

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LE RECHERCHESCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE**

**FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES**

MEMOIRE DE MAGISTER

**OPTION : PROCEDES CHIMIQUES
ET ENVIRONNEMENT**

présenté par Mme Tizi Hayet

Thème

**HYDROGENATION CATALYTIQUE DE DEUX VARIETES
D'HUILES VEGETALES (SOJA ET COLZA)
MODELISATION DU PROCEDE**

Soutenu le jeudi 28 juillet 2001

Devant le jury composé de :

Mme G. NEZZAL, Professeur à l'U.S.T.H.B.

Présidente

M. H. AIT-AMAR, Professeur à l'U.S.T.H.B.

Rapporteur

Mme Z. BENDJAMAA, Maître de conférences à l'U.S.T.H.B.

Examineur

Melle L. BADACHE, Maître de conférences à l'U.S.T.H.B.

Examineur

M. M. BELKACEM, Maître de conférences à l'U.S.T.H.B.

Examineur

A ma mère et mon père
A mon mari
A mes sœurs et frères
A ma belle famille
A mon neveu Hamza
A ma nièce Mériem
A toutes mes amies

Je dédie ce présent travail.

Remerciements

Au terme de ce travail de recherche, je tiens à remercier très sincèrement, Monsieur H. AIT-AMAR, Professeur à L'USTHB, qui a dirigé nos travaux, pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués. Je lui suis également reconnaissante pour ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien cette étude.

Je suis très honorée que Madame G. NEZZEL, Professeur à l'USTHB, ait accepté de présider le jury.

Je remercie également Madame Z. BENDJAMAA, Maître de conférences à l'USTHB, qui me fait l'honneur d'examiner ce travail.

Que Monsieur M.BELKACEM, Maître de conférences à l'USTHB, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir bien voulu siéger dans ce jury.

Ma reconnaissance s'adresse à tout le personnel du Laboratoire central de l'ENCG, où s'est déroulée les essais expérimentaux, et notamment Monsieur IKNI.

J'adresse mes vifs remerciements à mon mari Monsieur B. TALADJADI, pour son aide, sa compréhension et son soutien, qu'il trouve ici un témoignage de ma reconnaissance.

Je remercie vivement toutes mes amies, pour leur soutien moral, durant cette étude, surtout Akila, Djamila, Fatiha et ZAHRA..

Je remercie tout ceux qui, par leur compréhension et leur soutien, ont facilité ma tâche.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

Première Partie : ETUDE THEORIQUE

<i>Chapitre I : Lipochimie des corps gras</i>	14
---	----

I.1. Généralités	14
I.2. Composition des corps gras	14
I.2.1. Lipides.....	15
I.2.2. Phosphatides ou phospholipides	16
I.2.3. Autres constituants.....	16
I.3. Terminologie des acides gras.....	16
I.3.1. Nomenclature des acides gras.....	17
I.3.2. Classification chimique des acides gras.....	18
I.3.3. Rôle nutritionnel des acides gras	18
I.4. Classification des corps gras.....	19
I.4.1. Les huiles et graisses végétales.....	19
I.4.1.1 Les spécifications des huiles normalisées de colza et soja	20
I.4.1.2.Origine.....	20
I.4.2. Propriétés physicochimiques des corps gras.....	21
I.4.2.1. Propriétés physiques.....	21
I.4.2.2. Propriétés chimiques	23
I.5. Les huiles brutes végétales.....	23
I.6. Distinction des huiles vierges et des huiles raffinées	26
I.7. Détermination de la matière grasse dans les aliments	26
I.8. Conditions nécessaires pour l'établissement d'un équilibre nutritionnel	26

<i>Chapitre II : Catalyse</i>	28
-------------------------------------	----

II.1. Etude des Catalyseurs	28
II.1.1. Classification des Catalyseurs.....	28
II.1.2. Critères de sélection d'un catalyseur	29
II.1.3. Techniques de fabrication des catalyseurs.....	29
II.1.3.1. Les supports ou porteurs	29
II.1.3.2. Les promoteurs.....	31

II.2.	Principes directeurs de la catalyse	31
II.2.1.	L'activité du catalyseur.....	31
-	Evaluation de l'activité.....	32
II.2.2.	Sélectivité du catalyseur	32
II.2.3.	Les poisons	33
II.3.	Mécanisme de l'action catalytique	344
II.3.1.	Catalyse hétérogène	25
II.3.1.1.	Adsorption.....	35
II.3.1.2.	Désorption	36
II.3.1.3.	Diffusion.....	36
 <i>Chapitre III : Hydrogénation Catalytique</i>		 39
III.1.	Introduction.....	39
III.2.	Historique du processus d'hydrogénation.....	40
III.3.	Définition de l'hydrogénation.....	40
III.4.	Hydrogénation catalytique hétérogène	40
III.4.1.	Procédé d'hydrogénation	41
III.4.1.1.	Réaction d'hydrogénation	41
III.4.1.2.	Mécanisme réactionnel.....	41
III.4.2.	Hydrogénation Sélective	42
III.4.3.	Hydrogénation non Sélective.....	43
III.4.4.	Hydrogénation à l'échelle Industrielle	44
III.4.4.1.	Technologie de l'hydrogénation	45
III.4.4.1.1.	Hydrogène.....	45
III.4.4.1.2.	Production de l'hydrogène.....	45
III.4.4.1.3.	Choix des catalyseurs utilisés	46
 <i>Chapitre IV : Réactions d'isomérisation</i>		 48
IV.1.	Isomérisation géométrique " cis, trans "	49
IV.2.	Migration.....	50
IV.3.	Conjugaison.....	51
 <i>Deuxième Partie : ETUDE EXPERIMENTALE</i>		
<i>Chapitre I : Matériel et méthode</i>		Erreur ! Signet non défini.
I.1.	Réacteur d'hydrogénation.....	Erreur ! Signet non défini.
I.2.	Méthodes d'analyses utilisées	Erreur ! Signet non défini.
I.2.1.	Chromatographie en phase gazeuse	Erreur ! Signet non défini.

I.2.2. Spectroscopie infrarouge	Erreur ! Signet non défini.
I.2.3. Spectrophotométrie UV	Erreur ! Signet non défini.
I.2.4. Spectrophotométrie d'absorption atomique	Erreur ! Signet non défini.
I.3. Analyse chimiques	Erreur ! Signet non défini.
I.3.1. Indice d'iode	Erreur ! Signet non défini.
I.3.2. Indice de peroxyde	Erreur ! Signet non défini.
I.3.3. Indice d'acide et acidité	Erreur ! Signet non défini.
I.3.3. Indice de saponification	Erreur ! Signet non défini.
I.3.4. Humidité	Erreur ! Signet non défini.
I.4. Analyses physiques	Erreur ! Signet non défini.
I.4.1. Point de fusion	Erreur ! Signet non défini.
I.4.2. Indice de Réfraction	Erreur ! Signet non défini.
I.4.3. Densité	Erreur ! Signet non défini.
I.4.4. Couleur	Erreur ! Signet non défini.
I.5. Les spécifications des huiles raffinées (colza et soja) de l'ENCG	Erreur ! Signet non défini.

Chapitre II : Résultats et Interprétation 52

II.1. Résultats expérimentaux	53
II.2. Interprétation des résultats	56
II.2.1. Indice d'iode	56
II.2.2. Indice de peroxyde	58
II.2.3. Indice d'acide	58
II.2.4. Point de fusion	Erreur ! Signet non défini.
II.2.5. Composition en acide gras	Erreur ! Signet non défini.
II.2.6. Sélectivité spécifique	Erreur ! Signet non défini.
II.2.7. Activité spécifique du catalyseur	Erreur ! Signet non défini.
II.2.8. Oxydation des corps gras	66
II.2.9. Détermination des isomères "trans"	67
II.2.10. Résidus métalliques	68

Chapitre III : Modélisation 69

III.1. Bases du modèle mathématique	Erreur ! Signet non défini.
III.2. Méthode des moindres carrés	Erreur ! Signet non défini.
III.3. Algorithme de la méthode de Box	Erreur ! Signet non défini.
III.4. Organigramme de la méthode d'optimisation du « complexe de Box » ..	75
III.5. Algorithme de calcul des profils du couple "concentration - temps" lors de l'hydrogénation de l'huile végétale	Erreur ! Signet non défini.
III.6. Organigramme de calcul des profils du couple "concentration - temps" lors de l'hydrogénation de l'huile végétale	Erreur ! Signet non défini.

III.7. Organigramme général du modèle.....**Erreur ! Signet non défini.**
III.8. programme du modèle d'optimisation.....**Erreur ! Signet non défini.**
III.9. Résultats et discussion.....**Erreur ! Signet non défini.**

CONCLUSION GÉNÉRALE*Erreur ! Signet non défini.*

BIBLIOGRAPHIE.....*Erreur ! Signet non défini.*

ANNEXE **90**

NOMENCLATURE

A : Absorbance	
A _S : Activité spécifique	
a : Puissances de la concentration d'hydrogène dans l'expression de la vitesse	
b : Puissances de la concentration d'hydrogène dans l'expression de la vitesse	
C : Concentration d'isomères "trans"	
C _{cat} : Concentration du catalyseur	kg/100 kg d'huile
E _L , E _O : Energies d'activation	kcal.k mole ⁻¹
II : Indice d'iode	
IP : Indice de peroxyde	
K _L ⁰ : facteur préexponentiel	s ⁻¹ atm ^{-0.5} (kg cat/100 kg d'huile) ⁻¹
K _O ⁰ : facteur préexponentiel	s ⁻¹ atm ⁻¹ (kg cat/100 kg d'huile) ⁻¹
K _L : Constante de vitesse d'hydrogénation du linoléate	s ⁻¹ atm ^{-0.5} (kg cat/100 kg d'huile) ⁻¹
K _O : Constante de vitesse d'hydrogénation de l'oléate	s ⁻¹ atm ⁻¹ kg cat/100 kg d'huile) ⁻¹
K _B : Coefficient de transfert de masse d'hydrogène	kmole s ⁻¹ atm ⁻¹ (kg d'huile) ⁻¹
[L] : Concentration du linoléate	kg/100 kg d'huile
l : Epaisseur de la cellule	
N : Vitesse de transfert de masse d'hydrogène	s ⁻¹ (kmole/kg d'huile)
N _S : Normalité de la solution de thiosulfate de sodium utilisée	
[O] : Concentration d'oléate	kg/100 kg d'huile
P _e : prise d'essai de corps gras	g
P _{H2} : Pression d'hydrogène dans la phase liquide	atm
P _{H2} ^o : Pression d'hydrogène dans la phase gaz	atm
P ₁ : Poids de la fiole de 25 cm ³ sèche	g
P ₂ : Poids de la même fiole remplie d'eau distillée	g
P _F : Poids de la même fiole remplie de l'échantillon	g
P : Poids du corps gras sec	g
R _g : Constante des gaz parfaits	kcal mole ⁻¹ K ⁻¹
r _{i,j} : Nombres quelconques de l'intervalle [0,1]	
[S] : Concentration de stéarate	kg/100 kg d'huile
S _{3,1} : sélectivité du catalyseur	
T : Température de la réaction	°K
T _t : Transmittance;	
t : Temps	mn
V _L , V _O et V _S : Vitesses des réactions	kg/100 kg d'huile .s
V : Volume de la solution de Na ₂ S ₂ O ₃ 0,1N	ml
V _o : Volume de la solution de Na ₂ S ₂ O ₃ 0,1N utilisée pour l'essai à blanc	ml

V_{KOH} : Volume en ml de la solution de KOH ml
 V_{HCl} : Volume d'HCl nécessaire pour l'échantillon ml
 V_{HCl_0} : Volume d' HCl nécessaire pour l'essai à blanc ml
 X : nombre d'atomes de carbone
 x_{iL} : Borne inférieure de la contrainte
 x_i^L : Borne supérieure de la contrainte
 $x_{i,R}$: Coordonnées du point rejeté
 $X_{i,M}$: Centre de la figure géométrique sans le point rejeté
 Y : nombre de doubles liaisons
 Z : nombre d'atomes de carbone compris entre le radical méthyl et le premier atome de carbone impliqué dans une double liaison
 $\Delta I.I.$: Baisse d'indice d'iode
 ε : Coefficient d'absorption ou d'extinction

INTRODUCTION

L'industrie d'hydrogénation des matières grasses s'est développée rapidement pour devenir la principale méthode de transformation chimique des matières premières d'origines végétale et animale, en graisse pour biscuiterie, margarinerie, glycérierie et savonnerie, etc.

Aujourd'hui, il est possible de produire par hydrogénation un grand nombre de produits avec des caractéristiques particulières pour des usages alimentaires et industriels.

Les huiles à plus forte insaturation, comme l'huile de soja, sont légèrement hydrogénées et de manière sélective, de façon à transformer, par exemple, l'acide linoléique présent en linoléique et oléique, car il est responsable de l'odeur désagréable de l'huile lorsqu'elle s'altère.

L'acide linoléique est à l'origine d'inconvénients bien connus, du fait de sa structure particulière. Sa réactivité est nettement plus élevée que celle de ses homologues moins insaturés. Il est capable de : se conjuguer, se polymériser, se cycliser et surtout de s'oxyder, en donnant dans un cas comme dans l'autre des produits nouveaux possédant un goût et une odeur très forts et désagréables, dont la présence dans une huile alimentaire risque de rendre celle-ci impropre à la consommation.

Il est bien connu qu'une protection contre le rancissement oxydatif des huiles contenant de l'acide linoléique (C18:3) est difficile, même en utilisant les antioxygènes synthétiques, c'est pourquoi on propose souvent d'augmenter la stabilité de ces huiles par hydrogénation.

Pour l'étude d'un phénomène physique ou chimique, et connaissant parfaitement le phénomène à partir des données expérimentales, on peut proposer un modèle mathématique précis, capable de prévoir le comportement exact du phénomène, ceci définit le principe de la modélisation

Dans cette étude un modèle mathématique simplifié est utilisé pour décrire l'hydrogénation des huiles végétales, en utilisant nos données expérimentales et même celles obtenues industriellement par divers chercheurs [1].

Cette étude est structurée en deux grandes parties.

Les éléments bibliographiques sont exposés dans la première partie qui comprend quatre chapitres:

Dans le *premier chapitre*, nous donnerons quelques généralités sur la lipochimie des corps gras;

Le *second chapitre* est consacré aux principes de la catalyse.

L'hydrogénation catalytique est donnée dans le *troisième chapitre*.

Le *quatrième chapitre* traite des réactions d'isomérisation.

Dans la seconde partie, nous présentons les techniques expérimentales utilisées qui comprend trois chapitres :

Le *premier chapitre* est consacré aux matériel et méthodes.

Le *second chapitre* traite des interprétations des résultats.

La modélisation du processus d'hydrogénation est donnée dans le *troisième chapitre*.

PREMIERE PARTIE

ETUDE THEORIQUE

CHAPITRE I

LIPOCHIMIE DES CORPS GRAS

I. Lipochimie des corps gras

I.1. Généralités

Les matières grasses végétales ou animales sont essentiellement constituées de triglycérides et des constituants mineurs qui les accompagnent classiquement.

Ces lipides apolaires sont accompagnés de phospholipides et de stérols. La composition en acides gras varie selon l'origine des graisses mises en œuvre et les traitements de modifications qu'elles ont subies.

La production des lipides se répartit en deux groupes [2] :

- Les corps gras d'origine végétale: graines oléagineuses (arachides, colza, coton, etc.), pulpe de certains fruits oléagineux (fruits de palme et d'olive).
- Les corps gras d'origine animale (suif et saindoux).

Les domaines d'application couverts par la lipochimie sont très vastes, parmi ceux-ci, à titre d'exemples, nous pouvons mentionner [3]:

- Les détergents qui valorisent les savons, les sulfates et sulfonates d'alcools gras, les amines.
- Les cosmétiques utilisant les dérivés d'acides gras comme émulsifiants, agents tensioactifs : etc.
- Les peintures dans lesquelles on retrouve des produits comme les résines à base de glycérol et d'acides gras.
- Les plastifiants utilisant également les propriétés d'acides gras insaturés et d'huiles époxydées.

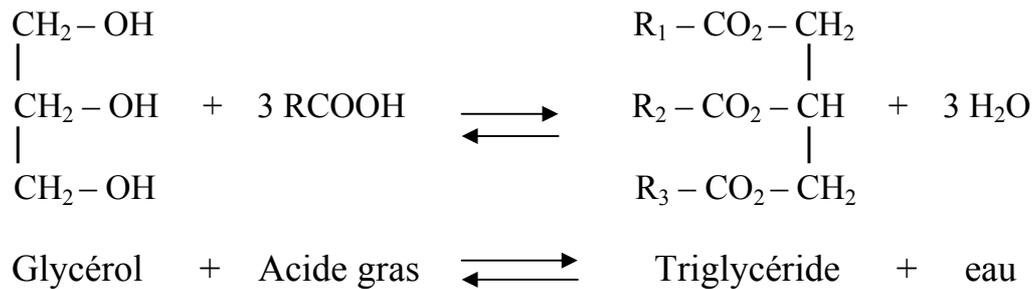
I.2. Composition des corps gras

Un corps gras à l'état naturel est constitué essentiellement par les trois groupes de produits :

- Les lipides
- Les phosphatides
- Les insaponifiables

I.2.1. Lipides

Les lipides qui représentent la plus grande proportion de la composition totale de l'huile, sont constitués par environ 95 à 96 % d'acides gras, ceux-ci ne sont pas sous forme d'acides gras libres, mais sous forme de triesters du glycérol, couramment appelés triglycérides [4]. Ce sont des esters d'acides gras et de glycérol.



Les acides gras présents dans les huiles végétales pour des usages alimentaires et industriels sont constitués de chaînes contenant un nombre de carbones généralement compris entre 12 et 24 atomes. Nous citerons les plus importants :

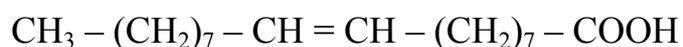
- L'acide linoléique "C18:3" :



- L'acide linoléique "C18:2" :



- L'acide oléique "C18:1" :

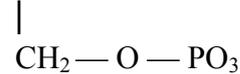
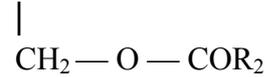
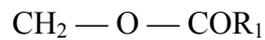


Les acides gras saturés sont solides et ne peuvent avoir que des dérivés de substitution, et les acides gras insaturés sont liquides et se présentent sous deux formes : monoinsaturés et polyinsaturés.

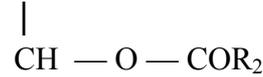
Il est à noter que les acides polyinsaturés constituent les acides gras essentiels auxquels on attribue des propriétés biologiques particulières, par exemple le manque de ces acides provoque des troubles de croissance et des maladies cutanées.

I.2.2. Phosphatides ou phospholipides

Ce sont des composés constitués d'une molécule de glycérol estérifié par des acides gras et par un phosphate qui peut être libre ou lié à un groupement animé [5].



Acide phosphatidique



Phosphatidyl - ethanolamine

I.2.3. Autres constituants

En plus de sa composition en lipides, phosphatides et insaponifiables, le corps gras brut contient d'autres constituants tels que: l'eau, les composés métalliques, les cires, etc.

I.3. Terminologie des acides gras

L'écriture des acides gras se fait selon la nomenclature suivante : **X:Y n-Z** ou **X:Y ω Z**

X = nombre d'atomes de carbone;

Y = nombre de doubles liaisons;

Z = nombre d'atomes de carbone compris entre le radical méthyl (CH_3) et le premier atome de carbone impliqué dans une double liaison.

Exemple: Acide linoléique (18:2 n-6 ou 18:2 ω 6)

Acide gras formé de :

- 18 atomes de carbone
- 2 doubles liaisons, la première double liaison se trouvant sur le 6^{ème} carbone à partir de l'extrémité ($-\text{CH}_3$) terminale.

Selon la nomenclature systématique, l'acide linoléique est appelé :

Acide octadéca - 9, 12 - diénoïque :

- Octadéca = 18 atomes de carbone
- Diénoïque = deux doubles liaisons
- 9, 12: les deux doubles liaisons sont situées sur les atomes de carbone 9 et 12, comptés à partir de l'extrémité carboxylique (-COOH) terminale (figure I-1).

I.3.1. Nomenclature des acides gras

La dénomination des acides gras, selon les nomenclatures usuelle et systématique, est donnée dans le tableau I-1.

Tableau I-1 : Nomenclature des acides gras [5].

Formule moléculaire	Nom usuel	Nom systématique
Acides gras saturés		
C10:0	Caprique	Décanoïque
C12:0	Laurique	Dodécanoïque
C14:0	Myristique	Tétradécaénoïque
C16:0	Palmitique	Hexadécanoïque
C18:0	Stéarique	Octadécanoïque
C20:0	Arachidique	Eicosanoïque
C22:0	Béhénique	Docosanoïque
C24:0	Lignocérique	Tétracosanoïque
Acides gras monoinsaturés		
C16:1 n-7	Palmitoléique	Hexadéca-7-énoïque
C18:1 n-9	Oléique	Octadéca-9-énoïque
C20:1 n-9	Gadolique	Eicosa-11-énoïque
C22:1 n-9	Erucique	Docosa-13-énoïque
C24:1 n-9	Nervonique	Tétracosénoïque
Acides gras polyinsaturés		
C18:2 n-6 *	Linoléique	Octadéca-9,12-diénoïque
C18:3 n-6	γ -linoléique	Octadéca-9-énoïque
C18:3 n-3*	α -linoléique	Octadéca-9,12,15-triénoïque
C18:4 n-3	Stéaridonique	Octadéca-6,9,12,15-tétraénoïque
C20:3 n-9	-	Eicosa-5,8,11-triénoïque
C20:3 n-6	Dihomo- γ -linoléique	Eicosa-8,11,14-triénoïque
C20:4 n-6	Arachidonique	Eicosa-5,8,11,14-tétraénoïque
C20:5 n-3	Timnodonique	Eicosa-5,8,11,14,17-pentaénoïque
C22:4 n-6	Adrénique	Docosa-7,10,13,16-tétraénoïque
C22:5 n-6	-	Docosa-4,7,10,13,16-pentaénoïque

C22:5 n-3	Clupanodonique	Docosa-7,10,13,16,19-Pentaénoïque
C22:6 n-3	Cervonique	Docosa-4,7,10,13,16,19-exaénoïque

(*): Acides gras d'origine exclusivement alimentaire.

I.3.2. Classification chimique des acides gras

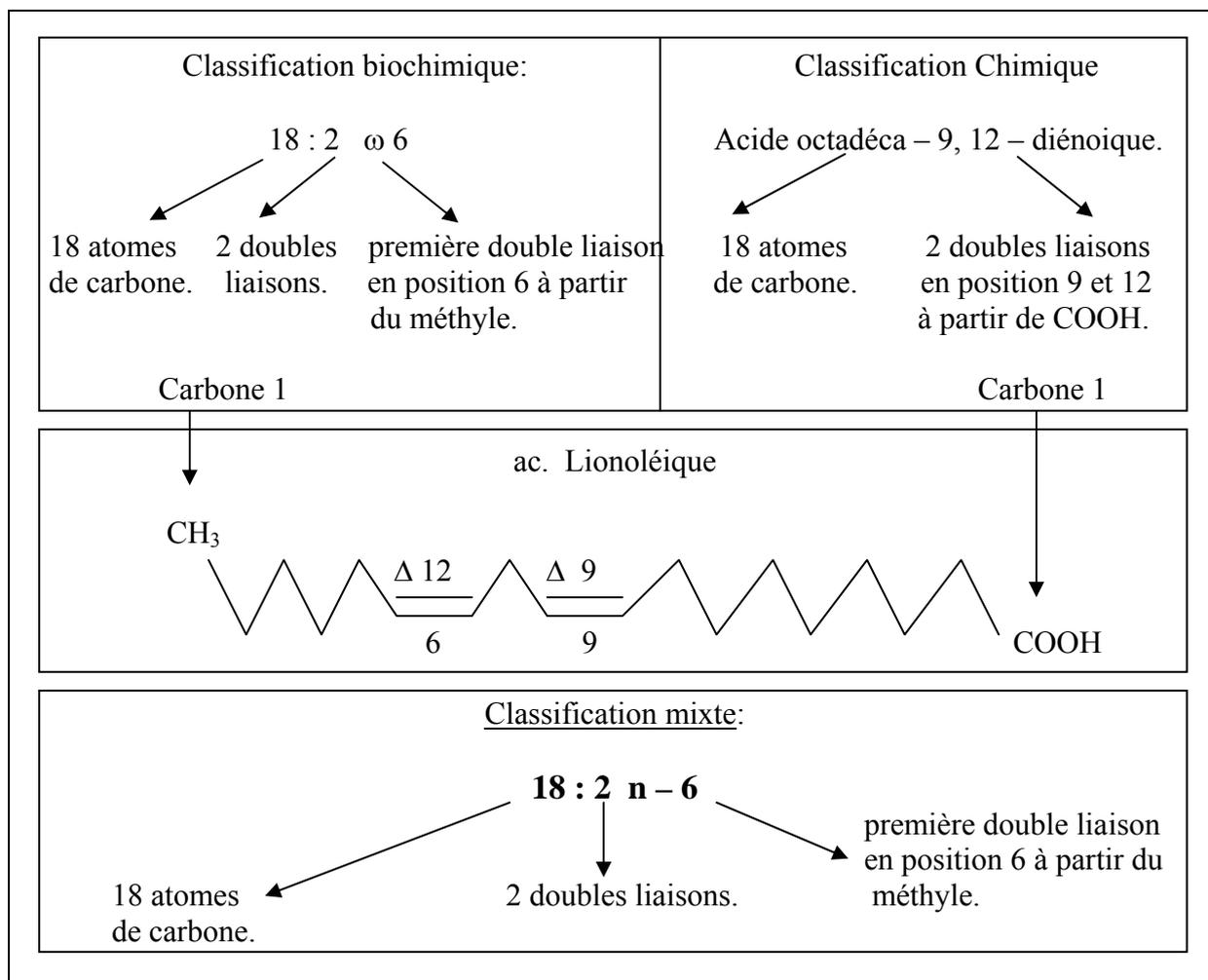


Figure I-1 : Classification chimique des acides gras [5].

