مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (29) العدد (4) 2007
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Sciences Series Vol. (29) No. (4) 2007

Simulation Du Procédé De Fabrication Du Biodiesel À Partir Des Graisses Jaunes.

Mahacine Amrani *

(Déposé le 28 / 2 / 2007. Accepté 30/5/2007)

□ Résumé □

Le biodiésel est un carburant écologique renouvelable obtenu grâce à la transformation de matières grasses animales et végétales ainsi que des huiles de cuisson recyclées.

Ces graisses jaunes contiennent de grandes quantités d'acides libres qui forment des savons en présence de catalyseur basique. Pour éviter la formation de savons, un prétraitement de la matière première avec des catalyseurs acides s'avère donc nécessaire. La réaction de transesterificación est complétée en présence d'un catalyseur basique. La plus grande production de biodiésel correspond à des flux molaires de 4.985 kmol/hr de l'oléate de méthyle, et de 4.658 kmol/hr de butyrate de méthyle.

Mots-clé : Biodiesel, trans-estérification, esters méthyliques d'acides gras, simulation, graisse jaune.

* **Département De Génie Chimique, Faculté Des Sciences & Techniques, Bp 416, Tanger, Maroc.**

مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (29) العدد (4) 2007
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Sciences Series Vol. (29) No. (4) 2007

إنتاج الديزل الحيوي من الدهون الصفراء ذات الحموض الدهنية الحرة

الدكتورة محاسن العمراني *

(تاريخ الإيداع 28 / 2 / 2007. قُبِل للنشر في 2007/5/30)

□ الملخّص □

يعد وقود الديزل الحيوي بديلاً لوقود الديزل الذي يصنّع عن طريق إعادة تدوير الزيوت والدهون النباتية والحيوانية المستخدمة.

يتميز هذا الوقود بفوائد كثيرة، لكونه قابلاً للتجديد وغير سام، كما انه قابل للتفكك الحيوي وملائم للبيئات الحساسة، إضافةً لإمكانية استخدامه في معظم معدات الديزل إما مباشرةً وإما بعد تعديل بسيط فيها.

تحتوي الدهون الصفراء على كمية كبيرة من الحموض الدهنية الحرة القادرة على تشكيل الصابون بوجود المحفز القلوي.

تعد المعالجة المسبقة للمادة الخام مع الوسائط الحمضية ضرورية لتجنب تشكل الصابون.

يكتمل تفاعل تبادل الأسترة للدهون الصفراء بوجود المحفز القلوي.

يقابل الحصول على الإنتاج الأعظمي من الديزل الحيوي تدفقا لـ أوليات الميتيل قدره 4.985 km/hr ولـ بوتيرات الميتيل قدره 4.658 km/hr .

كلمات مفتاحية: الديزل الحيويbiodiesel، تبديل الاسترةtransestrification، استرات الميتيل للحموض الدهنية، simulation، الدهون الصفراء.

* أستاذ مساعد في قسم الكيمياء– كلية العلوم والتقنيات – جامعة عبد المالك السعدي– طنجة – المغرب.

Introduction:

La production et l'utilisation de biodiesel à l'échelle mondiale ont connu une forte croissance en raison des préoccupations environnementales accrues, de l'incertitude concernant la sécurité des réserves de pétrole brut, du surplus mondial de graines oléagineuses et des différentes subventions et politiques gouvernementales favorables consécutives à la hausse des prix des combustibles minéraux.

La fabrication du biodiesel est une alternative de production de combustibles propres, biodégradables, non toxiques et renouvelables. il peut à la fois servir de carburant de remplacement au diesel conventionnel ou d'additif. Pur ou mélangé, il réduit les émissions de toxines atmosphériques, de CO2, de matières particulaires, de monoxyde de carbone, d'hydrocarbures et de fumée noire que génèrent les véhicules. Ce phénomène pourrait provoquer des changements désastreux dans l'environnement, comme des tempêtes violentes, l'avancée des déserts et la fonte des calottes glaciaires, qui feraient monter les niveaux des mers et submergeraient des régions côtières (4).

Le biodiesel est produit à partir de graisses animales ou de déchets de graisses de cuisson ; combinés avec de l'alcool (habituellement le méthanol). La transformation de ces produits donne du biodiesel pur et de la glycérine brute comme produit final.

