

EXEMPLE D'APPLICATION PROSIMPLUS

UNITE DE PRODUCTION DE BIOCARBURANT

A PARTIR D'HUILE VEGETALE ET AVEC UN CATALYSEUR ALCALIN

INTERET DE L'EXEMPLE

Cet exemple traite de la production de biocarburant à partir d'huiles végétales avec un catalyseur alcalin. La production de biodiesel s'effectue à l'aide d'une réaction de transestérification, qui nécessite l'utilisation d'un alcool (le méthanol en général), et permet de produire du biodiesel et du glycérol à partir d'huile. Ce procédé comporte essentiellement des réacteurs simples (pour la transestérification et la neutralisation du catalyseur), des colonnes de lavage et des séparateurs de constituants pour séparer les composés lourds des légers, et des colonnes de distillation pour la séparation des produits et la purification du biodiesel. Des spécifications sont imposées sur les courants de sortie des colonnes afin d'obtenir les puretés requises.

DIFFUSION	<input checked="" type="checkbox"/> Libre Internet	<input type="checkbox"/> Réservé clients ProSim	<input type="checkbox"/> Restreinte	<input type="checkbox"/> Confidentiel
-----------	--	---	-------------------------------------	---------------------------------------

FICHIER PROSIMPLUS CORRESPONDANT	PSPS_EX_FR-Production-Biocarburant.pmp3
----------------------------------	---

Il est rappelé au lecteur que ce cas d'utilisation est un exemple et ne doit pas être utilisé à d'autres fins. Bien que cet exemple soit basé sur un cas réel il ne doit pas être considéré comme un modèle de ce type de procédé et les données utilisées ne sont pas toujours les plus exactes disponibles. ProSim ne pourra en aucun cas être tenu pour responsable de l'application qui pourra être faite des calculs basés sur cet exemple.

Energy

Fives ProSim

Siège social : Immeuble Stratège A - 51 rue Ampère - 31670 Labège - FRANCE

Tél. : +33 (0)5 62 88 24 30

S.A.S. au capital de 147 800 € - 350 476 487 R.C.S. Toulouse - Siret 350 476 487 00037 - APE 5829C - N° TVA FR 10 350 476 487

www.fivesgroup.com / www.fives-prosim.com

TABLE DES MATIÈRES

1.	MODELISATION DU PROCEDE	3
1.1.	Présentation du procédé	3
1.2.	Schéma du procédé	5
1.3.	Constituants.....	6
1.4.	Modèle thermodynamique	7
1.5.	Réactions chimiques	8
1.6.	Conditions opératoires.....	8
2.	RESULTATS	12
2.1.	Bilans matière et énergie.....	12
2.2.	Profils des colonnes	13
3.	BIBLIOGRAPHIE	18

1. MODELISATION DU PROCEDE

1.1. Présentation du procédé

La production de biodiesel s'effectue essentiellement par transestérification, une réaction catalytique, permettant de produire du biodiesel et du glycérol à partir d'huiles (huiles végétales ou huiles de cuisine usagées) et d'alcool. Pendant la réaction de transestérification, l'ester échange l'alkyle du groupe -COO-R avec un alcool, en produisant ainsi un nouvel ester.

Les huiles végétales sont composées principalement de triglycérides (résultant de l'estérification des fonctions alcools du glycérol par trois molécules d'acides gras). Quand les triglycérides réagissent avec l'alcool (le méthanol en général), les trois chaînes d'acides gras se détachent du squelette du glycérol pour aller se fixer sur l'alcool, en produisant ainsi un ester d'huile (par exemple le biodiesel, noté par la suite **FAME** (Fatty Acid Methyl Esters)).

L'équation chimique de cette réaction s'écrit :



Cette réaction peut être catalysée par un catalyseur alcalin, acide ou enzymatique. Seul le premier va être utilisé dans le cadre de cette étude.

Les principales caractéristiques d'un **procédé impliquant un catalyseur alcalin** sont :

- Rapport molaire alcool - huile de 6 : 1.
- Le taux de conversion d'huile en méthyle ester est de 90 à 98% en 90 min.
- Une forte sensibilité à la pureté des réactifs : la présence d'eau dans le milieu réactionnel peut conduire à une saponification (les acides gras réagissent avec le catalyseur alcalin pour produire du savon et de l'eau). Cette saponification conduit non seulement à un déficit du catalyseur, mais le savon produit participe à la formation d'émulsions, ce qui engendre des difficultés au niveau de la séparation et de la purification du biodiesel.
- L'utilisation de réactifs anhydres est particulièrement importante et présente une limitation pour les procédés utilisant des huiles de cuisines usagées. Il est nécessaire de passer par une étape de prétraitement.

Le procédé présenté ici opère avec des huiles végétales comme matière première. Le biodiesel peut être produit à partir de différentes huiles végétales : colza, tournesol, soja et même des huiles de friture usagées. Compte tenu de sa large utilisation sur le plan industriel, l'huile de colza a été choisie comme matière première pour la simulation de ce procédé.

Ce procédé comporte essentiellement des réacteurs, des colonnes de distillation, des colonnes d'extraction et des séparateurs de constituants.

Le méthanol et l'hydroxyde de sodium (courants C101 et C103) sont mélangés (MIX101) et leur pression est amenée à 400 kPa à l'aide d'une pompe centrifuge (P101). La pression de l'alimentation en huile (courant C105) est amenée à 400 kPa (pompe P103) et sa température à 60°C à l'aide d'un consigneur de température (E101). Ces trois courants, avec le courant C201A de recyclage du méthanol (111 kg/h) constituent l'alimentation du réacteur de transestérification (R101).

Suite à la transestérification, le mélange est amené dans une colonne à condenseur total (T201 par le courant C106) afin de séparer le méthanol du mélange. Le distillat qui contient du méthanol quasi-pur est recyclé à l'entrée du réacteur (courant C201), alors que la pression du résidu (courant C202) est amenée à 200 kPa (P202), et sa température refroidie à 60°C par un échangeur (E201). Le résidu est ensuite lavé à l'eau dans une colonne d'extraction (T301 par le courant C203). Le lavage sépare le biodiesel du méthanol, du glycérol et du catalyseur.

