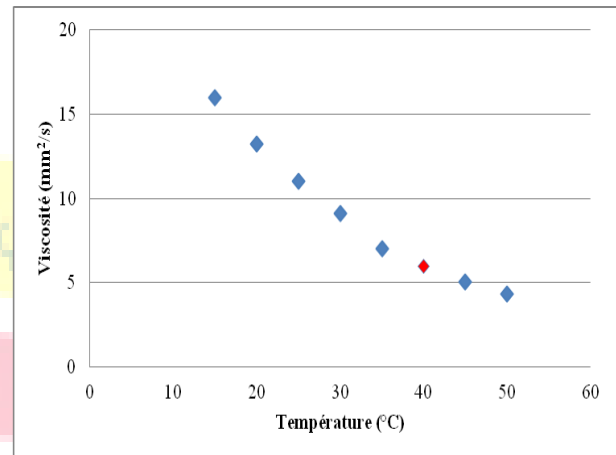


Fig.7 Variation de la viscosité de la bio-huile en fonction de la température

La variation de la viscosité de la bio-huile de lentisque en fonction de la température a permis d'obtenir une valeur de la viscosité égale à 5,99 mm²/s, pour une température de 40°C.

La valeur de la viscosité de ce carburant est légèrement supérieure à la norme EN14214, pour laquelle elle doit être comprise entre 3,5 et 5 mm²/s.

L'utilisation d'un densimètre *DMA 4500* a permis de mesurer la densité de la bio-huile de lentisque à 15°C ; elle est égale à 0,91 kg/m³.

C. Pouvoir calorifique

La mesure du pouvoir calorifique de la bio-huile a été réalisée à l'aide d'un calorimètre type *Parr*, modèle 6200. Il s'agit du pouvoir calorifique supérieur (PCS).

Le **Tableau II** présente le résultat obtenu pour la bio-huile étudiée, avec la valeur du PCS du Diesel conventionnel.

TABLE II

POUVOIR CALORIFIQUE DE LA BIO-HUILE ET DU DIESEL CONVENTIONNEL

Produit	Bio-huile	Diesel
Pouvoir calorifique (MJ/kg)	38,05	45,40

Le pouvoir calorifique de la bio-huile est ainsi comparable à celui du Diesel, cela justifie le choix de cette matière comme source d'un carburant innovant.

D. Point d'éclair



**Le 5^{ème} Séminaire International sur les Energies Nouvelles et
Renouvelables**
**The 5th International Seminar on New and Renewable
Energies**

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,
Ghardaïa - Algérie 24 - 25 Octobre 2018



L'utilisation de l'appareil de mesure du point d'éclair, *Pensky Martens*, a permis l'obtention d'une valeur de 48°C ; elle est comparable à celle du Diesel conventionnel. En effet, une telle valeur du point d'éclair est synonyme de sécurité lors du stockage, de la manipulation et de la manutention du produit.

E. Indice de cétane

La valeur de l'indice de cétane de la bio-huile (47,5) a été déterminée par le dispositif *Eraspec*. Elle est comparable à l'indice de cétane d'un carburant Diesel, compris entre 40 et 46.

En comparaison avec les valeurs préconisées par les normes EN 14214 et ASTM D6751 l'indice de cétane de la bio-huile de lentisque produite, peut être considéré comme satisfaisant.

F. Indice d'acide

Nous avons obtenu un indice d'acide faible, de l'ordre de 0,71 mg KOH/g, mais cette valeur est satisfaisante d'autant plus qu'elle est inférieure aux limites maximales exigées par la norme ASMT D6751 (0,80 mg KOH/g).

G. Température limite de filtrabilité, points de congélation et d'écoulement

La mesure de la température limite de filtrabilité et des points de congélation et d'écoulement de la bio-huile obtenue par le procédé de solvolysé a été effectuée à l'aide d'un analyseur *70Xi*. Nous avons obtenu une température limite de filtrabilité de 0°C, un point de congélation égal à -1°C et un point d'écoulement de -4°C.

H. Teneur en eau

Après avoir fait évaporer l'eau présente dans la bio-huile produite à l'aide d'un rotavapeur, nous avons utilisé la méthode de titration *Karl Fisher* pour déterminer cette quantité d'eau résiduelle. Une valeur acceptable de 0,047% a été obtenue ; ce résultat doit manifestement répondre aux normes en vigueur et assurerait de ce fait, une bonne combustion du carburant dans un moteur Diesel.

Le **Tableau III** rassemble les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques de la bio-huile synthétisée à base d'une huile de lentisque, avec un regard comparatif sur les normes internationales.

TABLE III

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET THERMODYNAMIQUES DE LA BIO-HUILE PRODUITE

Propriété	Bio-huile de lentisque	Norme EN14214		Norme ASTM D6751	
		Min	Max	Min	Max
Masse volumique (kg/m ³)	0,91	0,86	0,90	-	-
PCS (MJ/kg)	38,05	-	-	-	-
ν à 40°C (mm ² /s)	5,99	3,50	5	1,90	6
Point d'éclair (°C)	48	101	-	93	-
Indice de cétane	47,5	51	-	47	-
Indice d'acide (mg KOH/g)	0,71	-	0,50	-	0,80
Température limite de filtrabilité (°C)	0	-	-	-	-
Point de congélation (°C)	-1	-	-	-	-
Point d'écoulement (°C)	-4	-	-	-	-
Teneur en eau (%)	0,047	-	0,05	-	0,05

V. CONCLUSIONS

Les propriétés idoines ayant la plus grande influence sur le fonctionnement d'un moteur Diesel et sur la stabilité de la bio-huile produite dans ce travail, ont été déterminées par des méthodes standards qui ont montré une intéressante conformité avec les normes internationales (EN14214 et ASTM D6751) relatives aux exigences sur la qualité des biocarburants destinés aux moteurs Diesel, à l'exception de la viscosité dont la valeur obtenue est légèrement supérieure à la norme EN14214.

Le traitement thermo-chimique des graines de lentisque par un processus de liquéfaction a mené à des évolutions souhaitées, tout particulièrement dans le cas des propriétés physico-chimiques.

L'optimisation du procédé de solvolysé dans la production de la bio-huile à partir des graines de lentisque, nous a permis de dégager les points optimums assurant à la fois un rendement en bio-huile maximale et une viscosité normalisée.

REFERENCES



Le 5^{ème} Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables

The 5th International Seminar on New and Renewable Energies

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,
Ghardaïa - Algeria 24 - 25 Octobre 2018



- [1] A. Srivastava, and R. Prasad, Triglycerides-based diesel fuels, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 4, n° 2, 2000.
- [2] P. Duan, B. Jin, Y. Xu., Thermo-chemical conversion of *Chlorella pyrenoidosa* to liquid biofuels, *Bioresource Technology*, Vol. 133, 2013.
- [3] Z. Abu El-Rub, E. Bramer, G. Brem, Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 43, n° 22, 2004.
- [4] Y. Yu, X. Lou, H. Wu, Some recent advances in hydrolysis of biomass in hot-compressed water and its comparisons with other hydrolysis methods, *Synthesis*, Vol. 35, 2008

