

**SIMULATION DU PROCEDE DE FABRICATION  
DU BIODIESEL A PARTIR DES GRAISSES JAUNES  
PRODUCING BIODIESEL FROM YELLOW GREASES  
WITH HIGH FREE FATTY ACIDS**

*UDC 547+542*

**Mahacine Amrani**

Departement de genie chimique  
Faculte des Sciences & Techniques, BP 416, Tanger, Maroc

**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 alcalin. Pour éviter la formation de savons, un prétraitement de la matière première avec des catalyseurs acides s'avère donc nécessaire. La réaction de transesterification est complétée en présence d'un catalyseur alcalin. La plus grande production de biodiésel correspond à des flux molaires de 4.985 kmol.hr<sup>-1</sup> de l'oléate de méthyle, et de 4.658 kmol.hr<sup>-1</sup> de butyrate de méthyle.*

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

**Abstract.** *Biodiesel is a diesel replacement fuel that is manufactured from vegetable oils recycled cooking greases and oils or animal fats. Biodiesel offers many advantages because it is renewable, nontoxic, biodegradable, and suitable for sensitive environments. It can also be used in most diesel equipments with no or only minor modifications. These yellow greases contain great quantities of free fatty acids which form soaps in the presence of alkaline catalyst. Pretreatments of the raw material with acid catalysts are necessary to avoid the soap formation. The transesterification of yellow greases is supplemented in the presence of an alkaline catalyst. The greatest production of biodiesel corresponds to molar flows of 4.985 kmol.hr<sup>-1</sup> of methyl oleate, and 4.658 kmol.hr<sup>-1</sup> of methyl butyrate.*

**Keywords:** *Biodiesel, transesterification, methylic esters of fatty acids, simulation, yellow grease.*

## 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 CO<sub>2</sub>, 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.

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 [1, 2] pour le développement de mécanismes propres, pour la réduction des émissions de dioxines et des dérivées furane, ainsi que pour les polluants organiques persistants ou POP originaires de la combustion du pétrole 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% [3].

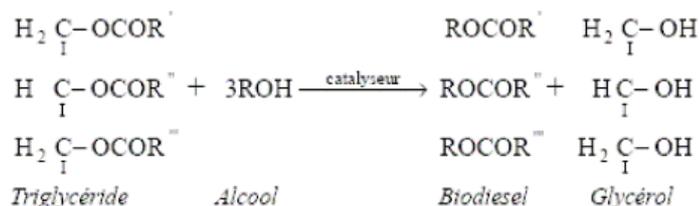
Grâce à ces caractéristiques, le biodiesel présente maints avantages à savoir : une grande dégradabilité, une réduction des GES, un usage facile pur ou mélangé au pétrole diesel et un faible coût de production. Mais il affiche également des inconvénients : le pouvoir calorifique diminue de 131.295 Btu.gal<sup>-1</sup> pour le diesel dérivé du pétrole à 117.093 Btu.Gal<sup>-1</sup> pour le biodiesel [4]. 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 [5].

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

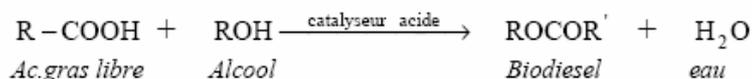
## APERÇU THÉORIQUE

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 [6]. Néanmoins, ces effets sont réduits ou complètement annulés par la trans-estérification des huiles en esters méthyliques [7].

Cette réaction de trans-estérification consiste en la réaction d'un alcool et des esters gras pour former des esters de cet 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 [8, 9, 10] :



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 alcalins 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 alcalin 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 [11].

Une fois les acides gras libres éliminés, la trans-estérification est effectuée en utilisant un catalyseur alcalin tels les hydroxydes de sodium ou de potassium ou encore l'Amberlyst A26 et A27 [12]. 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% [13]. Un chauffage et un filtrage s'avèrent donc nécessaires.

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
linoléinique	C18 :3	Traces	1.0	1.6	Traces
	C ≥ 20	traces	< 2.0	1.8	2.0

Le tableau 1 regroupe toutes les données relatives aux différents types de graisses jaunes utilisées dans la production du biodiesel [14].