Le courant de tête (C301) est envoyé vers un séparateur par gravité (modélisé par un séparateur de constituants (X301)), qui permet de récupérer le NaOH en pied (courant C301B), et le FAME, l'huile et une fraction d'eau et de méthanol en tête (courant C301A). Les taux de récupération du FAME, d'huile, d'eau et du méthanol dans la phase organique du séparateur X301 sont spécifiés à 1.

Ces constituants sont ensuite séparés à l'aide d'une colonne à distiller à condenseur partiel (T401).

Cette séparation additionnelle est nécessaire pour obtenir la pureté de biodiesel qui répond aux spécifications de l'ASTM (American Society for Testing and Materials), supérieure à 99,6%. Le condenseur partiel facilite la séparation du FAME et du mélange eau - méthanol (en tête de colonne).

Il est important de signaler la nécessité d'opérer sous vide pour garder la température suffisamment basse et éviter ainsi la dégradation du biodiesel.

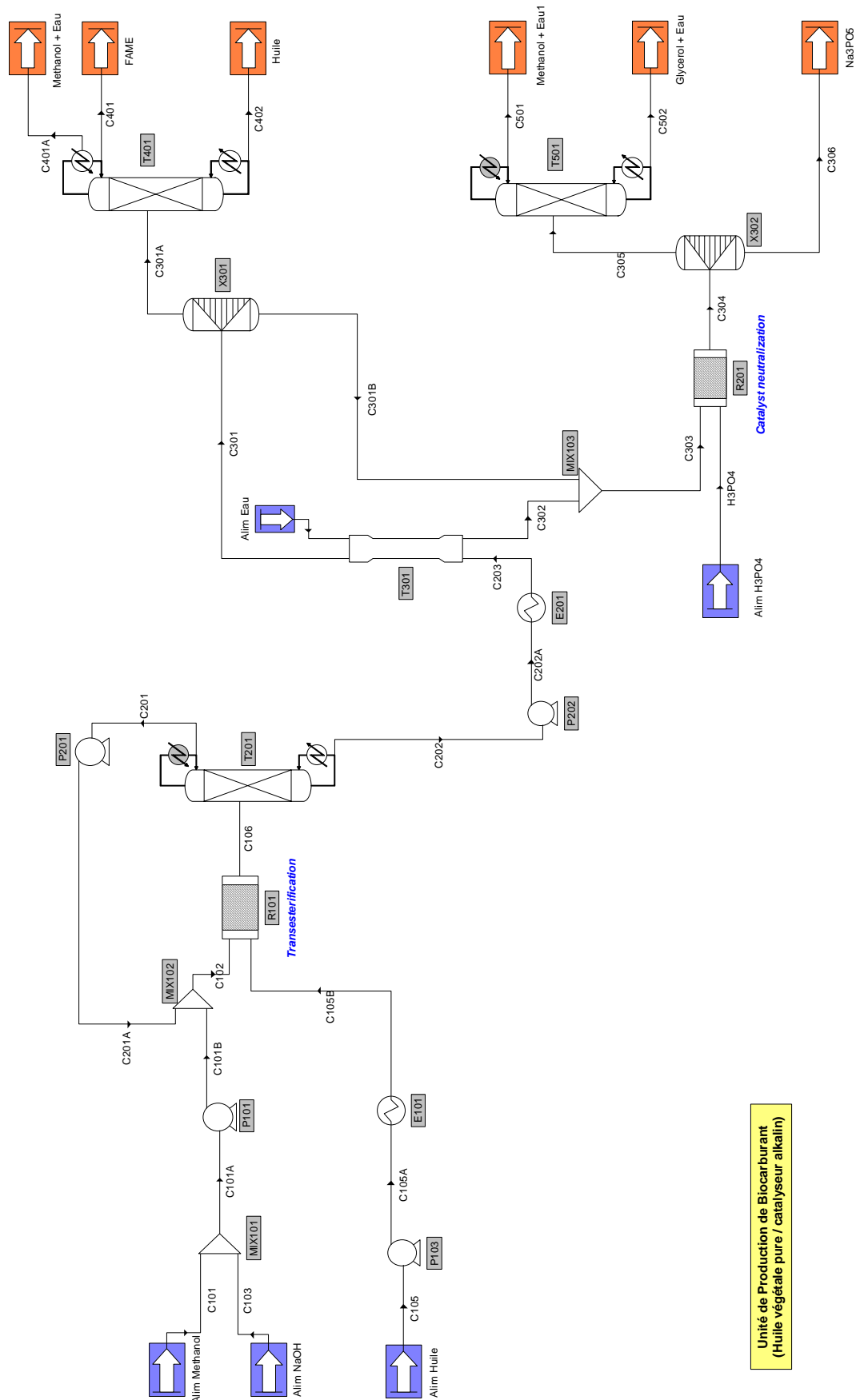
Les courants de pied de la colonne d'extraction (T301) et du séparateur de constituants (X301) sont introduits dans un réacteur simple, pour neutraliser le NaOH, en ajoutant de l'acide phosphorique pur (courant H3PO4).

Le Na_3PO_4 produit est séparé des autres constituants par le passage dans un séparateur de constituants (X302).

Après avoir récupéré le Na_3PO_4 (courant C306), le courant C305 contient plus de 82% massique en glycérol. Mais le glycérol voulu comme un produit secondaire doit avoir une pureté d'environ 92%. Il est alors indispensable de séparer le glycérol contenu dans ce courant par distillation et le courant de tête du séparateur (C305) est donc envoyé dans la colonne à distiller avec condenseur total (T501).

Cet exemple est inspiré de l'article de Zhang *et al.* [1].

