

Essais d'alcoolyse d'huiles végétales avec des catalyseurs naturels pour la production de carburants diesels

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

Résumé. — L'étude porte sur l'alcoolyse des huiles végétales tropicales saturées ou faiblement insaturées (coprah, palme) pour la production de carburant d'appoint pour les moteurs diesels. Afin d'exploiter au maximum les ressources locales, on met en œuvre dans le procédé des catalyseurs simples, en particulier les cendres de cocotiers retirées des fours à coprah et les cendres de palmiers provenant des chaudières d'huileries. Les cendres et les catalyseurs dérivés (riches en carbonates) ont été étudiés sur le plan physico-chimique. Ces catalyseurs peuvent être employés en solution homogène ou bien introduits sous forme solide dans le réacteur. Avec l'éthanol, dans le premier cas, la faible solubilité du catalyseur limite le rendement, dans le deuxième cas, la formation de savons ne permet pas d'atteindre des rendements quantitatifs en esters éthyliques. Par contre, avec le méthanol les cendres assurent un rendement en esters méthyliques pratiquement quantitatif.

INTRODUCTION

La crise économique mondiale a induit la recherche de nouvelles disponibilités énergétiques. Bien que les pays industrialisés soient moins pénalisés que les pays en développement, ces derniers sont généralement mieux placés par rapport à l'exploitation de la biomasse à des fins énergétiques.

Les huiles végétales tropicales utilisées directement dans les moteurs diesels non modifiés présentent de nombreux inconvénients, par contre les mono-esters dérivés, obtenus par alcoolyse sont de bons carburants [1-7]. Les recherches décrites ont eu essentiellement pour but de transformer en carburant les huiles végétales tropicales faiblement insaturées issues de co-produits, sous-produits et déchets engendrés par les opérations d'huilerie et raffinerie : concret de palme, fibres de presse, effluents, pâtes de neutralisation, etc. [3].

Seuls le méthanol et l'éthanol ont été étudiés ; ces alcools indispensables à la transformation peuvent être également produits sur place à partir de la biomasse. Par contre, les catalyseurs les plus efficaces comme les alcoolates (méthylate et éthylate de sodium) et les hydroxydes alcalins (soude, potasse) ne sont pas produits dans la plupart des pays concernés. Leur emploi rendrait les procédés de production dépendants d'importations ; il a donc été recherché un catalyseur local afin d'éviter toute rupture de fabrication due à un approvisionnement irrégulier.

RECHERCHE DE CATALYSEURS D'ALCOOLYSE

Parmi les nombreux catalyseurs d'alcoolyse il a été choisi [8, 9], pour les raisons évoquées ci-dessus, des minéraux naturels ou des composés susceptibles d'être facilement disponibles : argiles, carbonate de calcium (sédiments calcaires), chaux, magnésie (sédiments dolomitiques), zéoli-

thes (terrains volcaniques). Ces solides ont été testés dans les conditions expérimentales les plus simples possibles en vue de faciliter l'expérimentation sur le terrain avec un investissement limité : les huiles sont mises en réaction dans 10 ou 15 équivalents d'alcool suivant le cas avec 10 % de catalyseur (par rapport à l'alcool) préalablement déshydraté. Les huiles utilisées étant solides à température ambiante, les tests ont été effectués au reflux de l'alcool.

