

# Valorisation des graisses animales comme biocombustibles pour moteurs diesel.

Nadia MRAD<sup>1,2\*</sup>, Fethi ALOUI<sup>1</sup>, Mohand TAZEROUT<sup>1</sup>, Sassi Ben NASRALLAH<sup>2</sup>

<sup>1</sup>École des Mines de Nantes, Département Systèmes Energétiques et Environnement (DSEE), GEPEA, CNRS-UMR 6144, 4 rue Alfred Kastler, BP20722 – 44307 Nantes Cedex 03 - France

<sup>2</sup> Centre de Recherche de des Technologies de l'énergie, Laboratoire de Géoénergie Technopole de Borj Cédria, 1001Tunis, Tunisie

\*(auteur correspondant : nadia.mrad@gmail.com)

**Résumé** - La croissance de la demande d'énergie et la limitation des ressources en pétrole conduisent au développement des énergies renouvelables telles les matières grasses (huiles végétales et graisses animales) ou leurs dérivés. Dans ce travail, on se propose d'étudier la valorisation des graisses de bœuf par la technique de pyrolyse afin de produire un biocarburant pour les moteurs diesel. Les produits issus de ce procédé sont : des gaz combustibles, du coke et des gaz condensables en huile de pyrolyse. L'objectif dans ce travail consiste à contrôler le rendement et l'acidité du combustible liquide final (huile de pyrolyse) et aussi d'identifier les différents gaz incondensables dégagés.

## Nomenclature

PCS	Pouvoir calorifique supérieure, $KJ/kg$	<i>Symboles grecs</i>	
Ia	Indice d'acidité, $mgKOH/g$ huile	$\eta_l$	Rendement en liquide
P	Puissance de chauffe, $kW$	$\eta_g$	Rendement en gaz
$m_{gr}$	Masse de la graisse à pyrolyser, $g$	<i>Indices et exposants</i>	
$m_{liq}$	Masse de l'huile de pyrolyse, $g$	<i>liq</i>	Liquide
$m_0$	Masse de échantillon analysé, $g$	<i>gr</i>	Graisse
$N_{KOH}$	Normalité de la solution KOH	<i>KOH</i>	Hydroxyde de potassium
$V_{KOH}$	Volume de la solution KOH, $ml$		

## 1. Introduction

La transformation des matières grasses comme biocarburant pour les moteurs diesel apparaît comme une solution intéressante pour valoriser énergétiquement les réserves en biomasses. Cependant, l'utilisation directe des graisses et des huiles dans un moteur standard provoque des problèmes de combustion et de pollution atmosphérique [1]. Elle risque aussi d'endommager les organes du moteur. Ces problèmes sont dus aux propriétés physicochimiques qui ne sont pas comparables à celles du diesel ordinaire. Pour rendre les propriétés des huiles et graisses animales similaires à celles du gazole, différents procédés ont été proposés [2, 3, 4, 5] : la dilution, le traitement thermique, l'émulsion, la transestérification et la pyrolyse.

Dans ce travail, il s'agit de la conversion de la graisse animale en biocarburant en utilisant la pyrolyse comme méthode de valorisation. Le procédé de pyrolyse, appelé aussi craquage thermique, est basé sur des processus de décomposition thermo-chimiques de la matière, en l'absence de produits oxydants [4,5]. Les produits de cette décomposition sont: un mélange de gaz légers incondensables ( $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ , etc.), des hydrocarbures lourds (gaz condensable en huile de pyrolyse) et du coke (carbone fixe et inertes résiduels). Les proportions de ces produits dépendent des paramètres du procédé ; à savoir : la température, la vitesse de chauffage, le temps de séjour de la matière première dans le réacteur, la pression et la matière première. La graisse animale et les huiles sont constituées principalement de triglycérides. Certains chercheurs ont prospecté le principe de la décomposition chimique des

acides gras contenu dans les triglycérides afin produire les différentes fractions de gaz incondensables, du liquide et du coke [6,7,8]. D'autres chercheurs se sont intéressés à l'analyse des propriétés physicochimiques du liquide obtenu à l'issue du procédé. En effet, Wiggers et al. [8] ont étudié la pyrolyse des déchets gras de poisson. D'après leurs résultats, il s'avère que le produit liquide obtenu à l'issue du procédé présente un indice d'acidité (Ia) élevé, et qui avoisine 131,1 mgKOH/g huile alors que ce taux doit être très faible (Ia  $\approx$  0) pour qu'il puisse être utilisé comme carburant pour moteurs diesel. Le sujet de notre travail est de contrôler le rendement et l'acidité de l'huile de pyrolyse produite, et aussi d'identifier les différents gaz incondensables dégagés.