Le biodiesel entre dans les perspectives de la réduction des gaz à effet de serre (GES), établies dans le protocole de Kyoto (Kyoto Protocol, 1997) (ADEME, 2000) pour le développement de mécanismes propres, pour la réduction des émissions de dioxines et des dérivées furanes, ainsi que pour les *polluants organiques persistants* ou POP originaires de la combustion du pétro diesel. Les propriétés du biodiesel dépendent essentiellement de la matière première ainsi que de l'alcool utilisé. Il possède un indice de cétanes élevé et ne contient ni soufre ni aromatiques. L'oxygène y résidant peut atteindre jusqu'à 11% (Canakci et al., 2001).

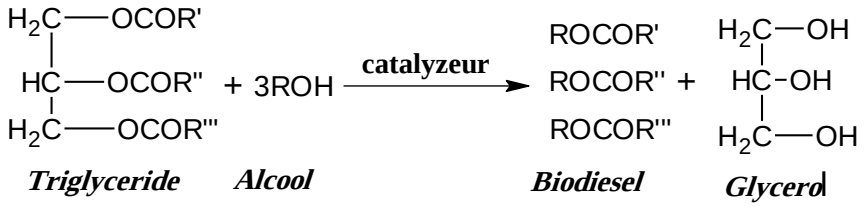
Grâce à ces caractéristiques, le biodiesel présente maint avantage à savoir : une grande dégradabilité, une réduction des GES, un usage facile pur ou mélangé au pétro diesel et un faible coût de production. Mais il affiche également des inconvénients : le pouvoir calorifique diminue de 131.295 Btu/gal pour le diesel dérivé du pétrole à 117.093 Btu/Gal pour le biodiesel (Strong et al., 2004). Les matières premières entrant dans la fabrication du biodiesel comprennent les graisses jaunes et les graisses brunes des restaurants et d'autres établissements de l'industrie alimentaire, les huiles de poissons provenant des usines de transformation des fruits de mer ainsi que les graisses animales fondues que produit l'industrie du bétail. La graisse jaune contient des concentrations élevées des acides gras parce qu'elle contient beaucoup d'huiles végétales. Après la conversion en glycérine et en acides gras, on la transforme en parfums, en adhésifs, en maquillages et en médicaments. A l'avenir, on propose de l'utiliser pour fabriquer des lubrifiants et du diesel biologique. Jusqu'à 15% de la composition de la graisse jaune sont des acides gras (GCRI, 2006).

Cette étude portera sur le biodiesel issu des graisses végétales et animales.

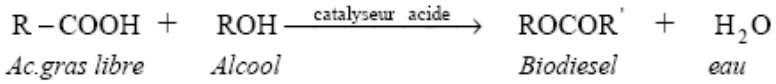
Aperçu Théorique:

Les graisses végétales sont connues pour leur grande viscosité, leur faible volatilité ainsi que de faibles propriétés de flux à froid. Ce qui peut générer des problèmes sérieux au niveau des injecteurs et des pistons de moteurs (Pestes et al., 1984). Néanmoins, ces effets sont réduits ou complètement annulés par la trans-estérification des huiles en esters méthyliques (Zhang et al., 1988).

Cette réaction de trans-estérification consiste en la réaction d'un alcool et des esters gras pour former des esters de cette alcool et de la glycérine. Les esters gras sont constitués de triglycérides solides à température ambiante dans le cas des graisses ; et liquides à température ambiante dans le cas des huiles. La réaction de trans-estérification peut s'écrire (Formo et al., 1954) (Van Gerpen et al., 2004) (Schuchardt et al., 1998) :



La réaction d'estérification des acides gras libres prétraités à l'aide d'un catalyseur acide s'écrit:



Les catalyseurs fréquemment utilisés dans ce type de réaction peuvent être homogènes ou hétérogènes, fortement basiques ou acides. On en cite les hydroxydes et les carbonates de sodium et de potassium, ou encore les résines échangeuses d'anion et les oxydes métalliques tels CaO et MgO.

Les résidus huileux usagés et les graisses jaunes contiennent de grandes quantités d'acides gras libres. Ceux-ci ne peuvent pas être convertis en biodiesel à l'aide d'un catalyseur basique à cause de la formation des savons. Une alternative pour ce processus est le prétraitement des graisses jaunes à l'aide d'un catalyseur acide qui empêcherait la formation des savons tel que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique (Canakci et al., 1999).