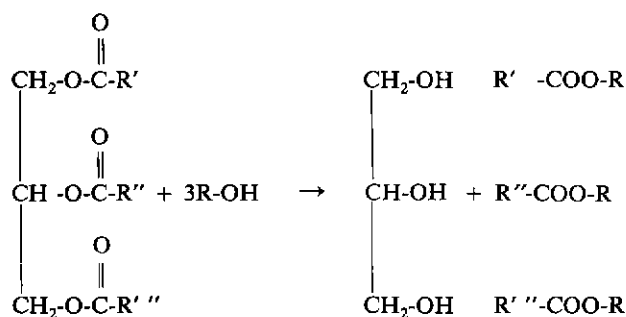
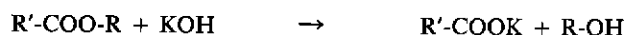
Les résultats obtenus avec l'hydroxyde de potassium, catalyseur le plus couramment employé, permettent d'évaluer l'efficacité des catalyseurs testés (Tabl. I, II). Les essais de méthanolyse (Tabl. I) montrent que dans les conditions expérimentales de l'étude certains catalyseurs sont inactifs (faugeasite, montmorillonite, tamis 4A, magnésie). Avec la chaux, les rendements en esters sont faibles. Parallèlement à la synthèse d'esters éthyliques ou méthyliques il a été constaté la formation de savons, produits secondaires résultant de l'hydrolyse des fonctions esters. Le pourcentage de savons, faible dans le méthanol (Tabl. I), est beaucoup plus élevé dans l'éthanol absolu (Tabl. II). Ce fait est lié à la proportion relative entre les différents anions basiques présents dans le milieu réactionnel, alcoolates, hydroxydes et hydrogencarbonates par exemple.



Seuls les ions alcoolates catalysent la réaction d'alcoolyse et produisent les esters désirés. Les ions hydroxydes provoquent l'hydrolyse des esters en acides et sont responsables de la formation des savons :

(1) Division Chimie des Corps Gras, IRHO-CIRAD, B. P. 5035, 34032 Montpellier Cedex (France)

(2) CNRS, UA 418, Laboratoire de Chimie Organique Physique et de Cinétique Chimique Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue de l'Ecole Normale, 34075 Montpellier Cedex (France).

**Alcoolyse****Saponification**

En fait le rapport des ions alcoolate et hydroxyde dépend d'une part de la nature de l'alcool (éthanol, méthanol) et, d'autre part, de la teneur en eau du milieu [10-16]. Une même proportion d'eau favorise plus la forme hydroxyde dans l'éthanol que dans le méthanol [17-20].

Avec l'éthanol 96 (azéotrope éthanol-eau) et l'hydroxyde de potassium comme catalyseur, dans les conditions expérimentales des essais du tableau II, on constate que les rendements en esters ne dépassent pas 80 %. L'augmentation de la proportion de catalyseur a pour effet d'accroître la proportion de savons qui peut atteindre 30 %. Cependant, dans des conditions expérimentales particulières, a été réalisée la conversion complète des triglycérides avec un rendement en esters de 96 % et seulement 4 % de savons [17], mais ces conditions ne sont pas facilement transposables à l'échelle industrielle. Si l'on veut maintenir l'utilisation d'éthanol 96, l'emploi des catalyseurs acides tels les acides sulfurique ou chlorhydrique est recommandé [21, 22]. On obtient de bons résultats avec l'huile de palme raffinée, l'acide sulfurique (4 % par rapport à l'huile) et l'éthanol 96 utilisé en large excès (10 équivalents stœchiométriques).

Le rendement en esters éthyliques est de 97 % au bout de 10 heures de réaction. Dans des conditions expérimentales identiques mais avec une huile d'acidité élevée (38 %), les rendements en esters éthyliques dans l'éthanol 100 et l'éthanol 96 sont respectivement de 95 et 90 %. Les acides gras libres ne représentent respectivement que 1,8 et 6 %. On préfère alors l'usage de l'acide chlorhydrique qui donne entière satisfaction sur les huiles acides avec le méthanol.

**ÉTUDE PHYSICO-CHEMIQUE
DES CENDRES**

Parmi les catalyseurs basiques testés, les carbonates de potassium sont les plus actifs, aussi bien pour la méthanololyse que pour l'éthanololyse. Il a donc été étudié les propriétés catalytiques des cendres provenant des chaudières d'huileries qui possèdent une teneur élevée en ions carbonate et potassium. Ces cendres sont d'ailleurs généralement épandues dans les palmeraies et les cocoteraies, restituant ainsi en partie le potassium exporté.