1.2. Schéma du procédé



Production du biodiesel à partir d'huiles végétales avec un catalyseur alcalin

1.3. Constituants

Les constituants pris en considération dans les fichiers de simulation sont les suivants :

Nom	Formule chimique	N° CAS	Fonction dans le procédé
Méthanol	CH ₃ OH	67-56-1	Réactif.
Huile de colza : triolein ou triacylglycérol	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	122-32-7	Matière première, réactif principal.
Méthyle oléate (biodiesel, FAME)	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	112-62-9	Produit principal.
Glycérol	C ₃ H ₈ O ₃	56-81-5	Produit secondaire.
Hydroxyde de Sodium	NaOH	1310-73-2	Catalyseur alcalin.
Eau	H ₂ O	7732-18-5	Permet la séparation du FAME des autres produits, par lavage.
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	7664-38-2	Permet de neutraliser le NaOH.
Phosphate de sodium	Na ₃ PO ₄	7601-54-9	Produit issu de la neutralisation du NaOH.

Tous les constituants utilisés dans ce procédé sont extraits de la base de données standard du logiciel ProSimPlus.

Il est à noter que compte tenu du fait que les espèces électrolytiques présentes dans les procédés n'interviennent que dans les étapes de réaction en tant que catalyseur ou de neutralisateur de catalyseur, ils ont été considérés comme non volatiles ($P_i^0 = \exp(-30)$, $\Delta H^{\text{vap}}=0$) et les propriétés thermodynamiques manquantes (densité liquide, chaleur spécifique liquide,...) ont été assimilées à celles de l'eau.

Le tableau ci-dessous résume les propriétés qu'il a été nécessaire de renseigner pour les électrolytes :

Constituant	Propriétés
NaOH	Décomposition UNIFAC = 1[H ₂ O]
H ₃ PO ₄	Décomposition UNIFAC = 1[H ₂ O] Pression de vapeur saturante : $P_i^0 = \exp(-30)$ Chaleur spécifique gaz parfait égale à celle de l'eau.
Na ₃ PO ₄	Décomposition UNIFAC = 1[H ₂ O] Pression de vapeur saturante : $P_i^0 = \exp(-30)$ Enthalpie de vaporisation égale à celle de l'eau. Les chaleurs spécifiques liquide et gaz parfait sont assimilées à celles de l'eau

1.4. Modèle thermodynamique

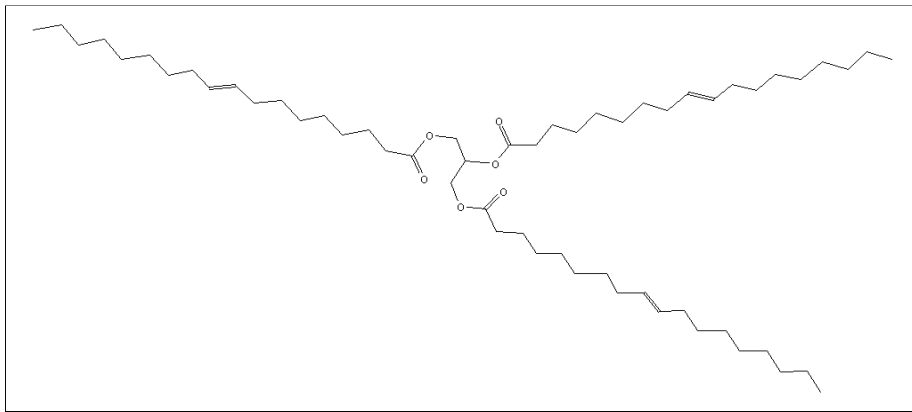
Le système contient des constituants polaires (tels que le méthanol et le glycérol), ce qui induit de fortes interactions en phase liquide.

La pression opératoire étant faible (de 0,1 à 4 bars), le comportement de la phase vapeur peut être assimilé à celui d'un gaz parfait.

D'après ces deux considérations, une approche de type hétérogène peut être retenue.

Ne disposant pas des données d'équilibre pour les binaires du système, le choix s'est porté sur un modèle prédictif par contribution de groupe de type UNIFAC, le modèle UNIFAC modifié par Dortmund [4] ayant finalement été choisi. Cependant, les décompositions UNIFAC n'étant pas disponibles pour tous les constituants, comme par exemple le triolein et tous les inorganiques, les hypothèses suivantes ont été retenues :

- ❖ La décomposition UNIFAC des inorganiques est assimilée à celle de l'eau (cela revient principalement à négliger l'influence du pH sur l'équilibre, approximation raisonnable compte tenu de la faible teneur en inorganiques, ces derniers ne jouant qu'un rôle de catalyseur).
- ❖ La décomposition UNIFAC du triolein est obtenue à partir de sa structure chimique :



Structure chimique du triolein

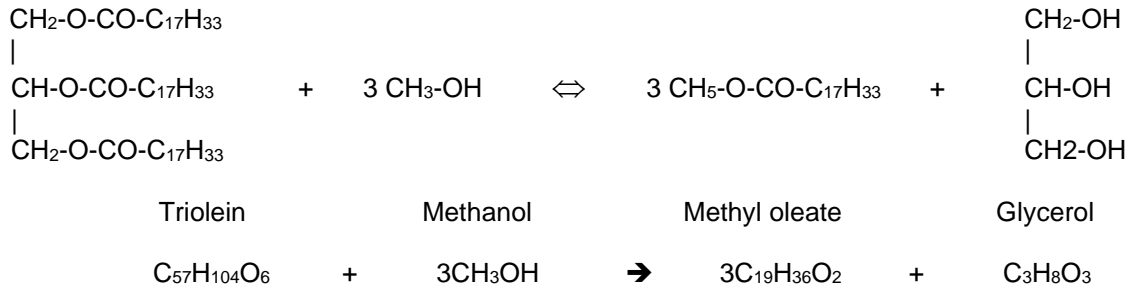
La décomposition UNIFAC Dortmund retenue du triolein est la suivante:

Sous-groupe	Fréquence
CH=CH	3
CH ₂	41
CH	1
CH ₃	3
CH ₂ COO	3

1.5. Réactions chimiques

Deux réactions interviennent dans le procédé : une réaction de transestérification et une réaction de neutralisation.