## 2. Analyse de la graisse

La graisse utilisée dans notre travail est celle de bœuf. Les différents acides gras composant la graisse ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Le chromatographe utilisé est de type Agilent technologie 6890N. Les résultats de l'analyse sont présentés dans le tableau 1. La graisse est composée d'une variété d'acides gras. L'acide le plus dominant est l'acide oléique. Outre que les acides gras, la graisse contient aussi des proportions (3,67%) d'acides gras libres, des composés organiques et des traces d'eau.

Non usuel de l'acide	Formule chimique	Composition (%)
Acide myristique	C14 :0	03,30
Acide palmitique	C16 :0	25,20
Acide palmitoléique	C16 :1	03,80
Acide stéarique	C18 :0	16,00
Acide oléique	C18 :1	44,70
Acide linoléique	C18 :2	03,23
Acide linoléique	C18 :3	00,10

*Tableau 1 : Estimation expérimentale de la composition massique en acides gras de graisses de bœuf*

L'estimation du pouvoir calorifique supérieur (PCS) de la graisse a été effectuée à l'aide d'une bombe calorimétrique Parr 6200 CALOREMETER. La valeur obtenue pour un échantillon de graisse est de 40151 kJ/kg, par contre la valeur moyenne du PCS du diesel ordinaire est de 44800 kJ/Kg. On peut conclure que la graisse utilisée possède un PCS important, et voisin de celui du gazole et qu'elle peut donc former un bon combustible.

## 3. Pyrolyse de la graisse

La pyrolyse (ou craquage thermique de la graisse) a été effectuée pour des températures allant de 350°C à 550°C dans l'installation de pyrolyse conçue au laboratoire GEPEA à l'Ecole des Mines de Nantes (Figure 1 et 2). L'installation de pyrolyse utilisée comporte:

- Un réacteur en acier inoxydable de longueur 250 mm et de diamètre interne 160 mm, dont le couvercle est équipé de thermocouples et d'un tube de raccordement de gaz vecteur (Azote),
- Deux résistances électriques de puissance totale 5kW fixées à la surface d'un matériau isolant réfractaire, et placées tout autour du réacteur,
- Un système de condensation en verre, formé par deux échangeurs de chaleurs, et un ballon immergé dans un sseau de glace.



Figure 1 : Pyrolyseur utilisé (GEPEA, Ecole des Mines de Nantes)



Figure 2 : Système de condensation

Nous avons introduit 100g de graisse dans le réacteur purgé continuellement par l'azote (N<sub>2</sub>). Nous avons fixé la puissance de chauffe des résistances à 5kW. Le craquage thermique de la graisse débute lorsque la température à l'intérieur du réacteur atteint 350°C, et des gaz issus de la réaction commencent à se former. Les gaz produits (condensables et incondensables) s'échappent par une conduite placée sur le couvercle du réacteur. Les gaz circulent ensuite dans un échangeur de chaleur (condenseur) où ils se condensent pour former une phase aqueuse et une phase organique. Les gaz incondensables sont analysés avant d'être évacués dans l'atmosphère.

#### 4. Analyse des gaz de pyrolyse

Pour avoir une idée sur les différents gaz incondensables (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, etc.) produits suite à la pyrolyse des déchets graisseux, nous avons utilisé un micro GC (Chromatographe en phase gazeuse) de type Agilent Technologie 300A. L'analyse a été effectuée pendant toute la durée de la transformation : dès l'apparition des premières vapeurs, jusqu'à la fin du procédé. Les résultats de l'analyse sont présentés dans le tableau 2.