Il a été analysé, en premier lieu, les cendres de coques et de bourres de cocotiers brûlées dans un four à coprah ainsi que les cendres de rafles de palmiers provenant d'une huilerie et les cendres de fibres et de coques de palmiers préparées au laboratoire (Tabl. III). Pour constituer un catalyseur d'alcoolyse efficace, les cendres doivent posséder les caractéristiques physico-chimiques suivantes :

- teneur élevée en carbonates,
- bonne solubilité dans le méthanol et l'éthanol,
- absence de composés insolubles.

Le potassium est le constituant cationique principal des cendres de cocotiers et des cendres de rafles de palmiers. Les cendres de cocotiers et de rafles de palmiers ont une teneur élevée en carbonates (espèces ioniques actives). Les cendres de fibres et de coques de palmiers sont pauvres en carbonates ; elles contiennent surtout de la silice, composé inactif pour la réaction d'alcoolyse dans nos conditions

TABLEAU I. — Essais de méthanololyse

5 g d'huile de palme ; 1 g de catalyseur (0,05 g dans le cas de KOH) ; 8,5 g de méthanol (15 équivalents) ; 2 h au reflux du méthanol avec agitation magnétique.

Catalyseurs	Faugeasite	Montmorillonite	Tamis 4A	K ₂ CO ₃	KHCO ₃	CaCO ₃	CaO	MgO	KOH
Esters méthyliques (%)	23	0	0	95	95	0	48	0	95
Savons (%)	0,6	0,5	0,5	1,8	1,9	0,5	1,5	0,5	0,9

TABLEAU II. — Essais d'éthanololyse

5 g d'huile de palme ; 1 g de catalyseur (0,05 g dans le cas de KOH) ; 8 g d'éthanol 100 (10 équivalents) ; 3 h au reflux de l'éthanol avec agitation magnétique.

Catalyseurs	Faugeasite	Montmorillonite	Tamis 4A	K ₂ CO ₃	KHCO ₃	CaCO ₃	CaO	MgO	KOH
Esters méthyliques (%)	0	0	0	90	90	0	30	0	70
Savons (%)	0,5	0,5	0,5	10	9,5	0,5	1,2	0,5	30

TABLEAU III. — Principaux composants des cendres
(% pondéral par rapport à la matière sèche).

Composant		K	Na	Ca	Mg	Cl	CO ₃	N	P	SiO ₂
Cendres de cocotiers	coques	40	1,7	1,1	0,9	2,7	27,7	0,06	0,9	10,5
	bourres	35	2,5	2,8	2,1	14,5	12,5	0,05	0,9	16,8
Cendres de palmiers à huile	fibres	9,2	0,5	4,9	2,3	2,5	2,6	0,04	1,4	59,1
	coques	7,5	1,1	1,5	2,8	1,3	1,9	0,05	0,9	61
	rafles	25,8	0,03	2,7	2,8	4,9	9,2	—	0,2	19,1

TABLEAU IV. — Teneur en composés basiques
de différents catalyseurs solides
(meq/g)

Origine	Catalyseurs	meq/g
Cocotier	Cendres bourres	4,7
	Cendres coques	10,5
	Extrait bourres	6,4
	Extrait coques	11,6
Palmier à huile	Cendres fibres	0,2
	Cendres coques	0,1
	Cendres rafles	4,0
	Extrait rafles	6,6
Produits du commerce	K ₂ CO ₃	11,7
	KHCO ₃	4,5
	Faugeasite	0,15

TABLEAU V. — Extraction des cendres
par divers solvants pratiques.

P. 100 pondéral d'extrait sec par rapport aux cendres.
10 g de cendres ; 100 ml de solvant ;
2 h (avec agitation magnétique dans le cas des essais en batch).