- Transestérification (Réaction 1, jeu de réaction (R1)) :



- Neutralisation du catalyseur (Réaction 2, jeu de réaction (R2)) :

(neutralisation de l'hydroxyde de sodium par l'acide phosphorique)



1.6. Conditions opératoires

- ✓ Alimentation du procédé

	C101	C103	C105
Débit total (kg/h)	117,2	10,0	1050,0
Composé pur	Méthanol	NaOH	Triolein
Température (°C)	25	25	25
Pression (kPa)	100	100	100

- ✓ Echangeur E101

Paramètres de fonctionnement	Valeur
Type d'échangeur	Consignateur de température
Température de sortie (°C)	60

- ✓ Pompes P101, P103 et P201

Paramètres de fonctionnement	Valeur
Type de pompe	Pompe centrifuge
Efficacité volumétrique	0,65
Pression de sortie (kPa)	400

✓ Réacteur R101 (transestérification, Réaction 1)

<i>Paramètres de fonctionnement</i>	<i>Valeur</i>
Type de réacteur	Simple
Jeu de réactions	(R1)
Température de fonctionnement (°C)	60
Pression (kPa)	400
Taux de conversion de l'huile en biodiesel (%)	95
Rapport molaire méthanol - huile à l'entrée	6 : 1

✓ Colonne de distillation T201 (récupération du méthanol)

<i>Paramètres de fonctionnement</i>	<i>Valeur</i>
Type de colonne	Colonne à condenseur total
Nombre d'étages théoriques	5
Plateau d'alimentation	2
Pression de tête (kPa)	20
Pression de pied (kPa)	30
Débit de distillat liquide (kg/h)	111
Taux de reflux	2

Spécification complémentaire de la colonne T201 :

	<i>Spécification</i>	<i>Type de produit</i>	<i>Constituant</i>	<i>Valeur</i>	<i>Phase</i>	<i>Type</i>	<i>Action</i>
1 :	Taux de récupération	Distillat liquide	Méthanol	0,9258	Liq.	Mol.	Débit distillat liq.

✓ Echangeur E201

<i>Paramètres de fonctionnement</i>	<i>Valeur</i>
Type d'échangeur	Consignateur de température
Température de sortie (°C)	60

✓ Pompe P202

<i>Paramètres de fonctionnement</i>	<i>Valeur</i>
Type de pompe	Pompe centrifuge
Efficacité volumétrique	0,65
Pression de sortie (kPa)	200

- ✓ Colonne d'extraction T301 (lavage à l'eau)

Cette séparation est effectuée en ajoutant 11 kg/h d'eau, à 25°C

<i>Paramètres de fonctionnement</i>	<i>Valeur</i>
Type de colonne	Colonne d'extraction
Nombre d'étages théoriques	4
Température de fonctionnement (°C)	60
Pression (kPa)	120

- ✓ Colonne de distillation T401 (purification du FAME)

<i>Paramètres de fonctionnement</i>	<i>Valeur</i>
Type de colonne	Colonne à condenseur partiel
Nombre d'étages théoriques	5
Plateau d'alimentation	2
Pression de tête (kPa)	10
Pression de pied (kPa)	20
Débit de distillat vapeur (kg/h)	7,82
Débit de distillat liquide (kg/h)	999,88
Taux de reflux	2

Spécification complémentaire de la colonne T401 :

<i>Spécification</i>	<i>Type de produit</i>	<i>Constituant</i>	<i>Valeur</i>	<i>Type</i>	<i>Action</i>
1 : Pureté	Distillat liquide	Methyl Oleate	0,997	Mas.	Débit soutirage liq. C401

- ✓ Réacteur R201 (neutralisation du catalyseur, Réaction 2)

Le débit de l'alimentation en H3PO4 est spécifié à 8,2 kg/h, à 60°C et 110 kPa (courant H3PO4).

<i>Paramètres de fonctionnement</i>	<i>Valeur</i>
Type de réacteur	Simple
Jeu de réactions	(R2)
Température de fonctionnement (°C)	60
Pression (kPa)	110
Taux de conversion de NaOH (%)	100

✓ Colonne de distillation T501 (purification du glycérol)

<i>Paramètres de fonctionnement</i>	<i>Valeur</i>
Type de colonne	Colonne à condenseur partiel
Nombre d'étages théoriques	4
Plateau d'alimentation	2
Pression de tête (kPa)	40
Pression de pied (kPa)	50
Débit de distillat liquide (kg/h)	9,02
Taux de reflux	2

2. RESULTATS

2.1. Bilans matière et énergie

Ce document ne présente que les bilans matière et énergie sur les courants les plus pertinents. ProSimPlus fournit cependant des résultats complets sur tous les courants et sur chaque opération unitaire.

Courants d'alimentation (C101, C103, C105, H3PO4 feed, Water feed)