Une fois les acides gras libres éliminés, la trans-estérification est effectuée en utilisant un catalyseur basique tels les hydroxydes de sodium ou de potassium ou encore l'Amberlyst A26 et A27 (Aracil, 2003). Les graisses jaunes, qui sont en fait des résidus recyclés de friture, ne doivent pas contenir de l'eau car une quantité de 0.1% d'eau diminuerait la production de l'ester à 5.6% et de la glycérine de 95.4 à 73.2% (Romano, 1982). Un chauffage et un filtrage s'avèrent donc nécessaires.

Le tableau 1 regroupe toutes les données relatives aux différents types de graisses jaunes utilisées dans la production du biodiesel (ETSIA, 2006)

Tableau 1 : composition de graisses usuelles (% des acides gras)

Acide gras		suif	Graisse mélangée	poulet	beurre
	C ≺ 14	traces	traces	traces	12.5
Myristique	C14 :0	3.2	2.1	1.0	11.3
Palmitique	C16 :0	24.8	23.5	21.0	27.5
Palmitoléique	C16 :1	3.2	3.6	5.4	3.1
Stéarique	C18 :0	21.3	15.0	7.1	106
Oléique	C18 :1	38.3	42.5	41.0	26.4
linoléique	C18 :2	2.0	8.5	20.5	2.2
linolénique	C18 :3	Traces	1.0	1.6	Traces
	C ≥ 20	traces	≺ 2.0	1.8	2.0

Méthodologie:

Le diagramme du flowsheet à simuler est présenté dans la figure 1. Les flux d'entrée de la graisse et du méthanol et les flux de sortie correspondent au biodiesel et à l'eau. La simulation du processus de trans-esterification à été effectuée à l'aide du logiciel ASPEN PLUS.

Les propriétés thermodynamiques sont simulées à l'aide de NRTL (Non Random Two Liquid) selon les modèles suivants :

- le modèle NRTL pour les coefficients d'activité dans la phase liquide.
- L'équation d'état des gaz parfaits pour la phase gazeuse.
- Le modèle de Rackett pour le calcul de volume molaire du liquide.
- Et enfin la loi de Henry pour les constituants supercritiques.

La graisse utilisée pour la simulation du processus de trans-estérification est celle correspondant à un mélange de graisses dont les principaux constituants sont l'acide palmitique, l'acide oléique et l'acide stéarique.

La simulation a été effectuée en rapport avec les acides oléique et butyrique. La température de réaction adoptée pour simuler le processus est de 60°C puisque le point d'ébullition de la charge dans les conditions opératoires est de 62°C.

La relation entre les espèces réactants dépend du type de graisse utilisée. Un excès de 100% en masse d'alcool par rapport aux acides gras existant dans la graisse est utilisé (Van Gerpen et al., 2004). Les conditions d'entrée des flux de réactifs sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2 : conditions d'entrée des flux dans le réacteur

Courant graisse		**Courant Méthanol**	
constituant	**valeur**	**constituant**	**valeur**
Température °C	60	**Température °C**	60
Pression mmHg	568	**Pression mmHg**	568
Flux molaire kmol/h	10	**Flux molaire kmol/h**	30
Fraction molaire		**Fraction molaire**	
Oléique	0.425	**Oléique**	0
Butyrique	0.385	**Butyrique**	0
Méthanol	0	**Méthanol**	0.98
Oléate	0	**Oléate**	0
Butyrate	0	**Butyrate**	0
Eau	0	**Eau**	0.02

Le processus global de production du biodiesel à partir des graisses jaunes est schématisé par la figure 1.