I.3.3. Rôle nutritionnel des acides gras

Les corps gras sont des nutriments indispensables à la vie. Additionnellement à leur rôle énergétique, certains acides gras sont aussi essentiels pour l'organisme, comme exemple les acides gras polyinsaturés à longue chaîne.

- [C20:5(n-3)] et [C20:4(n-6)] sont, en effet, les précurseurs majoritaires des prostaglandines, précurseurs des nombreuses fonctions cellulaires. Ces deux acides jouent un rôle important dans le développement du fœtus [6].

- C18:3 et C18:2 ont tendance à abaisser le cholestrol du sang et C18:3 joue aussi un rôle crucial dans la croissance des cellules nerveuses [6].

Les vitamines (A, D, E et K) nécessitent obligatoirement la présence des acides gras pour être absorbées par ces derniers, car ils ne sont solubles que dans les graisses.

La vitamine E assure la protection des acides gras essentiels contre l'oxydation [7].

Les besoins journaliers en ces acides sont de 6 à 15 grammes par jour [7].

I.4. Classification des corps gras

I.4.1. Les huiles et graisses végétales

Celles-ci, très employées dans l'alimentation humaine, peuvent être classées selon leur composition en :

- Huiles riches en acides gras insaturés et en acide oléique: arachide, olive, palme.
- Huiles riches en acides polyinsaturés, tournesol, soja, maïs.
- Huiles intermédiaires: colza.

Le tableau I-2 donne les valeurs (en %) des principaux acides gras contenus dans les corps végétaux [2].

Tableau I-2 : principaux acides gras contenus dans les corps gras végétaux.

Huiles→ Acides- gras ↓	Soja	Colza	Tournesol	Olive	Arachide	Amande	Maïs
C16:0	10 – 13	2,5 – 60	4,8 – 8,0	7,0 – 22	8,0 – 12	5,2 – 8,4	10 – 13
C16:1	-	< 0,8	< 0,2	0,3 – 4,3	-	< 0,5	-
C18:0	1,3 – 4,8	0,9 – 2,1	3,3 – 7,7	0,7 – 5,0	3,5 – 4,0	0,9 – 1,8	1,3 – 3,5
C18:1	22 – 31	50 - 66	20 – 52	48 – 54	57 – 65	66 – 86	27 - 35
C18:2	48 – 55	18 – 30	37 - 71	3,1 – 23	14 – 25	7,3 – 24,6	48 - 64
C18:3	5,2 – 8,5	6 - 14	< 0,2	0,1 – 1,6	< 0,05	< 0,2	0,6 – 8,5

I.4.1.1. Les spécifications des huiles normalisées de colza et soja

Les spécifications des huiles normalisées de colza et de soja sont données dans le tableau I-3.

Tableau I-3 : Spécifications des l'huiles normalisées (colza et soja)[2].

Huile	colza	soja
Critères distinctifs		
Densité	0,910 - 0,920	0.919 - 0.925
Indice de réfraction ($n_D^{40^\circ C}$)	1,465 - 1,469	1.466 - 1.470
Indice de saponification (mg KOH/gd'huile)	168 - 181	189 - 195
Indice d'iode (g d'iode/100 g d'huile)	94 - 120	120 - 143
Composition centésimale des acides gras		
Acide palmitique C16:0 (%)	2,5 - 6,0	10 - 13
Acide palmitoléique C16:1 (%)	0,2 - 0,8	0.2 - 0.4
Acide stéarique C18:0 (%)	0,9 - 2,1	1.3 - 4.8
Acide oléique C18:1 (%)	50 - 66	22 - 31
Acide linoléique C18:2 (%)	18 - 30	48 - 55
Acide linoléique C18:3 (%)	6 - 14	5.2 - 8.5
Couleur: (Lovibond, cellule 1 inch (2,45 cm))		
Jaune	≤ 4	≤ 4
Rouge	≤ 1	≤ 1
Bleu	0	0
Critères de qualités		
Indice d'acide (mg KOH/g d'huile);	< 0,40	< 0,40
Indice de peroxyde (meq d'O ₂ actif/kg d'huile)	< 5	< 5
Teneur en eau et matières volatiles	< 0,2	< 0,2
Contaminants		
Teneur en fer (ppm)	1,5	1,5
Teneur en cuivre (ppm)	0,1	0,1
Teneur en plomb (ppm)	0,1	0,1

I.4.1.2. Origine

1. Soja

Le soja est une plante herbacée de la famille des Légumineuses papilionacées, originaire de la Chine et du Japon.

La graine de soja a une grande valeur comestible; elle est de formes assez différentes selon la variété (sphérique ou même incurvée), sa grosseur et son poids sont aussi variables.

1. Colza

L'huile de colza (synonymes: huile de navette, huile de choux, huile de ravisson) est préparée à partir des graines de *Brassica campestris L*, de *Brassica napus L* et de *Brassica tourne f*.

Le colza, dont la culture est très répandue dans les pays à climat humide, existe fréquemment à l'état sauvage .

Les graines de colza contiennent 40 à 50 % de lipides.

I.4.2. Propriétés physicochimiques des corps gras

I.4.2.1. Propriétés physiques

- Point de fusion

Le point de fusion, caractéristique fondamentale, est sensiblement le même pour l'acide gras et le triglycéride homogène saturé correspondant (trois fois le même acide).

1. Pour une forme donnée, la température de fusion de l'acide gras s'élève avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée :

- Acide myristique (C₁₂) : 53,9 °C, acide stéarique (C₁₈) : 69,6 °C
- Acide palmitique (C₁₆) : 63,1 °C, acide arachidique (C₂₀) : 76,5 °C

2. Pour une longueur donnée de la chaîne, la température de fusion s'abaisse avec le nombre de doubles liaisons :

- C18:0 acide stéarique : 69,6 °C
- C18:1 acide vaccémique (trans) : 44,0 °C
- C18:2 acide linoléique (cis) : 5,0 °C
- C18:3 acide linoléique (cis) : - 11,0 °C

La configuration "trans" conserve approximativement l'orientation de la chaîne carbonée, alors que la configuration "cis" introduit un coude de 30° environ.

Le point de fusion correspond à une température maximale à laquelle les acides gras passent de l'état solide à l'état liquide. Il permet de mesurer le degré de pureté d'un corps gras.

- **Point de solidification**

Il permet de mesurer le degré de pureté d'un corps gras, c'est la température minimale à laquelle les acides gras cristallisent.

Le Tableau I-4 représente les températures de solidification des principales graisses et huiles végétales.

Tableau I-4 : Températures de solidification des graisses et huiles.

Huiles	Soja	Colza	Tournesol	Olive	Maïs	Beurre de cacao	Palme	Arachide
T (°C)	- 10 à - 16	- 10	- 17	- 6	- 10 à - 20	22	35 à 42	3

- **Densité**

C'est le rapport du poids d'un certain volume du corps gras à la température "T" au poids d'un même volume de l'eau à T = 20 °C. Elle est désignée par d_{20}^T , pour les corps gras; sa valeur est toujours inférieure à 1.

- La densité des huiles végétales varie de 0,915 à 0,964.
- Celle des corps gras animaux varie de 0,866 à 0,933.

- **Indice de réfraction**

C'est le rapport des vitesses de la lumière dans le vide et dans une substance donnée. Il mesure le pouvoir réfringent au moyen d'un réfractomètre par rapport à la raie D du sodium.

- **Détermination des doubles liaisons**

L'absorption dans l'ultra-violet est liée à la présence de systèmes à doubles liaisons conjuguées. C'est une absorption à des longueurs d'ondes caractéristiques, dépendant du nombre de liaisons.

- **Détermination des isomères "trans"**

L'absorption dans l'infrarouge caractérise les groupements fonctionnels. L'absorption des liaisons éthyléniques, caractéristiques des acides gras de forme "trans", s'effectue entre 10 et 10,5 μm .

I.4.3.2. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques des corps gras dépendent essentiellement de celles des acides gras qui les constituent, dont les caractéristiques chimiques sont:

- Indice d'iode (I.I.)

C'est le nombre de grammes d'iode fixés par cent grammes de corps gras dont l'addition d'iode sur les doubles liaisons caractérisent l'insaturation du corps gras, le résultat de l'hydrogénation peut être exprimé par la chute $\Delta\text{I.I.}$ de cet indice [3].

- Indice de peroxyde

C'est le nombre de milligrammes équivalent d'oxygène actif par kilogramme de corps gras. En présence d'oxygène, les acides gras libres insaturés des corps gras s'hydrolysent en donnant des peroxydes.

- Indice d'acide

C'est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour neutraliser les acides gras libres présents dans un gramme de corps gras.

- Indice de saponification

C'est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour transformer en savon les acides gras libres ou combinés d'un gramme de corps gras.

- Insaponifiable

C'est la matière qui n'est pas décomposée par l'hydroxyde de potassium et reste soluble dans les solvants habituels.

I.5. Les huiles brutes végétales

Les huiles brutes végétales contiennent :

a - Les acides gras libres (AGL) qui sont naturellement présents dans la graine, mais ils proviennent également de réactions d'hydrolyse enzymatique qui se produisent dans les huiles brutes. L'hydrolyse ne peut avoir lieu qu'en présence d'eau, dont la teneur de ces huiles ne doit pas dépasser 0,2 %.

La présence d'AGL dans un corps gras peut être assimilée à celle d'un catalyseur d'oxydation. L'élimination des AGL s'effectue soit par voie chimique (neutralisation à la soude), soit par voie physique s'ils sont volatils (entraînement à la vapeur). C'est l'opération la plus délicate et la plus importante du raffinage.

b - Les phospholipides sont des composés polaires et leurs propriétés émulsifiantes et tensioactives gênent les opérations de raffinages, si bien que leur élimination constitue le premier stade de tous les procédés.

c - Les principaux colorants présents dans des huiles végétales sont:

- le β -carotène présent dans toutes les huiles végétales (plus de 0,1% dans l'huile de palme).
- la chlorophylle, présente en quantité appréciable dans les huiles d'olive et de colza et à un degré moindre dans les huiles de soja et de tournesol.
- Les colorants d'origine oxydative, responsables de la couleur brune de certaines huiles.

d - Les composés soufrés responsables de l'odeur et du goût (colza), le soufre des huiles de colza est dû à la présence des thioglucosides dans les graines, qui doivent être éliminés avant le processus d'hydrogénation. Si le traitement chimique du raffinage est inefficace, le seul moyen réside dans un traitement à la vapeur d'eau.

e - Les constituants portant des fonctions aldéhyde et cétone responsables de l'odeur et du goût.

Les opérations de raffinage chimique et leurs effets sur les constituants mineurs des huiles végétales sont résumées dans le tableau I-5. Toutes les opérations ne sont pas appliquées d'une manière constante, cela dépend de la nature de la matière première et aussi de sa qualité.

Tableau I-5 : Opérations de raffinage et leurs effets sur les constituants mineurs des huiles végétales.

OPERATION	CONDITIONS	CONSTITUANTS ELIMINES
Démucilagination ou dégommage	Traitement par l'eau (1 à 3 %) à 70 - 80 °C + H ₃ PO ₄ , durée d'agitation 30 à 60 min et centrifugation.	"Mucilages", phosphatides, phosphore, glycolipides, fractions protidiques.
Neutralisation	Voie chimique: addition de soude, l'huile chauffée à T = 60 °C, utilisée à ENCG Voie physique: entrainement à la vapeur T = 215 à 270 °C Méthode membranaire "UF".	Acides gras libres, phosphatides résiduels, composés de dégradation d'origine oxydative, gossypol, chlorophylle, sucres, pesticides organophosphorés.
Lavage	Il est conseillé à deux lavages pour s'assurer que la présence des impurités est nulle.	Excès de soude caustique, traces de métaux, savon et phospholipides résiduels.
Séchage	Permet d'éviter le colmatage rapide du filtre, pour faciliter la décoloration.	Diminution de l'humidité jusqu'à une valeur comprise entre 0,01 et 0,05 %.
Décoloration	Adsorption des pigments sur des terres décolorantes, du charbon actif, des silices spéciales ou des combinaisons de ces substances (0,5 à 1,5 %) 90 à 95 °C durant 15 à 30 min, puis filtration.	Pigments colorés, chlorophylle, savon, hydrocarbures.
Décirage	Décirage par filtration ou centrifugation, cristallisation fractionnée.	Cires et substance insolubles à basse température.
Désodorisation	Injection de vapeur sèche dans l'huile maintenue sous vide à haute température (200 à 230 °C) pendant 90 à 180 min ou 240 à 250 °C pendant 30 min.	Acides gras libres, composés volatils responsables de l'odeur et du goût, peroxydes et produits de dégradation, stérols et tocophérols insecticides organophosphorés.

I.6. Distinction des huiles brutes et des huiles raffinées

La distinction entre huiles brutes et huiles raffinées peut être faite sans utiliser de méthode analytique: la couleur et les caractères organoleptiques permettent d'identifier sans aucun doute les huiles ou graisses brutes par leur goût leur odeur qui sont caractéristiques et leur couleur généralement assez intense, contrairement aux corps gras raffinés presque inodores, incolores et sans saveur.

La technique analytique la plus couramment employée repose sur la présence dans les corps gras raffinés de triènes conjugués, qui n'existent pas dans les corps gras alimentaires vierges (à l'exception du suif) et se forment au détriment des hydroperoxydes linoléiques lors de la décoloration des corps gras par les terres activées.

I.7. Détermination de la matière grasse dans les aliments

Les méthodes de dosage des matières grasses dans les aliments peuvent être classées en trois groupes :

- Dosage de la matière grasse par extraction à l'aide d'un solvant (ou d'un mélange de solvants) sur l'aliment tel quel ou séché au préalable.
- Dosage de la matière grasse par extraction à l'aide d'un solvant sur l'aliment soumis à un traitement acide ou alcalin préalable.
- Dans le cas d'aliments contenant plus de 80 % d'huile ou de graisse, dosage de la matière grasse par différence. La teneur en impuretés étant en général inférieure à 0,2 %. La teneur en matière grasse est déterminée par différence en dosant l'eau et les impuretés. Ces méthodes sont dans l'ensemble normalisées à l'échelle internationale, (F.I.L., U.I.C.P.A., I.S.O.).

I.8. Conditions nécessaires pour l'établissement d'un équilibre nutritionnel

- Huile de qualité ordinaire : $C18:3 \leq 5 \%$
- Huile de qualité supérieure ou extra : $C18:3 \leq 1 \%$
- Teneur en acides gras saturés : $AGS \leq 12 \%$
- Le rapport des acides gras saturés et polyinsaturés : $\frac{AGS}{AGIP} \leq 0$

- Le rapport de C18:3 et C18:2 :

$$\frac{C18:3}{C18:2} \leq 0.1$$

Cette étude a permis de rendre compte de quelques aspects liés à la lipochimie, afin de cerner à la fois : la composition des matières grasses et leurs caractéristiques; dans la suite, nous présenterons la catalyse et les phénomènes s'y rapportant.

CHAPITRE II

CATALYSE

II. Catalyse

On appelle catalyse, l'augmentation de la vitesse de la réaction chimique par l'action de certaines substances dites catalyseurs, qui interviennent par une interaction chimique intermédiaire avec les réactifs, mais retrouvent leur composition chimique initiale, une fois l'acte catalytique terminé.

II.1. Etude des Catalyseurs

Il est de règle de diviser les masses de contact en deux grandes familles : les catalyseurs métalliques dont la phase active est un métal et les autres catalyseurs dont la phase active est le plus souvent un oxyde ou une combinaison d'oxydes et plus rarement de sulfure [8].

II.1.1. Classification des Catalyseurs

ROGUIHSKI [8] divise les catalyseurs solides en deux groupes :

- a) Les Solides possédant une conductivité électronique, et comprennent deux sous-groupes importants:
 - Les Catalyseurs conducteurs (Fe, Ni, Pt, Cu, Zn, Pd, Ag), qui offrent une faible résistance à la circulation des électrons (courant électrique). La grande valeur de la conductivité électrique (χ variant de 10^4 à $10^6 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), peut être expliquée par l'existence des niveaux orbitaux inoccupés, qui facilitent la circulation rapide des électrons de valence sous l'action d'un champ électrique. Ce type de catalyseurs favorise les réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation et d'oxydation.
 - Les catalyseurs semi-conducteurs (NiO, ZnO, V₂O₅, Al₂O₃), c'est le cas des oxydes de métaux non stœchiométriques (le rapport oxyde/métal ne répond

pas à la formule théorique), leur conductivité est intermédiaire entre celle des métaux et des isolants (χ variant de 10^{-10} à $10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Ce type de catalyseurs favorise les réactions d'oxydation, de cyclisation et d'hydratation [8].

- b) Les solides isolants [SiO_2 , Al_2O_3] ; [P_2O_5 , SiO_2], qui sont plus souvent des composés ioniques stœchiométriques cristallisés. Pour ce type de corps il y a un blocage de la circulation électronique [8]. Ces substances favorisent les réactions de cracking, de polymérisation et d'isomérisation.

II.1.2. Critères de sélection d'un catalyseur

Les principaux critères déterminant le choix d'un catalyseur sont [9] :

- Une bonne activité catalytique;
- Une bonne sélectivité pour le produit désiré;
- Une bonne stabilité chimique vis-à-vis du milieu réactionnel;
- Une bonne stabilité thermique;
- Une bonne résistance mécanique pour les solides, résistance à l'action des poisons à l'écrasement;
- Une possibilité de régénération;
- Une possibilité de récupération;
- Une longue durée de cycle (longue utilisation avant chaque régénération);
- une perte minimale;
- un coût relativement bas (économique).

Ce dernier critère est souvent en opposition avec tous les autres, car un catalyseur presque parfait revient cher.

II.1.3. Techniques de fabrication des catalyseurs

Les catalyseurs employés par l'industrie sont généralement des mélanges complexes dits masses de contact constituées, en outre, de promoteurs et de supports

II.1.3.1. Les supports ou porteurs

Ce sont des corps poreux thermiquement stables. Lorsque la phase active ne possède pas de qualités mécaniques de résistance à l'écrasement ou au frottement, on la dépose sur un support [8].

Il est souvent nécessaire de disperser la phase active entre des masses solides ou liquides inactives, afin d'accroître la surface de contact [8].

A titre d'exemple, le nickel à 400 °C présente une aire de 35 cm²g⁻¹; le même nickel déposé à 5 % sur la magnésie présente une aire de 400 cm²g⁻¹.

En général, le support peut participer indirectement à la réaction catalytique en modifiant la dispersion des métaux supportés. Le charbon actif et l'alumine sont parmi les supports les plus utilisés à l'échelle industrielle.

La contribution du support se traduit par une activité plus grande des métaux. Dans le cas du charbon actif que dans celui de l'alumine, il semble que cet effet, purement physique, est lié à la densité : le charbon actif plus léger permet, donc, une meilleure dispersion du catalyseur dans un réacteur, donc un meilleur contact entre le gaz (H₂), le liquide (huile) et le solide (catalyseur), comme le montre le tableau II-1.

Tableau II-1 : Propriétés des supports [8].

Supports	Propriétés acido-basiques	Densités	Potentiel redox (Volts)	Surface spécifique (10 ⁻⁴) cm ² g ⁻¹
Alumine	Amphotère	500 – 1220	Al ³⁺ /Al = - 1,706	0,6 - 0,9
Charbon actif	Basique Présence de groupement hydroxyde	0,2 – 0,4	-	100 - 250

Le charbon actif commercial est très utilisé dans la préparation des catalyseurs. C'est un bon support pour les métaux, en raison de sa grande surface spécifique et de sa résistance à la corrosion. Seulement, la présence d'autres éléments à l'état de traces (Cl, Ca, Fe, N, etc.) nécessite un traitement du charbon actif qui se traduit par plusieurs étapes:

- Lavage du charbon actif commercial deux fois par HCl (2M) à chaud, afin d'éliminer le fer, les sulfures et autres impuretés contenues dans le charbon ou introduites durant son activation.
- Séchage du charbon à l'étuve, puis oxydé superficiellement par NaClO concentré à une température inférieure à 50 °C; ensuite, on le lave à deux reprises avec de l'eau distillée et on le sèche une deuxième fois à l'étuve.

- La dernière étape est le traitement thermique sous courant d'azote à 427 °C (débit = 2 L h⁻¹).

II.1.3.2. Les promoteurs

Le promoteur augmente soit l'activité, soit la sélectivité ou encore la durée de vie du catalyseur [8]. L'addition au nickel de traces de cérium, thorium etc., augmente la vitesse de synthèse du méthane à partir de l'oxyde de carbone ou de l'anhydride carbonique [8].

Dans d'autres mélanges, le promoteur augmente la surface de la phase active ou améliore la résistance thermique du catalyseur. Parfois, le promoteur rend le catalyseur beaucoup plus résistant aux poisons.

II.2. Principes directeurs de la catalyse

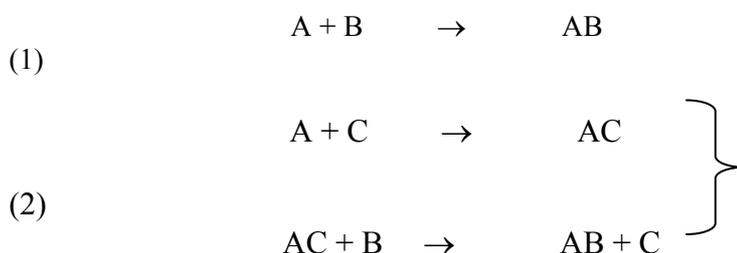
Pour BERZELIUS, qui a introduit le mot catalyse du grec (καταλυσις), les catalyseurs sont des substances qui, par leur seule présence, accélèrent les réactions.

Les propriétés catalytiques d'un solide sont déterminées par sa nature et son état électronique.

Les principes directeurs de la catalyse sont : l'activité et la sélectivité du catalyseur, et l'absence des poisons

II.2.1. L'activité du catalyseur

On définit l'activité catalytique, comme l'accroissement relatif de la vitesse de réaction [8]. Nous pouvons prendre un exemple de réactions simples :



La réaction (1) se fait sans catalyseur, les réactions (2) se font en présence de catalyseur " C " en deux étapes: le produit intermédiaire AC doit réagir avec le produit B pour donner le produit AB et libérer le catalyseur C ou plutôt le site

actif. Ce produit AC est appelé complexe intermédiaire ou complexe de transition.

- Evaluation de l'activité

L'activité du catalyseur est exprimée en baisse d'indice par minute, ramenée à 1% de métal en poids mis en jeu [10].

$$A = \frac{\Delta I.I.}{(t. \% \text{ massique})}$$

(II-1)

avec A : Activité spécifique;

$\Delta I.I.$: Baisse d'indice d'iode;

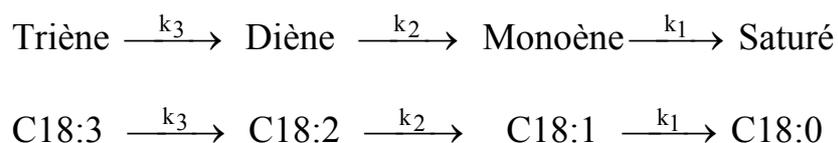
t : Temps.

L'activité du catalyseur est fonction de plusieurs paramètres : paramètres du régime technologique [P.T. C_{cat}]. D'une façon générale, l'activité catalytique est exprimée par la relation suivante [9] :

Cette activité est menacée par la présence des poisons.

II.2.2. Sélectivité du catalyseur

Pour illustrer la sélectivité, nous représentons par un schéma idéalisé l'évolution de l'hydrogénation et les compositions des produits hydrogénés, en présence de catalyseur.



Les sélectivités polyéniques S_{32} et S_{21} sont obtenues par les rapports des constantes de vitesse K_1 , K_2 et K_3 , qui sont généralement déterminées par des méthodes graphiques ou informatiques [11] :

$$S_{32} = \frac{k_3}{k_2} \quad \text{et} \quad S_{21} = \frac{k_2}{k_1}$$

(II-2)

On admet que les réactions sont d'ordre 1, les mesures de k_3 , k_2 et k_1 découlent de l'analyse chromatographique en phase gazeuse de C18:3, C18:2, C18:1, C18:0 au temps zéro et au temps t et de l'utilisation d'un ordinateur [12]. Par contre,

nous pouvons exprimer un autre type de sélectivité, qui favorise l'hydrogénation sélective de type S_{31} [13] :

$$S_{31} = \frac{k_3}{k_1}$$

(II-3)

cette expression reflète assez bien ce que l'on attend de l'hydrogénation sélective, c'est-à-dire la disparition de C18:3, sans augmentation de C18:0.

Cette situation peut se traduire graphiquement en portant l'évolution de C18:3 en fonction de celle de C18:0.

A noter que cette hydrogénation sélective n'existe pas dans la pratique d'une façon absolue, mais industriellement on essaie d'opérer dans des conditions qui favorisent la sélectivité.

En effet, la principale utilité des sélectivités est de permettre d'apprécier la performance des catalyseurs. Un catalyseur sélectif doit avoir :

- des pores larges pour faciliter le transfert des glycerides;
- des pores peu profonds pour éviter l'accumulation des produits de la réaction dans le fond des pores et aussi pour éviter le ralentissement de l'attaque de l'hydrogène.