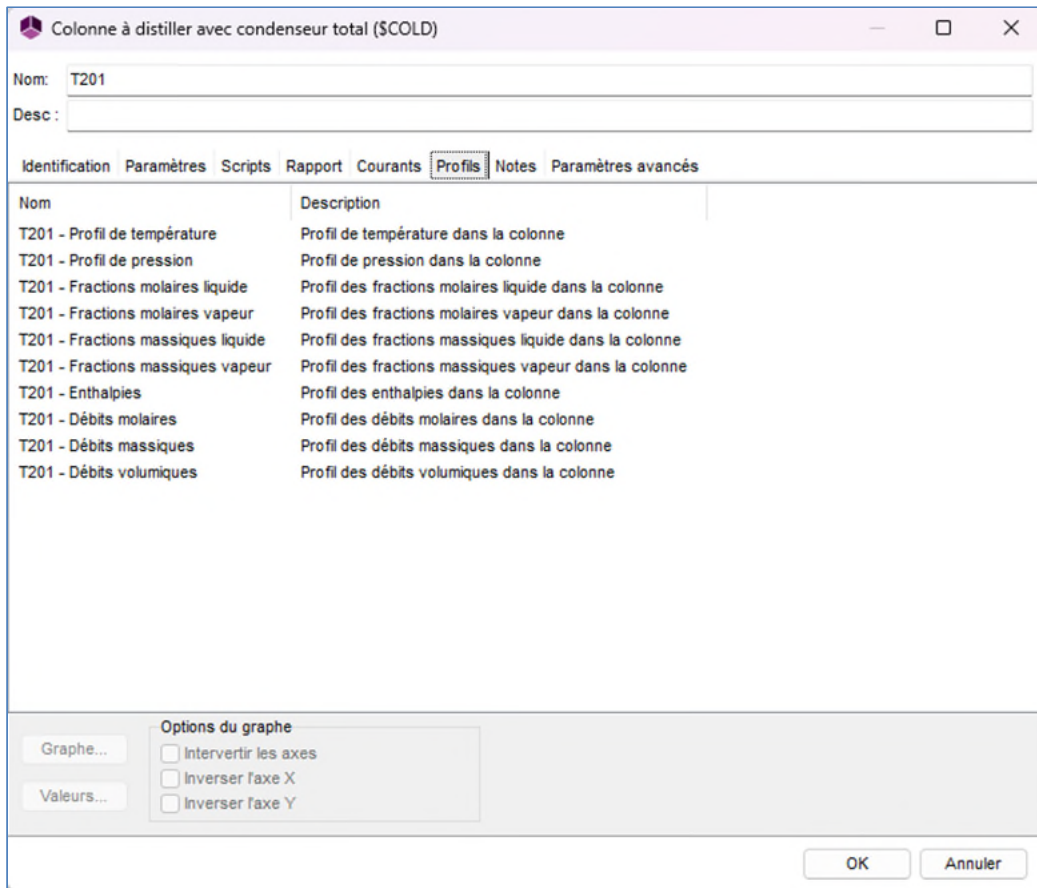
Courant		C101	C103	C105	H3PO4	Water
De		Methanol feed	NaOH feed	Oil feed	H3PO4 feed	Water feed
Vers		MIX101	MIX101	P103	R201	T301
Débits partiels		kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
METHANOL		117,2	0	0	0	0
Triacylglycerol (oil)		0	0	1050	0	0
METHYL OLEATE (FAME)		0	0	0	0	0
GLYCEROL		0	0	0	0	0
SODIUM HYDROXIDE		0	10	0	0	0
WATER		0	0	0	0	11
PHOSPHORIC ACID		0	0	0	8,2	0
TRISODIUM PHOSPHATE		0	0	0	0	0
Débit total	kg/h	117,2	10	1050	8,2	11
Fractions massiques						
METHANOL		1	0	0	0	0
Triacylglycerol (oil)		0	0	1	0	0
METHYL OLEATE (FAME)		0	0	0	0	0
GLYCEROL		0	0	0	0	0
SODIUM HYDROXIDE		0	1	0	0	0
WATER		0	0	0	0	1
PHOSPHORIC ACID		0	0	0	1	0
TRISODIUM PHOSPHATE		0	0	0	0	0
Etat physique		Liquide	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide
Température	°C	25	25	25	60	25
Pression	kPa	100	100	100	110	100
Enthalpie	kcal/h	-32908,68	0,00	-32686,40	23,56	-6402,00
Fraction vapeur		0	0	0	0	0

Courants de production (C401A, C401, C402, C501, C502, C306)

Courant		C401A	C401	C402	C501	C502	C306
De		T401	T401	T401	T501	T501	X302
Vers		Methanol+ Water	FAME	Oil1	Methanol+ Water1	Glycerol+ Water	Na ₃ PO ₅
Débits partiels		kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
METHANOL		1,69	0,06	0,00	4,84	2,28	0,00
Triacylglycerol (oil)		0,02	2,73	49,38	0,00	0,00	0,00
METHYL OLEATE (FAME)		2,36	975,75	24,30	0,00	0,01	0,00
GLYCEROL		0,00	0,00	0,00	0,00	103,79	0,00
SODIUM HYDROXIDE		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
WATER		3,76	0,15	0,00	4,18	7,41	0,00
PHOSPHORIC ACID		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
TRISODIUM PHOSPHATE		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,66
Débit total	kg/h	7,82	978,69	73,68	9,02	113,49	13,70
Fractions massiques							
METHANOL		0,2161	0,0001	0,0000	0,5362	0,0201	0,0000
Triacylglycerol (oil)		0,0021	0,0028	0,6702	0,0000	0,0000	0,0000
METHYL OLEATE (FAME)		0,3013	0,9970	0,3298	0,0000	0,0001	0,0000
GLYCEROL		0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,9145	0,0000
SODIUM HYDROXIDE		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
WATER		0,4805	0,0002	0,0000	0,4637	0,0653	0,0000
PHOSPHORIC ACID		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0024
TRISODIUM PHOSPHATE		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,9976
Etat physique		Vapeur	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide
Température	°C	171,65	171,65	297,72	53,00	90,26	60,00
Pression	kPa	10	10	20	40	50	110
Enthalpie	kcal/h	488,49	-7061,74	6929,45	-3573,93	-24960,62	2,65
Fraction vapeur		1	0	0	0	0	0