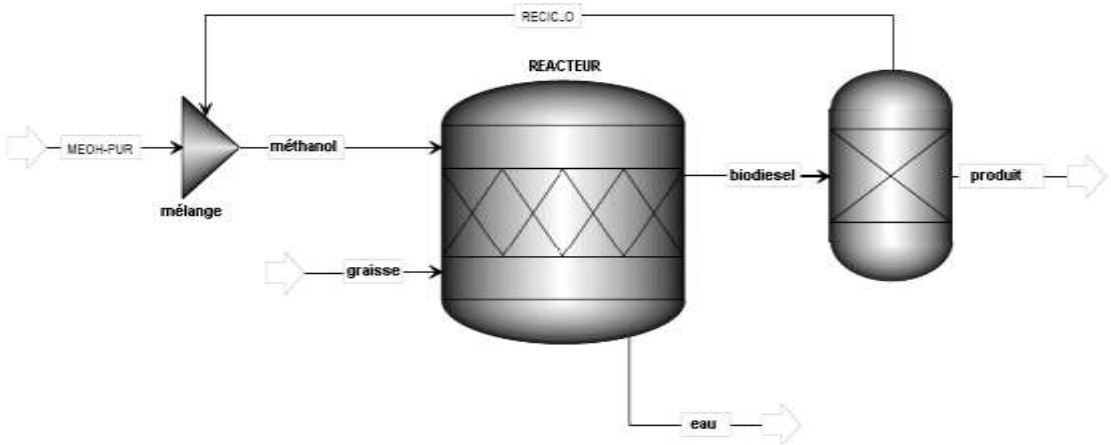


Figure 1 : schéma de principe d'un réacteur stoechiométrique

On spécifie pour le réacteur stœchiométrique non seulement la pression, la température et les pertes de chaleur mais aussi les réactions ayant lieu ainsi que les conversions des constituants par rapport à un réactif clé (Fisher et al., 2000). La détermination de la nature et de la quantité de catalyseur utilisée n'est pas nécessaire vu que les calculs du réacteur sont basés sur l'équilibre chimique et non sur les vitesses de réaction (tableau3). La réaction de formation de la glycérine n'est pas prise en considération puisqu'elle résulte des acides gras et non des triglycérides.

Tableau 3 : conditions opératoires du réacteur stœchiométrique

propriétés	**valeur**
Température °C	**60**
Pression mm Hg	**568**
Conversion réaction 1/ acide oléique	**0.95**
Conversion réaction 2/acide butyrique	**0.98**
Réactions proposées $C_{18}H_{34}O_2 + CH_3OH \leftrightarrow C_{19}H_{36}O_2 + H_2O$	

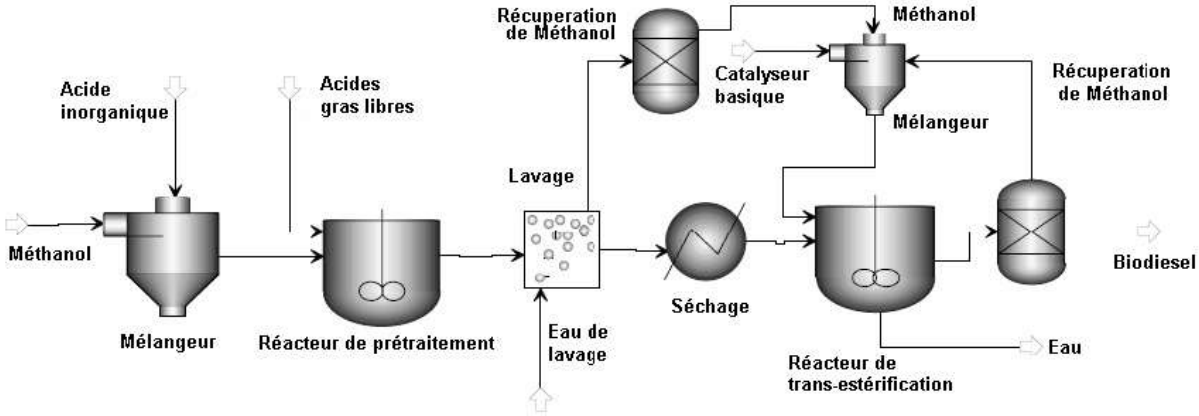


Figure 2 : schéma du procédé de fabrication du biodiesel à partir des acides gras libres

Résultats Et Conclusions:

Le procédé global de la fabrication du biodiesel est illustré dans la figure 2. Le tableau 4 résume les résultats de la simulation du réacteur. La plus importante production de biodiesel correspond à l'oléate de méthyle avec un flux de sortie de 4.985kMol/h suivi du butyrate de méthyle avec 4.658 kmol/h. La production de l'eau mélangée au biodiesel est de 13.8%

Une étude plus détaillée sur l'effet des catalyseurs hétérogènes et des alcools à poids moléculaire élevé permettrait d'opérer à des températures élevées, ce qui favorisera davantage les processus d'estérification et de trans-estérification.

