

Esters méthyliques ou éthyliques comme carburant diesel de substitution

J. GRAILLE (1), P. LOZANO (1), D. PIOCH (1), P. GENESTE (2), A. GUIDA (2)

Résumé. — La crise énergétique et économique que traverse le monde a induit la recherche de nouvelles disponibilités énergétiques. Les pays en développement sont très souvent encore plus pénalisés par la crise que les pays industrialisés ; cependant, les pays tropicaux sont certainement les mieux placés par rapport à l'exploitation de la biomasse. Il est proposé de transformer en carburant diesel les huiles de palme et de coprah récupérées à partir des fibres après pression et à partir des sous-produits d'huileries et de raffineries. Ce carburant diesel est obtenu avec un rendement supérieur à 90 % par réaction des huiles sur les alcools méthyliques ou éthyliques en présence de catalyseurs disponibles sur place, tels la cendre de combustion des sous-produits végétaux de ces deux oléagineux (fibres, coques, etc.) ou la chaux, ou les zéolithes, etc. Avec des réactifs simples et facilement disponibles, et en utilisant la combustion de la biomasse comme source d'énergie, il est donc possible d'envisager une production locale d'un carburant diesel d'une meilleure qualité que les huiles elles-mêmes. Les auteurs présentent leurs résultats de laboratoire. Les réactions devront être optimisées et adaptées à de petites unités pilote de production.

Les problèmes énergétiques qui se posent à l'échelle mondiale mobilisent un nombre de chercheurs sans cesse croissant, afin de proposer des énergies de remplacement, en général renouvelables [1].

Les pays en développement de la zone tropicale, non producteurs de pétrole pour la plupart, sont très défavorisés dans la lutte pour l'amélioration de leur niveau économique et social, voire dans certains cas pour leur survie. Leur indépendance est donc en partie liée à la recherche de sources d'énergie.

Le présent travail a pour but de contribuer à la production de carburant diesel à partir d'huiles végétales, notamment les huiles de palme et de coprah dont l'Institut de Recherches pour les Huiles et Oléagineux (I.R.H.O.) développe depuis de nombreuses années la production dans les pays tropicaux. Il convient de noter que le palmier à huile et le cocotier figurent en tête de liste des oléagineux pour leur rendement à l'hectare et la production mondiale [2].

LES HUILES VÉGÉTALES-CARBURANT

Dès 1900, Rudolf Diesel signalait la possibilité d'utiliser les huiles végétales ou animales dans ses moteurs. Ces travaux ont été repris par la suite, notamment au cours de la deuxième guerre mondiale [3]. Plusieurs essais ont été réalisés par l'I.R.H.O. [4] aussi bien en ce qui concerne la fabrication des carburants que l'expérimentation sur flotte ou sur moteurs fixes [5].

Les caractéristiques physiques des huiles de palme et de coprah ainsi que celles du gazole sont données dans le tableau I [3]. L'huile de palme possède un indice de cétane satisfaisant, mais sa viscosité est élevée (10 fois supérieure à celle du gazole). Le point de fusion élevé nécessite bien souvent, dans les essais sur moteur, le démarrage et l'arrêt sur gazole ; de plus, il provoque un retard à l'inflamma-

tion impliquant une combustion imparfaite d'où une baisse de rendement. Les désavantages par rapport au gazole de l'utilisation directe des huiles végétales comme carburant diesel sont consignés dans un rapport commun I.F.P.-I.R.H.O. [3] ; ils peuvent se résumer ainsi :

- décomposition à la distillation Saybolt,
- viscosité élevée,
- point de trouble élevé,
- pouvoir calorifique légèrement plus faible,
- instabilité au stockage (oxydation),
- dépôt sur les injecteurs,
- consommation plus importante, augmentant au cours du temps.