#### 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 transesterification a 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 [9]. Les conditions d'entrée des flux de réactifs sont résumées 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 <sup>-1</sup>	10	Flux molaire kmol.h <sup>-1</sup>	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. 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 [15].

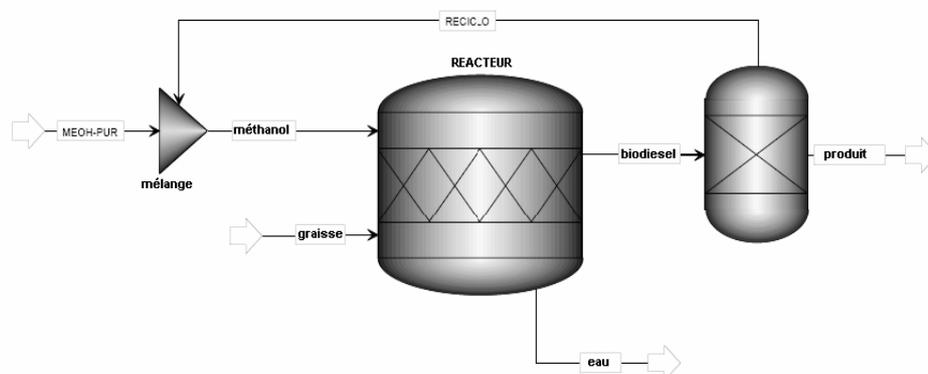


Fig. 1. Schéma de principe d'un réacteur stoechiométrique

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 (tableau 3). 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 $C_{18}H_{34}O_2 + CH_3OH \leftrightarrow C_{19}H_{36}O_2 + H_2O$	

## RÉSULTATS

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  $4.985 \text{ kmol.h}^{-1}$  suivi du butyrate de méthyle avec  $4.658 \text{ kmol.h}^{-1}$ . 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.

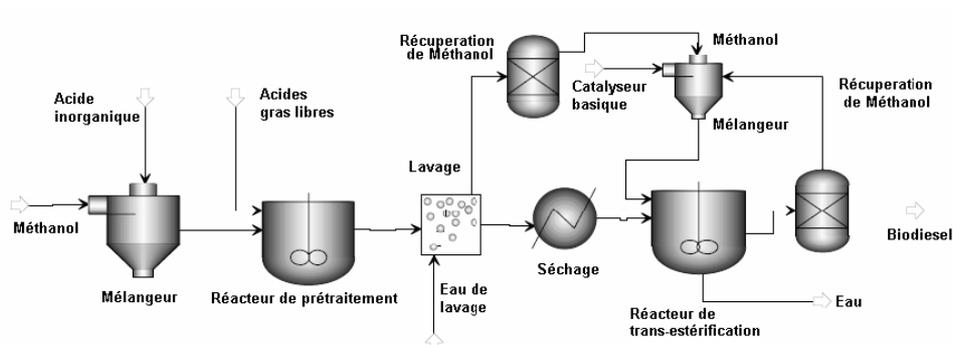


Fig. 2. Schéma du procédé de fabrication du biodiesel à partir des acides gras libres

Tableau 4. Résultats de la simulation du réacteur stœchiométrique.

propriétés	graisse	méthanol	biodiesel	eau
Température °C	60	60	60	60
Pression mm Hg	568	568	568	568
Fraction de vapeur	0	1	0	0
Flux molaire kmol.h <sup>-1</sup>	10	30	34.539	5.461
Flux massique kg.h <sup>-1</sup>	1900.85	952.85	2755.32	98.38
Flux volumique m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>	2.648	1097.329	3.352	0.1
Enthalpie Mmkcal.h <sup>-1</sup>	-1.585	-1.434	-2.873	-0.369
Flux molaire kmol.h <sup>-1</sup>				
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

## CONCLUSIONS

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.

Le Biodiesel est un carburant de substitution renouvelable, fabriqué à partir des huiles végétales et animales usées. C'est une alternative efficace ayant le potentiel d'améliorer

significativement l'environnement. Le Biodiesel est un excellent carburant de remplacement du diesel qui constitue probablement la meilleure solution aux problèmes d'émission de gaz effet de serre et de pollution urbaine. L'avantage majeur du Biodiesel par rapport à d'autres alternatives telles que le gaz naturel ou l'électricité, est qu'il peut être utilisé sans modifications dans diverses applications à base de combustibles en particulier dans les moteurs diesel déjà existants.