II.2.3. Les poisons

Les poisons sont des produits susceptibles de réduire l'activité du catalyseur [14], ce sont :

- Les composés du soufre (SH_2 , CS_2 , Soufre organique), qui sont très rapidement absorbés par le nickel, l'empoisonnement est irréversible d'où nécessité de purifier l'hydrogène et les huiles qui peuvent contenir des composés de soufre. On considère qu'un ppm du soufre empoisonne une quantité équivalente à 30 ppm de nickel actif [11].
- Les phosphatides, l'expérience montre qu'un ppm de phosphore présent dans l'huile empoisonne 0,0008% de nickel, alors que le soufre affecte en premier l'activité du catalyseur, le phosphore sous forme de phosphatides affecte principalement la sélectivité.
- Les autres poisons des catalyseurs qui sont les impuretés fortement absorbées dans les huiles et le gaz, ont un important "effet retard" sur l'hydrogénation. Nous citons, à cet effet, les acides gras libres, les savons, les peroxydes, les

produits d'oxydation secondaire, d'où la nécessité de traiter l'huile convenablement.

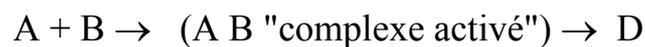
La vapeur d'eau est un poison important, il est donc nécessaire que les huiles soient bien déshydratées avant hydrogénation.

II.3. Mécanisme de l'action catalytique

Le mécanisme de l'action catalytique consiste en la formation d'un intermédiaire entre les réactifs et le catalyseur.

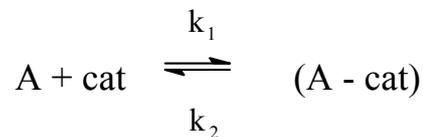
Dans la majorité des cas, l'action du catalyseur accélère le processus du fait qu'il forme un produit intermédiaire en abaissant l'énergie d'activation par rapport à celle de la formation du complexe activé homogène non catalytique.

Soit une réaction bimoléculaire non catalytique selon le schéma suivant:

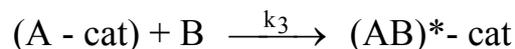


En présence d'un catalyseur, la réaction se déroulera en trois étapes:

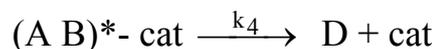
– Formation de l'intermédiaire (A - cat) par interaction réversible entre le catalyseur et une des espèces initiales



– Formation du complexe activé par interaction de l'intermédiaire "A - cat" avec l'autre espèce initiale.



– Formation des produits finis et régénération du catalyseur.



k_1 , k_2 , k_3 et k_4 sont les constantes de vitesses de réactions correspondantes.

La diminution de l'énergie d'activation lors du déroulement catalytique de la réaction est montrée sur la figure II-1.

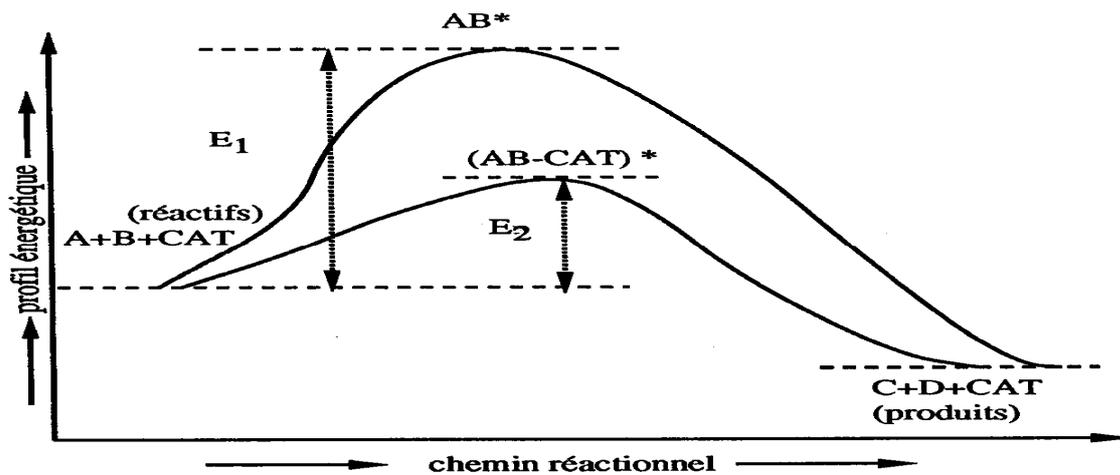


Figure II-1 : profil d'énergie d'activation dans une réaction catalyquée et non catalyquée [9].

II.3.1. Catalyse hétérogène

Contrairement à la catalyse homogène, les processus hétérogènes sont très complexes. Cette complexité réside principalement dans la multiplicité des étapes qui composent ce processus. La catalyse hétérogène est plus fréquente dans l'industrie que la catalyse homogène.

Le processus catalyquée peut être représenté par les cinq étapes suivantes :

- diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur;
- adsorption des réactifs sur la surface du catalyseur;
- interaction en surface des réactifs adsorbés (réaction chimique proprement dite);
- désorption des produits de la surface du catalyseur;
- diffusion des produits, d'abord vers la sortie des pores, puis loin de la surface du catalyseur [9].

Les étapes 1 et 5 correspondent à des mécanismes physiques de transfert de matière (Physi-sorption).

Les étapes 2, 3 et 4 correspondent à des mécanismes chimiques proprement dits.

II.3.1.1. Adsorption

Dans ce phénomène de catalyse hétérogène, on distingue deux types d'adsorption.

1°) L'adsorption physique ou physi-sorption

L'adsorption physique se caractérise également par une chaleur d'adsorption très faible (5 kcal.mol^{-1}) [9]. Cette adsorption a peu d'importance dans la catalyse. Lorsque la variation d'énergie est faible, est en présence d'une adsorption physique ou adsorption de Van der Waals.

Dans le cas où la variation d'énergie est très grande et la chaleur d'adsorption de l'ordre de grandeur de celle des réactions chimiques, on a affaire au phénomène d'adsorption chimique.

2°) L'adsorption chimique ou chimi-sorption

La chimisorption est l'une des étapes fondamentales de la catalyse hétérogène, et la chimisorption de l'acide insaturé sur une surface de nickel se fait par ouverture de la liaison π de l'acide insaturé et sa saturation se fait par les orbitales non liantes du nickel.

La chimisorption implique des forces de liaison de type covalent, avec un caractère ionique plus ou moins marqué. En chimisorption, les forces de liaison ont des énergies de l'ordre de $30 \text{ à } 40 \text{ kcal.mol}^{-1}$. C'est ce type d'adsorption qui intéresse plus la catalyse puisqu'il fait intervenir une mise en contact intime entre le gaz et la surface du catalyseur.

II.3.1.2. Désorption

Après l'adsorption, il peut s'ensuivre, une désorption qui est l'étape inverse de l'adsorption et répond donc aux mêmes lois.

II.3.1.3. Diffusion

Des hypothèses sont faites dans le cas d'une hydrogénation nécessitant le transfert de l'hydrogène de sa phase gazeuse à travers la phase liquide (l'huile de Soja) vers le catalyseur solide (nickel) (figure II-2).

1^{ère} hypothèse : Au sein de chaque fluide, la concentration et la température sont homogènes.

2^{ème} Hypothèse : Lorsque les deux phases sont en contact à l'interface, les concentrations et les températures sont en équilibre.

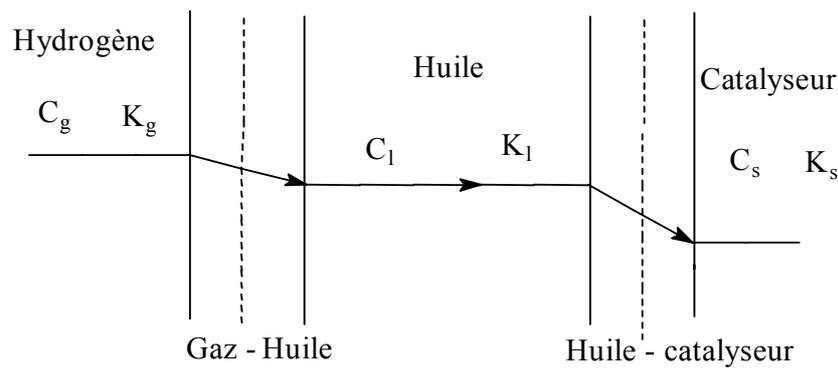


Figure II-2 : Déminution de la concentration en hydrogène.

Les chutes successives de la concentration en hydrogène de sa valeur en phase gazeuse (C_g) à sa valeur sur le solide (C_s) résultent des résistances au transfert rencontrées dans les divers films créés à chaque interface, l'hydrogène rencontre une première résistance R_1 au moment où il traverse la surface huileuse sous un régime laminaire, par suite d'une agitation, l'hydrogène dissout se déplace facilement dans la phase huileuse, mais à la surface du catalyseur, il doit de nouveau traverser un film d'huile laminaire qui lui oppose une résistance R_2 .

D'une manière correspondante, les acides gras insaturés doivent franchir le film d'huile et le catalyseur pour vaincre la résistance R_4 (figure II-3).

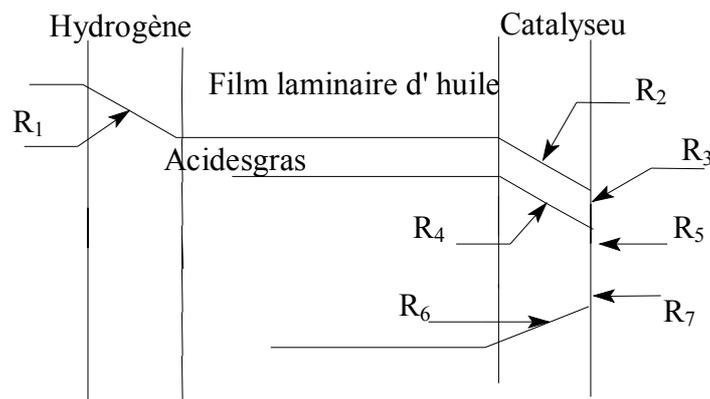


Figure II-3 : Schéma montrant les diverses résistances lors de la diffusion.

L'hydrogène et les acides gras insaturés doivent être adsorbés sur la surface du catalyseur ce qui donne lieu à des résistances R_3 et R_5 , la réaction chimique se produit avec la résistance R_6 et enfin la désorption du produit se fait avec R_7 .

Dans un processus catalytique hétérogène, il est admis que l'une des étapes les plus importantes réside dans la diffusion des réactifs vers la surface active.

A cette surface, l'hydrogène et les molécules insaturées sont adsorbées et réagissent entre elles, il en résulte des réactions de conjugaison, d'isomérisation géométrique ou de position et de saturation.

CHAPITRE III

HYDROGENATION CATALYTIQUE

III. Hydrogénation Catalytique

III.1. Introduction

Aujourd'hui, il est possible de produire par hydrogénation un grand nombre de produits avec des caractéristiques particulières pour des usages alimentaires et industriels.

Les huiles à plus forte insaturation, comme le soja sont légèrement hydrogénées et de manière sélective de façon à transformer par exemple l'acide linoléique présent en linoléique et oléique, car il est responsable de la saveur désagréable de l'huile lorsqu'elle s'altère.

L'acide linoléique est à l'origine d'inconvénients bien connus du fait de sa structure particulière. Sa réactivité est nettement plus élevée que celle de ses homologues moins insaturés.

Il est bien connu qu'une protection contre le rancissement oxydatif des huiles contenant de l'acide linoléique (C18:3) est difficile, même en utilisant les anti-oxygènes synthétiques, c'est pourquoi on propose souvent d'augmenter la stabilité oxydative de ces huiles par l'hydrogénation.

III.2. Historique du processus d'hydrogénation

Au début du XX^{ème} siècle, le chimiste allemand WILHELM NORMANN mît au point l'hydrogénation des corps gras en présence du nickel réduit comme catalyseur et ce, suite aux travaux de SABATIER et SENDERENS qui ont découvert que la fluidité des huiles est due à leur faible teneur en hydrogène.

Cette découverte constitue une étape capitale puisqu'elle permet l'emploi des graisses végétales et animales, après leur durcissement par hydrogénation, comme matière première. Le procédé permet d'améliorer favorablement la conservation, la consistance et la résistance à l'autoxydation de ces substances grasses. Toutes ces caractéristiques seront considérablement améliorées du fait de la disparition des constituants les plus réactifs et les plus fragiles.

III.3. Définition de l'hydrogénation

L'hydrogénation a pour effet d'incorporer de l'hydrogène sur les doubles liaisons des acides gras, en présence d'un métal finement divisé agissant comme catalyseur. Cette hydrogénation a pour effet d'augmenter la stabilité thermique, d'améliorer la résistance à l'oxydation, d'élever le point de fusion, d'éclaircir la teinte et enfin de réduire l'odeur.

La plupart des huiles de départ perdent pendant l'hydrogénation leur odeur spécifique et deviennent de ce fait pleinement utilisable pour des usages alimentaires et industriels.

III.4. Hydrogénation catalytique hétérogène

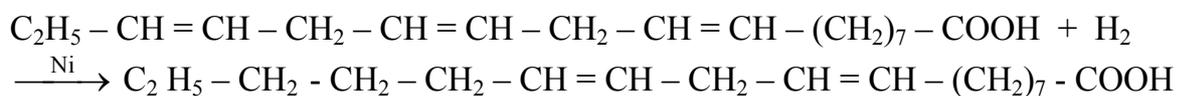
L'hydrogénation catalytique nécessite la présence d'un catalyseur insoluble dans le milieu (Pt, Ni, Pa ou Cu) qui influe sur la vitesse de réaction. Elle est hétérogène et se fait en présence d'un système à trois phases : gaz (hydrogène), liquide (corps gras) et solide (catalyseur), d'où la nécessité de vaincre les résistances de transfert importantes entre les trois phases pour mettre en présence les doubles liaisons et l'hydrogène dans les sites actifs du catalyseur, d'où la nécessité d'une agitation intense.

La réaction, s'effectuant par échange entre phases à la surface du catalyseur, est contrôlée cinétiquement par les étapes d'adsorption et de désorption. Il a été démontré que dans chaque catalyse hétérogène, au moins un des deux réactifs est adsorbé chimiquement sur le catalyseur. Plusieurs auteurs admettent que ceci s'applique à la double liaison des acides gras insaturés.

III.4.1. Procédé d'hydrogénation

III.4.1.1. Réaction d'hydrogénation

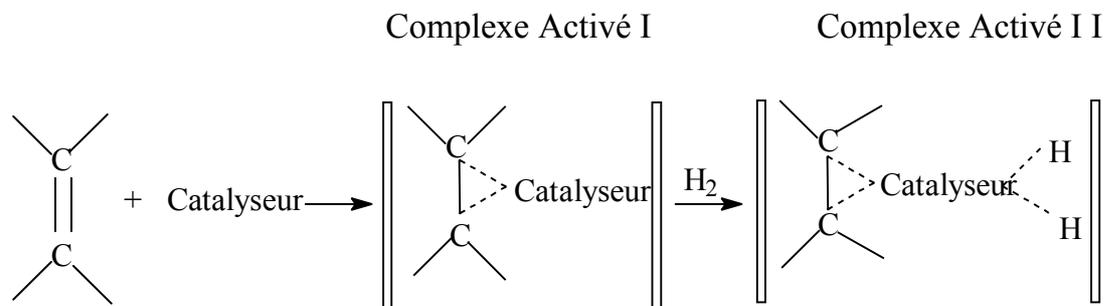
Au cours de cette réaction, les doubles liaisons des acides gras naturels se trouvent en contact avec un centre métallique (catalyseur) disposant d'orbitales d vacantes, il s'ensuit une interaction du type "donneur-accepteur" d'électrons qui fait perdre à la double liaison son caractère Π .



III.4.1.2. Mécanisme réactionnel

Sur un plan fondamental, l'hydrogénation d'une double liaison $\text{C}=\text{C}$ est thermodynamiquement plus favorisée ($\Delta H_{\text{c-c}} = - 120 \text{ kJ/mole}$) que celle du groupement carbonyle ($\text{C}=\text{O}$), ($\Delta H_{\text{c-o}} = - 50 \text{ kJ/mole}$). La réaction est thermodynamiquement exothermique, l'énergie d'activation nécessaire est énorme.

CECCHI (1980) montre que le mécanisme réactionnel en présence d'un catalyseur, se déroule selon deux mécanismes : le premier mécanisme correspond à l'activation de la double liaison par le catalyseur avec formation d'un complexe activé, lequel active à son tour l'hydrogène pour créer un second complexe (figure III-1).



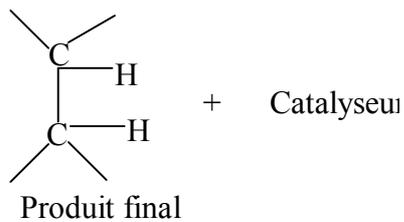


Figure III-1 : Mécanisme réactionnel.

Le second mécanisme est l'activation simultanée de la double liaison et de l'hydrogène, ainsi il en résulte deux complexes activés formant ensuite un troisième complexe. L'activation est représentée schématiquement par les réactions représentées par La figure III-2.

III.4.2. Hydrogénation Sélective

Dans le cas d'une hydrogénation sélective, la teneur en acide linoléique de certaines huiles végétales va être réduite préférentiellement à celle des acides insaturés (linoléique et oléique), et leur stabilité à l'oxydation en sera augmentée [14].

Cette hydrogénation sélective s'applique aux huiles particulièrement sensibles à l'oxydation et à la chaleur, et contenant, comme l'huile de colza et soja, un pourcentage relativement élevé d'acide linoléique.

L'hydrogénation sélective a donc pour but de saturer la chaîne linoléique avant que les autres chaînes n'entrent en réaction d'hydrogénation (oléique, linoléique) et de façon que l'acide stéarique reste à son niveau initial.

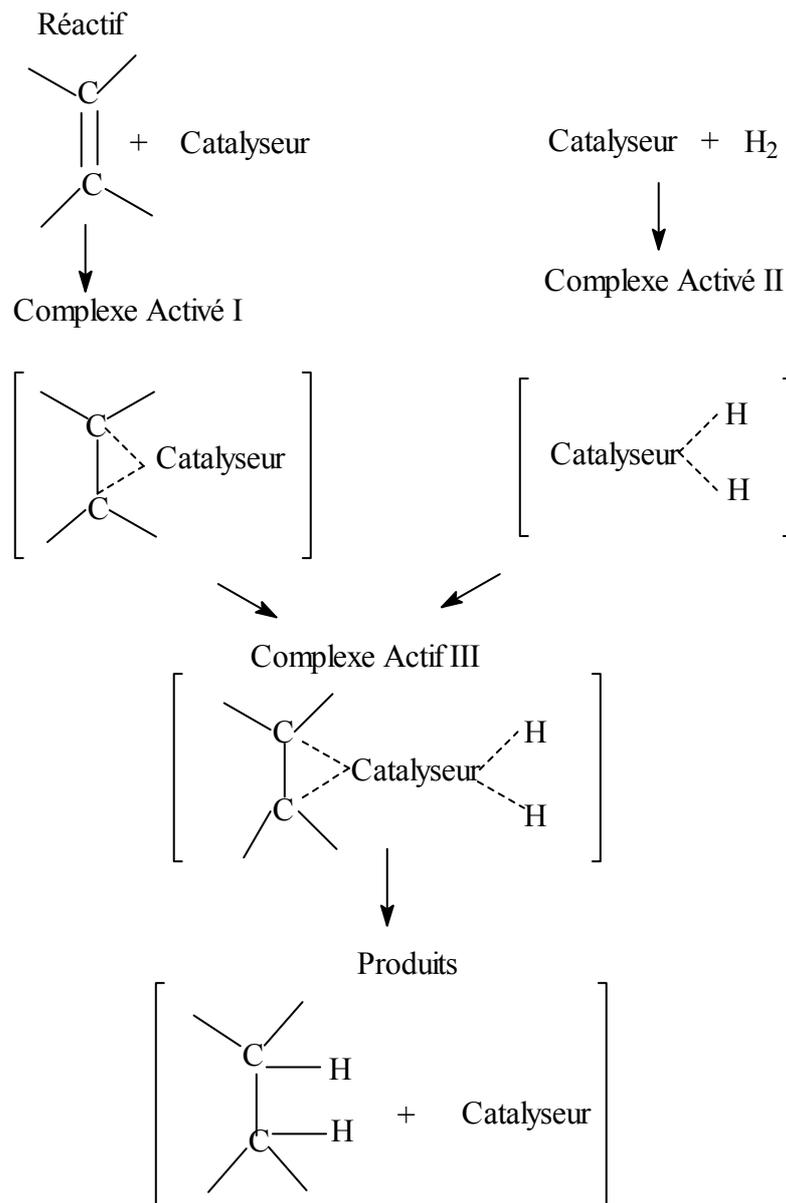


Figure III-2 : Mécanisme réactionnel.

III.4.3. Hydrogénation non Sélective

L'hydrogénation non sélective a pour but la préparation de matières grasses solides pour la fabrication, par exemple, de margarines [3].

Ce type d'hydrogénation vise à saturer dans une forte proportion et parfois même totalement les doubles liaisons des acides gras insaturés.

Cette réaction favorise également la formation d'isomères, notamment "trans", ce qui contribue à augmenter encore le point de fusion.

III.4.4. Hydrogénation à l'échelle Industrielle

Dans la pratique industrielle, l'hydrogénation est effectuée en discontinue dans des autoclaves à agitation ou dans des réacteurs de 5 à 20 tonnes de capacité unitaire, soit du type à agitation, soit du type à circulation des produits.

Après une série d'opérations de prétraitement (blanchiment, désodorisation, désacidification, lavage, etc.), l'huile ainsi prépurifiée est séchée, puis hydrogénée entre 140 et 225 °C sous des pressions d'hydrogène de 0,1 à 4 bars sur des catalyseurs au nickel finement divisé. Suivant la teneur en polyènes de l'huile de départ et la teneur résiduelle souhaitée en acides gras (indice d'iode résiduel entre 30 et 85), il faut compter environ 0,5 à 6 heures pour une opération de durcissement. La quantité de catalyseur nécessaire à cet effet varie entre 0,05 et 0,15 % en poids de nickel, pourcentage rapporté au poids du produit de départ.

On interrompt l'hydrogénation dès qu'une certaine valeur caractéristique est atteinte (indice d'iode, indice de réfraction, point de fusion, dilatation, etc.).

Le catalyseur usé est séparé par filtration et, s'il est encore suffisamment actif, il peut resservir pour des opérations d'hydrogénation supplémentaires. Pour compenser la diminution de l'activité, on ajoute souvent de faibles quantités de catalyseurs.

Un passage sur terre activée avec ajout de petites quantités d'acide citrique et une deuxième filtration sont nécessaires pour éliminer les résidus de catalyseur qui ne doivent pas dépasser 0,2 ppm.

La réaction, qui est exothermique, dégage une chaleur de l'ordre de 100 à 150 kJ.mol.⁻¹ et par double liaison, et la chute d'une unité d'indice d'iode élèvera la température de l'huile dans le réacteur de 1,6 à 1,7°C, d'où la nécessité d'équiper le réacteur d'un système de réchauffage/refroidissement, avec régulateur de température [3].

Si l'hydrogénation stabilise le corps gras vis-à-vis de l'oxydation et modifie son comportement lors de la cristallisation, elle entraîne toutefois une baisse de la valeur nutritionnelle par suite de la transformation d'une partie ou de la totalité de l'acide linoléique et de l'acide linoléique.

III.4.4.1. Technologie de l'hydrogénation

III.4.4.1.1. Hydrogène

L'hydrogène est un gaz incolore et inodore, il est le plus léger de tous les gaz (14,5 fois plus léger que l'air dans les conditions normales), la masse d'un litre d'hydrogène est de 0,09 g.

L'hydrogène est soluble dans certains métaux tels que le nickel, le palladium et le Platine. Sa solubilité dans ces métaux détermine son aptitude à diffuser à travers ces métaux. La vitesse de diffusion est proportionnelle à la température et à la pression. La pureté, principalement l'absence de poison de catalyseur (SH₂, SCO), est la propriété recherchée pour l'hydrogène utilisé dans l'hydrogénation.

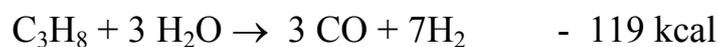
L'hydrogène est produit par électrolyse de l'eau avec de la potasse dans le cas de petites installations. Dans le cas de consommations importantes (à partir de 8 ou 10.000 m³.j⁻¹), il devient économiquement plus intéressant de l'obtenir par cracking catalytique d'hydrocarbures gazeux.

III.4.4.1.2. Production de l'hydrogène

a - Reformage des hydrocarbures

La plus grande partie de l'hydrogène utilisé pour l'hydrogénation des huiles comestibles est fabriquée à partir d'hydrocarbures comme le propane (C₃H₈), le butane (C₄H₁₀) ou le gaz naturel riche en méthane (CH₄).

Ce procédé a progressé rapidement en dimension et en efficacité. La réaction peut être réalisée entre 630 et 1100 °C suivant le modèle de four et de catalyseur. L'hydrocarbure réagit sur la vapeur pour former de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène selon la réaction suivante :



b - Electrolyse de l'eau

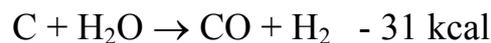
L'eau pure est mauvaise conductrice de l'électricité, mais lorsque des substances comme l'hydroxyde de potassium (KOH) ou de sodium (NaOH) y sont dissoutes, un fort courant peut passer d'une plaque conductrice (électrode) à l'autre, lorsqu'elles sont immergées dans la solution (électrolyte). Les substances dissoutes aident à faire passer le courant mais c'est l'eau qui, en fait, se décompose en ses éléments : l'hydrogène à la cathode (électrode négative) et l'oxygène à l'anode (électrode positive).