Gaz	400°C	450° C	500°C	550°C
H <sub>2</sub>	00,00	0,0900	0,790	02,83
O <sub>2</sub>	22,48	00,6000	1,410	01,21
N <sub>2</sub>	77,09	95,8500	56,400	49,51
CH <sub>4</sub>	-	00,0000	1,483	10,30
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-	00,0097	0,600	00,00
CO <sub>2</sub>	-	00,6300	13,710	01,14
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	00,0000	0,770	05,06
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-	00,0066	1,030	05,70
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	00,0000	0,655	01,17

Tableau 2 : Estimation expérimentale des proportions en gaz incondensables formés

## 5. Analyse de l'huile de pyrolyse

Le liquide que nous avons obtenu contient une fraction aqueuse et une fraction organique. Ces fractions ont été séparées par une simple décantation. La fraction organique (bio-huile) est formée principalement par des hydrocarbures et des acides carboxyliques. La teneur en acides carboxyliques est représentée par l'indice d'acidité. Cette propriété chimique est la principale raison qui restreint l'utilisation de bio-huile comme combustible pour les moteurs diesel. Par un dosage acido-basique, nous avons déterminé l'indice d'acidité du bio-huile ( $I_a$ ). Cet indice est calculé en pesant la quantité d'hydroxyde de potassium nécessaire (KOH) pour neutraliser un gramme d'huile (équation 1) :

$$I_a = \frac{56,1 \times V_{KOH} \times N_{KOH}}{m_0} \quad (1)$$

L'acidité de l'huile de pyrolyse formée vaut 38,14 mgKOH/g huile. Cette valeur est assez élevée pour que l'huile de pyrolyse puisse être utilisée dans un moteur diesel en tant que carburant diesel ordinaire. La méthode la plus utilisée pour résoudre le problème d'acidité est l'estérification. Ce procédé est très utilisé par l'Institut Français de Pétrole (IFP). D'autres auteurs ont proposé solutions telles que le traitement de l'huile de pyrolyse avec l'argile vert, le charbon actif pour l'absorption des résidus, le craquage catalytique des matières grasses [4, 5]. Nous nous proposons d'étudier les deux dernières techniques citées. On étudiera aussi l'effet de la puissance de chauffe sur l'acidité de l'hydrocarbure lourd.

### 5.1. Traitement de l'huile de pyrolyse

A fin de diminuer l'acidité de l'huile de pyrolyse produite ( $I_a=38,14$  mg KOH/h huile), nous avons ajouté de l'argile verte comme absorbant, et nous avons procédé comme suit:

- Refroidissement du mélange à 4 °C pendant 120 min,
- Centrifugation à 3000 trs/mn,
- Lavage à eau (à 5% de volume),
- Distillation pendant 15 min,
- Chauffage du liquide final à 105 °C pendant 30 min afin d'éliminer toute trace d'eau.

Nous avons obtenu une valeur d'acidité de l'huile de pyrolyse traitée égale à 36 ; ce qui nous permet de déduire que l'ajout de l'argile ne permet pas de diminuer le taux d'acides gras libres présents dans l'huile (hydrocarbure).

### 5.2. Effet de la variation de la puissance de chauffe

Nous avons effectué deux expériences de pyrolyse à 1,25 kW et 2,5 kW en gardant tous les autres paramètres constants (quantité de graisse, température maximale, et débit d'azote).

Les rendements en gaz incondensables  $\eta_g$  (équation 2 ci après) et condensables en huile de pyrolyse,  $\eta_l$ , (équation 3) sont déterminés à partir de la quantité de liquide condensée et en négligent la formation du coke.

$$\eta_g = \frac{m_{gr} - m_{liq}}{m_{gr}} \cdot 100 \quad (2)$$

$$\eta_l = \frac{m_{liq}}{m_{gr}} \cdot 100 \quad (3)$$

Le rendement en produit liquide obtenu est influencé par la puissance de chauffe. En effet, d'après les résultats présentés dans le tableau 3, on peut déduire qu'à faible vitesse de chauffe on favorise la production du liquide.

P	$\eta_l$	$\eta_g$	Ia
kW	%	%	mgKOH/ghuile
0	-	-	12,14
1,25	79,00	21,00	49,00
2,50	75,00	25,00	48,50
5,00	72,24	27,75	38,14

Tableau 3 : Estimation de l'effet de la puissance sur l'acidité et les rendements

D'après les résultats présentés dans le tableau 4, la vitesse de chauffe n'a pas d'influence significative sur l'acidité. L'acidité de la graisse est de 12,14 mgKOH/g huile et le craquage thermique de cette dernière à différentes puissances de chauffe n'a fait qu'augmenter la teneur en acides gras libres.