Cendres	Types d'essai	Eau	Méthanol	Éthanol 100	Éthanol 96
Cocotier	Kumagawa (reflux)	80	65	2	2
	Batch (30°)	74	60	2	2
Palmier à huile	Kumagawa (reflux)	49	21	7,5	10
	Batch (30°)	35	9	1	2

expérimentales. Les concentrations en équivalents basiques déterminées au pH mètre par alcalimétrie sont rassemblées dans le tableau IV. Les différences de propriétés basiques mises en évidence sont la conséquence directe de la composition des cendres données dans le tableau III. Les cendres de fibres de palmiers sont nettement moins basiques que celles de fibres de cocotiers et de rafles de palmiers et ne présentent donc aucun intérêt pour l'utilisation en tant que catalyseur. Les cendres de coques de cocotiers et de rafles de palmiers ont, par contre, retenu l'attention.

Le catalyseur est amélioré en effectuant une extraction, éliminant ainsi les insolubles (composés de Ca, Mg, Si). L'extraction a été réalisée selon deux techniques (en batch et avec un extracteur de Kumagawa) ; quatre solvants ont été testés (eau, méthanol, éthanol 100, éthanol 96) (Tabl. V.). L'eau s'avère être le solvant d'extraction le plus intéressant sur les plans quantitatif et qualitatif ; au Kumagawa elle donne le rendement le plus élevé en extrait (80 %). Les extraits obtenus avec les alcools sont plus riches en chlorures que les cendres de départ et donc plus pauvres en espèces basiques (carbonates) (Tabl. VI). L'eau sera donc le solvant retenu pour l'extraction des substances ayant une activité catalytique. L'extrait sec sera ensuite utilisé pour faire les solutions saturées dans les alcools pour les réactions en milieu homogène, ou les suspensions pour les réactions en milieu hétérogène. On notera que la teneur en composés basiques des résidus d'extraction à l'eau est voisine de celles des carbonates de potassium neutre ou acide comme le montrent les dosages du tableau IV, hormis pour les coques et fibres de palme.

Afin d'opérer dans des conditions catalytiques homogènes, les extraits doivent être dissouts dans l'alcool avant la réaction d'alcoolyse ; les tableaux V et VI montrent que les propriétés solvantes du méthanol sont bonnes alors que celles de l'éthanol 100 ou 96 sont faibles. Ces propriétés conditionnent les performances des catalyseurs d'alcoolyse qui ont été testés.

TABLEAU VI. — Caractéristiques des solutions saturées
d'extrait de cendres.

Solubilité à 20 °C, concentration en base ;
concentration des principaux ions.

Extrait	Solvant	Solubilité mg/l	Base meq/l	K mg/l	Na mg/l	Cl mg/l
Cocotier Cendres coques	Eau	11 700	136,0	4 980	55	306
	Méthanol	6 800	78,0	1 920	17,5	147
	Ethanol 100	820	9,5	250	1,1	34
	Ethanol 96	900	10,4	305	2,4	81
Palmier à huile Cendres rafles	Eau	10 900	71,0	4 400	1 207	75
	Méthanol	6 680	44,0	3 500	981	16
	Ethanol 100	850	5,6	270	146	1,5
	Ethanol 96	930	6,2	390	246	4

ESSAIS D'ALCOOLYSE CATALYSÉE PAR LES CENDRES

Les tests comparatifs des cendres et des extraits de cocotier et de palmier à huile du tableau VII ont été effectués dans le méthanol en phase hétérogène selon le mode opératoire des essais du tableau I. Comme précédemment les tests des cendres ont été effectués avec l'huile de palme. Les essais les plus concluants concernant les cendres de cocotiers donnent des résultats similaires avec l'huile de coprah. Les rendements en esters méthyliques sont élevés dans le cas des cendres et des extraits de cocotier (rendements supérieurs à 95 %). En ce qui concerne le palmier, seules les cendres de rafles présentent un intérêt ; le rendement en esters méthyliques est pratiquement quantitatif (98 %) et le taux de savons est très faible (Tabl. VII).