- Réaction à l'anode : $4 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$
- Réaction à la cathode : $4 \text{e}^- + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + 4 \text{OH}^-$

c - Procédé "fer/vapeur"

Le principe de la préparation consiste en la réduction de l'eau par le fer, il comporte les trois phases suivantes :

- Préparation du gaz :



- Réduction de l'oxyde de fer :



- Préparation de l'hydrogène :



La pureté de l'hydrogène obtenue est de 99 à 99,7 %, le procédé est répandu surtout dans les lieux où l'électricité est relativement coûteuse.

III.4.4.1.3. Choix des catalyseurs utilisés

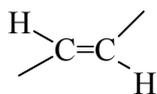
Les catalyseurs destinés à l'hydrogénation des huiles doivent présenter un certain nombre de qualités. D'une part, ils doivent présenter une activité et une sélectivité élevées, et, d'autre part, ils doivent être aussi éliminés facilement.

Un catalyseur sélectif doit avoir des pores larges et peu profonds pour faciliter le transfert des glycérides au travers des pores du catalyseur; la dimension des pores doit être au minimum de 10 nm [8]. Le temps de résidence des triglycérides dans le système des pores du catalyseur est le facteur dominant de la sélectivité, plus le temps de résidence à la surface du catalyseur est grand, plus la probabilité d'hydrogénation et d'isomérisation est grande.

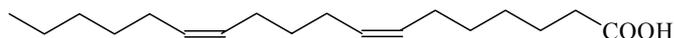
Après avoir donné un aperçu sur l'hydrogénation catalytique, nécessaire à la compréhension du phénomène, dans le chapitre suivant, nous présenterons les réactions d'isomérisation et des mécanismes s'y rapportant

CHAPITRE IV

REACTIONS D'ISOMERISATION



Isomérisation géométrique



Isomérisation de position

IV.1. Isomérisation géométrique " cis, trans "

Les huiles végétales naturelles ne contiennent pratiquement pas d'isomères "trans". Or en 1919, Moore a trouvé des isomères "trans" dans les huiles végétales et animales hydrogénées. Les doubles liaisons des acides gras, quelle que soit leur position dans la chaîne carbonée (sauf bien entendu en bout de chaîne) peuvent adopter deux configurations "cis ou Z", "trans ou E".

L'énergie d'activation nécessaire pour passer d'une configuration à une autre est de l'ordre de 30 kcal.mol^{-1} [14], ce qui est relativement élevé. Chaque configuration est stable thermiquement, ce qui signifie qu'elles peuvent être séparées. La propriété la plus caractéristique est le point de fusion des isomères octadécénoïques (oléique).

Tableau IV-1 : Point de fusion des isomères octadécénoïques (oléique) [14].

Position	cis	trans
2	49.5 °C	58.5 °C
3	50	65
4	46	59
5	13	47
6	28.5	53.5
7	12.5	45
8	24	52
9	12	45
10	23	53
11	13	44
12	27.5	52.5
13	27	44
14	42	53
15	41	58.5
16	54	66
17	56	-

Les isomères trans ont toujours un point de fusion plus élevé que les isomères cis [14], même lorsque la double liaison est proche des extrémités de la chaîne.

L'isomérisation "cis – trans" implique une rotation au niveau de la double liaison, qui ne peut être réalisée que dans des conditions qui font perdre aux carbones intéressés leur caractère Sp^2 .

La possibilité de transformation des liaisons «cis» en «trans» et vice-versa est bien connue en chimie organique. Les acides gras insaturés peuvent être isomérisés par chauffage avec un catalyseur convenable, par exemple le Sélénium (Se), les oxydes d'azote (NO, NO₂), et les thiols, etc. [14].

Si l'isomérisation cis → trans est facile à l'aide des réactifs précédents; il n'en est pas de même dans le sens contraire. La position de l'équilibre est atteinte plus vite en partant de l'isomère cis que du trans [14]. A durée de réaction égale, la conversion de l'isomère cis est achevée, alors que celle de l'isomère trans n'est que commencée.

En règle générale, lorsqu'une double liaison cis devient trans, cette réaction favorise une élévation du point de fusion, un gain de stabilité et un accident caractéristique dans la région de 900 – 1000 cm^{-1} du spectre infrarouge. Dans une huile hydrogénée, la présence d'isomères trans en trop grande quantité n'est pas souhaitable parce qu'ils rendent l'huile moins fluide.

La proportion d'isomères trans formés au cours d'une hydrogénation est d'autant plus importante que les conditions sont plus sélectives; elle augmente avec le temps, la température, et quel que soit le type de catalyseur utilisé.

L'isomérisation "cis – trans" et le déplacement des doubles liaisons sont souvent la conséquence de la réactivité des longues chaînes éthyléniques.

IV.2. Migration

Le déplacement de la double liaison est appelée migration dans le cas des acides moins saturés (oléique). Les deux principaux réactifs responsables de la migration sont les acides minéraux et les catalyseurs métalliques.

Les métaux de transition ainsi que leurs complexes, dotés d'une activité catalytique sont également de bons réactifs pour la migration des doubles liaisons. Le fer pentacarbonyle Fe (CO)₅ utilisé à 180 °C, en excès par rapport à l'oléate de méthyle, isomérisé ce dernier entre les positions 4 et 17 [14].

Les métaux de transition supportés, Rh/Al₂O₃ et surtout Ru/Charbon sont capables de provoquer la migration des doubles liaisons le long de la chaîne octadécénique, et conduisent à une distribution quasi statistique des isomères de position.

IV.3. Conjugaison

Le déplacement de la double liaison est appelée conjugaison dans le cas des acides polyinsaturés avec une alternance de simples et doubles liaisons. La conjugaison concerne particulièrement les acides linoléique et linoléique; le premier (linoléique) conduit aux acides Z9, E11 et E10, Z12 octadécénoïques, et le deuxième (l'acide linoléique) fournit dans un premier temps les triènes semi-conjugués Z9, Z12, E14; Z9, E13, Z15; Z9, E11, Z15; E10, Z12, Z15.

(Z : indique la configuration géométrique cis, E : indique la configuration géométrique trans et le chiffre : indique la position de la double liaison).

Etant donné l'importance des huiles conjuguées dans l'industrie des produits de revêtement, de nombreux procédés de conjugaison mis au point utilisent les bases fortes, les métaux, les complexes organométalliques, l'iode et d'autres produits.

Trois métaux catalytiques ont été surtout employés pour la conjugaison (Ni, Rh, Ru).

- Le nickel supporté sur charbon ne peut pas dépasser 30 à 35% de conjugaison à 180 °C. Combiné au soufre et déposé sur silice, le nickel se révèle plus efficace [14].
- Le Rhodium sur alumine est réactif de 175 à 250 °C sous pression d'azote; cependant, plus le taux de conversion augmente, plus la sélectivité diminue. La raison en est une aptitude marquée à la polymérisation [14].
- Avec le Ruthénium sur charbon, les résultats sont sensiblement meilleurs entre 200 et 250 °C sous azote. Le taux de conversion est de 70 % avec une sélectivité de 80 %. Dans ce cas, la polymérisation est limitée, mais le catalyseur est sensible aux composés soufrés et aux peroxydes [14].

Dans la partie qui suivra, nous aborderons l'étude expérimentale du procédé d'hydrogénation, en précisant la méthodologie suivie et les conditions opératoires.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I

MATERIEL ET METHODES

I. Matériel et méthode

I.1. Réacteur d'hydrogénation

Les essais d'hydrogénation ont été réalisés au laboratoire central de l'entreprise nationale des corps gras (ENCG) sur un autoclave classique type 1230, ERNST HAAGE, d'une capacité totale 1L. Cette appareil comprend cinq parties essentielles :

- **Un dispositif de mise sous pression** : Le bouchon de l'autoclave est muni d'une rallonge sur laquelle est fixé un élément de raccordement comprenant une soupape de sécurité à pastille d'éclatement, tarée à 300 bars, et une vanne permettant d'isoler l'autoclave.
- **Un tube flexible en acier inoxydable** : Le tube assure la liaison avec le bloc de commande des fluides, il comporte, d'une part, deux vannes d'arrêt, l'une pour isoler le circuit d'alimentation en gaz sous pression, l'autre, pour décompresser l'autoclave et y faire le vide si nécessaire et d'autre part, un manomètre de 0 à 600 bars affichant en continu la pression à l'intérieur de l'autoclave.
- **Un four** : Il est réalisé afin de limiter au maximum les pertes thermiques et garantir une bonne homogénéité. Il contient la cartouche et le thermocouple
- **Un système de balancement** : Le corps d'autoclave est placé dans le four électrique, fixé sur un berceau oscillant transversalement. Le mode d'agitation est remarquable car la vitesse d'agitation est de 100 oscillations par minute.
- **Un régulateur** : Il est équipé d'un doseur d'énergie qui règle la puissance de chauffage, afin d'éviter les dépassements du point de consigne ainsi que les battements dus à une puissance trop importante.

Avant toute opération, il convient de vérifier toute fuite d'hydrogène, ensuite on place les acides gras et le catalyseur dans la cartouche qui se ferme à l'aide d'un système comportant six boulons. Après avoir introduit la cartouche à l'intérieur de l'autoclave, on raccorde la cartouche et le flexible par l'intermédiaire d'un boulon. On s'assure que la vanne d'arrêt de la cartouche est bien ouverte pour laisser le passage à l'hydrogène, et celle qui sert à décompresser sera fermée pour ensuite libérer l'hydrogène.

La pression d'hydrogène est réglée à la valeur voulue. La durée de l'alimentation en hydrogène est de 10 mn environ.

Ensuite, on met sous tension le régulateur, et on règle la température à une valeur voulue; lorsqu'on atteint cette valeur, on actionne l'agitation.

I.2. Méthodes d'analyses utilisées

I.2.1 Chromatographie en phase gazeuse

Les analyses Chromatographiques ont été réalisées au laboratoire central de l'ENCG à l'aide d'un Chromatographe classique, type PYE UNICAM, 4500 – PHILIPS.

L'analyse nécessite au préalable une estérification des acides gras qui se fait comme suit : on pèse 4 g d'acides gras dans un ballon à col rodé, on ajoute 50 ml de méthanol sulfurique à 1% en acide sulfurique. On porte le mélange à reflux et sous réfrigérant pendant 30 mn.

Une fois la réaction achevée, on ajoute 20 ml d'hexane au mélange, puis on transvase le tout dans une ampoule à décanter. On agite bien et on attend jusqu'à ce qu'il y ait formation de deux phases : une phase aqueuse et une phase organique (ester).

Une fois les deux phases bien distinctes, on soutire la phase aqueuse, puis on récupère la phase organique.

La filtration de la phase organique se fait à l'aide d'un entonnoir muni d'un papier filtre contenant du thiosulfate de sodium anhydre, ce dernier permet de piéger l'eau susceptible de se trouver dans la phase organique.

- Le filtrat (ester + solvant) est récupéré dans un tube à essais propre. Ces esters sont analysés par CPG, selon les conditions opératoires suivantes, en opérant en isotherme :
 - Température de l'injecteur : 260 °C;
 - Température de détecteur : 280 °C;
 - Température de la colonne : 180 °C;
 - Type de colonne : classique en verre, DEGS (diEthylène Glycol Succinate) 10 %, de 1,5 m de long et 4 mm de diamètre intérieur;
 - Pression d'hydrogène : 1 bar;
 - Pression d'azote : 1,5 bar;
 - Débit du gaz vecteur : 50 cm³ mn⁻¹;
 - Vitesse du papier de l'enregistreur : 0,25 cm.mn⁻¹;
 - Quantité d'esters injectée : 2 µl.

I.2.2. Spectroscopie infrarouge

L'absorption dans l'infrarouge caractérise les groupements fonctionnels. L'absorption des liaisons éthyléniques, caractéristiques des acides gras de forme "trans", s'effectue entre 10 et 10,5 μ .

Les essais ont été réalisés sur un spectrophotomètre I.R. PHILIPS, PU 9800 FTIR. La pastille de KBr utilisée est de 0,3 cm d'épaisseur.

On place l'échantillon à analyser sur une lame parallèle en KBr, puis on introduit celle-ci perpendiculairement au rayonnement dans le spectrophotomètre. Le signal optique, traversant l'échantillon, est amplifié puis enregistré sous forme d'un spectre et localisé sur un écran d'ordinateur.

I.2.3. spectrophotométrie UV

La spectrophotométrie UV est utilisée dans l'étude des corps gras, du fait que les liaisons multiples conjuguées absorbent entre 220 et 280 nm.

Le domaine de l'ultraviolet correspond aux radiations de longueurs d'onde inférieures à 400 nm.

Plus une molécule est insaturée, plus son spectre d'absorption se déplace vers les grandes longueurs d'ondes, et plus son absorption augmente.

Les essais ont été réalisés sur un spectrophotomètre UV, PERKIN - ELMER, LAMBDA 12.

L'absorption de la lumière UV est liée à la présence de doubles liaisons dans la molécule étudiée, il s'agit de doubles liaisons "carbone - carbone" ou "carbone - oxygène".

L'oxydation d'un corps gras conduit alors à la formation de peroxydes linoléiques, de diènes conjugués qui absorbent au voisinage de 270 nm (si l'oxydation est poussée, il y a formation de cétones et dicétones).

L'échantillon à analyser est mis en solution dans du cyclohexane à une concentration de 1 %. La mesure des densités optiques est faite dans une cuve en quartz de 1 cm de large. L'absorbance est donnée par des pics spectrophotométriques.

I.2.4. Spectrophotométrie d'absorption atomique

Les analyses ont été réalisés sur un spectrophotomètre d'absorption atomique PYE - UNICAM, avec une flamme "air - acétylène" (flamme oxydante).

Cet analyse consiste à déterminer la concentration résiduelle du catalyseur après centrifugation et filtration. On utilise, à cet effet, une capsule en porcelaine, dans laquelle on introduit 5 g d'huile que l'on chauffe sur un bec bunsen jusqu'à avoir une couche colmatée au fond de la capsule. On chauffe ensuite dans un four à moufle à 500 - 600 °C, jusqu'à obtention d'une cendre blanche.

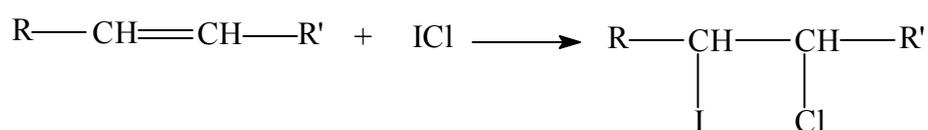
Ensuite, on dissout ces cendres dans 10 ml de H₂SO₄ à 5%. On place l'échantillon dans un erlenmeyer de 25 ml. On rince la capsule avec de l'eau bi-distillée, puis on complète à 25 ml.

I.3. Analyse chimiques

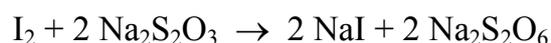
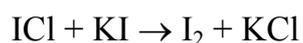
I.3.1 Indice d'iode

Nous avons fait appel à la méthode de Wijs (norme 2.205 de l'IUPAC)-Méthodes d'analyses des matières grasses et dérivés [15].

Le principe consiste à additionner à une prise d'essai en solution dans le chloroforme un excès d'halogénure d'iode dans un mélange d'acide acétique et de tétrachlorure de carbone. Après un temps de réaction donné, on détermine l'excès d'halogène par addition d'une solution d'iodure de potassium et d'eau, puis titrage de l'iode libéré par une solution titrée de thiosulfate de sodium.



Après réaction, l'excès d'halogénure d'iode est transformé en iode par ajout d'une solution aqueuse d'iodure de potassium :



Les résultats sont exprimés en g d'iode/100 g d'huile.

L'indice d'iode est donné par la formule suivante :

$$\Delta I.I. = \frac{12,69 (V_0 - V) N_s}{P_e} \quad (I-1)$$

avec :

V : Volume de la solution de thiosulfate de sodium 0,1N utilisée pour l'essai sur la matière grasse en (mL);

V₀ : Volume de la solution thiosulfate de sodium 0,1N utilisée pour l'essai à blanc (mL);

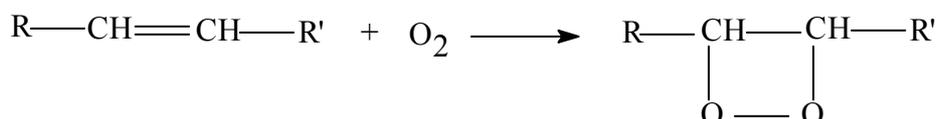
P_e : Masse en gramme de la prise d'essai;

N_s : Normalité de la solution de thiosulfate de sodium utilisée.

I.3.2. Indice de peroxyde

Il est déterminé suivant la norme 2.501 de l'IUPAC - Méthodes d'analyses des matières grasses et dérivés [15].

C'est le nombre de milli-équivalent d'oxygène actif par kilogramme de corps gras (meq O₂ / kg d'huile).



Le principe consiste en un traitement d'une prise d'essai qui se trouve en solution dans de l'acide acétique et du chloroforme, par une solution d'iodure de potassium, il s'ensuit une libération d'iode par action de peroxyde sur l'iodure de potassium. L'iode libéré est titré par une solution de thiosulfate de sodium.

L'indice de peroxyde est donné par la relation suivante :

$$I.P. = \frac{10.(V_0 - V)}{P_e} \quad (I-2)$$

avec : V : Volume en ml de la solution de thiosulfate de sodium 0,01 N;

V₀ : Volume en ml de la solution de thiosulfate de sodium 0,01 N utilisée pour l'essai blanc;

P_e : Masse en g de la prise d'essai.

I.3.3. Indice d'acide et acidité

La méthode utilisée découle de la norme 2.201 de l'UICPA - Méthodes d'analyses des matières grasses et dérivés [15].

Cet indice correspond au nombre de mg de KOH nécessaire pour neutraliser un gramme d'huile.

Le principe est basé sur la mise en solution d'une quantité connue d'huile dans un mélange d'éthanol et d'oxyde diéthylénique, puis titrage des acides gras libres par une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium, selon la réaction :



Il est calculé à l'aide de l'expression suivante :

$$I.A. = \frac{V_{\text{KOH}} \cdot 5.61}{P_e} \quad (\text{I-3})$$

où : V_{KOH} : Volume en ml de la solution de KOH;

P_e : Masse en g de la prise d'essai;

56,1 : Masse molaire, exprimée en ($\text{g}\cdot\text{mole}^{-1}$) de l'hydroxyde de potassium.

I.3.3. Indice de saponification

L'indice de saponification (I.S.) est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire pour saponifier un gramme de matière grasse.

La méthode utilisée est celle décrite dans la norme 2.202 de l'U.I.C.P.A.- Méthodes d'analyses des matières grasses et dérivés [15].

La prise d'essai est soumise à une ébullition à reflux avec une solution d'hydroxyde de potassium et titrage de l'excès de KOH par l'acide chlorhydrique en présence de phénolphaléine.

L'indice de saponification est donné par la relation suivante :

$$I.S. = \frac{(V_{\text{HCl0}} - V_{\text{HCl}}) \cdot 56,1 \cdot N_S}{P_e} \quad (\text{I-4})$$

avec : 56,1 : Masse d'hydroxyde de potassium (mg);

V_{HCl} : Volume d'HCl nécessaire pour l'échantillon (mL);

V_{HCl0} : Volume d' HCl nécessaire pour l'essai à blanc (mL);

N_S : Normalité de la solution d'hydroxyde de potassium;

P_e : Masse de la prise d'essai (g).

Les résultats sont exprimés en mg de KOH par gramme d'huile.

I.3.4. Humidité

La méthode appliquée est celle de l'UICPA (IUPAC Standard Methods for the Analysis of Oil, Fats and Soaps, Moisture and Volatile Matter [32].

L'expression de l' humidité s'écrit sous la forme suivante :

$$\% \text{ (humidité)} = \frac{P_e}{P} \cdot 100 \quad (\text{I-5})$$

avec : P_e : Prise d'essai;
 P : Poids du corps gras sec.

Les résultats sont exprimés en % m/m.

I.4. Analyses physiques

I.4.1. Point de fusion

Il est déterminé suivant la méthode UICPA (IUPAC Standard Methods for the Analysis of Oil, Fats and Soaps) [16].

Ce point de fusion correspond à la température à laquelle, une matière grasse solidifiée est prise dans un tube capillaire, se ramollit et monte le long de ce tube.

I.4.2. Indice de Réfraction

L'indice de réfraction est le rapport de la vitesse de la lumière, à une longueur d'onde définie dans le vide, à la vitesse de propagation dans la substance. En pratique, on utilise la vitesse de la lumière dans l'air plutôt que dans le vide, et la longueur d'onde choisie est celle de la moyenne des raies D du sodium.

La Norme suivie est celle de l'U.I.C.P.A. n° 2.102 Méthodes d'analyses des matières grasses et dérivés [15].

Les résultats sont exprimés en indice de réfraction par rapport à la raie D du sodium à 40 °C ($n_D^{40^\circ\text{C}}$).

I.4.3. Densité

Elle a été évaluée selon la norme 2.101 de l'U.I.C.P.A. - Méthodes d'analyses des matières grasses et dérivés [31].

La densité se calcule par la formule suivante :

$$d_{20}^T = \frac{P_F - P_1}{P_2 - P_1} \quad (\text{I-6})$$

avec : P_1 : Poids de la fiole de 25 cm³ sèche;
 P_2 : Poids de la même fiole remplie d'eau distillée;
 P_F : Poids de la même fiole remplie de l'échantillon.

I.4.4. Couleur

Les analyses ont été réalisées sur un colorimètre (Lovibond, cellule 1 inch), la méthode consiste à comparer la couleur de la lumière transmise à travers une certaine couche de graisse liquide à la couleur de la lumière, provenant de la même source et transmise à travers des lames colorées standardisées.

Les résultats sont exprimés en termes de nombre d'unités (jaune, rouge, bleu) nécessaires à l'obtention de la couleur de référence. Cette méthode nous renseigne sur la présence ou non de pigments végétaux dans l'huile végétale.

I.5. Les spécifications des huiles raffinées (colza et soja) de l'ENCG

Les spécifications des huiles raffinées (colza et soja) de l'ENCG sont données dans le tableau I.

Tableau I-1 : Spécifications des huiles raffinées (colza et soja).

Huile	colza	soja
Critères distinctifs		
Densité	0,900	0,907
Indice de réfraction ($n_D^{40\text{ }^\circ\text{C}}$)	1,464	1,464
Indice de saponification (mg KOH/g d'huile)	181	193
Indice d'iode (g d'iode/100 g d'huile)	113	127
Composition centésimale des acides gras		
Acide palmitique C16:0 (%)	4,473	12,606
Acide palmitoléique C16:1 (%)	0,6	0,3
Acide stéarique C18:0 (%)	0,994	3,794
Acide oléique C18:1 (%)	59,932	25,863
Acide linoléique C18:2 (%)	25,055	49,999
Acide linoléique C18:3 (%)	8,946	7,438
Couleur: (Lovibond, cellule 1 inch (2.45 cm))		
Jaune	3,8	3,5
Rouge	1	1
Bleu	0	0
Critères de qualités		
Indice d'acide (mg KOH/g d'huile)	0,28	0,11
Indice de peroxyde (meq d'O ₂ actif/kg d'huile)	3,5	1
Teneur en eau et matières volatile (%)	0,1	0,1
Contaminants		
Teneur en fer (ppm)	0,2	0,2
Teneur en cuivre (ppm)	0	0
Teneur en plomb (ppm)	0	0

CHAPITRE II

RESULTATS

ET

INTERPRETATION

II.1.Résultats expérimentaux

Nous avons effectué des essais sur deux variétés d'huiles végétales raffinées telles que colza et soja, nous avons examiner l'influence des différentes conditions opératoires sur l'huile de colza, utilisant le nickel comme catalyseur, l'examen a montrer pour les différents essais effectués qu' a partir de 180 °C et de 5 bars, l'hydrogénation sélective est importante.

Pour l'huile de soja nous avons étudié l'influence des différents catalyseurs tels que Ni/Al, Pt/Al, Pd/Charbon aux conditions opératoires suivantes (180°C, 4 bars, 0.1%).

Parmi les différents métaux utilisés comme catalyseurs, le nickel, palatine et palladium se montrent excellents pour l'hydrogénation des corps gras, mais, en raison de son prix relativement bas, le nickel reste le seul catalyseur utilisé au niveau de l'hydrogénation des lipides. Les analyses chromatographique, physico-chimique et spectrophotométrique nous conduisent aux résultats portés sur les tableaux suivants.

Tableau II-1 : Hydrogénation de l'huile de colza en présence de Ni/Al comme catalyseur (180 °C, 5 bars, 0,1%).

Temps (mn)	90	180	270	330	390
Indice d'iode	90,210	80,800	63,456	70,201	55,932
Indice de peroxyde	1,89	1,201	1,001	0,910	0,871
Point de fusion (°C)	-	-	34	36	40
Indice d'acide	0,279	0,287	0,288	0,290	0,302
C18:3 (%)	2,288	0,466	0,983	0,613	0,952
C18:2 (%)	16,381	9,669	7,886	6,571	6,788
C18:1 (%)	68,997	76,335	72,781	74,033	72,553
C18:0 (%)	3,925	6,645	10,840	11,410	11,840
Activité spécifique	2,532	1,788	1,834	1,296	1,463

Tableau II-2 : Hydrogénation de l'huile de colza en présence de Ni/Al comme catalyseur (180 °C, 4 bars, 0,3%).

Temps (mn)	90	180	270	330	390
Indice d'iode	93,522	74,010	76,453	48,999	55,103
Indice de peroxyde	1,803	1,021	0,999	0,891	0,550
Point de fusion (°C)	-	36	39	41	43
Indice d'acide	0,283	0,288	0,289	0,299	0,309
C18:3 (%)	2,612	1,638	1,382	1,144	1,369
C18:2 (%)	15,719	6,438	4,390	4,235	3,417
C18:1 (%)	69,120	73,468	68,451	66,050	63,693
C18:0 (%)	2,535	11,874	19,255	21,448	24,261
Activité spécifique	0,721	0,722	0,451	0,646	0,494

Tableau II-3 : Hydrogénation de l'huile de colza en présence de Ni/Al comme catalyseur (160°C, 4 bars, 0,3%).