Les mélanges huile/gazole dans certaines proportions ne dépassant pas 50 p. 100 d'huile peuvent constituer un carburant pour moteurs lents et ont été utilisés avec succès sur moteurs fixes [6] ou sur flotte. Les problèmes techniques ne sont pas insurmontables, mais ils nécessitent l'adaptation des moteurs [3].

Sur le plan chimique, le principal inconvénient des huiles et graisses réside dans leur composition. En effet les triglycérides qui les constituent conduisent à la présence d'acroléine [3] (composé toxique) dans les fumées abondantes d'échappement, témoins d'une combustion incomplète.

LES ESTERS-CARBURANT

Les inconvénients de l'usage direct des huiles ont conduit à envisager leur transformation en esters des alcools méthyliques ou éthyliques. La transformation est possible à partir des huiles mais aussi à partir de leur coproduits, sous-produits et déchets [7]. L'estérification conduit à des molécules linéaires dont les propriétés sont voisines de celles du gazole [2, 3] (Tabl. 1).

Au cours des années 40, l'I.R.H.O. a développé un programme d'utilisation des esters d'huile de palme [8, 9], en collaboration avec la Direction générale des Carburants. Les propriétés intéressantes de ces dérivés ont été mises en évidence et l'usage des esters éthyliques de palme a été expérimenté sur autobus en Belgique à cette époque [10].

(1) Département Chimie des Corps Gras, I.R.H.O.-GERDAT, B P 5035, 34032 Montpellier (France).

(2) ERA 954 Laboratoire de Chimie organique, Physique et Cinétique chimique appliquées. Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue de l'Ecole Normale, 34075 Montpellier (France)

Par rapport aux triglycérides, les esters affichent les avantages suivants (Tabl. I) :

- plus faible viscosité,
- filtrabilité à plus basse température,
- indice de cétane élevé et supérieur à celui du gazole.

TABEAU I. — Quelques caractéristiques comparatives des huiles de coprah et de palme, de leurs esters méthyliques et du gazole

Caractéristiques	Huile		Gazole	Esters méthyliques	
	palme	coprah		coprah	palme
Viscosité à 37,8 °C en cS	36,8	4,0	2,0-4,3	3,5	6,3
Point de trouble °C	35	19	0	12	16
Indice de cétane	38-40	42	40	54	55
Température de se décompose distillation de 90 p. à 300 °C 100 du volume ...			338	300	346 début de cracking
PCI kcal/kg	8 850	8 980	10300	8 950	8 800

A l'heure actuelle, l'essentiel des recherches doit se concentrer, d'une part sur les tests de longue durée sur flotte et, d'autre part, sur la recherche d'un procédé de fabrication des esters tenant compte des conditions locales : disponibilité en méthanol ou éthanol, éloignement des pays industrialisés, nature de la flotte, niveau d'industrialisation etc.

Production d'esters.

Il est proposé ici de mettre en œuvre la transformation des huiles sur les lieux mêmes de production, afin de s'affranchir du transport de l'huile, et à proximité des huileries pour bénéficier des sous-produits végétaux en tant que source d'énergie [11].

Il restera à considérer la disponibilité des alcools et des catalyseurs.

Nous proposons deux schémas analogues (Fig. 1 et 2) de transformations des huiles de palme et de coprah en esters. Celui correspondant à l'huile de palme tient compte de la récupération de l'huile sur les fibres de presse renfermant encore 10 p. 100 d'huile, et de l'utilisation éventuelle de la fraction solide de l'huile de palme obtenue après fractionnement. Les deux schémas mettent en évidence l'importance des sous-produits végétaux comme source d'énergie pour la conduite de la transformation en esters ; coques et bourres dans les cas des noix de coco et coques, fibres et rafles dans le cas des fruits de palme.