Pour le catalyseur le plus performant (extrait de cendres de coques) les essais ont aussi été effectués dans l'éthanol

TABLEAU VII. — Essais de méthanolyse catalysée par les cendres en milieu hétérogène.

5 g d'huile de palme ; 1 g de catalyseur ; 8,5 g de méthanol (15 équivalents) ; 2 h au reflux.

	Nature du catalyseur	Esters méthyliques %	Savons %
Cocotier	Cendres bourres	97	1
	Extrait cendres bourres	98	1
	Cendres coques	96	0,8
	Extrait cendres coques	97	0,8
Palmier à huile	Cendres fibres	18	—
	Cendres coques	11	—
	Cendres rafles	98	0,9
	Extrait cendres rafles	98	0,9

TABLEAU VIII. — Essais d'alcoolyse catalysée par les extraits de cendres de coques de cocotier en milieu homogène

5 g huile de palme ; 8,5 g de solution alcoolique saturée ; 2 h au reflux du méthanol ou 4 h au reflux de l'éthanol.

Solvant	Méthanol	Ethanol 100	Ethanol 96
Esters %	97	7,5	8
Savons %	0,8	—	—

TABLEAU IX. — Essais d'alcoolyse catalysée par les extraits de cendres de coques de cocotier en milieu hétérogène

5 g d'huile de palme ; 8,5 g d'alcool ; 1 g de catalyseur ; 2 h au reflux du méthanol ou 4 h au reflux de l'éthanol.

Solvant	Méthanol	Ethanol 100	Ethanol 96
Esters %	98	92	70
Savons %	0,8	6	12

100 et l'éthanol 96. Dans cette série d'essais le catalyseur a été utilisé soit en solution alcoolique saturée, soit sous forme solide dans le milieu d'alcoolyse.

Dans le cas où l'on utilise une solution saturée d'extrait de cendres dans les trois alcools retenus les résultats du tableau VIII montrent que cette méthode est intéressante pour la méthanolyse seulement (97 % d'esters et 0,8 de savons). Les résultats médiocres observés pour l'éthanol s'expliquent par la faible solubilité des cendres dans ces solvants ; en effet la concentration en base d'une solution éthanolique saturée est de l'ordre de 5 meq/l alors que les essais réalisés avec 0,5 % d'hydroxyde de potassium correspondent à une concentration en base de 600 meq/l donc 100 fois supérieure. En milieu éthanolique l'utilisation du catalyseur en solution homogène ne convient donc pas, la solubilité de l'extrait des cendres étant trop faible dans ce solvant.

Dans le cas du catalyseur introduit sous forme solide (Tabl. IX), les extraits de cendres séchés à 120 °C sont ajoutés au milieu réactionnel. Les extraits de cendres de cocotiers donnent les rendements en esters les plus importants dans le cas du méthanol. Avec l'éthanol les rendements en esters éthyliques après 4 heures de réaction sont de 90 % (éthanol 100) et de 70 % (éthanol 96) ; la proportion de savons (respectivement 6 et 12 %) est beaucoup plus élevée que dans le cas du méthanol (1 %).

MATÉRIEL ET MÉTHODES

1. — Réactifs et produits.

Les huiles de palme et de coprah utilisées sont neutres (IA = 0,1) et raffinées (Nouvelles Huileries et Raffineries Massilia, Marseille). L'huile acide provient de la station IRHO de La Mé (Côte d'Ivoire). La composition en acides gras est donnée dans le tableau ci-après (en %) :

Huiles :	coprah	palme	Huiles :	coprah	palme
C8	6,4	—	C18	3	3,9
C10	9,5	—	C18 : 1	5	38,2
C12	48,1	—	C18 : 2	1	9,1
C14	17,5	1,4	C18 : 3	—	0,2
C16	9,5	46,3	C20	—	0,2

Les alcools (R. P. Normapur Prolabo) possèdent les teneurs en eau suivantes (Méthode Karl Fischer) : méthanol : 0,1 % ; éthanol 100 : 0,2 % ; éthanol 96 : 5,1 %.