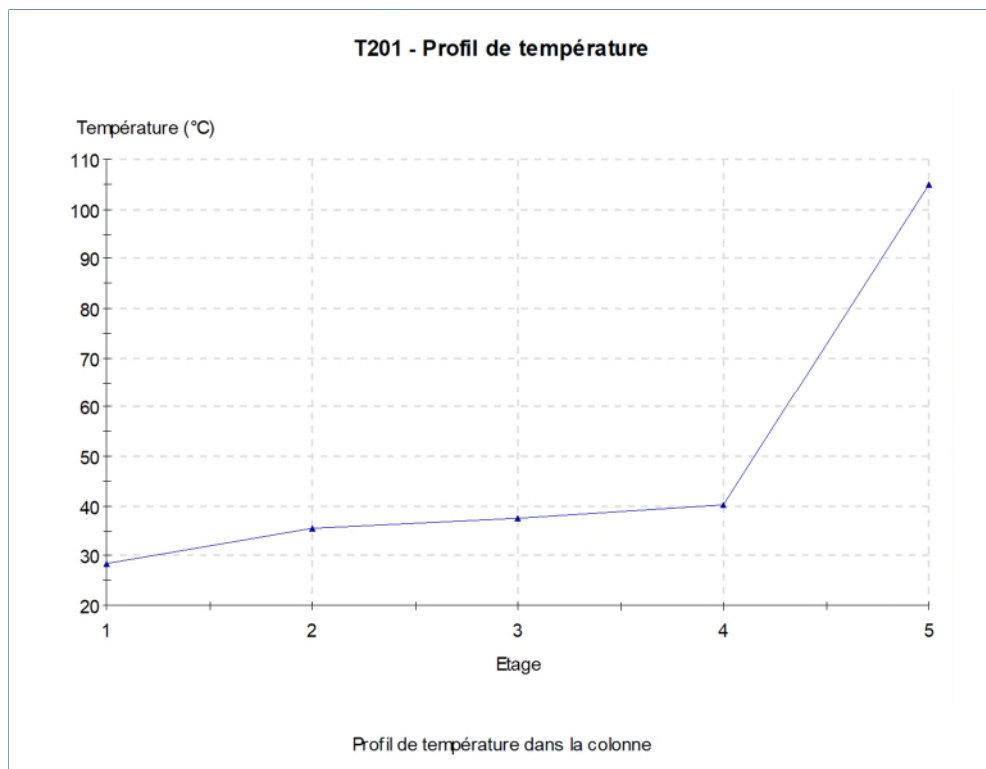
2.2. Profils des colonnes

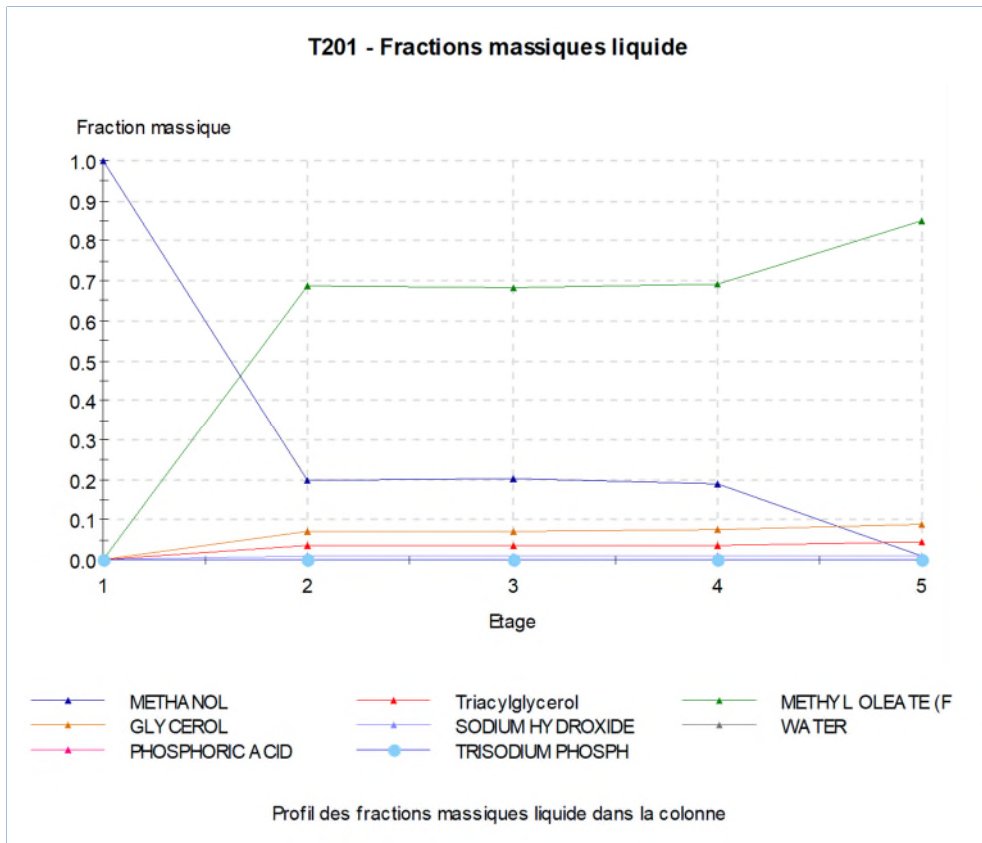
Les profils de colonne sont obtenus après la simulation dans la fenêtre de configuration de la colonne, sous l'onglet « Profils ». Un double-clic sur le profil souhaité, génère le graphique.



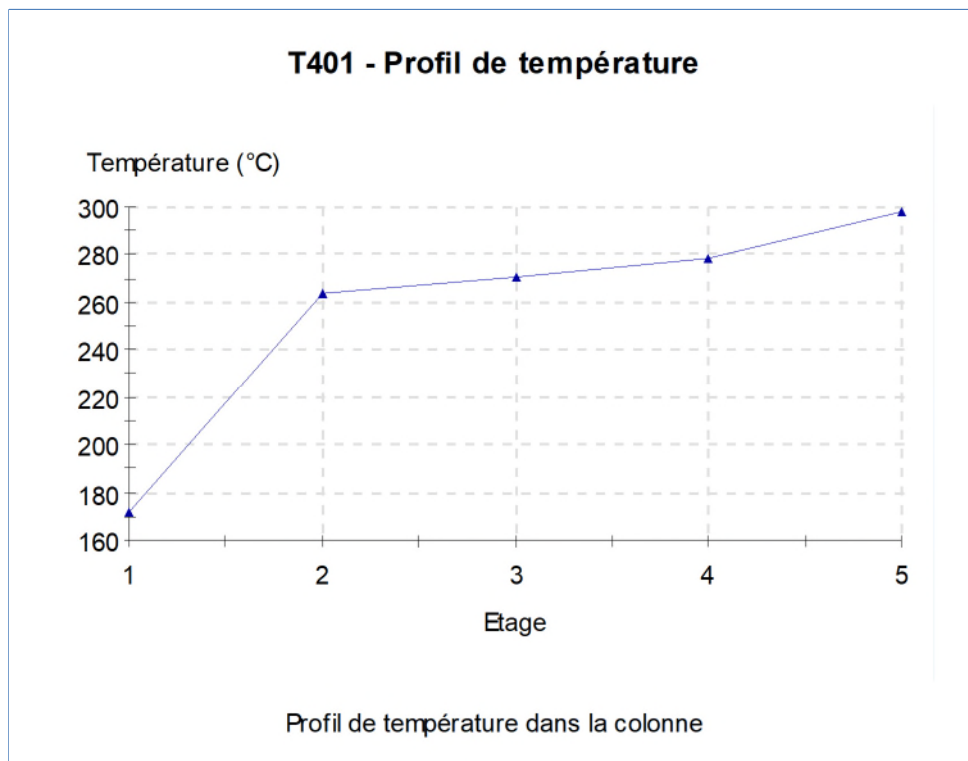
Remarque : dans ProSimPlus, les étages des colonnes sont numérotés de haut en bas (le premier plateau correspond au condenseur, le dernier au rebouilleur).