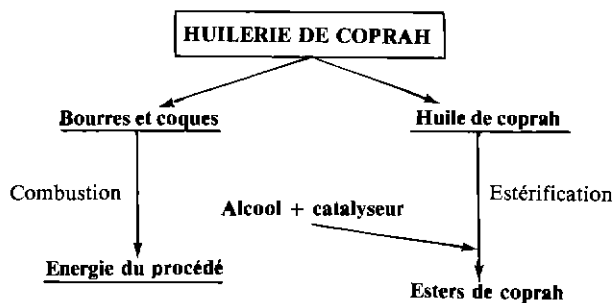


FIG. 1. — Procédé proposé pour la production de carburant (esters) par alcoolyse de l'huile de coprah.

FIG. 2. — Procédé proposé pour la production de carburant (esters) par alcoolyse du concret et de l'huile de palme récupérée sur fibres. Ici, l'alcool proposé est l'alcool éthylique de fermentation.

LES ALCOOLS

L'alcool éthylique peut être obtenu par fermentation de jus sucrés et en particulier à partir de la sève issue des saignées d'inflorescences du cocotier.

L'alcool méthylique peut être obtenu par distillation du bois, et en particulier par distillation des coques de noix de coco [12]. Ces opérations sont couramment effectuées au Sri Lanka par exemple.

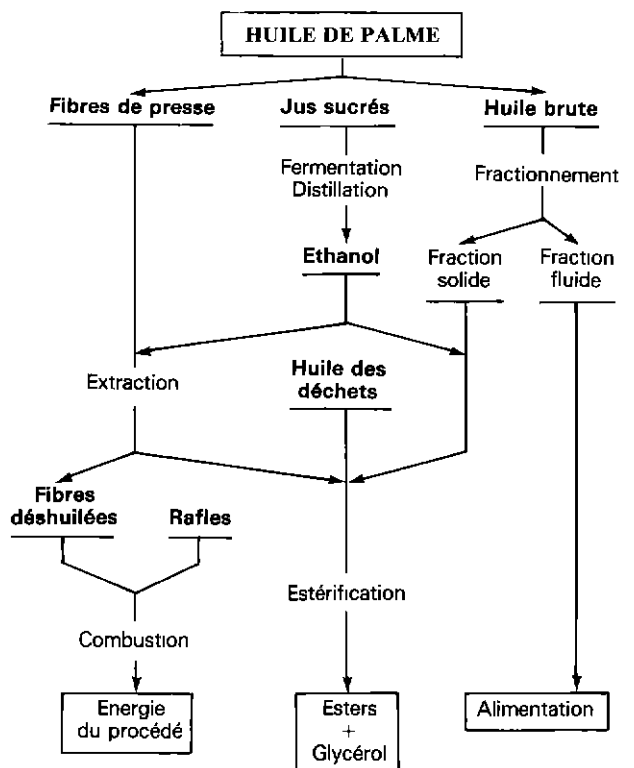
LE CATALYSEUR

Considérons que l'on dispose à volonté des alcools méthyliques ou éthyliques, seul le catalyseur reste à définir. Les catalyseurs les moins coûteux et les plus pratiques sont la soude caustique et la chaux dans la série des catalyseurs basiques, et l'acide sulfurique dans la série des catalyseurs acides.

La soude et l'acide sulfurique peuvent être remplacés par des produits locaux. Parmi les produits disponibles sur place, nous avons utilisé les cendres de combustion des bourres et des coques pour le cocotier, et les cendres de coques, de fibres et de rafles pour le palmier à huile. Les cendres de combustion de ces sous-produits sont connues pour leur haute teneur en potassium (35 à 50 p. 100 de K₂O) [12]. La chaux peut constituer aussi un catalyseur intéressant. Les sols zéolithiques dans les zones volcaniques pourraient également jouer ce rôle.

Il semble donc que l'on dispose d'une quantité d'énergie suffisante issue de la combustion de la biomasse ainsi que des produits chimiques nécessaires pour transformer sur le lieu de production les huiles de palme et de coprah en esters méthyliques ou éthyliques.