Les autres produits chimiques ont les caractéristiques suivantes : hexane et éther éthylique distillés (S.D.S., Pure), acide acétique (S.D.S., Puran).

Les catalyseurs proviennent des fournisseurs suivants : KOH (Labosi) ; H₂SO₄ (Merck) ; Carbonates (Merck) ; CaO (Labosi) ; MgO (BDH) ; Montmorillonite (Expansia) ; Faugeasite (Rhône Poulenc) ; Tamis 4A (Merck) ; Cendres (Stations IRHO : La Mé et Port-Bouët, Côte-d'Ivoire).

Tous les catalyseurs sont séchés en étuve à 130 °C pendant 24 heures. La faugeasite, la montmorillonite et le tamis 4A sont déshydratés au four à 400 °C pendant 5 heures.

2. — Essais d'alcoolyse.

Les essais d'alcoolyse sont réalisés sur 5 g d'huile. Sauf indication particulière, en raison de la faible solubilité des

catalyseurs employés, l'alcool est utilisé en large excès (15 équivalents stœchiométriques pour le méthanol et 10 pour l'éthanol). Le milieu réactionnel est biphasique : la phase supérieure est riche en alcool, la phase inférieure en huile.

Les réactions sont effectuées au reflux de l'alcool dans un ballon placé dans un bain thermostaté surmonté d'un condenseur et muni d'une agitation magnétique (300 t/min).

Les catalyseurs ont été employés sous deux formes soit en solution homogène, soit sous forme hétérogène :

— sous forme hétérogène : le catalyseur est mis en suspension directement dans l'alcool,

— sous forme homogène : la solution alcoolique est préparée par dissolution directe des extraits de cendres ; on réalise une solution saturée.

En fin de réaction, le milieu réactionnel est dilué par 20 ml d'eau et acidifié par de l'acide chlorhydrique 4N afin de transformer les savons en acides gras. Les esters, les acides gras et les glycérides sont extraits par trois fois 100 ml d'hexane. La phase organique est lavée jusqu'à neutralité puis séchée sur sulfate de sodium anhydre. L'hexane est chassé sous pression réduite jusqu'à poids constant. Le poids est contrôlé systématiquement et correspond, aux erreurs d'expériences près, à la valeur théorique.

3. — Dosage des lipides.

Le rendement en esters est déterminé par dosage par chromatographie en phase gazeuse avec l'ester correspondant de l'acide margarique comme étalon interne. Une aliquote du mélange réactionnel est dissoute dans la solution hexanique contenant l'étalon. Le rapport esters dosés/esters étalon est maintenu voisin du rapport 2/1 par une estimation préalable du taux de transformation par chromatographie sur couche mince de silice (hexane/éther/acide acétique : 85/15/1,5).

Les acides gras libres correspondants aux savons initiaux sont dosés selon la norme française T 60-204/29B ; colonne : SE 30, diamètre intérieur : 3 mm, longueur : 3 m, gaz vecteur : hélium, four : 190 °C, injecteur et détecteur : 275 °C.

4. — Extraction des composés basiques des cendres.

L'extraction des composés basiques à partir de 10 g de cendres séchées est effectuée par 100 ml d'eau déminéralisée au moyen d'un extracteur de Kumagawa. Cette méthode permet d'obtenir un catalyseur basique soluble, exempt de silice et de carbone.

Pour les essais avec un catalyseur sous forme homogène la solution d'alcoolise est préparée à partir de 10 g de catalyseur (cendres ou extrait) et de 100 ml d'alcool porté au reflux pendant deux heures. Un volume de 10 ml de la solution filtrée à température ambiante est utilisé pour les essais d'alcoolise.

5. — Analyse des cendres et des solutions.