Le biodiesel reste un carburant sûr, non toxique, biodégradable et renouvelable qu'on gagnerait à utiliser dans les moteurs diesel non modifiés ainsi que dans diverses applications à base de combustibles.

Tableau 4 : résultats de la simulation du réacteur stœchiométrique.

propriétés	**graisse**	**méthanol**	**biodiesel**	**eau**
Température °C	60	60	60	60
Pression mmHg	568	568	568	568
Fraction de vapeur	0	1	0	0
Flux molaire kmol/h	10	30	34.539	5.461
Flux massique kg/h	1900.85	952.85	2755.32	98.38
Flux volumique m^3/h	2.648	1097.329	3.352	0.1
Enthalpie Mmkcal/h	-1.585	-1.434	-2.873	-0.369
Flux molaire kmol/h				
Oléique	5.247	0	0.262	0
Butyrique	4.753	0	0.095	0
Méthanol	0	29.4	19.757	0
Oléate	0	0	4.985	0
Butyrate	0	0	4.658	0
Eau	0	0.6	4.782	5.461
Fraction molaire				
Oléique	0.525	0	0.008	0
Butyrique	0.475	0	0.003	0
Méthanol	0	0.98	0.572	0
Oléate	0	0	0.144	0
Butyrate	0	0	0.135	0
Eau	0	0.02	0.138	1

References:

- ADEME, Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, *Changement Climatique : Un défi majeur*, 2006, < http://www.ademe.fr/>
- ARACIL, J. *Produccion de biodiesel a partir de aceites usados*, Laboratorio de Procesos Químicos y Bioquímicos Integrados. Universidad Complutense de Madrid.. Presentacion, 2003, <http://www.sodean.es/documentos/jornadabiodiesel/>
- CANAKCI, M., VAN GERPEN, J. *Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids*, Am. Soc. Agricul. Eng., 44 (6), 2001, 1429-1436.
- CANAKCI, M., VAN GERPEN, J., *Biodiesel production via acid catalyst*, Am. Soc. Agricul. Eng., 42 (5),1999, 1203-1210.
- ETSIA. *Grazas Y Aceites*, Internal Report, *Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos deMadrid*. 2006. <http:// www.etsia.upm.es/fedna/grasasyaceites/grasa_mezcla.htm>
- GCRI.,*GUELPH CREATIVE RECYCLING INITIATIVE*, University of Guelph. 2006, <http://www.gcri.ca/french/products/yellowgrease.htm/>
- FISHER, E.M., PITZ, W.J., CURRAN, H.J., Westbrook, C.K., *Detailed Chemical Kinetic Mechanisms for Combustion of Oxygenated Fuels*, Proceedings of the Combustion Institute, 28, 2000, 1579-1586.
- FORMO, M., *Ester reactions of fatty materials*. JAOCS, 31, (11), 1954, 548-559.
- KYOTO PROTOCOL, Kyoto Protocol of the United Nations Framework Convention On Climate Change,1997, Kyoto.
- PESTES, N., STANISLAO, J., *Piston ring deposits when using vegetables oil as fuels*. J. Testing Eval, 12,(2),1984, 61-68.
- ROMANO,S., *Vegetables oils, A new alternative, Proceedings Of The International Conference On Plant And Vegetables Oils As Fuels* 10-116, Fargo, 2-4 Agust 1982. St. Joseph, Michigan.: ASAE.
- SCHUCHARDT, U., SERCHELIA, R., MATHEUS, M., *Transesterification of Vegetable Oils*, Review. J. Braz. Chem. Soc.9 (1), 1998, 199-210.
- STRONG, C., ERICKSON, C., SHUKLA, D., *Evaluation of Biodiesel Fuel: Literature Review*. 2004, Western Transportation Institute, College of Engineering, Montana State University - Bozeman.
- VAN GERPEN, J., SHANKS, B., PRUSZKO, R., *Biodiesel Production Technology*, National Renewable Energy Laboratory, 2004, Contract No. DE-AC36-99-GO10337.
- ZHANG, Q., FELDMAN, M, PETERSON, C., *Diesel Engine durability when fuelled with methyl ester of winter rapessedd oil*, ASAE Paper,1988, No. 88-1562. St. Joseph Mich.: ASAE.