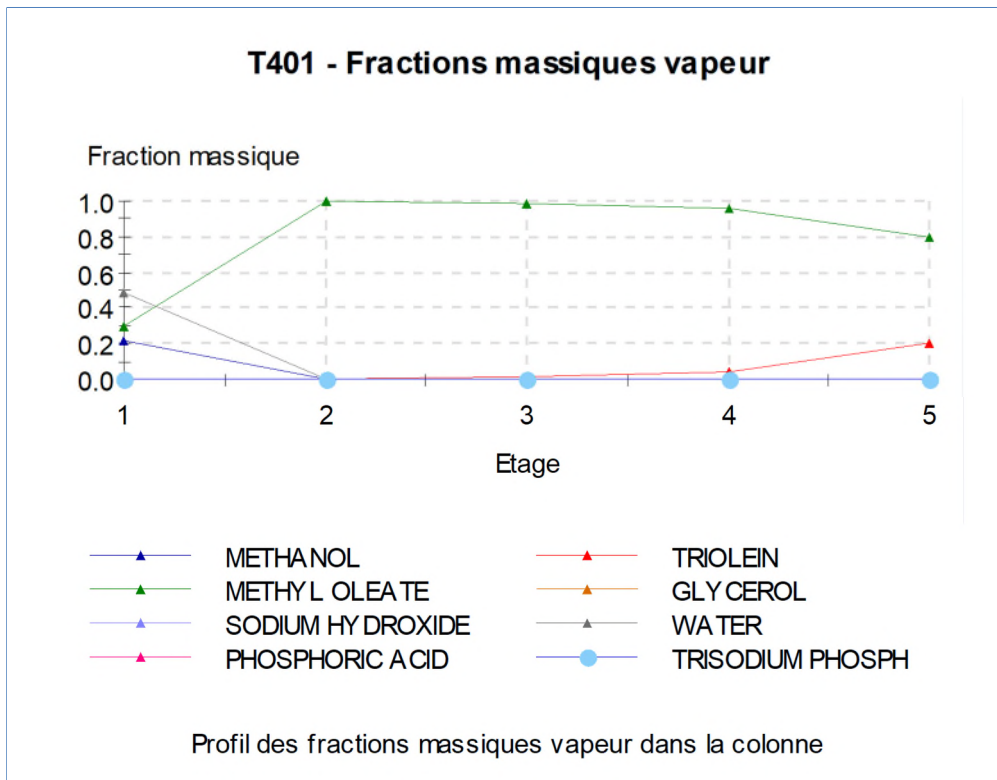
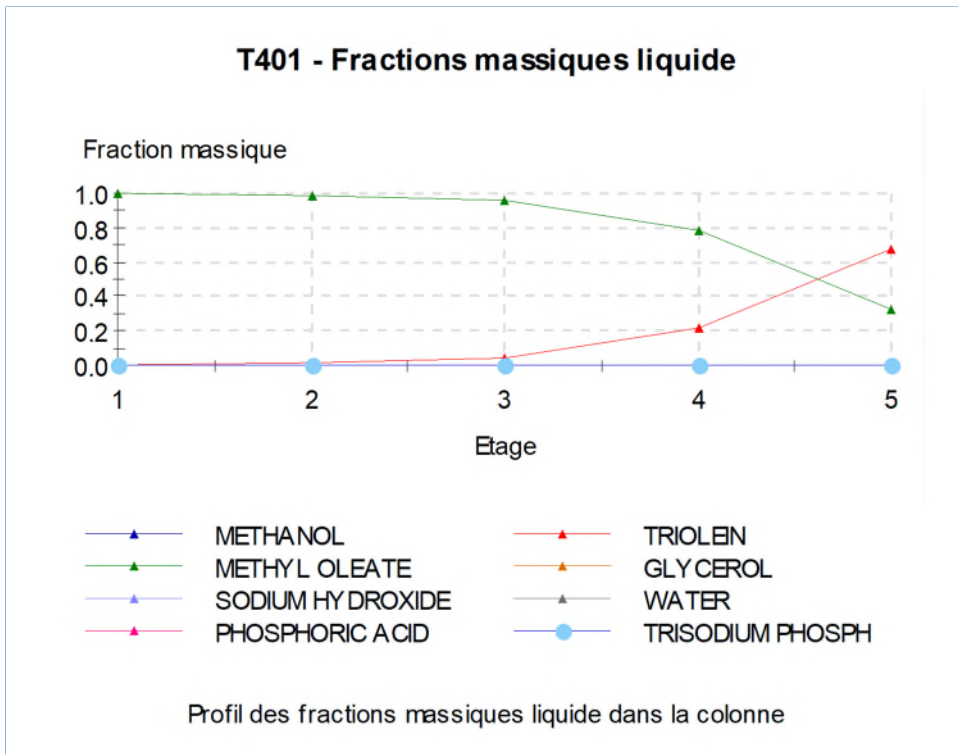
Colonne T201