Les cendres sont mises en solution dans l'acide chlorhydrique avec dilution appropriée. Les solutions d'extraction sont traitées d'une façon analogue après évaporation de l'alcool. Les techniques analytiques sont : la photométrie de flamme (K, Na Ca, Mg) ; la colorimétrie (P, N : Kjeldahl) ; le titrage potentiométrique : électrode spécifique (Cl) ; titrimétrie (CO₃).

6. — Dosage des composés basiques dans les solides.

La teneur des différents catalyseurs en composés basiques, exprimée en meq/g a été déterminée par alcalimétrie au pH mètre automatique sur les solutions. La mise en solution est effectuée en milieux aqueux (2 à 4 g de catalyseur) avec agitation. Les solutions décantées sont ensuite dosées par HCl 0,1 N.

CONCLUSION

La méthanolyse des huiles de palme et de coprah a été réalisée sans utiliser les catalyseurs conventionnels : méthylate ou hydroxydes alcalins. Les catalyseurs retenus sont des minéraux très simples : chaux, carbonate de potassium, cendres de coques de cocotiers et cendres de rafles de palmiers à huile. Ces deux derniers catalyseurs sont disponibles facilement et en grandes quantités sur le lieu de production de l'huile. A partir des cendres il a été obtenu par extraction à l'eau un catalyseur soluble dans les alcools. Ce procédé permet de préparer en une seule opération une grande quantité de catalyseur qui est ensuite mis en solution dans le méthanol avant chaque réaction de méthanolyse en phase homogène. On évite ainsi la présence de composés insolubles (silice, carbonates de calcium et de magnésium) qui gêneraient en fin de fabrication. L'éthanol 100 et l'éthanol 96 ne conviennent pas dans ces conditions expérimentales.

Lorsque le catalyseur est introduit sous forme solide, le rendement de méthanolyse est pratiquement quantitatif ; par contre, dans l'éthanol 100, cette méthode est moins performante : la formation de savons en quantité non négligeable abaisse le rendement et rend difficile la purification des esters éthyliques en fin de réaction. La présence d'une faible proportion de glycérides partiels résultant d'une transformation incomplète de l'huile ne devrait pas trop modifier les propriétés des esters carburants. Cependant, on pourrait craindre une modification de la viscosité et de la stabilité au stockage (point de trouble). La purification des esters est nécessaire dans tous les cas d'alcoolise : distillation de l'alcool, décantation du glycérol, lavage à l'eau, séchage, filtration. Les esters peuvent aussi être raffinés par simple distillation à la pression atmosphérique. L'alcool en excès est recyclé et la glycérine brute, sous-produit de la réaction, pourrait être utilisée soit comme combustible (PCI = 4 200 kcal/kg), soit pour alimenter l'industrie chimique après purification.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LOURY M. (1945). — *La France énergétique*, **11**, p. 332-334.
- [2] ROMANO S. (1982). — *Vegetable Oil Fuels*, American Association of Agricultural Engineers, ISBN 0-916-150-46-1, p. 106-116.
- [3] GRAILLE J., LOZANO P., PIOCH D., GENESTE P., GUIDA A. (1982). — *Oléagineux*, **37**, N° 8-9, p. 421-424.
- [4] STERN R., GUIBERT J., GRAILLE J. (1983). — *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, **38**, p. 121-136.
- [5] « Vegetable Oil as Diesel Fuel », 3^e séminaire, U.S. Département of Agriculture, Peoria, ARM-NC-28 (1983)
- [6] GRAILLE J., LOZANO P., GENESTE P., GUIDA A. (1981). — *Rev. Fr. Corps Gras*, **26**, p. 421-426.
- [7] GATEAU P., GUIBERT J. C., STERN R. (1984). — *Rev. Fr. Corps Gras*, **31**, p. 77-80.
- [8] SRIDHARAN R., MATHAI I. M. (1974). — *J. Sci. Ind. Res.*, **33**, p. 178-187.
- [9] DASGUPTA F., KARTHA K. P. R., PITKE P. M., SINGH P. P. (1980). — *Fette Seifen Anstrichmittel*, **83**, p. 480-482.
- [10] HARTMAN L. (1956). — *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **33**, p. 129.
- [11] BANZON J. A. (1980). — *Phil. J. Coco. Stud.*, **5**, 47-53.
- [12] BRADSHAW G. B., MEULY W. C., PAT U. S. n° 2 271 619 (1942); US PAT n° 2 360 844 (1944).
- [13] WRIGHT M. J., SEGUR J. B., CLARK H. V., COBURN S. K., LANGDON E. E., DUPUIS R. N. (1944). — *Oil and Soap*, **21**, p. 145-148.
- [14] CHOWDURY D. K., MUKHERJI B. K. (1954). — *J. Ind. Chem. Soc.*, **31**, p. 116-128
- [15] UICHANCO L. A., BANZON J. (1948). — *Philippine Agriculturist*, **32**, p. 1-20.
- [16] ALIWALAS A. R., ARIDA V. P., BOALAZA F. C. (1969). — *Phil. J. Sci.*, **98**, p. 27-36.
- [17] GRAILLE J., LOZANO P., PIOCH D., GENESTE P., FINIELS A., MOREAU C. (*en préparation*).
- [18] BENDER M. L., GLASSON W. A. (1959). — *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, p. 1590-1597.
- [19] CALDIN E. F., LONG G. (1954). — *J. Chem. Soc.*, p. 3737-3742.
- [20] GLASS R. (1971). — *Lipids*, **12**, p. 919-925.
- [21] PORE J. (1960). — *Oléagineux*, **15**, N° 1, p. 13-19
- [22] PORÉ J. (1951). — *Oléagineux*, **6**, N° 2, p. 90-93.