Temps (mn)	90	180	270	330	390
Indice d'iode	87,213	83,000	75,101	65,234	60,000
Indice de peroxyde	2,701	2,813	1,091	0,992	0,5
Point de fusion (°C)	-	-	29	35	46
Indice d'acide	0,282	0,289	0,293	0,295	0,300
C18:3 (%)	4,260	1,499	0,921	0,865	0,914
C18:2 (%)	18,809	15,581	10,009	7,080	5,519
C18:1 (%)	65,113	67,952	69,569	64,487	60,212
C18:0 (%)	4,710	5,923	12,685	21,027	27,239
Activité spécifique	0,955	0,555	0,467	0,482	0,452

Tableau II-4 : Hydrogénation de l'huile de colza en présence de Ni/Al comme catalyseur (180 °C, 4 bars, 0,1%).

Temps (mn)	90	180	270	330	390
Indice d'iode	89,000	65,999	76,932	50,011	55,634
Indice de peroxyde	2,5	2,4	1,921	1,201	1
Point de fusion (°C)	-	-	32	38	42
Indice d'acide	0,289	0,290	0,292	0,298	0,301
C18:3 (%)	5,029	1,491	1,154	0,994	1,073
C18:2 (%)	20,007	15,572	12,937	6,250	6,124
C18:1 (%)	62,087	70,491	70,668	66,033	64,954
C18:0 (%)	2,934	5,320	7,570	20,338	20,329
Activité spécifique	2,666	2,611	1,335	1,908	1,470

Tableau II-5 : Hydrogénation de l'huile de soja en présence de Pt/Al comme catalyseur (180 °C, 5 bars, 0,1%).

Temps (mn)	90	180	270	330	390
Indice d'iode	95,048	90,150	69,260	62,012	60,371
Activité spécifique	1,183	0,682	0,716	0,656	0,569
Point de fusion (C°)	-	30	33	37,5	44
C18:3 (%)	5,253	3,716	1,372	0,912	0,490
C18:2 (%)	41,860	33,697	20,255	13,858	7,461
C18:1 (%)	37,330	42,150	52,896	55,479	58,062

C18:0 (%)	4,253	8,751	14,350	18,358	22,366
-----------	-------	-------	--------	--------	--------

Tableau II-6 : Hydrogénation de l'huile de soja sur Pd/Charbon (180 °C, 5 bars, 0,1%).

Temps (mn)	90	180	270	330	390
Indice d'iode	85,189	70,270	55,361	40,000	30,452
Activité spécifique	1,548	1,050	0,884	0,878	0,825
Point de fusion (°C)	30	38	40	48	52
C18:3 (%)	3,091	2,313	1,210	0,738	0,104
C18:2 (%)	30,159	19,260	10,371	7,926	7,461
C18:1 (%)	50,159	59,260	65,371	70,426	58,062
C18:0 (%)	8,156	15,269	22,371	24,426	22,336

Tableau II-7 : Hydrogénation de l'huile de soja sur Ni/Al (180 °C, 5 bars, 0, 1 %).

Temps (mn)	90	180	270	330	390
Indice d'iode	103,189	100,270	94,452	93,452	92,452
Activité spécifique	0,881	0,495	0,401	0,338	0,295
Point de fusion (°C)	-	-	-	3,05	32,5
C18:3 (%)	4,865	2,323	2,322	2,323	2,325
C18:2 (%)	45,862	33,992	29,107	27,533	25,960
C18:1 (%)	35,077	43,603	49,624	51,844	54,064
C18:0 (%)	5,108	5,067	4,780	5,278	5,776

Tableau II-8: Evolution de la concentration du Nickel dans le cas de l'huile de colza (ppm).

Temps (mn)	90	180	270	390
5 bars, 0,1%, 180°C	0,15	0,17	0,16	0,15
4 bars, 0,1%, 180°C	0,15	0,15	0,18	0,17
4 bars, 0,3%, 180°C	0,15	0,18	0,15	0,16

Tableau II-9 : L'absorbance des étalons dans l'analyse spectrophotométrique d'absorption atomique (Ni).

Concentration de l'étalon en ppm	0	1	5	10
Absorbance	0,000	0,036	0,228	0,426

Tableau II-10 : Analyse spectrale de l'huile de soja au cours d'hydrogénation en présence de Pd/Charbon (180 °C, 5 bars, 0.1%).

Temps (mn)	90	180	270	390
Densité optique à 232 nm	3,7738	3,3982	3,2669	2,7318

Densité optique à 270 nm	0,3009	0,2135	0,2458	0,1207
--------------------------	--------	--------	--------	--------

Tableau II-11 : Analyse spectrale de l'huile de soja au cours de l'hydrogénation par Ni/Al(180 °C, 5 bars, 0.1%).

Temps (mn)	90	180	270
Densité optique à 232 nm	3,5067	3,2071	3,0963
Densité optique à 270 nm	1,956	0,2952	0,1921

Tableau II-12 : Résultats d'analyse infrarouge (transmittance).

Temps (mn)	90	180	270	330
Soja (Pt/Al)	55	50	47	40
Soja (Ni/Al)	68	63	58	57,5
Soja (Pd/Al)	42	37	35	32,5

II.2. Interprétation des résultats

II.2.1 Indice d'iode

La figure II-1, représentant la relation entre l'indice d'iode de l'huile hydrogénée de colza et le temps de réaction, montre que durant les premières heures d'essai, l'indice d'iode diminue plus rapidement à 180 qu'à 160 °C, ce qui montre que la saturation des doubles liaisons des acides gras est favorisée par une température élevée.

Il apparaît qu'une température et pression élevées ainsi qu'une faible concentration de catalyseur favorisent la saturation.

Figure II-1 : Evolution de l'indice d'iode de l'huile de colza en fonction du temps (Ni/Al).

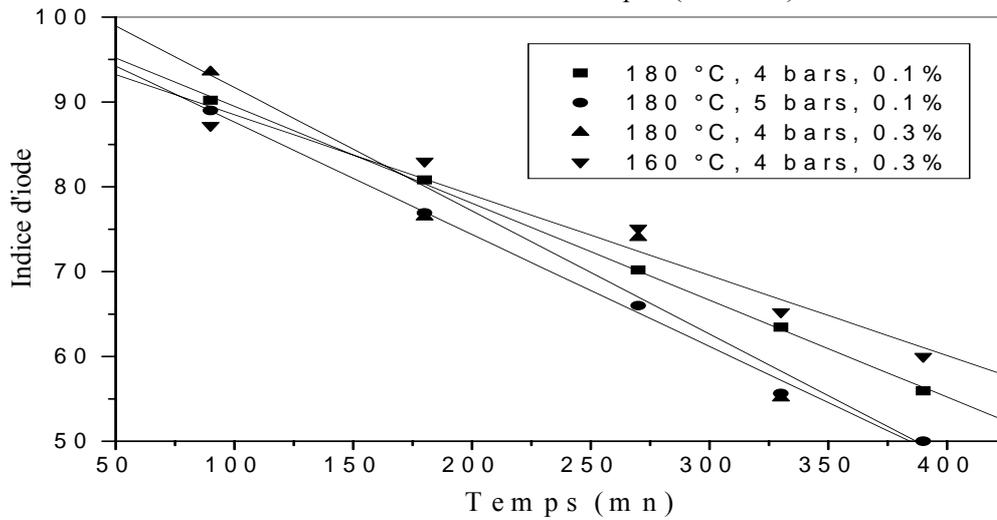
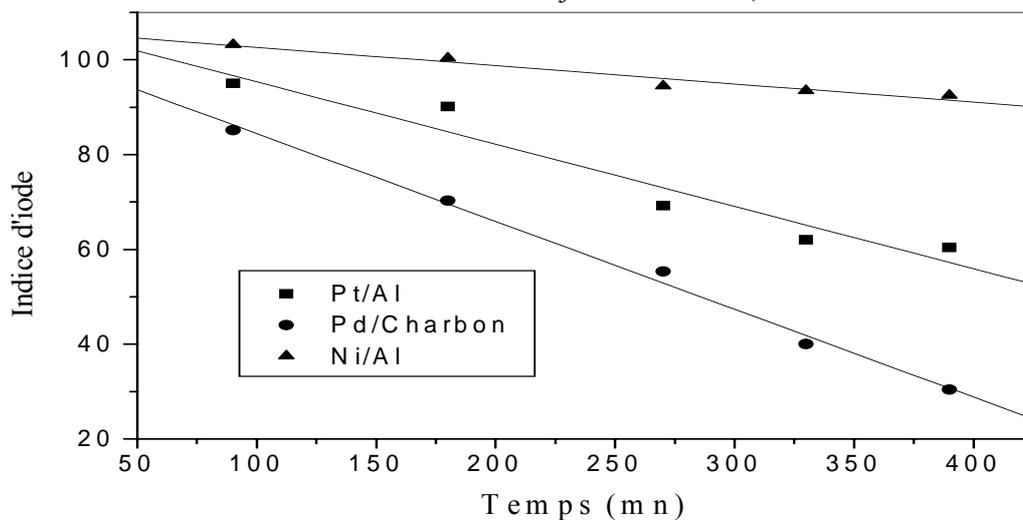


Figure II-2 : Evolution de l'indice d'iode en fonction du temps dans le cas de l'huile de soja à 180 °C, 5 bars et 0.1 %.



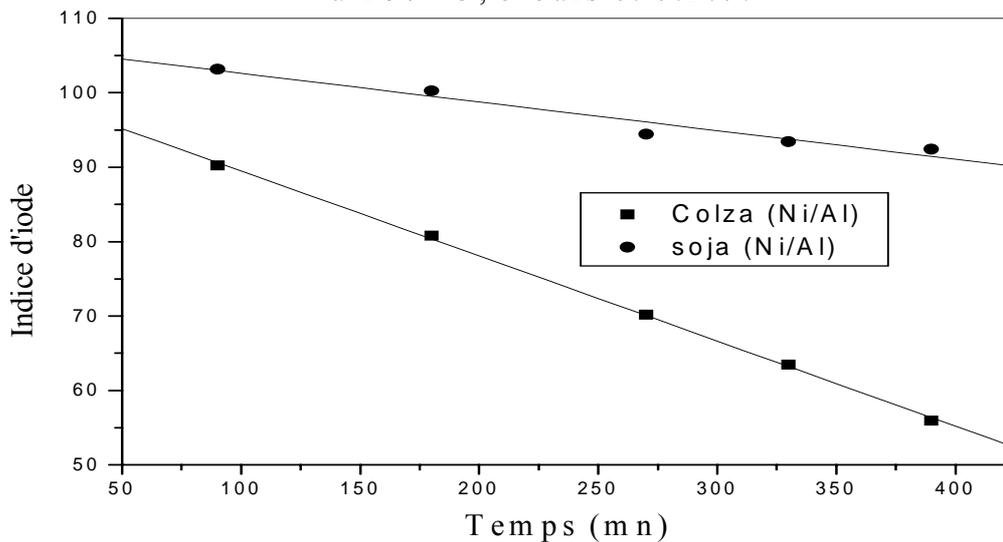
Il est à noter que pour certaines droites leur coefficient de corrélation est inférieur à 0.9, alors nous traçons une droite moyenne qui représente tous les points expérimentaux.

La figure II-2 illustre bien cette diminution dans le cas de l'hydrogénation de l'huile de soja par les différents catalyseurs et montre que la vitesse de saturation (V_s) : V_s (Pd/charbon) > V_s (Pt/Al) > V_s (Ni/Al). Cette relation indique que la vitesse de saturation de l'huile de soja dépend de la nature du catalyseur.

L'influence de la nature de l'huile sur l'hydrogénation est représentée sur la figure 3.II; celle-ci montre que la vitesse de saturation du colza est plus rapide que celle de l'huile de soja du fait de sa faible insaturation, comparativement à l'huile de soja.

II.2.2. Indice de peroxyde

Figure II-3 : Influence de la nature de l'huile sur l'hydrogénation à 180 °C, 5 bars et 0.1% .



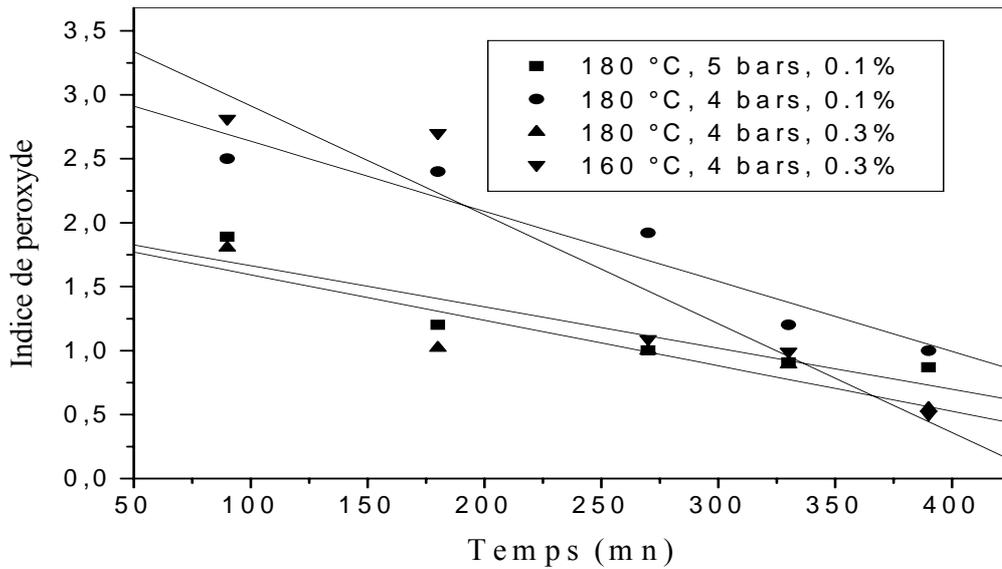
Cet indice rend compte de l'état d'oxydation des acides gras. Au cours de l'hydrogénation, celui-ci diminue en raison de la réduction des acides gras insaturés, ce qui peut conférer à l'huile hydrogénée une meilleure stabilité oxydative. La figure II-4 illustre bien cette diminution, ce qui montre que les acides gras ont été hydrogénés au cours de ce processus.

Vu que pour certains essais leur calcul d'erreur se rapproche de 10%, alors nous avons tenté de représenter une droite moyenne.

II.2.3 Indice d'acide

Les acides gras libres sont initialement présents dans l'huile fraîche, leur teneur dépend de plusieurs facteurs tels que les conditions de conservation et de séchage de la graine. Les corps gras s'hydrolysent naturellement au cours du stockage en donnant comme résultat des acides gras libres et du glycérol [14].

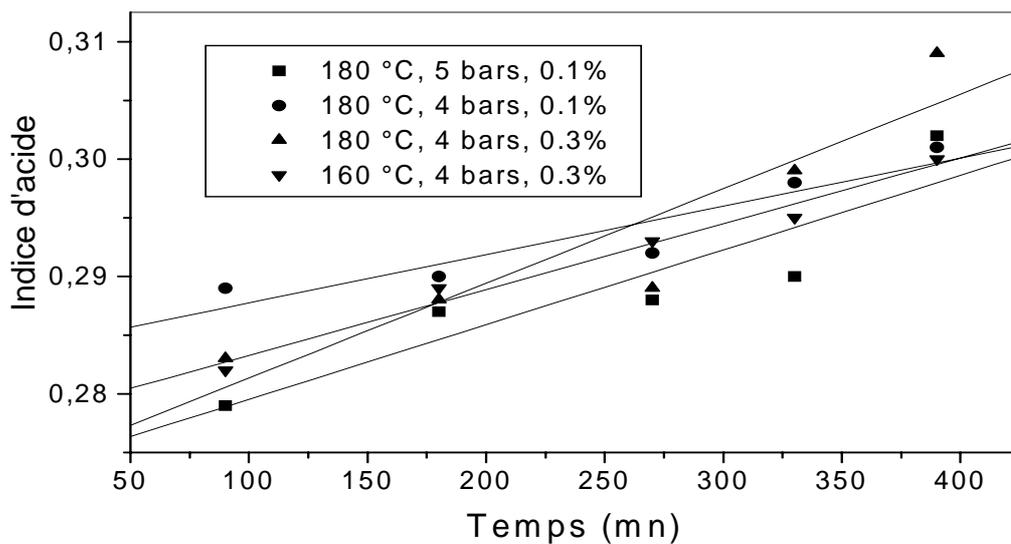
Figure II-4 : Evolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps dans le cas de l'huile de colza (Ni/Al).



Il est à noter que les valeurs d'indice d'acide dépendent de l'humidité. La figure II-5 montre une légère acidification qui a pu se développer au cours de la réaction, ceci pourrait s'expliquer par la présence d'eau dans le corps gras (0,10 %), qui est due aux conditions de séchage de la graine ou au stockage de l'huile brute. La présence d'eau favorise la réaction d'hydrolyse des corps gras et les acides gras libres agissent comme des catalyseurs.

Vu que pour certains essais leur calcul d'erreur se rapproche de 8%, alors nous traçons une droite moyenne qui représente tous les points expérimentaux.

Figure II-5 : Evolution de l'indice d'acide en fonction du temps pour l'huile de colza (Ni/Al).



II.2.4. Point de fusion

Le point de fusion est une caractéristique physique des corps gras qui renseigne sur le degré de saturation de l'huile hydrogénée.

La variation du point de fusion est conditionnée par la teneur en acide gras saturés et insaturés, plus la teneur en acides gras saturés est importante plus le produit est solide, et la valeur du point de fusion est élevée.

Les tableaux II-1 à II-7 montrent que le point de fusion augmente proportionnellement avec le temps d'hydrogénation.

II.2.5. Composition en acide gras

Nous constatons d'après les figures II-6 à II-12 représentant les teneurs en acides gras en fonction du temps et des conditions opératoires, que le processus d'hydrogénation des huiles végétales (colza et soja), mettant en œuvre les différents catalyseurs, suit la même loi cinétique.

En représentant l'évolution de l'hydrogénation de l'huile de colza en fonction du temps, on observe que l'acide linoléique (C18:3), plus fortement insaturé, s'hydrogène plus rapidement en élevant la température et la pression, et après 180 mn, la présence du C18:3 est quasiment nulle.

Après l'hydrogénation du C18:3, survient ensuite celle des acides les moins insaturés. A ce stade nous notons une légère augmentation de la teneur en acide stéarique aux conditions opératoires suivantes : $T = 180\text{ °C}$, $P = 5\text{ bars}$, $C_{\text{cat.}} = 0.1\%$, ceci résulte de la saturation plus ou moins lente de l'acide C18:1.

On déduit, donc, que l'hydrogénation sélective est favorisée par une élévation de la température et de la pression et est défavorisée par une élévation de la concentration du catalyseur.

Figure II-6 : Hydrogénation de l'huile de colza par Ni/Al à 0.1%, 180 °C et 5 bars.

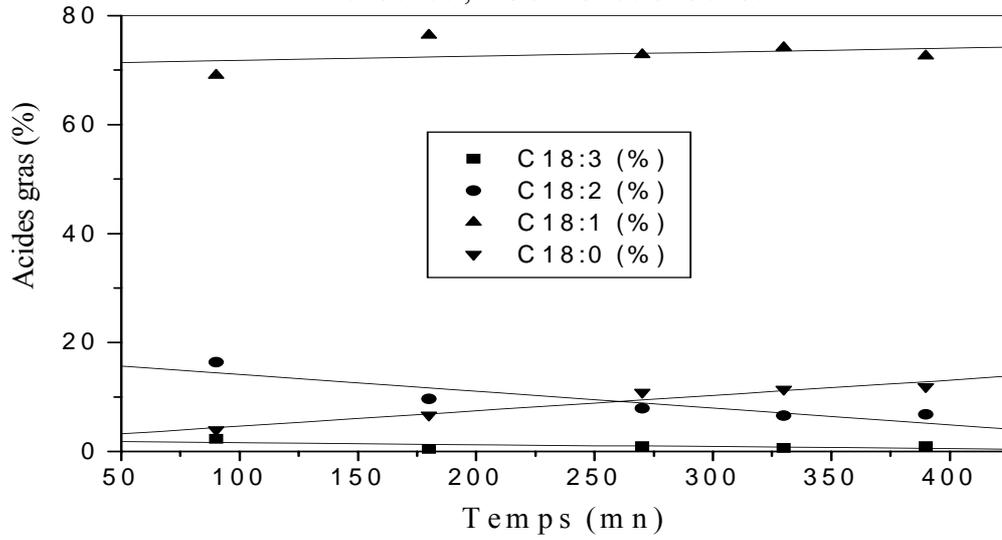


Figure II-7 : Hydrogénation de l'huile de colza par Ni/Al à 0.3%, 180 °C et 4 bars.

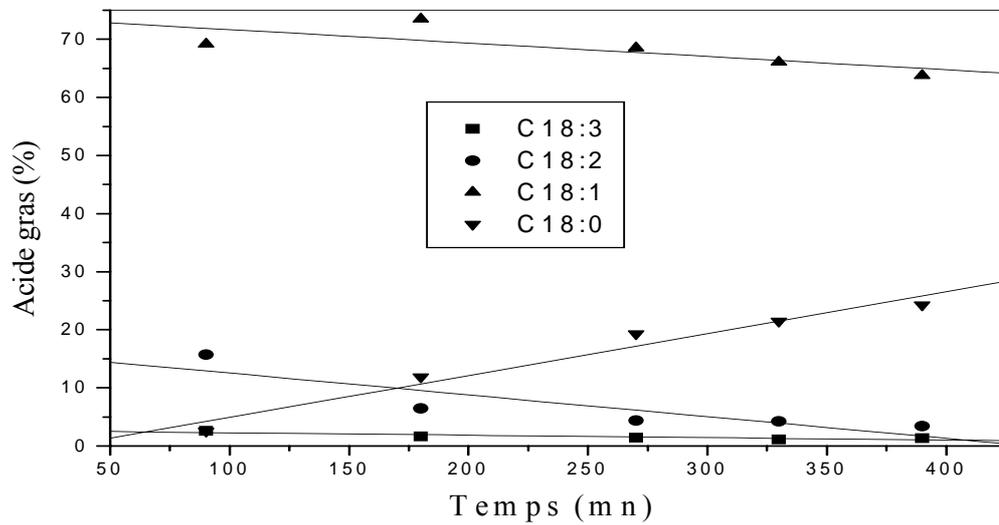


Figure II-8 : Hydrogénation de l'huile de colza par Ni/Al
(160 °C, 4 bars, 0.3 %).

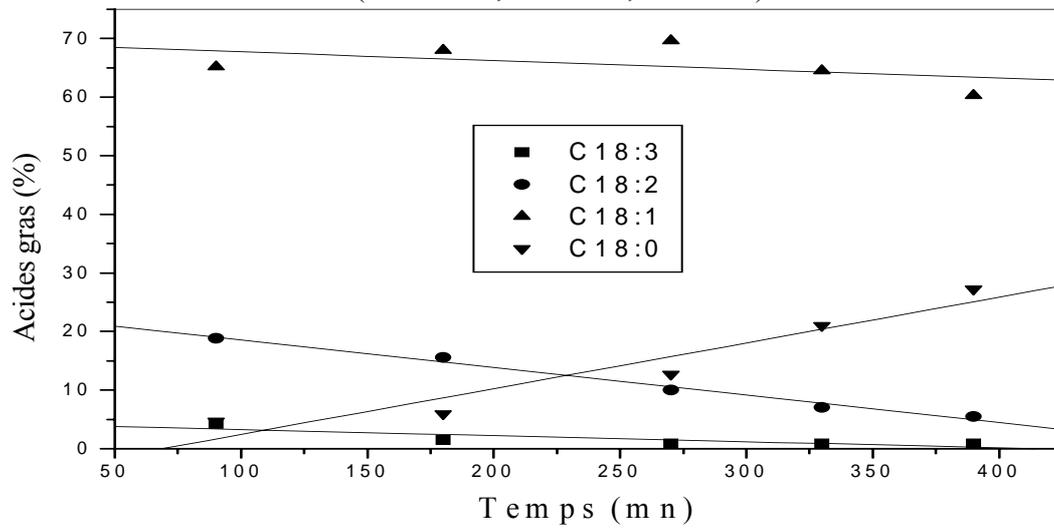


Figure II-9 : Hydrogénation de l'huile de colza par Ni/Al
(180 °C, 4 bars, 0.1 %).

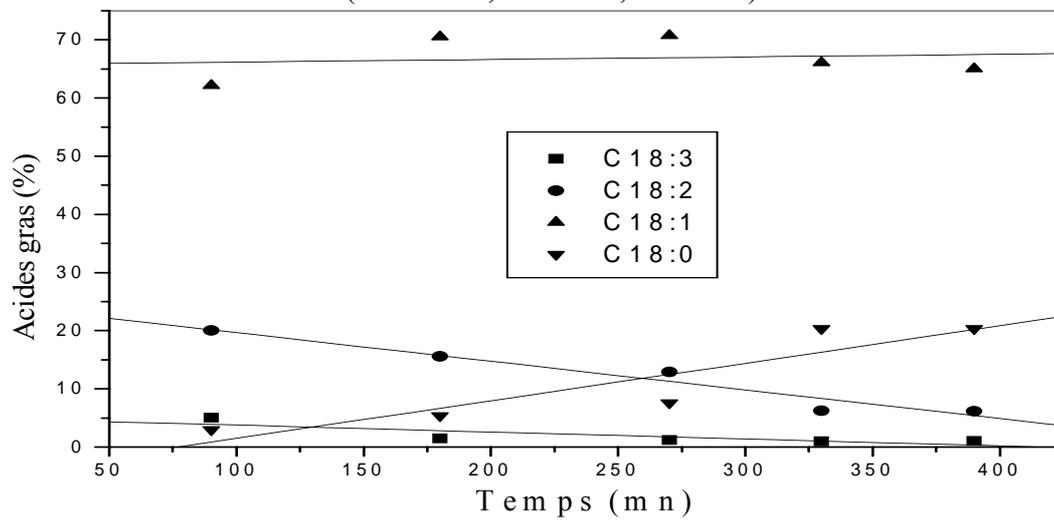


Figure II-10 : Hydrogénation de l'huile de soja par Pt/Al
(180 °C, 5 bars, 0.1 %).