Il n'existe probablement pas de procédé universel, mais une solution locale particulière est toujours possible.



RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

La réaction a été effectuée sur des huiles de coprah et de palme raffinées, sur une huile de palme extraite des fibres de presse et sur coneret.

Les résultats obtenus sur huile de coraph raffinée et sur huile de palme extraite des fibres de presse sont reportés dans le tableau II.

TABLEAU II. — P. 100 de transformation en esters par rapport à l'huile de départ

		Coprah Huile raffinée	Palme Huile des fibres de presse
<i>Méthanol</i>	Cendres	95	95
	CaO	95	95
	Zéolithe	95	95
<i>Ethanol</i>	Cendres	90	—
	CaO	95	95

Avec le méthanol, l'estérification est dans tous les cas pratiquement quantitative (≥ 95 p. 100). Des résultats identiques sont obtenus avec l'éthanol pur. Cet alcool est nettement plus coûteux que l'azéotrope (alcool à 96 p. 100) qui peut être obtenu sur place.

Avec ce dernier réactif et les cendres comme catalyseur, le rendement en esters de coprah est de 85 p. 100. La présence de 4 p. 100 d'eau dans le milieu réactionnel favorise la saponification au détriment de l'estérification. Les expériences de Banzon [13] ont été effectuées au laboratoire à 30 °C et à reflux d'éthanol 96 avec la soude comme catalyseur comme indiqué. Dans tous les cas, la saponification est loin d'être négligeable par rapport à l'estérification.

Les résultats que nous venons d'exposer sont très encourageants : la transformation en esters éthyliques ou méthyliques est parfaitement concevable en utilisant des réactifs simples et relativement bon marché. Le rendement est généralement de l'ordre de 95 p. 100 et dans les cas moins favorables, une optimisation des conditions permettra de l'améliorer. Nous nous employons actuellement à rechercher des conditions de transformation quantitative avec l'éthanol 96 p. 100 tout en minimisant la quantité de catalyseur.

L'analyse des esters montre que les impuretés sont des savons (ou des acides gras libres) qui sont facilement éliminables par lavage à l'eau (ou alcalin). Les glycérides partiels également présents en faible quantité ne devraient pas poser de problème puisque les triglycérides, constituants des huiles, sont aussi des carburants diesel.

Les esters méthyliques ou éthyliques de palme et de coprah synthétisés ont été distillés selon la méthode Saybolt et comparés à l'essence et au gazole (Fig. 3) [14]. Les courbes de distillation se situent au-dessus de celle du gazole jusqu'à 60-70 p. 100 de distillat. Les points finaux (95 p. 100) sont compris entre 280 et 340 °C. Avec les esters de palme, des fumées commencent à apparaître au-dessus de 340-350 °C et la décomposition est très nette à 95 p. 100. Ceci peut être attribué d'une part à l'insaturation sur des chaînes grasses facilitant la décomposition avant ébullition et d'autre part à la supériorité de la longueur de la chaîne par rapport au coprah.

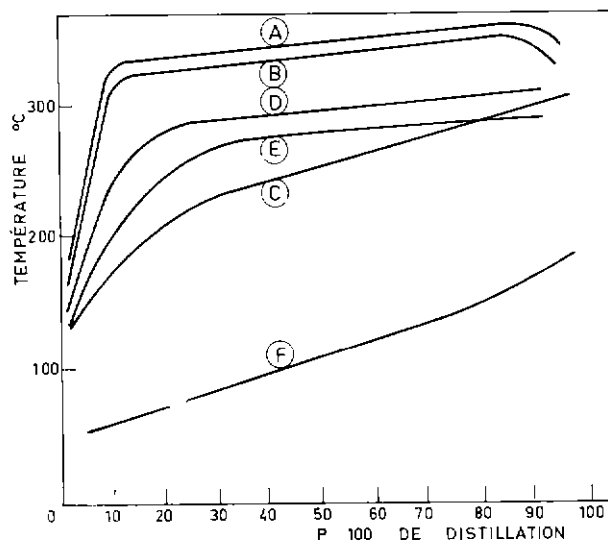


FIG. 3. — Courbe de distillation des esters méthyliques par comparaison à l'essence de tourisme et au gazole