### 5.3. Craquage catalytique de la graisse

Le craquage catalytique est la pyrolyse en présence d'un catalyseur [4, 5]. L'ajout de catalyseur au procédé de pyrolyse a un effet sur la composition et le rendement en liquide et gaz produits [4]. Junming et al. [9] ont utilisé un système de pyrolyse avec injection continue d'huile de tournesol et de différents types de catalyseurs : L'alumine ( $Al_2O_3$ ) le carbonate de sodium ( $Na_2CO_3$ ) le carbonate de potassium ( $K_2CO_3$ ) et le MCM-41. Ils ont prouvé que l'acidité de l'huile de pyrolyse diminue en utilisant des catalyseurs basiques tels que le  $Na_2CO_3$  et le  $K_2CO_3$ . Nous avons utilisé différentes proportions du catalyseur  $Na_2CO_3$  pour contrôler l'acidité du produit final issu de la pyrolyse de graisse de bœuf. Nous avons fixé la masse de graisse à 100 gramme, la puissance de chauffe à 5 kW et la température maximale à 550 °C. Les différents résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 5 ci-dessous.

M $Na_2CO_3$	$\eta_l$	$\eta_g$	Ia
g	%	%	mgKOH/g huile
0,0	--	--	38 ,14
2,5	75 ,8	23,0	24,00
5,0	70 ,4	29,6	19,95
7,5	67,2	32,8	10,00

Tableau 5 : Estimation expérimentale de l'effet du catalyseur  $Na_2CO_3$  sur l'acidité et les rendements

D'après les résultats du tableau 5 précédent, nous avons pu conclure que le taux d'acidité Ia diminue en augmentant la masse du catalyseur. Des solutions sont en cours d'études pour essayer de réduire la quantité de catalyseur utilisé tout en gardant le niveau d'acidité le plus bas possible.

## 6. Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié la valorisation de la graisse de bœuf en tant que carburant diesel par le procédé de pyrolyse. L'hydrocarbure obtenu à l'issue du craquage thermique (l'huile de pyrolyse) possède un taux d'acidité très élevé. Le craquage catalytique

paraît une solution pour résoudre le problème de l'acidité. L'acidité a diminué de 38,14 à 10 mg KOH/g huile en utilisant 7,5g de carbonate de sodium pour 100 g de graisse et avec une puissance de chauffe de 5 kW. Nous testons actuellement d'autre type de catalyseur à différents portions pour mieux contrôler l'indice d'acide de l'huile de pyrolyse et optimiser la quantité de huile produite. Une fois que nous obtiendrons un biocarburant (huile de pyrolyse) ayant une acidité négligeable et des propriétés semblable à celle du diesel ordinaire, on s'intéressera à l'étude énergétique du processus de pyrolyse.

### Références

- [1] M.S. Graboski, R.L. Mc Cormick. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 24, (1998), 125-164.
- [2] A.K. Agarwal, Biofuels, (alcohols and biodiesel) applications as fuels for international combustion engine. *Progress in Energy and Combustion Science*, 33, (2006), 233-271.
- [3] A. Kerihuel, Etude de la transformation et de la combustion des carburants alternatifs à base de graisse pour moteur diesel, thèse de doctorat de l'université de Nantes, (2007).
- [4] K.D. Maher, D.C. Bressler, Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource Technology*, 98, (2007), 2351–2368.
- [5] L. Dandik, H. Ayse Aksoy, Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor, *Fuel Processing Technology*, 57, (1998), 81-92.
- [6] M.R. Cinara Prado, R. Nelson, A. Filho, Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 86, (2009), 338–347.
- [7] E.B. Higman, I. Schmeltz, H.C. Higman, O.T. Chortyk, Studies on thermal degradation of naturally occurring materials. 2. Products from pyrolysis of triglycerides at 400 degrees. *J. Agric. Food Chem*, 21, (1973), 202–204.
- [8] V.R. Wiggers, A. Wisniewski Jr., L.A.S. Madureira, A.A. Chivanga Barros, H.F. Meier, Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Continuous production in a pilot plant, *Fuel*, 88, (2009), 2135–2141.
- [9] Xu. Junming, Jiang Jianchun, Lu Yanju, Chen Jie, Liquid hydrocarbon fuels obtained by the pyrolysis of soybean oils. *Bioresource Technology*, 100, (2009), 4867–4870.