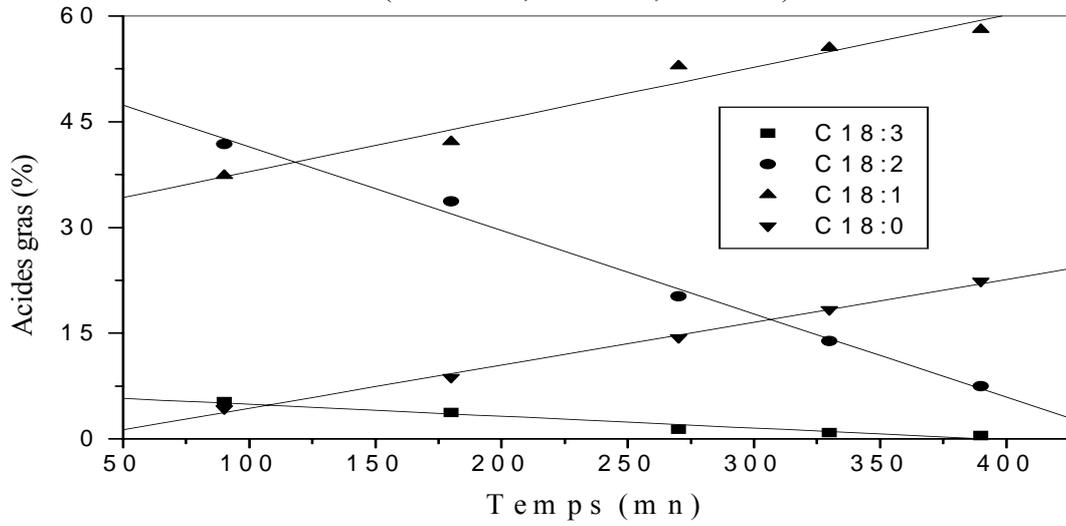


Figure II-11 : Hydrogénation de l'huile de soja par Pd/Charbon
(180 °C, 5 bars, 0.1 %).

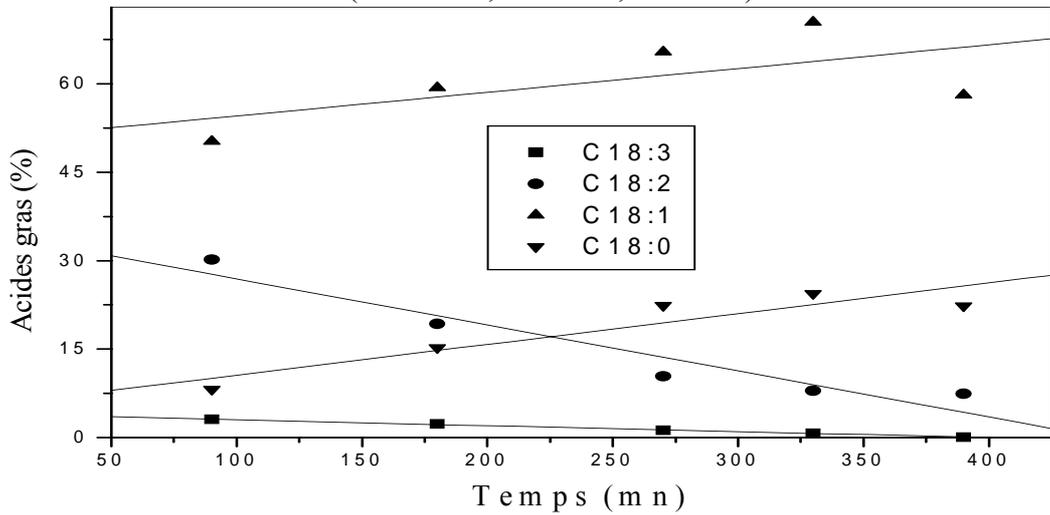
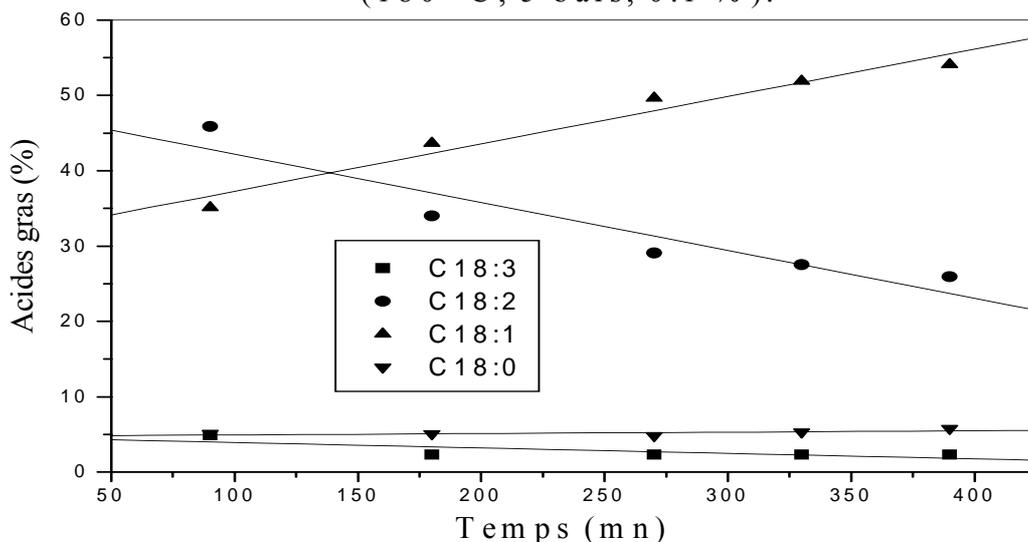


Figure II-12 : Hydrogénation de l'huile de soja par Ni/Al
(180 °C, 5 bars, 0.1 %).



II.2.6. Sélectivité spécifique

La sélectivité spécifique permet d'apprécier la performance d'un catalyseur. Pour définir celle-ci, on admet que les réactions sont d'ordre 1, les mesures de K_3 , K_2 , et K_1 (vitesses de réactions) découlent de l'analyse chromatographique en phase gazeuse des C18:3, C18:2, C18:1, C18:0, au temps zéro et au temps t.

L'hydrogénation sélective a, donc, pour but de saturer la chaîne linoléique avant que les autres chaînes (oléique et linoléique) n'entrent en réaction d'hydrogénation, de façon que l'acide stéarique reste à son niveau initial. Cette situation peut se traduire graphiquement en portant l'évolution du C18:3 (acide linoléique) en fonction de celle du C18:0 (acide stéarique).

La sélectivité du catalyseur de type $S_{3,1}$ peut s'exprimer aussi par la relation suivante :

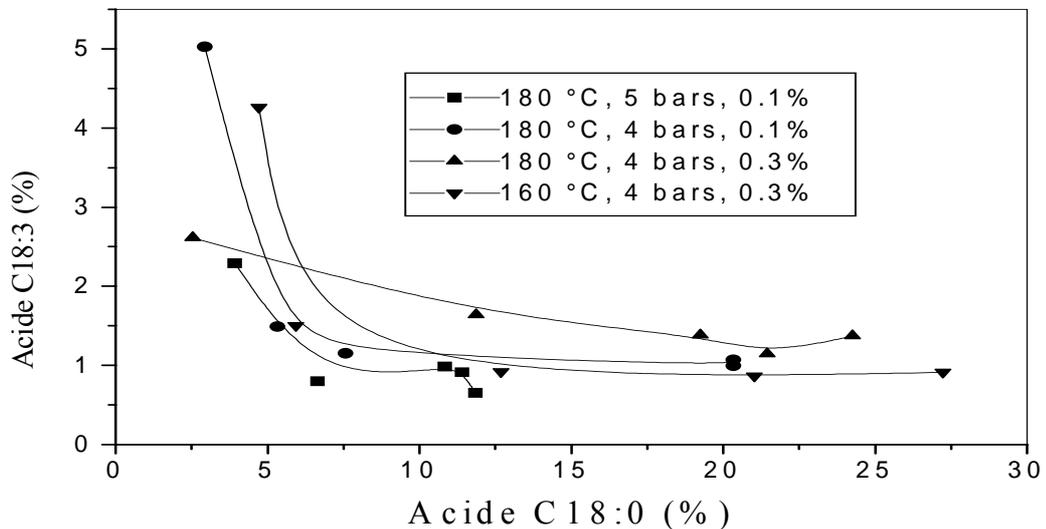
$$S_{3,1} = \frac{k_3}{k_1}$$

En portant graphiquement l'évolution de C18:3 en fonction de C18:0 (figure II-13), on remarque que :

- la sélectivité de l'hydrogénation catalytique de l'huile de colza de type $S_{3,1}$ sous différentes conditions opératoires est faible.
- toutes les conditions opératoires provoquent la formation de l'acide stéarique, lorsque la teneur en acide linoléique devient faible.
- les sélectivités spécifiques, selon les conditions opératoires pour un même temps de contact se classent comme suit :

$S(180^{\circ}\text{C}, 5 \text{ bars}, 0,1\%) > S(180^{\circ}\text{C}, 4 \text{ bars}, 0,1\%) > S(180^{\circ}\text{C}, 4 \text{ bars}, 0,3\%) > S(160^{\circ}\text{C}, 4 \text{ bars}, 0,3 \%)$.

Figure II-13 : Hydrogénation sélective de l'huile de colza $S_{3,1}$ par Ni/Al suivant les différents paramètres (T, P et C).



Nous pouvons donc, dire, que la sélectivité est favorisée par une pression de 5 bars, une température de l'ordre de 180°C et une concentration du catalyseur de 0,1 %.

Les différents catalyseurs (Ni/Al, Pt/Al, Pd/Charbon) utilisés dans le cas de l'huile de soja aux mêmes conditions opératoires (figure 14.II), se comportent différemment. Il apparaît que le palladium présente une meilleure sélectivité de type $S_{3,1}$, alors que pour les autres, la sélectivité est plutôt basse, car la teneur en acide stéarique reste presque constante.

La figure II-14 donne l'ordre de sélectivité suivant : $S(\text{Pd/Charbon}) > S(\text{Ni/Al}) > S(\text{Pt/Al})$.

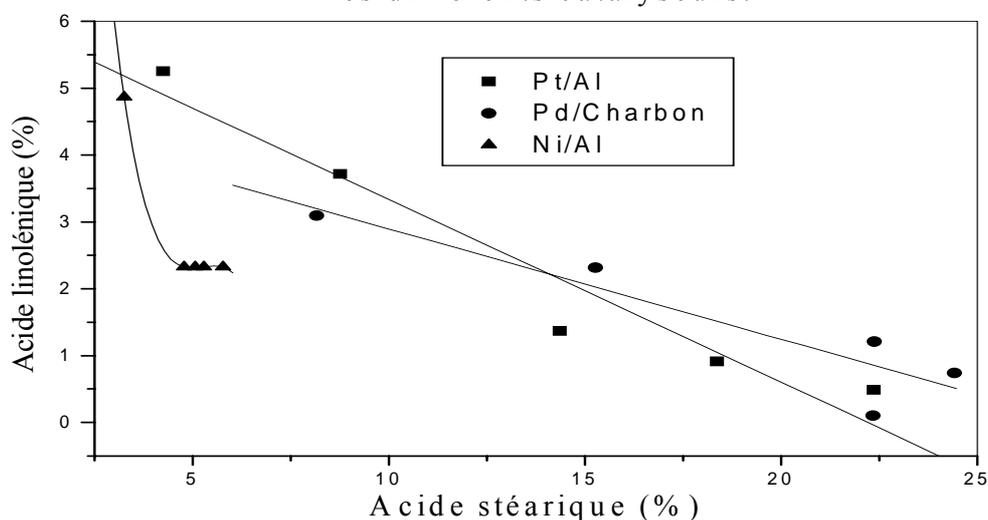
II.2.7. Activité spécifique du catalyseur

On définit l'activité catalytique comme l'accroissement relatif de la vitesse de réaction. Cette activité s'exprime en baisse d'indice d'iode par minute, ramenée à 1% en poids de métal mis en jeu.

$$A_s = \frac{\Delta I.I.}{(t.\% \text{ massique})}$$

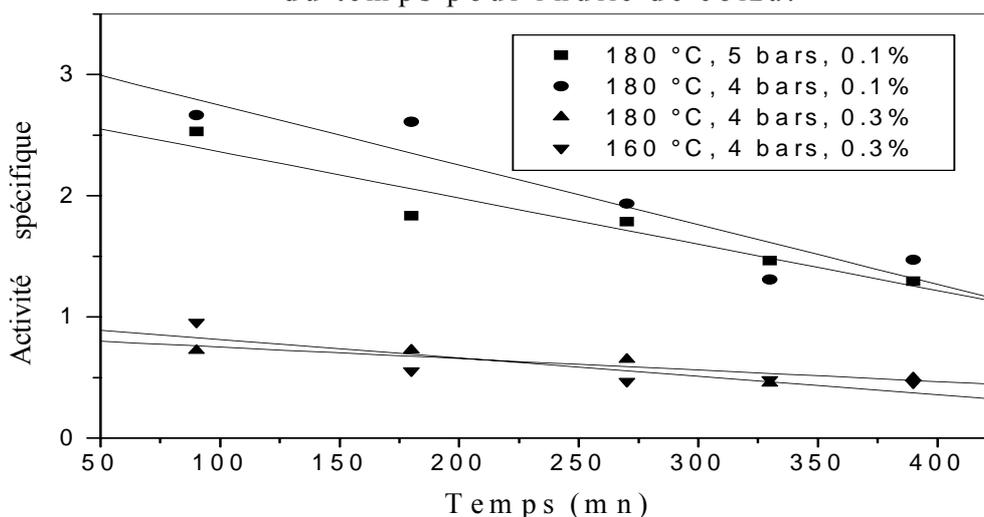
avec A : Activité spécifique;
 $\Delta I.I.$: Baisse d'indice d'iode;
 t : Temps.

Figure II-14 : Hydrogénation sélective de l'huile de soja S_{3,1} suivant les différents catalyseurs.



Nous constatons que l'activité spécifique du nickel utilisé dans le cas de l'hydrogénation de l'huile de colza diminue avec le temps pour les différentes certaines conditions opératoires et est favorisée par une température de l'ordre de 180 °C, une pression de 4 bars et une concentration du catalyseur de 0,1 %.

Figure II-15 : Evolution de l'activité spécifique de Ni/Al en fonction du temps pour l'huile de colza.

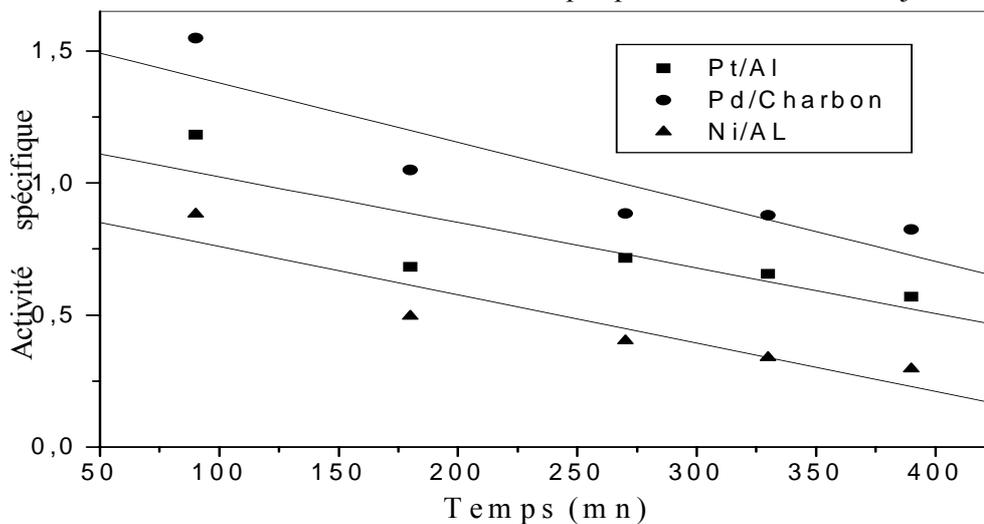


La figure II-16 illustre bien cette diminution dans le cas de l'hydrogénation de

l'huile de soja par les différents catalyseurs et montre que le palladium supporté sur charbon présente une meilleure activité par rapport au nickel et platine, aux conditions opératoires suivantes (180 °C, 5 bars, catalyseurs (Ni/Al, Pd/Charbon, Pt/Al, à raison de 0,1%)) .

Les activités spécifiques des catalyseurs d'hydrogénation de l'huile de soja se classent comme suit : $A_s(\text{Pd/Charbon}) > A_s(\text{Pt/Al}) > A_s(\text{Ni/Al})$.

Figure II-16 : Evolution de l'activité spécifique des catalyseurs en fonction du temps pour l'huile de soja.



En conclusion, nous remarquons que les résultats obtenus montrent une diminution de l'activité des catalyseurs en fonction du temps de contact. Cette désactivation est un phénomène général en catalyse, et la faible quantité de catalyseur n'exerce pas un effet défavorable sur l'activité.

II.2.8. Oxydation des corps gras

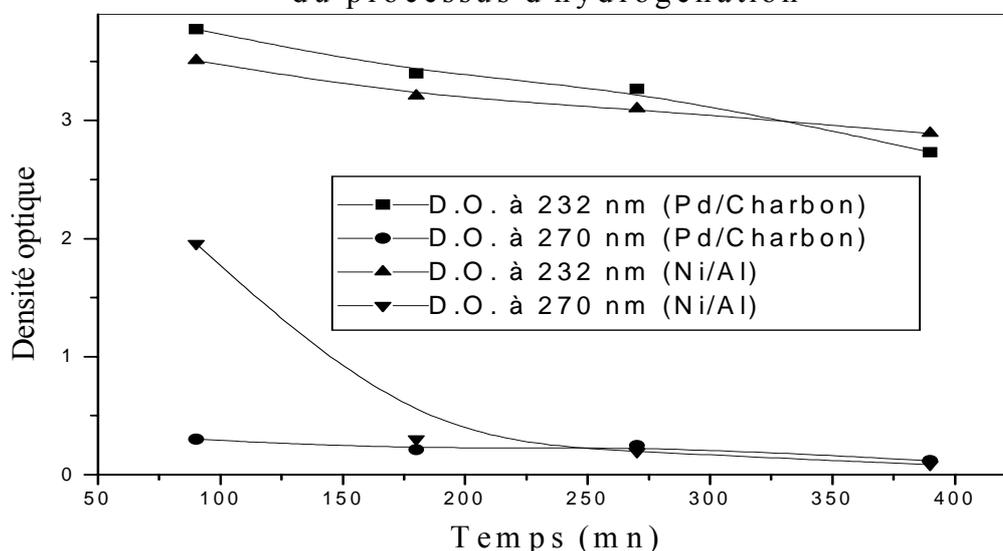
La méthode spectrophotométrique UV permet de contrôler l'état d'oxydation des corps gras; elle est basée sur le pouvoir de certaines substances d'absorber de l'énergie lumineuse. Cette absorbance est due aux doubles liaisons conjuguées, ce qui se traduit par la présence de produits d'oxydation ou d'acides gras polyinsaturés. L'absorption de ces doubles liaisons est située entre 220 et 280 nm[14].

La mesure des absorbances à 232 et 270 nm renseigne, sur l'état d'oxydation des corps gras.

L'oxydation des corps gras insaturés au contact de l'oxygène commence toujours par la formation de peroxydes, qui s'accompagne souvent par

l'apparition de produits secondaires d'oxydation provenant de la décomposition partielle de ces peroxydes.

Figure II-17 : Analyse spectrale de l'huile de soja au cours du processus d'hydrogénation



L'absorbance à 232 nm indique la formation d'hydroperoxydes linoléiques et de peroxydes. L'absorbance à 270 nm indique la formation de cétones, d'aldéhydes et de produits secondaires d'oxydation [14].

Nous avons remarqué en fixant la longueur d'onde (λ) à 232 et 270 nm pour le palladium et le nickel que la densité optique diminue plus rapidement dans le cas du Pd/charbon que dans celui du nickel au cours du temps d'hydrogénation, ceci s'explique par la présence limitée de produits secondaires d'oxydation, d'hydroperoxydes linoléiques au cours du temps de contact, ce qui peut conférer à l'huile hydrogénée une meilleure stabilité (figure II-17).

II.2.9. Détermination des isomères "trans"

Toutes les molécules subissent des mouvements de vibration interne [17]. En mesurant la transmission du faisceau électromagnétique pour la substance étudiée en fonction du nombre d'onde ($\gamma = \frac{1}{\lambda}$), habituellement donné en cm^{-1} , le domaine prédominant est situé entre 650 et 4000 cm^{-1} .

Parmi les différentes méthodes de dosage des isomères trans, nous avons utilisé celle qui est basée sur la mesure de l'absorption spécifique de ces corps gras dans l'infrarouge entre 900 et 1000 cm^{-1} [6].

D'après la loi de BEER LAMBERT, on a : $A = \log \frac{1}{T} = \varepsilon.l.c$

avec : A : Absorbance;
ε : Coefficient d'absorption ou d'extinction;
l : Epaisseur de la cellule;
T: Transmittance;
c : Concentration de trans.

À partir de cette relation, on peut dire que la transmittance est inversement proportionnelle à la concentration de la forme trans, puisque ε.l est une constante.

Autrement dit, plus la transmittance est faible, plus la concentration d'isomères trans est importante, et plus le catalyseur est isomérisant.

D'après la figure II-18, le palladium supporté sur le charbon est plus isomérisant que le platine et le nickel.

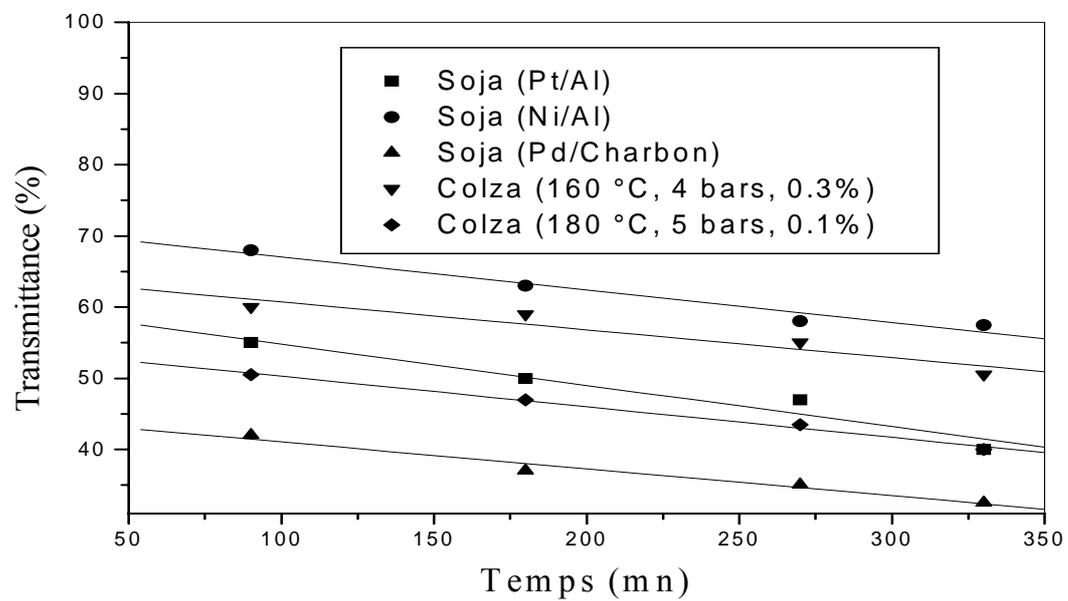
Il apparaît d'après les résultats d'analyse infrarouge que l'isomérisation est variable suivant le type de catalyseur utilisé en premier lieu, ensuite des différentes conditions opératoires et, enfin, de la nature de l'huile.

II.2.10. Résidus métalliques

L'analyse spectroscopique d'absorption atomique pour l'huile de colza hydrogénée par Ni /Al montre que la concentration du catalyseur est presque constante au cours du temps de contact pour les différentes conditions opératoires, et que la concentration restante dans l'huile après centrifugation et filtration, ne dépasse pas 0.2 ppm, ceci est conformément aux normes internationales (tableau II-8).

Pour rendre compte de l'efficacité du procédé d'hydrogénation, nous avons entrepris une modélisation mathématique, qui fait l'objet du chapitre suivant.

Figure II-18 : Evaluation de la transmittance en fonction du temps.



CHAPITRE III

MODELISATION

III. Modélisation

A partir de nos données expérimentales, nous avons développé un modèle mathématique simplifié, pour décrire le comportement du processus d'hydrogénation des huiles végétales. Nous avons comparé nos résultats aux données de la littérature disponible pour des essais à l'échelle industrielle [1].

III.1. Bases du modèle mathématique

Un schéma simplifié des réactions $\mathbf{L} \xrightarrow{K_L} \mathbf{O} \xrightarrow{K_O} \mathbf{S}$ (réactions successives) fait intervenir en réalité un débit d'hydrogène, une masse de catalyseur et un volume d'huile, on a donc une réaction hétérogène (gaz, liquide, solide) où L, O et S représentent respectivement le linoléate, l'oléate et le stéarate.