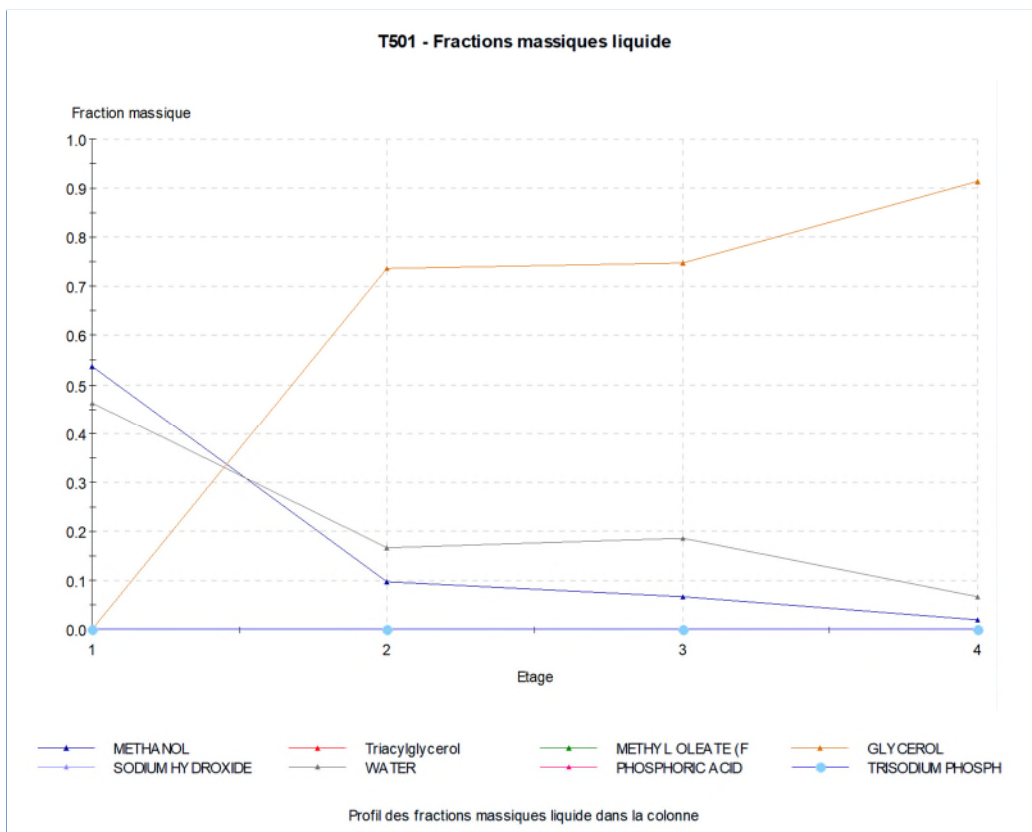
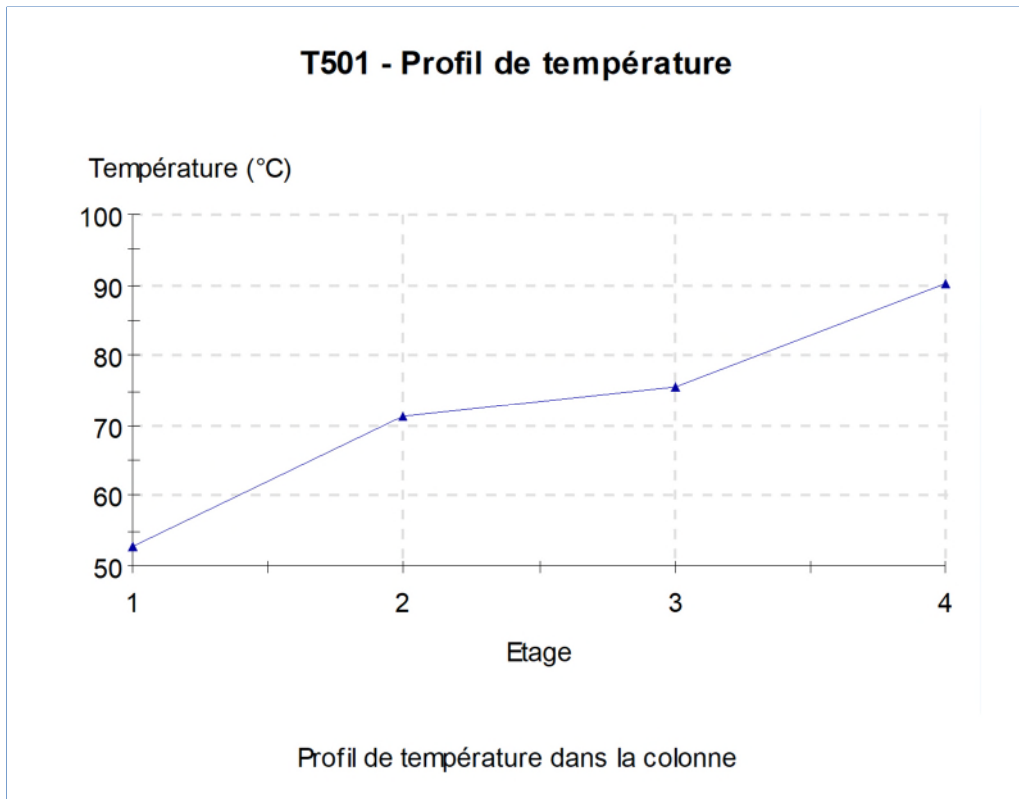


Colonne T401





Colonne T501



BIBLIOGRAPHIE

- [1] Zhang, Y., Dubé, M.A., McLean, D.D., Kates, M.
"Biodiesel production from waste cooking oil: 1.Process design and technological assessment"
Bioresource Technology, 2003, vol. 89, pp.1-16.

- [2] CAPEC
<http://www.capec.kt.dtu.dk>

- [3] Nist WebBook
<http://webbook.nist.gov/chemistry>

- [4] J. Gmehling, J. Li, M. Schiller
"A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for different Thermodynamic Properties"
Ind. EnG. Chem. Res, 1993, vol. 32, pp 178-193