#### REFERENCES

1. Kyoto Protocol, Kyoto Protocol of the United Nations Framework Convention on Climate Change, Kyoto (1997).
2. ADEME, Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, *Changement Climatique : Un défi majeur* (2006), <http://www.ademe.fr/>
3. M. Canakci, J. Van Gerpen, *Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids*, Am. Soc. Agricul. Eng., **44** (6), 1429-1436 (2001).
4. C. Strong, C. Erickson, D. Shukla, *Evaluation of Biodiesel Fuel: Literature Review*. Western Transportation Institute, College of Engineering, Montana State University - Bozeman. (2004)
5. GCRI, *Guelph Creative Recycling Initiative*, University of Guelph, <http://www.gcric.ca/french/products/yellowgrease.htm/> (2006)
6. N. Pestes, J. Stanislawo, *Piston ring deposits when using vegetable oil as fuels*. J. Testing Eval, **12** (2), 61-68 (1984).
7. Q. Zhang, M. Feldman, C. Peterson, *Diesel Engine durability when fuelled with methyl ester of winter rapeseed oil*, ASAE Paper No. 88-1562. St. Joseph Mich.: ASAE (1988).
8. M. Formo, *Ester reactions of fatty materials*. JAOCS, **31** (11), 548-559 (1954).
9. J. Van Gerpen, B. Shanks, R. Pruszko, *Biodiesel Production Technology*, National Renewable Energy Laboratory, Contract No. DE-AC36-99-GO10337 (2004).
10. U. Schuchardt, R. Serchelia, M. Matheus, *Transesterification of Vegetable Oils*, Review. J. Braz. Chem. Soc., **9** (1), 199-210 (1998).
11. M. Canakci, J. Van Gerpen, *Biodiesel production via acid catalyst*, Am. Soc. Agricul. Eng., **42** (5), 1203-1210 (1999).
12. J. Aracil, *Produccion de biodiesel a partir de aceites usados*, Laboratorio de Procesos Químicos y Bioquímicos Integrados. Universidad Complutense de Madrid. (2003). Presentacion, <http://www.sodean.es/documentos/jomadabiodiesel/>
13. S. Romano, *Vegetables oils, A new alternative*, *Proceedings Of The International Conference On Plant And Vegetables Oils As Fuels* 10-116, Fargo, 2-4 Agust. St. Joseph, Michigan.: ASAE. (1984)
14. ETSIA *Grasas Y Aceites*, Internal Report, *Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos de Madrid*, [www.etsia.upm.es/fedna/grasasyaceites/grasa\\_mezcla.htm](http://www.etsia.upm.es/fedna/grasasyaceites/grasa_mezcla.htm) (2006)
15. E.M. Fisher, W.J. Pitz, H.J. Curran, C.K. Westbrook, *Detailed Chemical Kinetic Mechanisms for Combustion of Oxygenated Fuels*, *Proceedings of the Combustion Institute*, **28**, 1579-1586 (2000).

## PROIZVODNJA BIODIZELA IZ ŽUTIH MASNOĆA SA SLOBODNIM MASNIM KISELINAMA

**Mahacine Amrani**

*Biodizel je ekološko gorivo dobijeno preradom biljnih i životinjskih masti recikliranih za kuhinjsku upotrebu (žute masnoće). Ove žute masnoće sadrže velike količine slobodnih masnih kiselina koje, u prisustvu alkalnih katalizatora, formiraju sapune. Da bi se formiranje sapuna izbeglo neophodan je pred-postupak tretiranja sirovog materijala kiselim katalizatorima. Reakcija transesterifikacije je kompletna u prisustvu alkalnih katalizatora. Najveća proizvodnja biodizela odgovara molarnom protoku od  $4.985 \text{ kmol.hr}^{-1}$  metil oleata i  $4.658 \text{ kmol.hr}^{-1}$  metil butirata.*