Les constantes de vitesse considérées (K_L et K_O) obéissent à la loi d'Arrhénius

$$\mathbf{K}_L = \mathbf{K}_L^0 \exp(-E_L/R_g T) \quad (\text{III-1})$$

$$\mathbf{K}_O = \mathbf{K}_O^0 \exp(-E_O/R_g T) \quad (\text{III-2})$$

avec:

- E_L, E_O : Energies d'activation (kcal.k mole⁻¹);
- R_g : Constante des gaz parfaits (kcal mole⁻¹ K⁻¹);
- T : Température de la réaction (K);
- K_L : Constante de vitesse d'hydrogénation du linoléate (s⁻¹ atm^{-0.5} (kg cat/100 kg d'huile)⁻¹);
- K_O : Constante de vitesse d'hydrogénation de l'oléate (s⁻¹ atm⁻¹ (kg cat/100 kg d'huile)⁻¹);
- K_L^0 : facteur préexponentiel (s⁻¹ atm^{-0.5} (kg cat/100 kg d'huile)⁻¹);
- K_O^0 : facteur préexponentiel (s⁻¹ atm⁻¹ (kg cat/100 kg d'huile)⁻¹).

Les vitesses de réactions peuvent s'écrire comme suit [1]:

$$\mathbf{V}_L = - \mathbf{K}_L^0 \exp(-E_L/R_g T) [\mathbf{L}] P_{H_2}^a C_{cat} \quad (\text{III-3})$$

$$\mathbf{V}_O = C_{cat}(\mathbf{K}_L^0 \exp(-E_L/R_g T) [\mathbf{L}] P_{H_2}^a - \mathbf{K}_O^0 \exp(-E_O/RT)[\mathbf{O}] P_{H_2}^b) \quad (\text{III-4})$$

$$\mathbf{V}_S = \mathbf{K}_O^0 \exp(-E_O/RT)[\mathbf{O}] P_{H_2}^b C_{cat} \quad (\text{III-5})$$

avec :

- a, b : Puissances de la concentration d'hydrogène dans l'expression de la vitesse (a=0.5 et b=1);
- V_L, V_O et V_S : Vitesses des réactions;
- C_{cat} : Concentration du catalyseur (kg/100 kg d'huile);
- [L] : Concentration du linoléate (kg/100 kg d'huile);
- [O] : Concentration d'oléate (kg/100 kg d'huile);
- [S] : Concentration de stéarate (kg/100 kg d'huile).

La pression d'hydrogène dans la phase liquide est donnée par :

$$P_{H_2} = P_{H_2}^0 - \frac{N}{K_B} \quad (\text{III-6})$$

avec :

- N : Vitesse de transfert de masse d'hydrogène s^{-1} (kmole/kg d'huile);
- K_B : Coefficient de transfert de masse d'hydrogène $kmole s^{-1} atm^{-1} (kg d'huile)^{-1}$;
- P_{H_2} : Pression d'hydrogène dans la phase liquide (atm);
- $P_{H_2}^0$: Pression d'hydrogène dans la phase gaz (atm).

La vitesse de transfert de masse d'hydrogène N est définie comme suit :

$$N = -\frac{(V_O + 2V_L)}{200} \quad (\text{III-7})$$

L'ensemble des équations (III-1) à (III-7) constituent le modèle mathématique.

La solution du système d'équations sert à obtenir les profils de concentrations de linoléique et de l'oléique pour chaque intervalle de temps Δt .

Pour résoudre ce système d'équations, il convient :

- de prendre un pas d'évolution du temps d'hydrogénation très petit " $\Delta t = 1 \text{ mn}$ ";
- de travailler selon la procédure de Box [18], comme optimisation technique;
- d'accepter que les valeurs des variables d'optimisation K_L^0 , E_L , K_o^0 , E_o , et K_B varient entre 50 et 200 % de leur estimation;
- de connaître le profil "températures-temps" lors de l'hydrogénation de l'huile $T(t)$;
- de connaître les concentrations initiales $[L]_o$, $[O]_o$, $[S]_o$, la pression de l'hydrogène dans la phase gazeuse $P_{H_2}^0$ et la concentration du catalyseur m;
- de choisir les valeurs pour les paramètres d'optimisation, les constantes de vitesses de réactions, les énergies d'activation, les coefficients de transfert de masse de l'hydrogène (K_L^0 , E_L , K_o^0 , E_o et K_B);
- de prendre la précision relative des itérations;
- de considérer les étapes suivantes:

1°) calculer la température moyenne $T_{\text{moy}} = \frac{(T_i + T_{i+1})}{2}$, i allant de 0 à p donné

2°) si $i = 0$, alors on estime la valeur de N, $N_{\text{old}} = \frac{P_{H_2}^0 \cdot K_B}{2}$

sinon $N_{old} = N_{i-1}$

3°) calculer $P_{H_2} = P_{H_2}^o - \frac{N_{old}}{K_B}$

4°) calculer V_L, V_O, V_S , en utilisant $T_{moy}, [L]_i, [O]_i, [S]_i$, respectivement $T, [L]_i, [O]_i$ et $[S]_i$ dans les équations [3], [4] et [5].

5°) $N_I = -\frac{(V_o + 2V_L)}{200}$

6°) si $\left| \frac{N_i - N_{old}}{N_{old}} \right| > \epsilon$, alors $\left\{ N_{old} = \frac{N_{old} + N_i}{2} \text{ et aller à 3} \right\}$

$$\text{si non } \begin{cases} [L]_{i+1} = V_L \Delta t + [L]_i, \\ [O]_{i+1} = V_O \Delta t + [L]_i, \\ [S]_{i+1} = V_S \Delta t + [S]_i \end{cases}$$

7°) si $i > P$, alors aller à 8

sinon $i = i + 1$ et aller à 1

8°) afficher les valeurs $[L]_i, [O]_i, [S]_i$

$i\Delta t$, i allant de 0 à P

III.2. Méthode des moindres carrés

Pour l'étude de ce processus physico-chimique, et connaissant parfaitement le phénomène à partir des données expérimentales, nous proposons un modèle mathématique précis, à même de prévoir le comportement exact du processus étudié. L'écart entre la grandeur expérimentale Y_{exp} et la grandeur calculée Y_{cal} est apprécié par la norme euclidienne $\|Y_{exp} - Y_{cal}\|$

$$\|Y_{exp} - Y_{cal}\| = \sum_{i=1}^n (Y_{i exp} - Y_{i cal})^2 \quad (\text{III-8})$$

Dans notre cas, la fonction objective est l'écart entre les grandeurs calculées et les grandeurs expérimentales; elle est appréciée par la méthode des moindres carrés normalisée.

$$\sum_{i=1}^n \{ ([O]_i^{cal} - [O]_i^{exp})^2 + ([L]_i^{cal} - [L]_i^{exp})^2 + ([S]_i^{cal} - [S]_i^{exp})^2 \} \quad (\text{III-9})$$

On doit donc minimiser la fonction objective par rapport aux variables d'optimisation K_1^o, E_L, K_o^o, E_o et K_B , qui sont sujettes aux contraintes suivantes:

$$\begin{aligned}
0,5 K_L^{(1)} \leq K_L^o \leq 2 K_L^{(1)} &\rightarrow (i = 1 \text{ correspond à } K_L^o) \\
0,5 E_L^{(1)} \leq E_L^o \leq 2 E_L^{(1)} &\rightarrow (i = 2 \text{ correspond à } E_L^o) \\
0,5 K_o^{(1)} \leq K_o^o \leq 2 K_o^{(1)} &\rightarrow (i = 3 \text{ correspond à } K_o^o) \\
0,5 E_o^{(1)} \leq E_o^o \leq 2 E_o^{(1)} &\rightarrow (i = 4 \text{ correspond à } E_o^o) \\
0,5 K_B^{(1)} \leq K_B \leq 2 K_B^{(1)} &\rightarrow (i = 5 \text{ correspond à } K_B)
\end{aligned}$$

III.3. Algorithme de la méthode de Box

On fait appel à la figure géométrique qui a K sommets, $K \geq n + 1$ où n est le nombre de variables d'optimisation, habituellement on prend $K = 2n$ [18]. Dans notre cas $n = 5 \Rightarrow K = 10$.

1°) On choisit un point $X_B(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5)$ qui satisfasse les contraintes et les 9 autres sommets $X_J(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5)$, et qui sont obtenus par la relation suivante :

$$\begin{aligned}
\mathbf{X}_{i,J} &= \mathbf{x}_{iL} + \mathbf{r}_{i,J} (\mathbf{x}_i^L - \mathbf{x}_{iL}), \quad i = 1, \dots, 5 & \text{(III-10)} \\
& & J = 2, \dots, 10
\end{aligned}$$

Tel que : $r_{i,J}$: Nombres quelconques de l'intervalle $[0,1]$
 x_{iL} : Borne inférieure de la contrainte.
 x_i^L : Borne supérieure de la contrainte.

2°) On évalue la fonction objective en chaque sommet et le sommet qui donne la valeur la plus grande de la fonction objective est rejeté, on le remplace alors par le point X_N défini par :

$$\mathbf{X}_{i,N} = 1,3 (\mathbf{x}_{i,M} - \mathbf{x}_{i,R}) + \mathbf{x}_{i,M} \quad \text{(III-11)}$$

$x_{i,R}$: Coordonnées du point rejeté.

$$\mathbf{X}_{i,M} = \frac{1}{K-1} \left(\sum_{j=1}^K \mathbf{x}_{i,j} - \mathbf{x}_{i,R} \right), \quad \text{avec } i = 1, \dots, 5 \quad \text{(III-12)}$$

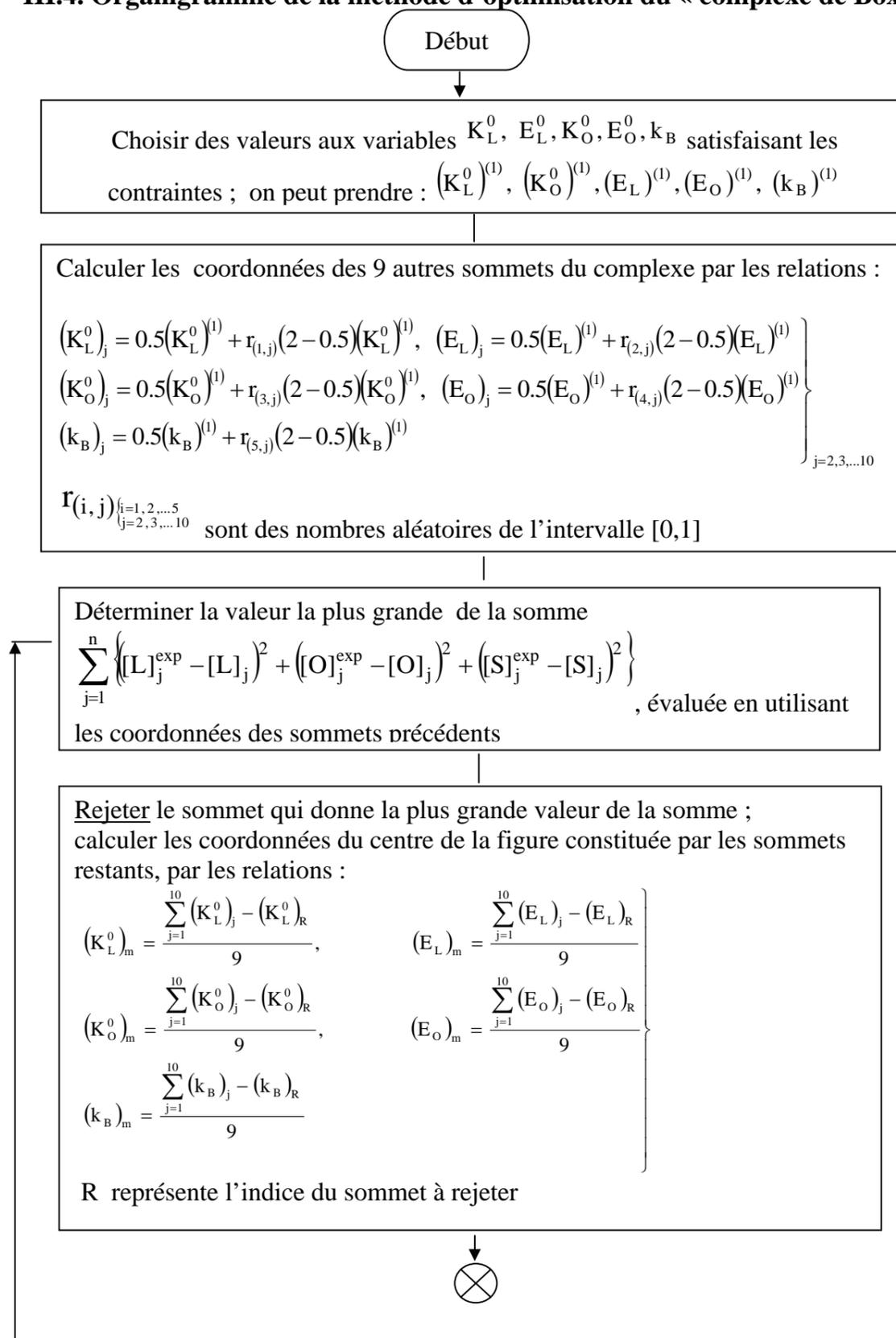
$X_{i,M}$: Centre de la figure géométrique sans le point rejeté.

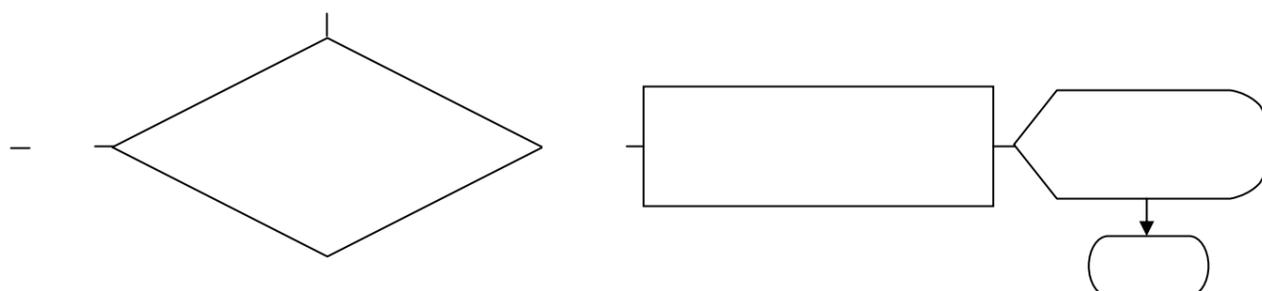
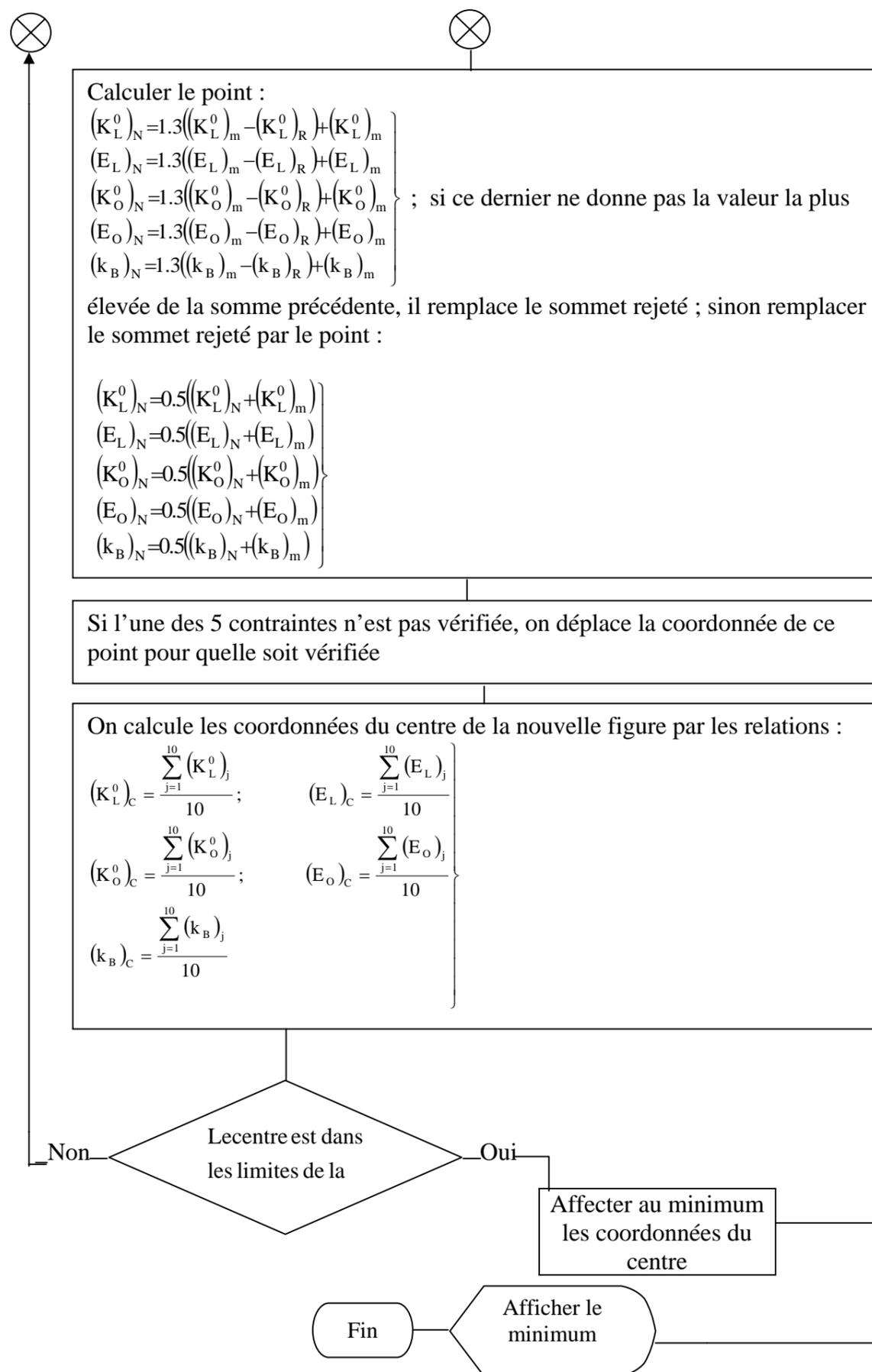
3°) - Si le point X_N vérifie les contraintes, on évalue la fonction objective en ce point et on le compare aux fonctions des autres sommets.
- Si X_N donne la valeur la plus grande de la fonction objective, on déplace ce point vers le centre de la figure de moitié.

$$\mathbf{X}_{i,N} = \frac{1}{2} (\mathbf{X}_{i,N} + \mathbf{X}_{i,M}); \quad \text{avec } i = 1, 2, \dots, 5 \quad \text{(III-13)}$$

- Si l'une des coordonnées de X_N ne vérifie pas la contrainte, on la remplace par la borne la plus proche de la contrainte.
- 4°) - On revient à l'étape 2 jusqu'à atteindre une certaine précision.

III.4. Organigramme de la méthode d'optimisation du « complexe de Box »

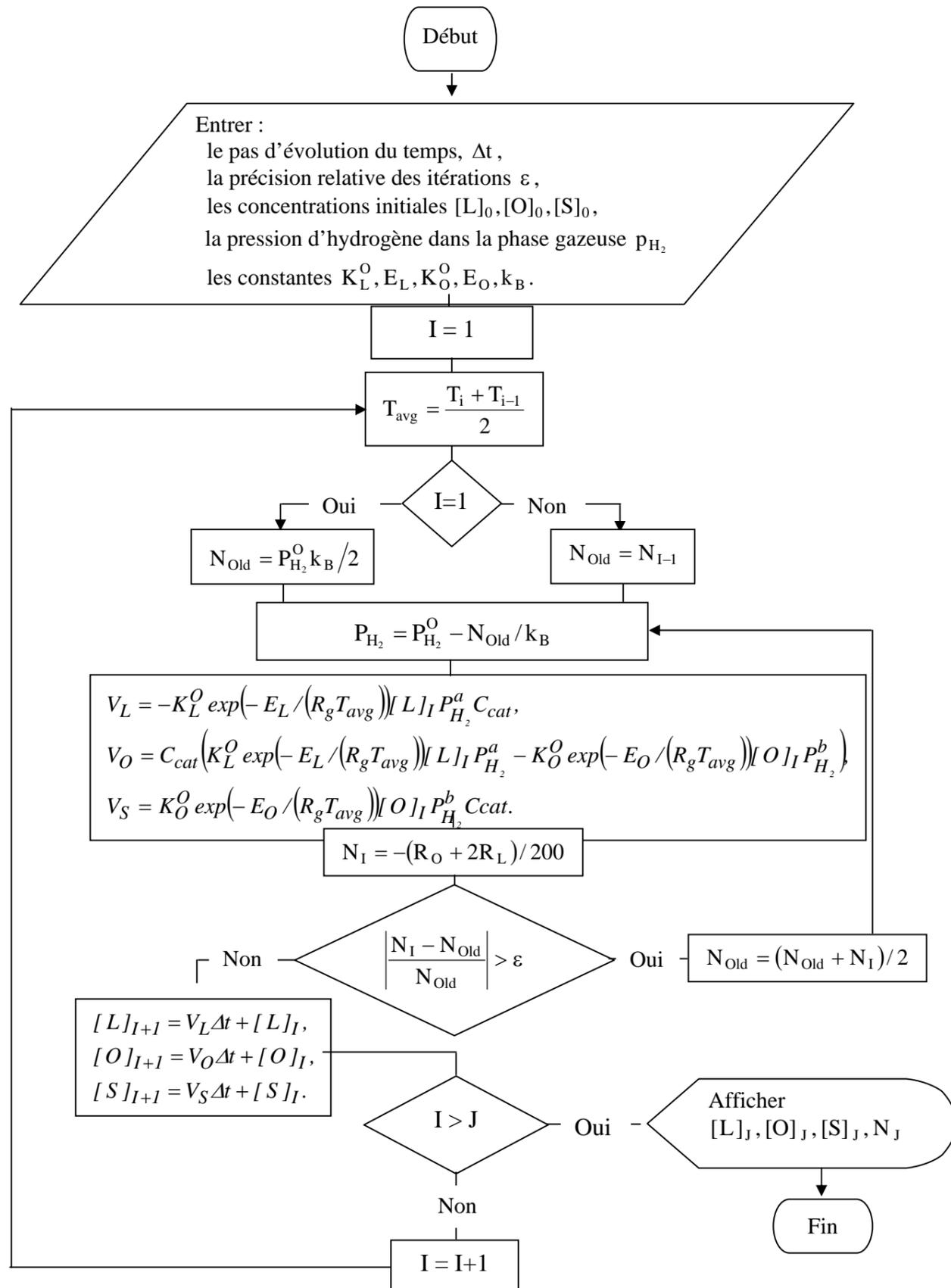




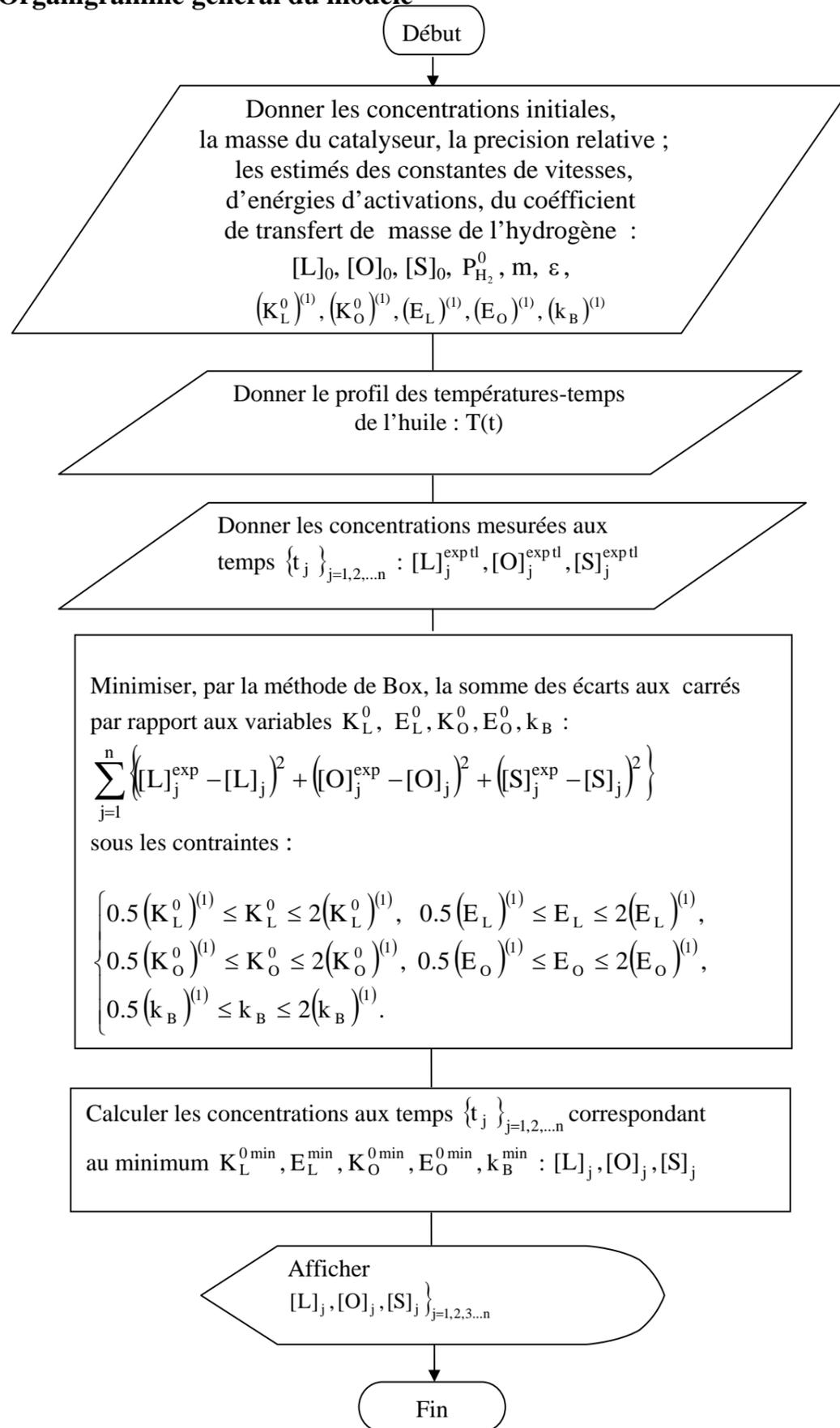
III.5. Algorithme de calcul des profils du couple "concentration - temps" lors de l'hydrogénation de l'huile végétale