A : esters éthyliques de palme, D : esters éthyliques de coprah,
B : esters méthyliques de palme, E : esters méthyliques de coprah,
C : gazole, F : essence de tourisme

Ces résultats sont actuellement complétés par des études de laboratoire plus précises et seront ultérieurement transposés en pilote pour l'adaptation et l'évaluation du procédé en fonction du pays tropical considéré.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Huile raffinée

Avec le méthanol, le catalyseur solide préalablement séché à 120 °C est agité en suspension dans le solvant (50 ml) pendant 30 minutes à température ambiante. Après filtration, l'huile (5 ml) est ajoutée au filtrat et le mélange porté au reflux pendant 2 heures.

Avec l'éthanol, le catalyseur solide (10 g) est agité dans l'eau (15 ml) à reflux pendant 1 heure. 1 ml de la solution aqueuse filtrée est ajouté au mélange huile (5 ml)-éthanol (50 ml) et ce dernier est porté à reflux pendant 2 heures.

Le milieu réactionnel est dilué par 100 ml d'acide chlorhydrique 2 N et les esters extraits par 3 fois 100 ml d'hexane. La phase organique est lavée jusqu'à neutralité puis séchée sur sulfate de sodium. L'hexane est chassé ensuite sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à poids constant.

Cas des fibres.

On introduit 100 g de fibres de presse sèches (contenant 10 p. 100 d'huile de palme en général) dans une cartouche de Soxhlet. Cette cartouche est placée dans l'appareil de Soxhlet. Le solvant d'extraction est constitué par l'alcool désiré, ce dernier contenant le catalyseur. L'huile est ainsi extraite en continu et l'estérification s'effectue dans le ballon contenant le miscella alcoolique (Fig. 4). L'extraction-estérification dure 4 heures. La suite des opérations est ensuite identique à ce qui précède.