SUMMARY

Tests of alcoholysis of vegetable oils with natural catalysers for the production of Diesel fuels.

J. GRAILLE, P. LOZANO, D. PIOCH, P. GENESTE, *Oléagineux*, 1985, **40**, N° 5, p. 271-276.

This study concerns the alcoholysis of saturated or slightly unsaturated tropical vegetable oils (copra, palm) for the production of make-up fuel for Diesel motors. So as to exploit local resources to the utmost, the process uses simple catalysers, notably coconut ash removed from copra ovens and palm ash from oil mill boilers. The ashes and derived catalysers, rich in carbonates, are studied from the physico-chemical viewpoint. The catalysers can be used in homogeneous solution or fed into the reactor in solid form. With ethanol, in the first form the low solubility of the catalyser limits output, in the second the formation of soaps prevents quantitative outputs of ethylic esters being reached. With methanol, on the other hand, ash gives a practically quantitative output of methyl esters.

RESUMEN

Ensayos de alcoholisis de aceites vegetales con catalizadores naturales para la producción de combustibles diesel.

J. GRAILLE, P. LOZANO, D. PIOCH, P. GENESTE, *Oléagineux*, 1985, **40**, N° 5, p. 271-276.

El estudio se refiere al alcoholisis de aceites vegetales tropicales saturados o escasamente saturados (aceite de copra, y de palma), para la producción de combustible de complemento para los motores diesel. Con el fin de aprovechar lo más posible los recursos locales, se emplea en este procedimiento catalizadores simples, como las cenizas de cocotero sacadas de los hornos de copra y las cenizas de palma procedentes de las calderas de las plantas de extracción. Se estudió las cenizas y los catalizadores derivados (con alto contenido de carbonatos) desde el punto de vista fisicoquímico. Se puede emplear tales catalizadores en solución homogénea, o introducirlos bajo la forma sólida en el reactor. Con el etanol utilizado dentro del primer caso, la poca solubilidad del catalizador limita el rendimiento, y dentro del segundo caso la formación de jabones no permite lograr rendimientos cuantitativos de ésteres etílicos. En cambio, con el metanol las cenizas aseguran un rendimiento de ésteres metílicos prácticamente cuantitativo.