- On connaît le profil des couples "températures - temps" lors de l'hydrogénation de l'huile, $T(t)$.
- On connaît ou on suppose (lors d'une optimisation) les constantes des vitesses des réactions, les énergies d'activation, le coefficient de transfert de masse de l'hydrogène : K_L^O, E_L, K_O^O, E_O et K_B .
- On connaît les concentrations initiales $[L]_0, [O]_0, [S]_0$, la pression de l'hydrogène dans la phase gazeuse, $P_{H_2}^O$, la concentration du catalyseur m .
- On prend en considération les étapes suivantes :
 1. On choisit un pas d'évolution du temps, Δt , et une précision relative des itérations $\varepsilon = 1e^{-4}$;
 2. On discrétise le profil "température - temps" avec le pas Δt , pour avoir les températures T_i , i allant de 0 à p donné;
 3. $i = 0$;
 4. $T_{moy} = \frac{T_i + T_{i+1}}{2}$;
 5. Si $i = 0$, alors $N_{old} = P_{H_2}^O k_B / 2$, si non : $N_{old} = N_{i-1}$;
 6. $P_{H_2} = P_{H_2}^O - N_{old} / k_B$.
 7.
$$\begin{cases} V_L = -K_L^O \exp(-E_L / (R_g T_{avg})) [L]_i P_{H_2}^a C_{cat}, \\ V_O = C_{cat} (K_L^O \exp(-E_L / (R_g T_{avg})) [L]_i P_{H_2}^a - K_O^O \exp(-E_O / (R_g T_{avg})) [O]_i P_{H_2}^b), \\ V_S = K_O^O \exp(-E_O / (R_g T_{avg})) [O]_i P_{H_2}^b C_{cat}. \end{cases}$$
 8. $N_i = -(2V_L + V_O) / 200$.
 9. Si $\left| \frac{N_i - N_{old}}{N_{old}} \right| > \varepsilon$, alors $\{N_{old} = (N_{old} + N_i) / 2, \text{ aller à } 6\}$, si non :
$$\begin{cases} [L]_{i+1} = V_L \Delta t + [L]_i \\ [O]_{i+1} = V_O \Delta t + [O]_i \\ [S]_{i+1} = V_S \Delta t + [S]_i \end{cases}$$
 10. Si $i > p$, alors aller à 10; si non : $\begin{cases} i = i + 1, \\ \text{aller à } 4 \end{cases}$
 10. Afficher les valeurs $\begin{cases} [L]_i, [O]_i, [S]_i, \\ i \Delta t, i \text{ allant de } 0 \text{ à } p. \end{cases}$

III.6. Organigramme de calcul des profils du couple "concentration - temps" lors de l'hydrogénation de l'huile végétale



III.7. Organigramme général du modèle



III.8. programme du modèle d'optimisation

```

program model_optimisation;
uses crt;
const Rg=2;
      a=0.5;
      b=1.0;
      cl0=43.7;
      co0=30.0;
      cs0=6.5;
      ph20=1.7;
      m=0.048;
      nombre_d_echantillon_de_temps=5;
      klop=0.29e-1;
      Elp=2364;
      koop=0.21e-1;
      Eop=3098;
      kbp=0.50e-6;
      epsilon=1e-4;
type ad_blc = array [0..500]of extended;
      tab = array[0..100]of extended;
      f = function (t:extended): extended;
var j:longint;
      Ccl,Cco,Ccs,Nf:^ad_blc;
      cLexptl,cOexptl,csexptl,echant_de_temps:^tab;
      ph2,klopt,elopt,koop,eoopt,kbopt:extended;
      fichopt,fichconc,fichdonnee:text;
      Tf:f;
{$f+}
(****température de l'huile *****)

function T(temp:extended):extended;
var x,y,a:array[1..13]of extended;
i,j:integer;

begin
  T:=temp*(-0.2137+temp*(0.0093+temp*(-6e-5+1e-7*temp))) + 145.47+273.15;
end;
(****procedure concentration****)

procedure concentration(Klo,El,Koo,Eo,kb,Clprec,Coprec,Csprec,Nprec,dt:
      extended;i:longint;var Cl,Co,Cs,N:extended;ff:f) ;
label et1;
var Vo, Vl, Vs, Nold, Tavg,pa,pb:extended;
begin
  Tavg:=(ff(i*dt)+ff((i+1)*dt))/2;
  if i=1 then Nold:=ph20*kb/2

```



```

if (koo>=0.5*koop)and(koo<=2*koop)           then cnt3:=true
else cnt3:=false;
if (Eo>=0.5*Eop)and(Eo<=2*Eop)             then cnt4:=true
else cnt4:=false;
if (kb>=0.5*kbp)and(kb<=2*kbp)             then cnt5:=true
else cnt5:=false;
end;

(****methode d'optimisation du complexe de Box****)

procedure box(kli,eli,koi,eoi,kbi:extended;var kloptm,eloptm,koopm,eooptm,
  kboptm:extended);
label et1;
var v,max,max1,s,fobjc,fobjpc:extended;
    i,j,jr,jN:longint;
    x:array [1..5,1..10] of extended;
    xm,xc,xcp,xN:array [1..5]of extended;
    ct:array [1..5] of boolean;
begin
    jN:=0;
    x[1,1]:=kli; x[2,1]:=eli; x[3,1]:=koi; x[4,1]:=eoi; x[5,1]:=kbi;

(****sommets du complexe initial****)

    for j:=2 to 10 do begin
        x[1,j]:=0.5*klop+random*1.5*klop;
        x[2,j]:=0.5*Elp+random*1.5*Elp;
        x[3,j]:=0.5*koop+random*1.5*koop;
        x[4,j]:=0.5*Eop+random*1.5*Eop;
        x[5,j]:=0.5*kbp+random*1.5*kbp;
    end;
    xcp[1]:=1.25*klop;xcp[2]:=1.25*Elp;xcp[3]:=1.25*koop;xcp[4]:=1.25*Eop;
    xcp[5]:=1.25*kbp;
    fobjpc:=somme_des_ERReurs_aux_carre(xcp[1],xcp[2],xcp[3],xcp[4],xcp[5]);
    jr:=1;
    et1:max:=somme_des_erreurs_aux_carre(x[1,1],x[2,1],x[3,1],x[4,1],x[5,1]);
    for j:=2 to 10 do
    if somme_des_erreurs_aux_carre(x[1,j],x[2,j],x[3,j],x[4,j],x[5,j])>=max
    then begin
        max:=somme_des_ERReurs_aux_carre(x[1,j],x[2,j],x[3,j],
        x[4,j],x[5,j]);
        jr:=j;
    end;
    for i:=1 to 5 do begin
        s:=0;
        for j:=1 to 10 do s:=s+x[i,j];
        xm[i]:=1/9*(s-x[i,jr]);

```

```

        xc[i]:=s/10;
        if jr<>jN then begin
            xN[i]:=1.31*(xm[i]-x[i,jr])+xm[i];
        end
        else xN[i]:=0.5*(xN[i]+xm[i]);
    end;
end;
contrainte(xN[1],xN[2],xN[3],xN[4],xN[5],ct[1],ct[2],ct[3],ct[4],ct[5]);
fobjc:=somme_des_ERReurs_aux_carre(xc[1],xc[2],xc[3],xc[4],xc[5]);
max1:=abs(fobjc-fobjpc)/fobjc;
if (ct[1]=true)and(ct[2]=true)and(ct[3]=true)and(ct[4]=true)and(ct[4]=true)
then if max1>epsilon then begin
    for i:=1 to 5 do begin
        xcp[i]:=xc[i];
        x[i,jr]:=xN[i];
    end;
    jN:=jr;
    fobjpc:=fobjc;
    goto et1;
end
else begin
    kloptm:=xc[1];eloptm:=xc[2];kooptm:=xc[3];eooptm:=xc[4]; kboptm:=xc[5]; end
    else begin
        if ct[1]=false then xN[1]:=Klop;
        if ct[2]=false then xN[2]:=Elp;
        if ct[3]=false then xN[3]:=Koop;
        if ct[4]=false then xN[4]:=Eop;
        if ct[5]=false then xN[5]:=kbp;
        for i:=1 to 5 do begin
            x[i,jr]:=xN[i];xcp[i]:=xc[i];
        end;
        fobjpc:=fobjc;jN:=jr; goto et1;
    end;
end;
end;

(****programme principal****)

begin
    new(ccl);
    new(cco);
    new(ccs);
    new(Nf);
    new(clexptl);
    new(coexptl);
    new(csexptl);
    new(echant_de_temps);
    ccl^0:=cl0;
    cco^0:=co0;

```

```

ccs^[0]:=cs0;
nf^[0]:=kbp*ph20;
echant_de_temps^[0]:=0;cLexptl^[0]:=cl0; cOexptl^[0]:=co0;csexptl^[0]:=cs0;
echant_de_temps^[1]:=60;cLexptl^[1]:=33.6;cOexptl^[1]:=39.6;csexptl^[1]:=6.9;
echant_de_temps^[2]:=90;cLexptl^[2]:=34.1;cOexptl^[2]:=43.4;csexptl^[2]:=7.3;
echant_de_temps^[3]:=120;cLexptl^[3]:=29.7;cOexptl^[3]:=46.7;csexptl^[3]:=7.7;
echant_dtemps^[4]:=150;cLexptl^[4]:=21.2;cOexptl^[4]:=50.7;csexptl^[4]:=9.1;
clrscr;
Tf:=T;
assign(fichdonnee, 'fichdata.dat');
assign(fichopt, 'tizi_opt.dat');
assign(fichconc, 'tizi_cnc.dat');
rewrite(fichopt);rewrite(fichconc);
box(klop,elp,koop,eop,kbp,klopt,elopt,koopt,eoopt,kbopt); clrscr;
writeln(fichopt, 'klopt=', klopt:9:6, chr(10), chr(13), 'elopt=', elopt:6:3,
chr(10), chr(13), 'koopt=', koopt:9:6, chr(10), chr(13), 'eoopt=', eoopt:6:3,
chr(10), chr(13), 'kbopt=', kbopt:12:10);
writeln('klopt=', klopt:9:6, chr(10), chr(13), 'elopt=', elopt:6:3, chr(10),
chr(13), 'koopt=', koopt:9:6, chr(10), chr(13), 'eoopt=', eoopt:6:3, chr(10),
chr(13), 'kbopt=', kbopt:12:10);
for j:=1 to 150 do concentration(klopt,elopt,koopt,eoopt,kbopt,ccl^[j-1],
cco^[j-1],ccs^[j-1],Nf^[j-1],1.0,j,ccl^[j],cco^[j],ccs^[j],Nf^[j],Tf);
Nf^[0]:=Nf^[1];
writeln(fichconc, ", ' '#9, ' [L]',#9, ' [O]',#9, ' [S]',#9, ' flux N');
for j:=0 to 150 do writeln(fichconc, j, #9, ccl^[j]:6:3, #9, cco^[j]:6:3, #9,
ccs^[j]:6:3, #9, Nf^[j]:14:11);
close(fichopt);close(fichconc);
dispose(ccl);
dispose(cco);
dispose(ccs);
dispose(clexptl);
dispose(coexptl);
dispose(csexptl);
dispose(Nf);
end.

```

III.9. Résultats et discussion

Ce présent modèle est applicable aux résultats expérimentaux obtenus lors des diverses hydrogénations réalisées sous différentes conditions opératoires, soit industriellement, en utilisant le nickel comme catalyseur (25 % supporté sur silice), soit à l'échelle laboratoire, avec le nickel supporté sur alumine 22 %.

Les résultats calculés, déduits par le modèle proposé et les résultats expérimentaux pour les deux cas, sont représentés aux tableaux III-1 et III-2.

Tableau III-1 : Compositions en acides gras selon nos essais (colza).

Compositions En A.G.	Initiale	Après 90 mn		Après 180 mn		Après 270 mn	
		Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
C18: 2	25,056	18,809	18,164	6,438	9,677	4,390	4,334
C18: 1	60,932	65,113	65,247	73,468	66,881	68,451	63,278
C18: 0	0,594	4,710	3,171	11,874	10,024	19,255	18,970

Tableau III-2 : Compositions en acides gras selon la littérature (cottonseed) [1].

Compositions En A.G.	Initiale	Après 60 mn		Après 90 mn		Après 120 mn		Après 150 mn	
		Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
C18: 2	43,7	33,6	33,864	34,1	29,425	29,7	25,339	21,2	21,746
C18: 1	30,00	39,6	39,082	43,4	42,998	46,7	46,455	5,07	49,350
C18: 0	6,5	6,9	7,254	7,3	7,776	7,7	8,405	8,2	9,104

La plupart des résultats expérimentaux sont en bon accord avec les résultats obtenus à l'aide du modèle établi.

Les déviations sont globalement acceptables, mais pour certains cas, les écarts sont légèrement plus importants; ceux-ci sont dus aux erreurs de mesure aux faibles concentrations.

Les variations de la température en fonction du temps pour les différents cas sont représentées par la figure III-1.

La figure III-2 montre une comparaison graphique entre les compositions mesurées et calculées pour les deux types d'huiles étudiées.

Le tableau III-3 donne les optimums des paramètres K_L^o , E_L , K_o^o , E_o et K_B . Les valeurs de K_B sont susceptibles de variations, en raison de la vitesse d'agitation qui est différente.

Tableau III-3 : Valeurs optimales des paramètres.

Cas	$K_L^{o\text{opt.}}$ ($s^{-1} atm^{-0.5} (kg \text{ cat}/100 \text{ kg d'huile})^{-1}$);	$E_L^{opt.}$ ($kcal.k \text{ mole}^{-1}$);	$K_o^{o\text{opt.}}$ ($s^{-1} atm^{-1} (kg \text{ cat}/100 \text{ kg d'huile})^{-1}$).	$E_o^{opt.}$ ($kcal.k \text{ mole}^{-1}$);	$K_B^{opt.}$ ($kmole \text{ s}^{-1} atm^{-1} (kg \text{ d'huile})^{-1}$);
Nos résultats	0,0536	4987,435	0,011416	5833,867	$1,444 \cdot 10^{-6}$
Littérature [1]	0,0369	2828,878	0,017677	4606,915	$0.5360 \cdot 10^{-6}$

Figure III-1 : Profils de températures.

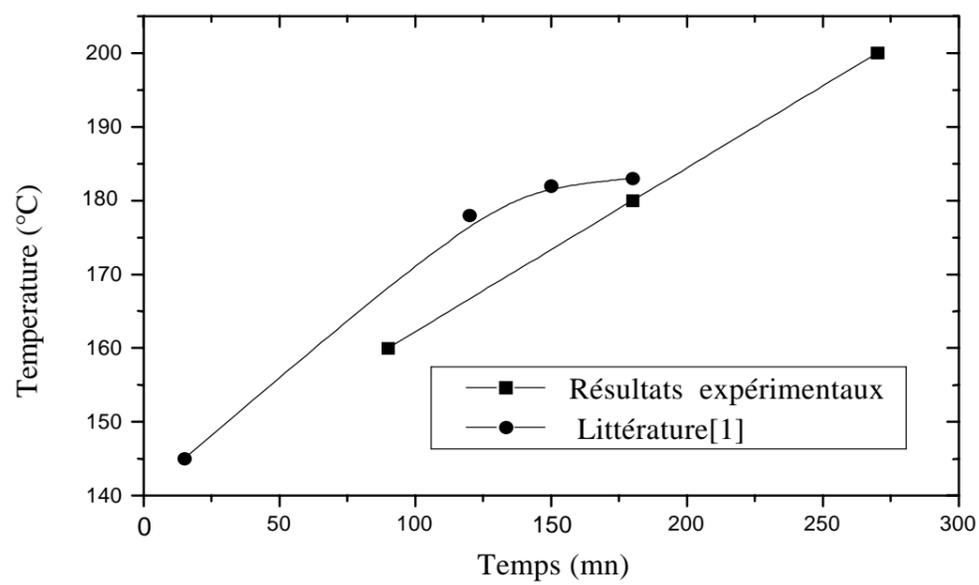
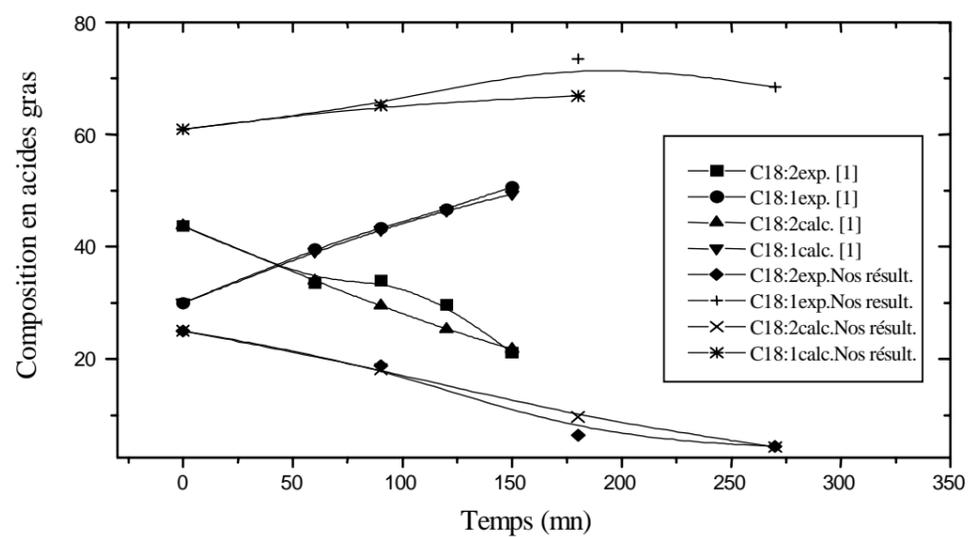


Figure III-2 : Profils de concentration simulé et expérimental pour les acides linoléique et oléique.



Les résultats expérimentaux et calculés semblent être en bon accord; le modèle proposé s'adapte convenablement au procédé catalytique d'hydrogénation ce qui permet de simuler les paramètres d'essais.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude nous a permis d'examiner l'influence des différents paramètres, tels que la pression, la température et la concentration du catalyseur sur la cinétique d'hydrogénation.

Les différents essais effectués au cours de cette étude nous ont permis d'étudier à la fois l'influence des différents paramètres sur la cinétique d'hydrogénation des huiles végétales (Soja, Colza) et la variation de la sélectivité, de l'activité et de l'isomérisation géométrique au cours du processus d'hydrogénation. Tous les résultats expérimentaux obtenus ont montré que:

- L'hydrogénation s'avère une opération efficace pour la réduction de l'acide linoléique.
- Le taux d'isomérisation géométrique "trans", la sélectivité et l'activité spécifique des catalyseurs utilisés varient selon les conditions opératoires.
- La saturation et l'isomérisation croissent dans le même sens que la température et la durée de la réaction.
- Le palladium supporté sur charbon présente de meilleures sélectivité et activité. Il semble que cet effet, purement physique est, lié à la densité du charbon, qui est plus léger et permet donc une meilleure dispersion du catalyseur et, par conséquent, un meilleur contact entre gaz (H_2), liquide (huile) et solide (catalyseur).
- Le palladium est plus actif, plus sélectif et plus isomérisant que le platine et le nickel.
- Il apparaît d'après nos résultats que l'isomérisation est variable suivant le type de catalyseur utilisé, ensuite des conditions opératoires.
- L'isomérisation est parfois recherchée pour l'augmentation du point de fusion; de ce fait, on choisit un catalyseur plus isomérisant comme le palladium.
- En outre, si on cherche à éviter l'isomérisation dans le cas des huiles utilisées fluides, pour en améliorer la stabilité et préserver au maximum les acides gras essentiels, l'utilisation d'un catalyseur moins isomérisant et plus sélectif est recommandée.
- Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les résultats obtenus par le modèle proposé.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **A. S. MOHARIR**, "An improved model for industrial vegetable oil hydrogenation", *J.A.O.C.S.*, vol. 60, n° 4, pp. 785-788, (1983).
- [2] **J. DENISE**, "Raffinage des corps gras", Edition : Beffrais, Paris (1982).
- [3] **G. LINDEN, D. LORIENT**, "Biochimie agro-industrielle, valorisation alimentaire de la production agricole", Edition : MASSON, Paris (1994).
- [4] **R. FRANCOIS**, "Les industries des corps gras", Edition : Tec. et Documentation, Paris (1974).
- [5] **J. RASTDIN**, "Traitement des corps gras : Hydrogénation - Fractionnement - Interestérification", *Revue française des corps gras*, n° 3, pp. 97-102, (1985).
- [6] **J. P. HELME** et coll. "Contribution à l'étude théorique du phénomène de la siccativité autoxydation des esters méthyliques (isomères cis et isomère trans) de l'huile de lin" *Revue française des corps gras*, N° 11, Novembre (1959).
- [7] **S. E. CHITOUR**, "Physico-chimie des surfaces", Edition : O.P.U., Alger, (1992).
- [8] **S. E. CHITOUR**, "Chimie des surfaces. Introduction à la catalyse", 2^{ème} édition avec complément, O. P. U., Alger (1981).
- [9] **A. AZZOUZ**, "Cinétique chimique", Edition : BERTI, Alger (1991).
- [10] **B. DEYMIE** et coll. "Techniques d'analyses et de contrôle dans les industries agro-alimentaire, analyse des constituants alimentaires", vol. 4, Edition : Tec. et Documentation, Paris (1981).
- [11] **J. LEFEBVRE**, "Aspects pratiques de l'hydrogénation des huiles végétales par des catalyseurs au Nickel", *Revue française des corps gras*, n° 2, pp. 69-74 (1984).
- [12] **G. MALLET**, "Hydrogénation d'esters d'acides gras catalysée par du palladium sur charbon", *Revue française des corps gras*, n° 1, pp. 21-26, (1981).
- [13] **G. CECCHI**, "Catalyse par les métaux précieux en lipochimie", *Revue française des corps gras*, n° 8-9, pp. 387-394, (1980).
- [14] **A. KARLSKIND**, "Manuel des corps gras", Association française pour l'étude des corps gras, T. I et II, Edition : Tec. et Documentation, Paris, (1992).
- [15] **U.I.C.P.A.** (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée). "Méthodes d'analyses des matières grasses et dérivés" 6^{ème} édition, Edition : ETIG. Paris (1979).
- [16] **U.I.C.P.A.** (IUPAC Standard Methods for the Analysis of Oil, Fats and Soaps), 5th Edition (1966).
- [17] **A. JAKUBOWSKI**, "Technologie des acides gras au cours de l'hydrogénation sélective industrielle de l'huile de colza", *Revue française des corps gras*, n° 2, pp. 67-76, (1964).
- [18] **G. S. G. BEVERIDGE, R. S. SCHECHTER**, "Optimization theory and practice", Edition Mc GRAW- HILL, (1970).
- [19] **E. UCCIANI**, "L'hydrogénation sélective", *Revue française des corps gras*, n° 6, pp. 374-379 (1971).
- [20] **G. CECCHI**, "Comparaison de quelques catalyseurs pour l'hydrogénation sélective de la nouvelle huile de colza", *Revue française des corps gras*, n° 10, pp. 443-447 (1979).
- [21] **A. CLAUDIGIE**, "Principes des méthodes d'analyse biochimique", Edition : Tec. et Documentation, T.II, Paris (1983).
- [22] **P. Y. VIGNERON**, "Hydrogénation sélective de l'huile de soya : Etude des isomères" n° 11, pp. 632-636, (1973).
- [23] **E. UCCIANI**, "Epoxydation catalytique des huiles de colza, soja et tournesol par des hydroperoxydes et des composés du molybdène", *Revue française des corps gras*, n° 3-4, PP. 97-101, (1990).
- [24] **AFNOR** "Recueil de normes française", (1984).

- [25] **P. F. BEASLEY**, "Nobel metal catalyst design and the hydrogenation of fatty substances", pp. 370-378, (1978).
- [26] **J. M. KLEIN**, "Raffinage physique et chimique de l'huile de soja", Revue française des corps gras, vol. 28, n° 7-8, pp. 301-350, (1981).
- [27] **A. JAKUBOOWSKI**, "Hydrogénation sélective de l'huile de colza", Revue française des corps gras, n° 6, PP. 367-367, (1972).
- [28] **J. M. BOURRE**, "Les acides gras du cerveau: Nature, rôle, origine" Revue française des corps gras, vol. 36, n° 11-12, pp. 411-460, (1989).
- [29] **G. DEVINAT**, "Traitement des huiles de colza brutes en vue de les rendre aptes à l'hydrogénation", Revue française des corps gras, vol. 27, n° 12, pp. 563-565, (1980).
- [30] **J. P. BLOND**, "Acides gras essentiels et propriétés de la peau" Revue française des corps gras, n° 3-4, pp. 113-119, (1993).
- [31] **R. B. KIEBURTZ**, "Introduction à la programmation avec pascal", 2^{em} Edition: nouveau tirage, EYROLLES, Paris (1983).
- [32] **D. MAILLE**, "Programmation en langage Pascal", Edition : BERTI Alger (1985).