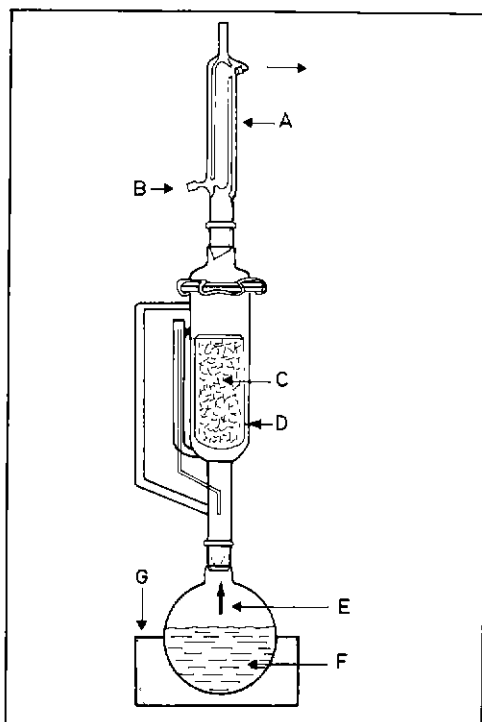


FIG. 4 — Appareil d'extraction - estérification

A : réfrigérant, B : eau 15 °C, C : fibres de presse, D : cartouche, E : vapeurs, F : solvant d'extraction + catalyseur, G : boîte chauffante.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CALVIN M. (1977) — *Chem. Technol.*, 7, p. 352.
- [2] *Rapport Institut français du Pétrole (I.F.P.), Rueil-Malmaison* (1981) — N° 29270.
- [3] *Rapport I.F.P. - I.R.H.O., Rueil-Malmaison* (1981) — N° 29331.
- [4] *Rapport I.R.H.O.* (1949) — *Procès-verbal d'essais du Centre technique des Applications (CTA)*, N° 717.
- [5] LOURY M. (1945). — *La France énergétique* N°s 11-12, p. 332.
- [6] MORGAN R. P., SHULTZ jr. E. B. (1981). — *Chem. Eng. News*, sept., p. 69.
- [7] HOUGEN (F. W.), BODO (V.) (1973). — *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 50, p. 230.
- [8] BAUDRY, VICHNIEVSKY (1945). — *Rapport I.R.H.O. (Centre Technique des Applications)*.
- [9] DUPORT R. (1946). — *Oléagineux*, 1, p. 149.
- [10] CHAVANNES G. (1942). — *Bull. agric. Congo belge*, 33, p. 3.
- [11] GRAILLE J., LOZANO P., GENESTE P., GUIDA A., MORIN O. (1981). — *Rev. fr. Corps gras*, 28, p. 421.
- [12] GRIMWOOD B. E. (1976). — *Les produits du cocotier*, Coll. FAO : *Progrès et mise en valeur. Agriculture*, N° 99, Rome, Itali., 271 p.
- [13] BANZON J. A. (1980). — *Philip. J. Cocon. Stud.*, 1, p. 31 ; et 2, p. 47.
- [14] LOZANO P. (1982). — *Mémoire Ingénieur C.N.A.M., Montpellier*.

SUMMARY

Methylic or ethylic esters as substitute diesel fuel.

J. GRAILLE, P. LOZANO, D. PIOCH, P. GENESTE, and A. GUIDA, *Oléagineux*, 1982, 37, N° 8-9, p. 421-424.

The economic and energy crisis from which the world is suffering, has induced the investigation of new energy sources. Developing countries are very often much more penalized by the crisis than industrialized ones; however, the tropical countries are certainly the best placed with respect to biomass harvest. It is proposed to transform into diesel fuel the palm and coconut oil recovered from the press-cake and also from oil mill and refinery waste. This diesel fuel is obtained, with a yield of more than 90 %, by reaction of the oils on methylic or ethylic alcohols in the presence of catalysts available on the spot, such as the ashes of the waste of these two oil seeds (fibres, shell, husk...) or lime, or zeolites, etc. With very simple and easily available reactants, and using the biomass combustion as energy source, it is then possible to contemplate local production of diesel fuel of better quality than the oils themselves. The authors present their laboratory results. The reactions must be optimized and adapted to small pilot production plants.

RESUMEN

Esteres metílicos o etílicos como carburante diesel de sustitución

J. GRAILLE, P. LOZANO, D. PIOCH, P. GENESTE, y A. GUIDA, *Oléagineux*, 1982, 37, N° 8-9, p. 421-424.

La crisis energética y económica por la que atraviesa el mundo indujo a que se buscara nuevas disponibilidades energéticas. Los países en vías de desarrollo muchas veces son más afectados aun por la crisis que los países industrializados; sin embargo los países tropicales son sin duda alguna los más favorecidos para la explotación de la biomasa. Se propone transformar en carburante diesel los aceites de palma y copra recuperados a partir de las fibras previa presión y a partir de los subproductos de plantas extractoras y refinerías. Se obtiene dicho carburante diesel con un rendimiento mayor del 90 % por reacción de los aceites en los alcoholes metílicos o etílicos en presencia de catalizadores disponibles en el sitio, como ceniza de combustión de los subproductos vegetales de estas dos oleaginosas (fibras, cáscaras, etc.) o cal, o zeolitas, etc. O sea que con reactivos sencillos y fácilmente disponibles y utilizando la combustión de la biomasa como fuente de energía, se puede considerar una producción local de un carburante diesel de una calidad mejor que los propios aceites. Los autores presentan sus resultados de laboratorio. Las reacciones deberán optimizarse y adaptarse a pequeñas unidades piloto de producción.